



Universitat de Girona

**APLICACIONS I MECANISME DE LA REACCIÓ
D'HIDROESTERIFICACIÓ D'OLEOFINES.
COMPATIBILITZACIÓ FIBRAMATRIU EN
POLIOFINES REFORÇADES AMB FIBRA DE PI**

Jordi GIRONÈS MOLERA

**ISBN: 978-84-690-4317-2
Dipòsit legal: GI-268-2007**



Universitat de Girona

Aplicacions i mecanisme de la reacció
d'hidroesterificació d'olefines.

Compatibilització fibra – matriu en poliolefines
reforçades amb fibra de pi.

Memòria presentada per

Jordi Gironès i Molera

Per optar al grau de

Doctor en Química

Girona, Setembre de 2006



Universitat de Girona

Els sotasignants Dr. Alfons Polo Ortiz, Professor Titular del Departament de Química de la Universitat de Girona, i Dr. José Alberto Méndez González, investigador contractat a través del programa “Juan de la Cierva” adscrit al Departament d’Enginyeria Química, Agrària i Tecnologia Agroalimentària de la mateixa universitat,

CERTIFIQUEM que la memòria que porta per títol “*Aplicacions i Mecanisme de la reacció d’hidroesterificació d’olefines. Compatibilització fibra – matriu en poliolefines reforçades amb fibra de pi.*” recull el treball realitzat, sota la nostra direcció, per en Jordi Gironès Molera, Llicenciat en Química, i que constitueix la seva memòria per optar al grau de Doctor en Química.

I perquè consti als afectes oportuns, signem el present certificat.

Girona, 1 de setembre de 2006.

Dr. Alfons Polo Ortiz

Dr. José Alberto Méndez González

A la meva família

AGRAÏMENTS

El treball presentat en aquesta dissertació s'ha desenvolupat al llarg de més de sis anys. Ha estat un període llarg, molt llarg, durant el qual he tingut el plaer de conèixer molta gent i establir noves grans amistats. Alguns de vosaltres m'acompanyeu encara, amb d'altres ens em hem hagut d'acomiarar a mesura que s'han anat assolint les nostres respectives fites, a tots us tinc presents.

Voldria començar per donar les gracies als meus directors de tesi. A l'Alfons, voldria agrair-li l'oportunitat que em va donar per iniciar la tesi sota la seva direcció malgrat haver-me hagut de suportar anteriorment durant la realització d'un treball experimental al llarg de la carrera. No puc estar-me d'agrair-li així mateix, que accedís a la co-direcció d'aquesta poc usual tesi. A en José Alberto, li agraeixo les orientacions i els suggeriments realitzats que han facilitat en gran mesura la realització i redacció d'aquesta memòria.

Resta ja lluny en el temps, però no en el record, les bones estones passades amb els amics del laboratori de catàlisi, no per això però em podria oblidar de vosaltres. De fet, el camí que m'ha conduït fins aquí es va iniciar gràcies al fantàstic ambient de treball en el qual vaig tenir el plaer d'incorporar-me. Un record molt especial per a en Pep, la Nuri B. (on sigui que t'hagis amagat aquests darrers anys) i la Vero. Ha estat un autèntic plaer "treballar" amb tots vosaltres.

No puc deixar-me d'agrair la tasca realitzada per tots els membres dels Serveis Tècnics de Recerca de la UdG. Crec que per un projecte o un altre he tingut la ocasió de treballar amb tots i cadascun de vosaltres. Un agraïment que cal fer extensiu també als responsables de la UPC, EHU (Donostia, País Basc), IQSC-USP (São Carlos, Brasil) i de la Faculté des Sciences de Sfax (Sfax, Tunísia) que m'han permès utilitzar els seus equipaments en aquells casos en què aquests no han estat disponibles en la nostra universitat (mesures de DMTA, angle de contacte i XPS)

Eu queria também mandar um forte abraço para todos os amigos e companheiros da USP-São Carlos. Muito obrigado por acolher-me tão bem e me fazer sentir tão afortunado apesar

nunca haver conseguido falar português direito. Nunca les esqueceréi. A gente se vê. Eu prometo.

Agraeixo també el suport rebut per part dels molts membres que integrem el grup LEPAMAP. M'agradaria nombrar-vos a tots, però em conec i segur que me'n deixaria uns quans. Així que, a tots, des dels amics de les golfes del PI fins als companys del soterrani de pesants, passant per tots els pisos entremitjos, moltes gracies.

No vull oblidar-me tampoc de tots els amics de fora del departament. Aguantar-me no és feina fàcil i vosaltres ho heu fet durant molts anys. No sé com ho resistiu. O sigui que, gràcies per dissimilar tan bé l'immens esforç que feu. Us dec un altre sopar. I aquesta vegada, sense que serveixi de precedent, us asseguro que, tard o d'hora, es farà.

A més de tot el suport moral dels amics i companys indicats, aquest treball no s'hauria pogut realitzar sense el suport econòmic rebut per part de la Universitat de Girona, el Ministerio de Educación y Ciencia i les diverses institucions que han finançat els projectes d'investigació englobats en aquest i altres treballs.

Però si a algú he d'agrair el seu ajut i suport al llarg d'aquests anys és a la meva família. El meu pare, que no ha pogut veure culminat aquest treball, i la meva mare que malgrat totes les dificultats m'ha encoratjat a seguir endavant. I com no, a la meva germana, que malgrat les seves continues protestes em continua marcant el camí!!!



Universitat de Girona

PREFACI

PREFACI

La present memòria presenta el treball desenvolupat en els laboratoris de la Universitat de Girona durant els darrers anys. Es tracta de dos treballs que s'han realitzat en el sí dels departaments de Química i d'Enginyeria Química respectivament. És per aquest motiu que aquesta memòria s'ha estructurat en dos grans apartats, clarament diferenciats.

En la primera part de la memòria es descriu el treball desenvolupat en els laboratoris del Departament de Química, concretament en el grup de recerca en Catàlisi i Bioinorgànica. Aquest treball ha consistit en l'obtenció de l'ester metílic de l'àcid acenaftè-1-carboxílic via hidroesterificació de l'acenaftilè. Amb aquesta finalitat, s'ha realitzat un estudi d'optimització de les condicions d'aquesta reacció i posteriorment s'ha estudiat el seu mecanisme mitjançant proves de deuterioesterificació. Així mateix, s'ha desenvolupat una versió enantioselectiva d'aquest procés.

La segona part de la memòria s'ha desenvolupat en el Laboratori d'Enginyeria Paperera i Materials Polímers (Grup LEPAMAP), grup integrant del departament d'Enginyeria Química, Agrària i Tecnologia Agroalimentària (EQATA). El treball presentat en aquest apartat està centrat en la modificació química superficial de fibres vegetals per a la seva incorporació en materials compòsits de matriu termoplàstica. Es presenten diversos processos de modificació de les fibres i s'avalua l'efecte causat per aquestes modificacions sobre la interfase fibra-matriu dels materials compòsits reforçats amb aquestes. Amb aquest objectiu, s'analitzen les propietats mecàniques, tèrmiques i estructurals d'aquests materials.

Part A: Aplicacions i mecanisme de la reacció d'hidroesterificació d'olefines

L'objectiu principal d'aquest treball és l'obtenció de l'ester metílic de l'àcid acenaftè-1-carboxílic en un únic pas i a partir del producte de partida més econòmic, que és l'acenaftè tècnic comercial.

Per tal d'assolir aquest objectiu principal es proposa l'estudi de la reacció d'hidroesterificació de l'acenaftilè tècnic utilitzant compostos de pal·ladi (II) com a precursors catalítics i diferents lligands fosforats monodentats com a co-catalitzadors.

S'estudiarà tan l'efecte d'aquests co-catalitzadors com el causat per la presència d'un additiu com l'àcid *p*-toluensulfònic. També s'analitzarà l'efecte que puguin produir paràmetres com la temperatura, la pressió i la polaritat del medi de reacció.

Així mateix, es durà a terme un estudi de la diastereoselectivitat de la reacció de deuterioesterificació de l'acenaftilè, per tal de determinar el mecanisme a través del qual té lloc la reacció i assolir una versió enantioselectiva de la reacció d'hidroesterificació.

Els resultats presentats en aquesta treball han estat parcialment reproduïts en les següents publicacions:

- Gironès, J.; Duran, J.; Polo, A.; Real, J., "Acenaphthene-1-carboxylic acid methyl ester by palladium-catalyzed hydroesterification of acenaphthylene", *J. Mol. Catal A: Chem.*, **2003**, 198, 77-88.
- Gironès, J.; Duran, J.; Polo, A.; Real, J., "Enantioselectivity in the catalytic hydroesterification of acenaphthylene: Direct evidence of the racemization of Pd^{II}-Alkyl species by a degenerate substitution equilibrium with Pd⁰L_n Species", *Chem. Commun.* **2003**, 1776-1778.

Part B: Compatibilització fibra – matriu en poliolefines reforçades amb fibra de pi

L'objectiu d'aquest treball és estudiar les interaccions físico-químiques que tenen lloc en la interfase de materials compòsits de matriu termoplàstica reforçats amb fibres naturals d'origen vegetal. S'analitzarà l'efecte de la compatibilitat química entre els diferents components que integren aquest tipus de materials sobre les seves propietats al ser sotmesos a esforços mecànics.

Per a aquest motiu, s'investigarà l'obtenció d'un mètode senzill, ràpid i econòmic de modificació química superficial de fibres naturals que millorin la seva compatibilitat estructural amb matrius termoplàstiques.

Les modificacions que s'estudiaran es centraran principalment en la reacció de diversos compostos químics amb els grups hidroxils presents en la superfície fibril·lar. Aquest grups, que en les fibres vegetals són poc reactius degut a la seva tendència a la formació d'enllaços d'hidrogen inter-fibril·lars, són els principals responsables de la baixa compatibilitat entre aquest material de reforç i la matriu termoplàstica. La seva modificació parcial haurà de permetre limitar el caràcter hidròfil de les fibres i millorar-ne així la interacció amb la matriu.

Els resultats presentats en aquest treball han estat publicats o en procés de publicació en els articles:

- Mutjé, P.; Gironès, J.; Lopez, A.; Llop, M.F.; Vilaseca, F. "Hemp Strands-PP Composites by Injection Moulding: Effect of Low Cost Physico-Chemical Treatments", *J. Reinf. Plast. Comp.*, 25, **2006**, 313-327.
- Gironès, J.; Méndez, J.A.; Boufi, S.; Vilaseca, F.; Mutjé, P. "Effect of silane coupling agents on the properties of pine fiber reinforced polypropylene composites", *J. Appl. Polym. Sci.*, *en premsa*.
- Gironès, J.; Pimenta, M.T.B.; Vilaseca, F.; Carvalho, A.J.F., Mutjé, P.; Curvelo, A.A.S. "Synthesis and characterization of blocked isocyanates. Application as reactive coupling agents in natural fiber reinforced polystyrene composites" *Carbohydr. Polym.*, *Enviat*.
- Gironès, J.; Pimenta, M.T.B.; Vilaseca, F.; Carvalho, A.J.F., Mutjé, P.; Curvelo, A.A.S. "Blocked Isocyanates as reactive coupling agents in pine-fiber reinforced polypropylene composites", *en redacció*.
- Gironès, J.; Vilaseca, F.; Méndez, J.A.; Mutjé, P., "Thermal and dynamic mechanical studies on pine-fiber reinforced polypropylene composites", *en redacció*.

El treball desenvolupat en el sí del grup de recerca LEPAMAP ha permès a més la publicació dels següents articles:

- Vallejos, M.E.; Gironès, J.; Vilaseca, F.; Méndez, J.A.; López, A.; Mutjé, P. "Polipileno reforzado con filamentos de cáñamo: estudio de la influencia del

polipropileno modificado con anhídrido maleico como agente compatibilizante”, *Afinidad*, **2006**, *63*, 523.

- Mutjé, P.; Vallejos, M.E.; Gironès, J.; Vilaseca, F.; López, A.; López, J.P.; Méndez, J.A. “Effect of maleated polypropylene as coupling agent for polypropylene composites reinforced with hemp strands”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2006**, *102*, 833-840.

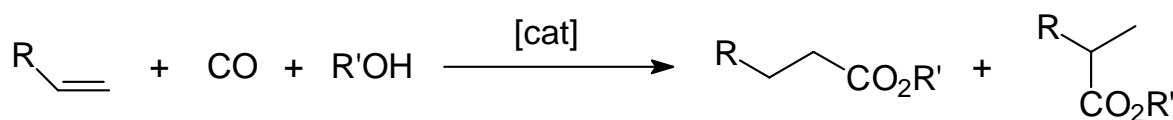
- Vilaseca, F.; Méndez, J.A.; Pèlach, M.A.; Llop, M.; Cañigüeral, N.; Gironès, J.; Turon, E.; Mutjé, P. “Biodegradable composite materials from starch-based biopolymer and jute strands”, *Process Biochem.*, *enviat*

- Pimenta, M.T.B.; Carvalho, A.J.F.; Vilaseca, F.; Gironès, J.; López, J.P.; Mutjé, P.; Curvelo, A.A.S., “Soda treated sisal/polypropylene composites compatibilized with maleic anhydride functionalized polypropylene”, *en redacció*.



Universitat de Girona

PART A: Aplicacions i mecanisme de la reacció
d'hydroesterificació d'olefines



1	INTRODUCCIÓ	1-7
1.1	La reacció d'hydroesterificació d'olefines	1-8
1.1.1	Mecanisme de la reacció d'hydroesterificació d'olefines catalitzada per complexos de pal·ladi	1-12
1.1.2	La reacció d'hydroesterificació de l'estirè i derivats catalitzada per complexos de pal·ladi	1-13
1.2	L'àcid acenafte-1-carboxílic	1-16
2	OBJECTIUS	2-19
3	EXPERIMENTAL	3-23
3.1	Tècniques	3-25
3.1.1	Generalitats	3-25
3.1.2	Tècniques de caracterització dels productes	3-25
3.1.3	Instal·lació de gasos i reactors	3-27
3.1.4	Procediment d'hydroesterificació	3-31
3.2	Síntesi de productes	3-33
3.2.1	Lligands	3-33
3.2.2	Precursors metàl·lics	3-36
3.2.3	$[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\text{Cl})(\text{acenaftilè})_2]$	3-37
3.2.4	1-metoxi-acenafte	3-38
3.2.5	Ester metàl·lic de l'àcid acenafte-1-carboxílic	3-39
3.3	Relació d'assaigs catalítics realitzats	3-42
4	RESULTATS I DISCUSSIÓ	4-47
4.1	Lligands i precursors metàl·lics	4-49
4.1.1	Lligands	4-49
4.1.2	Precursors metàl·lics	4-51
4.2	Interacció de l'acenaftilè amb el Pd(II)	4-52
4.3	Hydroesterificació de l'acenaftilè	4-54
4.3.1	Sistema catalític Pd/PPh ₃	4-55
4.3.2	Sistema catalític Pd/PPh ₃ / <i>p</i> -TsOH	4-59
4.3.3	Sistema catalític Pd/PR ₃ / <i>p</i> -TsOH	4-63
4.3.4	Sistema catalític Pd/P(<i>p</i> -FC ₆ H ₄) ₃ / <i>p</i> -TsOH	4-70

4.4	Deuterioesterificació de l'acenaftilè	4-72
4.5	Estudis de enantioselectivitat.....	4-85
5	CONCLUSIONS.....	5-89
6	BIBLIOGRAFIA	6-93

Abreviacions utilitzades en aquesta memòria

Ac	Acetil
AcO⁻	Acetat
Ar	Aromàtic
Me	Metil
MeOH	Metanol
Et	Etil
Bu	Butil
^tBu	<i>terc</i> -butil
<i>i</i>-Bu	Isobutil
Cy	Ciclohexil
Tol	Tolil
Ph	Fenil
An	Acenaftilè
AnH₂	Acenaftè
AnOMe	1-metoxi-acenaftè
AnCOOH	Àcid acenaftè-1-carboxílic
AnCOOMe	Ester metílic de l'àcid acenaftè-1-carboxílic
An_n	Poliacenaftilè
1,2-DCE	1,2-dicloroetà
<i>p</i>-TsOH	Àcid <i>p</i> -toluensulfònic
DIOP	2,3- <i>o</i> -isopropiliden-2,3-dihidroxi-1,4-bis(difenilfosfino)butà
Dbu	Dibenzilidenacetona
PVP	Poli(<i>N</i> -vinil-2-pirrolidina)
H₂Ox·2H₂O	Àcid oxàlic dihidratat
t.a.	Temperatura ambient
t.r.	Temps de reacció
Dppm	Difenilfosfinometà
Dppe	1,2-difenilfosfinoetà
Dppp	1,3-difenilfosfinopropà
Dppb	1,4-difenilfosfinobutà
NMDPP	Neomentildifenilfosfina
Dppf	1,1'-difenilfosfino ferrocè

BINAP	(±)-2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftalè
Rac – BINAP	Mescla racèmica d'enantiòmers R i S
(S) – BINAP	(S)-(-)-2,2'-Bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftalè
(R) – BINAP	(R)-(+)-2,2'-Bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftalè
Eu(hfc)₃	Europium(III) tris[3-(trifluoromethylhydroxymethylene)- <i>d</i> -camphorate

Abreviacions utilitzades en IR

δ	Vibració de flexió o “bending”
δ	Vibració de flexió o “bending”
St	Vibració “stretching” o de tensió
v	Vibració “stretching” o de tensió
de	Intensitat dèbil
mi	Intensitat mitjana
i	Intensitat elevada

Abreviacions utilitzades en RMN

δ	desplaçament químic
s	Singlet
d	Doblet
t	Triplet
q	Quadruplet
m	Multiplet
dd	Doble doblet
CH_{al}	Carboni alquílic
C_{al,q}	Carboni alquílic quaternari
CH_{ar}	Carboni arílic
C_{ar,q}	Carboni arílic quaternari
H_{ar}	Hidrogen arílic

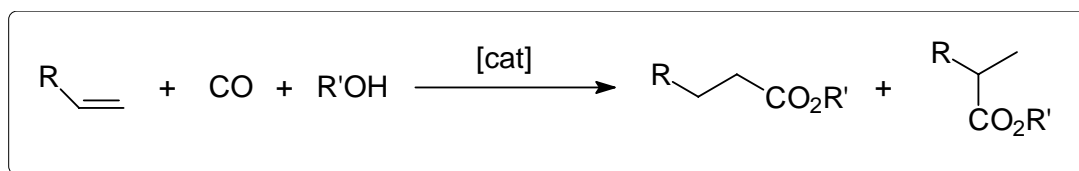
Abreviacions utilitzades en cromatografia

CFLW	Flux de gas portador
SPL-R	relació de partició de la mostra
T _D	temperatura del detector
T _I	temperatura del injector

1 INTRODUCCIÓ

1.1 La reacció d'hidroesterificació d'olefines

L'obtenció d'esters d'àcids carboxílics a partir de substrats insaturats es coneix com a reacció d'hidroesterificació o alcoxicarbonilació. Quan el substrat és una olefina la reacció amb monòxid de carboni i un alcohol produeix l'ester saturat corresponent (Esquema 1-1).^{1,2}



Esquema 1-1: Reacció d'hidroesterificació d'olefines

La reacció d'una olefina amb CO i alcohols per formar esters ja era coneguda quan W. Reppe va interessar-s'hi.³ Els primers processos tenien lloc en presència de catalitzadors com àcid fosfòric, heteropoliàcids, trifluorur de bor i halurs metàl·lics, i requerien d'una elevada temperatura (al voltant de 300°C) i pressió (700-900 atm.). Els carbonils metàl·lics es veien sovint com inhibidors de la reacció.

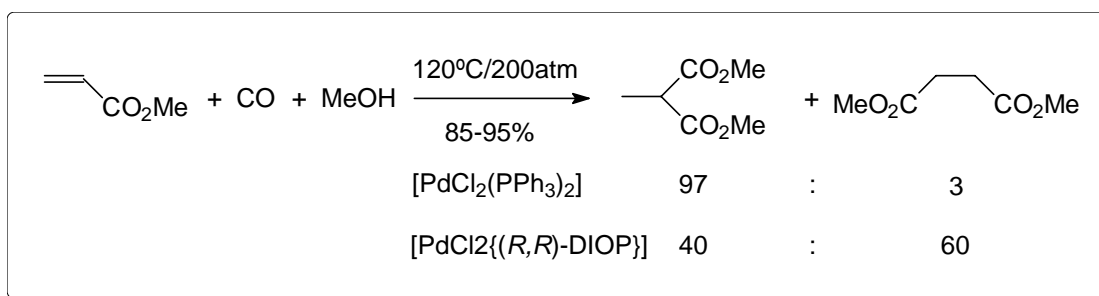
L'intent per part de W. Reppe de preparar els esters de l'àcid propanoic per reacció catalítica d'etilè amb CO i alcohols en presència de sals de níquel o Ni(CO)₄ va ser un èxit immediat, tot i que les condicions continuaven essent vigoroses (250-300°C i 200-300atm).

El fet de treballar en aquest rang de temperatures presenta evidents inconvenients per a l'aplicació de la reacció a altres substrats, ja que les olefines sensibles al calor descomponen, isomeritzen o polimeritzen. Aquesta situació va portar a investigar nous catalitzadors que actuessin a més baixa temperatura i que, al mateix temps, fossin relativament econòmics i accessibles.

Els compostos escollits van ser de pal·ladi, resultant satisfactoris, ja que permetien la síntesi d'esters d'àcids carboxílics a temperatures properes als 100°C. Compostos de Pd(0) generats "in situ" a partir de PdCl₂ o bé Pd(0) sobre carboni⁴ van demostrar ser catalitzadors actius en aquest procés. També es va demostrar que diversos complexos de Pd(II) amb fosfines, com el [PdCl₂(PPh₃)₂], formen espècies catalítiques actives.⁵

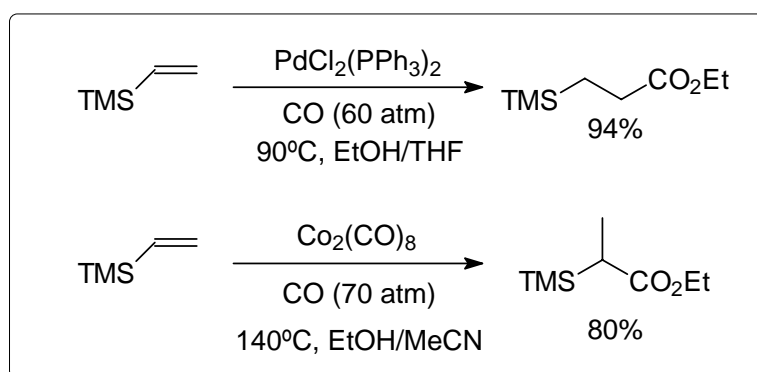
La utilització d'aquests catalitzadors de pal·ladi requereix de temperatures relativament baixes (50-125°C), però encara necessita d'una pressió de CO força elevada (100 atm o més) i sovint s'obtenen mescles de regioisòmers.⁶

La regioselectivitat d'aquesta reacció continua essent un problema per la seva aplicació a la síntesi orgànica preparativa. De fet, fins al moment, només s'ha pogut controlar la regioselectivitat en olefines aromàtiques o polaritzades, observant-se una forta dependència respecte del tipus de lligand auxiliar utilitzat. Així, per exemple, la regioselectivitat de la reacció d'hydroesterificació de l'acrilat de metil varia apreciablement en utilitzar una fosfina monodentada o una de bidentada⁷ (Esquema 1-2). Altres olefines polaritzades poden ser transformades regioselectivament en el corresponent ester lineal utilitzant catalitzadors heterogenis (Pd/C/HCl).⁸



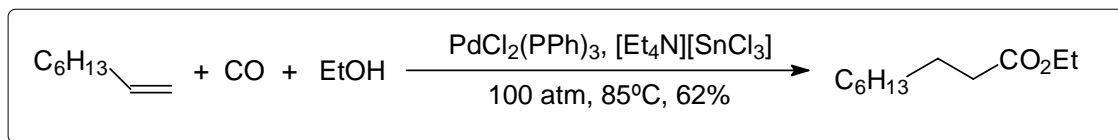
Esquema 1-2: Regioselectivitat de la reacció d'hydroesterificació en funció del lligand

La regioselectivitat de la reacció també depèn de la naturalesa del sistema catalític. Per exemple, sistemes basats en cobalt presenten regioselectivitats inverses a les obtingudes amb els catalitzadors clàssics de pal·ladi⁹ (Esquema 1-3).



Esquema 1-3: Regioselectivitat en la reacció d'hydroesterificació en funció del sistema catalític.

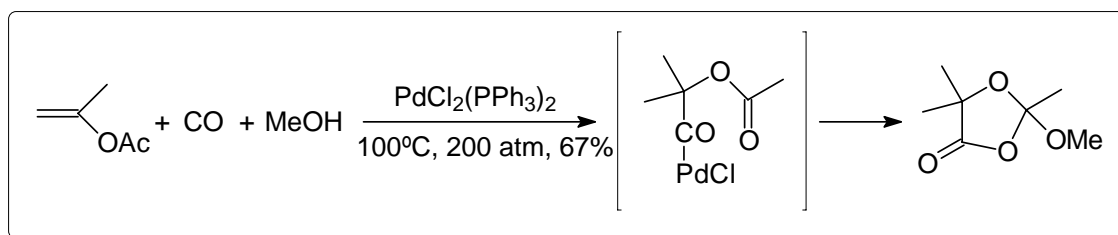
Per a olefines no funcionalitzades, els sistemes heterogenis (Pd/C/CuCl₂) es mostren regioselectius en l'isòmer ramificat.¹⁰ Aquests resultats contrasten amb els obtinguts per sistemes homogenis que donen lloc principalment a l'isòmer lineal^{11,12} (Esquema 1-4).



Esquema 1-4: Obtenció de l'ester lineal en la reacció d'hidroesterificació catalitzada per sistemes homogenis.

Pel que fa a la hidroesterificació d'olefines funcionalitzades, un dels camins més pràctics per sintetitzar esters carboxílics α - o β -funcionalitzats regioselectivament és la hidroesterificació d'olefines que suporten el grup funcional desitjat en un dels carbonis olefínics.¹³

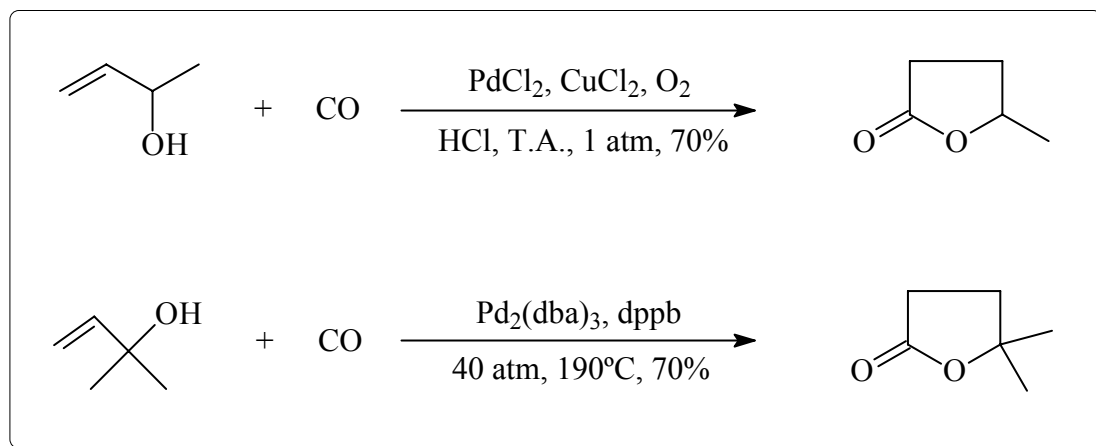
Així, donada la importància dels α -acetoxi esters com a intermedis de diferents productes naturals i compostos biològicament actius, resulta interessant l'estudi de la hidroesterificació dels acetats d'enol.¹⁴ Per exemple, la hidroesterificació de l'acetat d'isopropenil amb complexos de Pd(II) produeix regioselectivament el producte α -carbonilat^{15, 16} (Esquema 1-5).



Esquema 1-5: Reacció d'hidroesterificació de l'acetat d'isopropenil catalitzada per Pd(II).

La reacció d'hidroesterificació pot donar lloc a lactones quan el substrat és un alcohol insaturat (Esquema 1-6). Així, la carbonilació d'alcohols amb substituents al·lílics es realitza mitjançant un sistema oxidant de PdCl₂ i CuCl₂ en presència de HCl i oxigen a

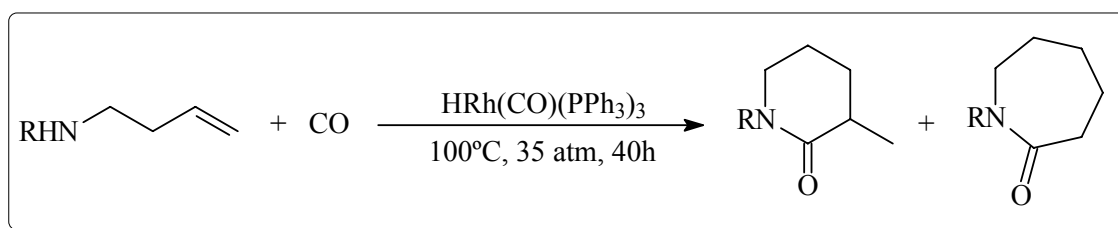
temperatura ambient i 1 atmosfera de pressió de CO per donar γ -lactones amb rendiments moderats.^{17,18}



Esquema 1-6: Obtenció de lactones en la reacció d'hidroesterificació d'alcohols insaturats.

En el cas d'alcohols al·lílics secundaris i terciaris, la reacció de carbonilació catalitzada per $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ i dppb dona γ -lactones per atac selectiu del CO al carboni terminal en condicions severes.¹⁹

Una reacció similar, la ciclohidroamidació, s'ha descrit per a substrats que contenen un grup amina en posició homoal·lílica, obtenint-se la lactama corresponent (Esquema 1-7).



Esquema 1-7: Reacció de ciclohidroamidació.

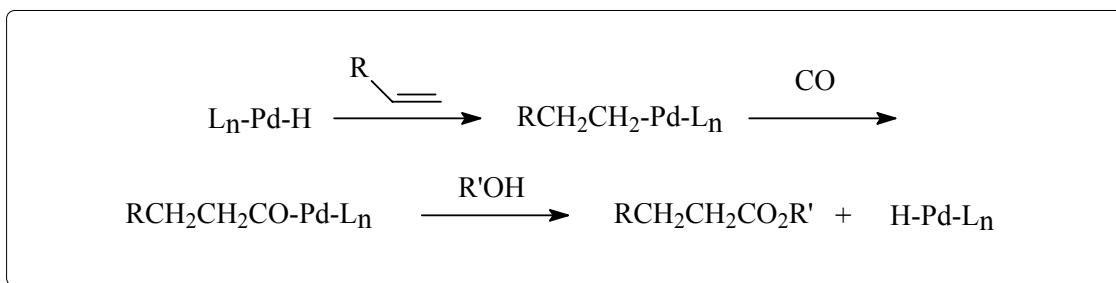
Aquesta reacció, catalitzada per sistemes basats en rodi, es realitza en condicions més suaus i produeix altes regioselectivitats.²⁰ La utilització de lligands monodentats, com la trifenilfosfina, dona lloc a sistemes molt més reactius que els obtinguts amb lligands bidentats.²¹

De fet, estudis basats en $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ com a catalitzador i diferents lligands mono- i difosfina, han demostrat que tots els sistemes produeixen elevades conversions, però que la selectivitat envers la lactama disminueix en augmentar la cadena de carbonis del lligand bidentat, trobant-se la millor selectivitat amb lligands monodentats (PPh_3).²²

1.1.1 Mecanisme de la reacció d'hydroesterificació d'olefines catalitzada per complexos de pal·ladi

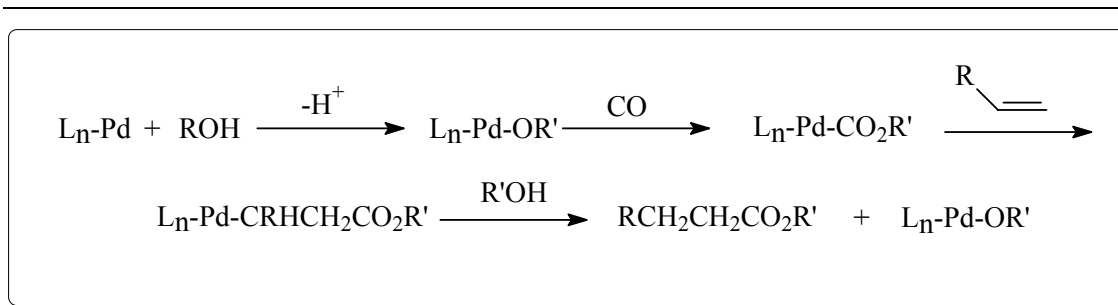
Per a la reacció d'hydroesterificació d'olefines, amb CO i un alcohol, normalment es consideren dos mecanismes.^{23, 24}

El primer mecanisme, anomenat “ruta hidrur” (Esquema 1-8), suposa que la reacció comença amb la inserció de l'olefina en l'enllaç Pd–H, generat “in situ”, seguit de la inserció de CO en l'enllaç Pd–alquil. La posterior alcoholisi del complex acil de pal·ladi, via atac nucleòfil de l'alcohol, allibera l'ester i regenera l'espècie hidrur activa.^{11,25} Es proposa que l'espècie Pd–H podria existir com un parell iònic $[\text{H-PdL}_3]^+ \text{X}^-$.²⁶



Esquema 1-8: Mecanisme de la reacció d'hydroesterificació d'olefines via complex hidrur.

En el segon mecanisme, anomenat “ruta carboalcoxi” (Esquema 1-9) es proposa com a primer pas la inserció de CO en l'enllaç Pd–alcòxid generat “in situ”. El complex carboxilat així generat pateix a continuació la inserció de l'olefina en l'enllaç Pd–C. L'alliberament de l'ester producte es realitza per alcoholisi regenerant al mateix temps el complex alcòxid actiu.²⁷

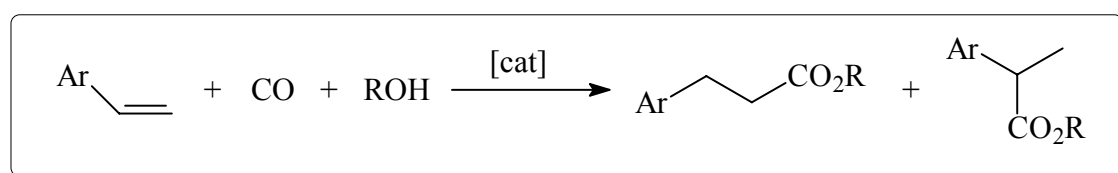


Esquema 1-9: Mecanisme de la reacció d'hidroesterificació d'olefines via ruta carboalcoxi.

Tot i que s'ha suggerit que ambdós mecanismes poden ser actius depenent de les condicions de reacció i del substrat,²⁸ el mecanisme més acceptat actualment és el que segueix la “ruta hidrur”.^{29,30,31} De fet s'ha posat de manifest que l'espècie carboalcoxi no seria un intermedi en el cicle catalític sinó més aviat un subproducte inactiu o menys actiu.³²

1.1.2 La reacció d'hidroesterificació de l'estirè i derivats catalitzada per complexos de pal·ladi

La reacció d'hidroesterificació de vinils aromàtics catalitzada per metalls de transició és considerada com una important via d'accés industrial als esters 2-arylpropionics, tan des d'un punt de vista econòmic³³ com ambiental³⁴ (Esquema 1-10).

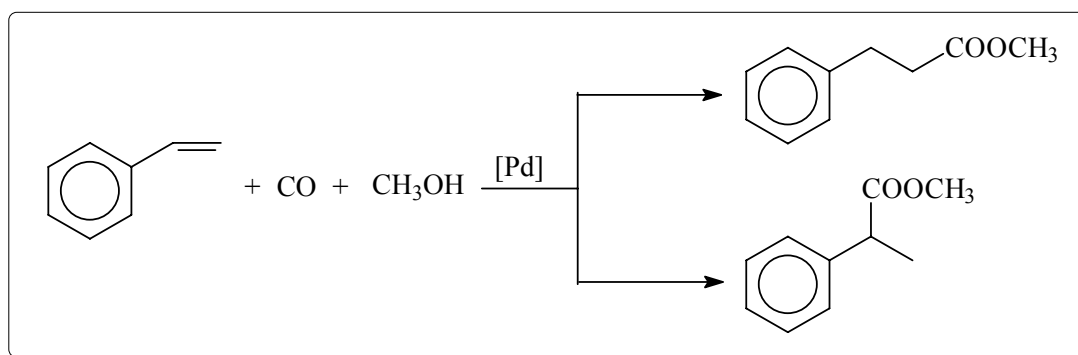


Esquema 1-10: Reacció d'hidroesterificació de vinils aromàtics.

Seguint aquest esquema s'han desenvolupat mètodes per obtenir els esters del Ibuprofen³⁵ i del Naproxen,³⁶ productes que formen part de la família de fàrmacs antiinflamatoris no-esteroidals (NSAID).³⁷

Des del punt de vista comercial, aquest procés té l'inconvenient de produir també els esters 3-arilpropionics,³⁸ si bé aquests productes també troben aplicació com a especialitats químiques.³⁹ Per altra banda, aquests esters 3-arilpropionics acostumen a ser l'únic subproducte del procés. De fet, el procés d'hydroesterificació és més net que els mètodes estequiomètrics desenvolupats fins ara, els quals generen una gran quantitat de subproductes.³⁴

Concretant en el cas de l'estirè, la reacció d'hydroesterificació utilitzant catalitzadors homogenis de pal·ladi dóna lloc als esters dels àcids 2-fenilpropioníc i 3-fenilpropioníc (Esquema 1-11).



Esquema 1-11: Reacció d'hydroesterificació de l'estirè.

La utilització de catalitzadors heterogenis [(Pd(OAc)₂] immobilitzat sobre montmorillonita) en presència de PPh₃ com a lligand auxiliar i d'un àcid com a promotor, produeix exclusivament l'isòmer ramificat,²⁶ si bé s'han d'utilitzar temperatures superiors als 100°C i una pressió de l'ordre de 40 bars.

En les mateixes condicions, la utilització de dissolvents polars disminueix la regioselectivitat, obtenint-se com a producte minoritari l'isòmer lineal. En tots els casos però, la reacció no és quimiospecífica i s'obtenen en quantitats apreciables l'1-alcoxi-1-feniletà procedent de l'addició de l'alcohol sobre l'estirè.

En sistemes homogenis que utilitzen com a precursor catalític el complex neutre [PdCl₂(PPh₃)₂] i treballen a 90°C i una pressió de CO entre 300-700atm, es pot arribar a obtenir, també, únicament l'isòmer ramificat.⁴⁰ Les condicions de temperatura poden

ser suavitzades fins a 40°C addicionant petites quantitats de HCl, però la pressió s'ha de mantenir sempre elevada.

La substitució de la PPh₃ per difosfines quelatants de tipus [PPh₂(CH₂)_nPPh₂], en les mateixes condicions que en el cas anterior, inverteix la regioselectivitat de la reacció produint majoritàriament (85%) l'isòmer lineal.⁶

Les condicions de pressió poden ser suavitzades fins a l'ordre de 5-20 atm, en sistemes homogenis, per addició d'un àcid (àcid *p*-toluensulfònic). En aquestes condicions, generalment, la utilització de monofosfines com a lligands auxiliars produeix majoritàriament l'isòmer ramificat, mentre que la utilització de difosfines quelatants afavoreix la producció de l'isòmer lineal.^{41,42,43,44} Tot i això, la introducció d'impediments estèrics en la posició α al cicle aromàtic sempre afavoreix l'obtenció de l'isòmer lineal.⁴⁵

Amb la utilització de catalitzadors bimetal·lics suportats per un polímer, generats "in situ" a partir de PVP-PdCl₂, NiCl₂ i PPh₃, s'aconsegueixen conversions en la hidroesterificació de l'estirè de fins al 100% i amb selectivitats envers l'ester ramificat del 95%, en unes condicions de reacció suaus (21 bars de pressió de CO i 80°C).⁴⁶

També el pentafluoroestirè ha estat utilitzat com a substrat en la reacció d'hydroesterificació, observant-se una elevada regioselectivitat (95%) en l'isòmer ramificat.⁴⁷

Altres vinils aromàtics assajats han estat estirens substituïts al cicle aromàtic, els quals han donat lloc a altes regioselectivitats en l'isòmer ramificat tant amb catalitzadors heterogenis⁴⁸ com homogenis.²⁶

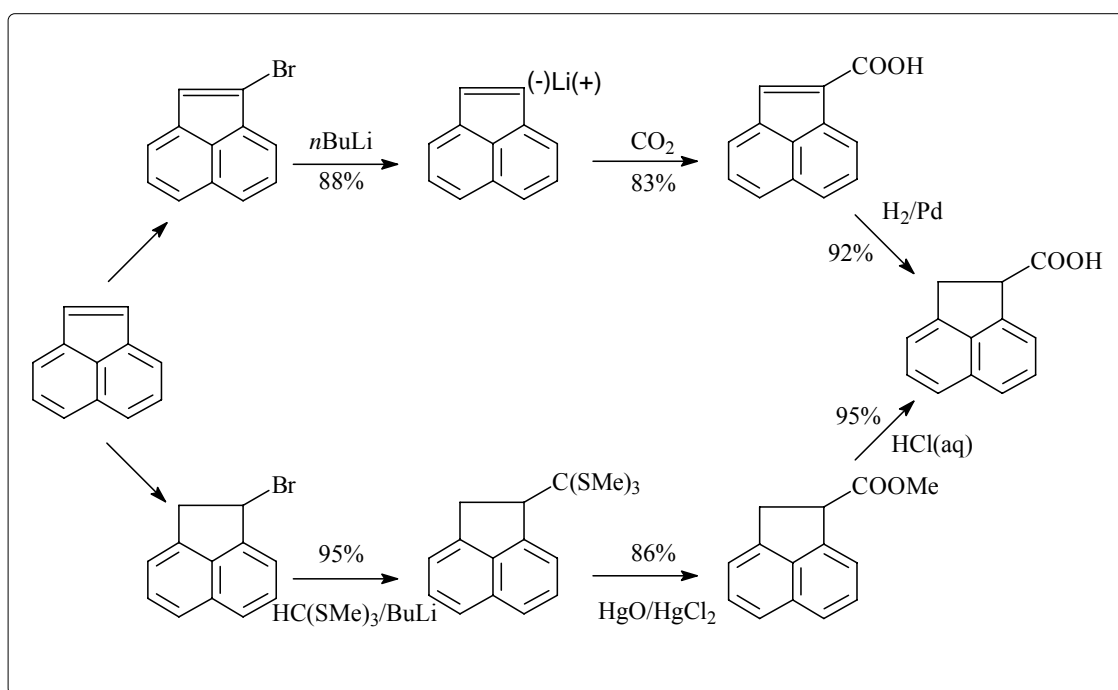
Finalment, també s'han utilitzat com a substrats naftiletens obtenint-se des de pobres²⁶ fins a altes³⁴ regioselectivitats en els esters 2-arylpropionics.

1.2 L'àcid acenaftè-1-carboxílic

L'acenaftilè és considerada una olefina especialment interessant com a substrat en reaccions de carbonilació degut a la seva simetria i rigidesa, així com per les característiques espectroscòpiques dels productes resultants de la seva carbonilació, que permeten la determinació immediata i precisa de la estereoquímica dels processos.⁴⁹

Per altra banda l'àcid acenaftè-1-carboxílic (AnCOOH) en sí mateix és tecnològicament interessant, havent estat avaluat amb resultats satisfactoris com a factor de creixement de les plantes dins la indústria agroquímica,⁵⁰ i com a agent hipotensiu⁵¹ i com a part àcida d'amides amb alt poder analgèsic en la indústria farmacèutica.⁵²

Les síntesis orgàniques conegudes fins ara per a aquest producte requereixen un mínim de tres o quatre passos⁵³ (Esquema 1-12) que, a més, impliquen l'ús de reactius no desitjats en grans quantitats, com el clorur i l'òxid de mercuri.



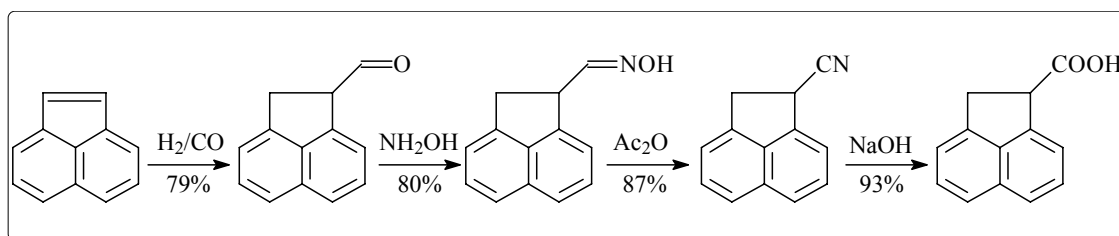
Esquema 1-12: Rutes sintètiques descrites per a l'obtenció de l'àcid acenaftè-1-carboxílic.

Els productes de partida són bromurs o alcohols derivats de l'acenaftilè, els quals tenen un preu molt superior al del propi acenaftilè tècnic. L'acenaftilè d'aquesta qualitat és el

producte més econòmic d'entrada a aquest tipus de química, atès que s'obté directament del petroli i de la destil·lació seca de certs carbons.

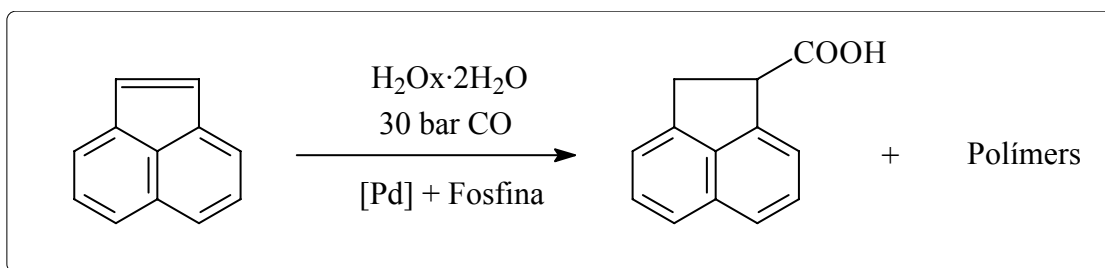
Ara bé, s'ha de tenir en compte que aquest producte de qualitat "tècnica", conté quantitats variables del producte saturat (acenaftè), així com d'altres productes aromàtics i quitrans. Això implica que els sistemes catalítics destinats a treballar en la carbonilació d'aquest substrat, hauran de resistir la presència d'aquestes impureses.

La hidroformilació de l'acenaftilè ha estat assajada com a una possible via d'accés al AnCOOH amb pobres resultats, ja que l'aldehid s'obté en condicions forçades i la seva oxidació directa ha estat impossible. Així doncs, s'ha hagut de recórrer a la transformació clàssica de tres passos⁵⁴ (Esquema 1-13).



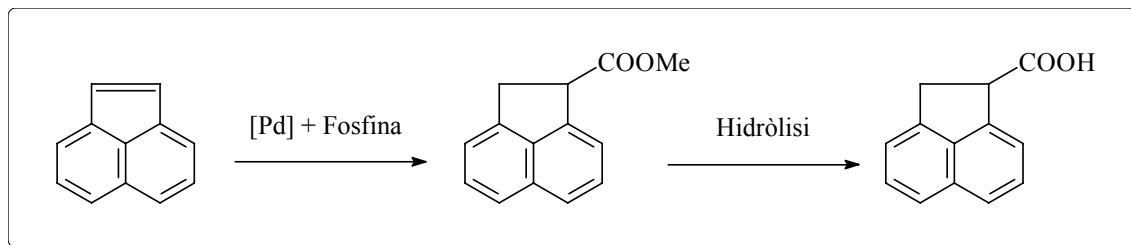
Esquema 1-13: Obtenció de l'àcid acenaftè-1-carboxílic per hidroformilació de l'acenaftilè

Recentment, la hidrocarboxilació directa de l'acenaftilè tècnic utilitzant catalitzadors basats en pal·ladi (Esquema 1-14) ha demostrat ser el mètode més senzill i més econòmic per a l'obtenció del AnCOOH.⁵⁵ Malauradament, aquest mètode genera, a més del producte desitjat, quantitats apreciables de polímers i copolímers d'acenaftilè, i els intents de generar enantioselectivitat en el procés no han reeixit.⁵⁶



Esquema 1-14: Procés d'hidrocarboxilació directa de l'acenaftilè.

El procés d'hydroesterificació, que només utilitza com a reactius monòxid de carboni i un alcohol, pot ser una alternativa interessant al procés d'hydrocarboxilació directa en l'obtenció del AnCOOH (Esquema 1-15).



Esquema 1-15: Procés d'obtenció de l'àcid acenafè-1-carboxílic per hydroesterificació de l'acenafilè.

2 OBJECTIUS

L'objectiu principal d'aquest treball és l'obtenció de l'ester metàl·lic de l'àcid acenaftè-1-carboxílic en un únic pas i a partir del producte de partida més econòmic, que és l'acenaftè tècnic comercial.

Per tal d'assolir aquest objectiu principal es proposa l'estudi de la reacció d'hydroesterificació de l'acenaftilè tècnic utilitzant compostos de pal·ladi (II) com a precursors catalítics i diferents lligands fosforats monodentats com a co-catalitzadors.

S'estudiarà tan l'efecte d'aquests co-catalitzadors com el causat per la presència d'un additiu com l'àcid *p*-toluensulfònic. També s'analitzarà l'efecte que puguin produir paràmetres com la temperatura, la pressió i la polaritat del medi de reacció.

Un segon objectiu és l'estudi de la diasteroselectivitat de la reacció de deuterioesterificació de l'acenaftilè, amb la intenció d'optimitzar una versió enantioselectiva de la reacció d'hydroesterificació.

S'estudiarà l'efecte del precursor catalític, del lligand fosforat, l'addició de compostos acídics i d'altres paràmetres de reacció.

3 EXPERIMENTAL

3.1 Tècniques

3.1.1 Generalitats

La major part de les síntesis s'han realitzat sota atmosfera inert utilitzant tècniques Schlenk. Els dissolvents han estat assecats, destil·lats i desoxigenats per mètodes Standard abans de ser utilitzats.⁵⁷

3.1.2 Tècniques de caracterització dels productes

- Anàlisi elemental.

Les determinacions de la composició centesimal de carboni, hidrogen i sofre s'han dut a terme als Serveis d'Anàlisi de la Universitat de Girona amb un aparell Fisions EA-1108.

- Cromatografia de gasos.

L'aparell utilitzat ha estat un SHIMADZU model GC-17A amb detector FID. La columna utilitzada ha estat una Tracer capil·lar d'alta resolució amb fase tipus TRB-5 de 30 m x 0.25 mm x 0.25 mm, amb heli com a gas portador.

Per a la identificació i caracterització dels productes de reacció s'han utilitzat dos equips de cromatografia de gasos acoblats als seus respectius espectròmetres de masses (GC-MS).

El primer dels equips utilitzats ha estat un cromatògraf HP model G1800A de la unitat de Química Inorgànica de la Universitat Autònoma de Barcelona. Aquest aparell està equipat amb una columna capil·lar tipus HP-5 de 30 m de longitud i 0.25 mm de diàmetre intern, amb heli com a gas portador i que porta acoblat un espectròmetre de masses de ionització per impacte electrònic.

L'altre equip ha estat un cromatògraf Termo model TraceGC del Departament de Química de la Universitat de Girona equipat amb una columna Tracer capil·lar d'alta resolució amb fase tipus TRB-5 de 30 m x 0.25 mm x 0.25 mm, amb heli com a gas

portador i que porta acoblat un espectròmetre de masses de ionització per impacte electrònic

- Espectroscòpia infraroja.

S'ha utilitzat un espectrofotòmetre tipus FT model Mattson Satellite, que té un rang útil de treball comprès entre els 4000 i els 400 cm^{-1} .

L'espectre de les substàncies líquides s'ha realitzat suportant-les sobre finestres de NaCl. Les substàncies sòlides s'han analitzat en forma de pastilles de KBr.

- Ressonància Magnètica Nuclear.

Els espectres de RMN s'han realitzat amb un aparell Bruker DPX-200 de la Universitat de Girona i un aparell Bruker AX400 de la Universitat Autònoma de Barcelona.

Els desplaçaments químics es donen en unitats δ (ppm). Per a la realització dels espectres de ^1H i ^{13}C s'ha utilitzat el TMS com a referència interna. En el cas del ^{31}P s'ha utilitzat H_3PO_4 al 85% com a referència externa.

El dissolvent deuterat utilitzat ha estat el cloroform- d_1 .

- Reaccions a pressió.

En les reaccions d'hydroesterificació i deuterioesterificació s'ha utilitzat un reactor Chemipress de Trallero & Schlee de 80 ml. El reactor està construït en acer inoxidable (AISI-316) i va equipat amb un termosensor teflonat Pt-100 que es pot connectar a un controlador digital de temperatura Fuji i a un sistema de calefacció elèctric. L'agitació es du a terme magnèticament, mitjançant una barra magnètica col·locada a l'interior del reactor i un agitador estàndard a l'exterior.

Per a les reaccions dutes a terme a alta pressió (superior o igual a 40 atm), s'ha utilitzat un reactor Berghoff model HR200 de 250 ml. Es tracta d'un autoclau realitzat en acer inoxidable especial CrNiMo del tipus 316 Ti segons AISI (o material 1.4571 d'acord amb DIN 17440). El reactor ve equipat amb un termosensor de NiCr/Ni recobert amb Tefló que es pot connectar a un sistema de calefacció i a un controlador tèrmic. L'agitació és magnètica, amb una barra magnètica a l'interior del reactor i una manta calefactora/agitadora a l'exterior.

Per tal d'evitar la metal·lació de les parets dels reactors i el possible efecte que això pogués tenir sobre la mescla de reacció, aquestes en queden protegides mitjançant una camisa de vidre en el cas del reactor Chemipress i una de tefló en el cas del reactor Berghoff.

3.1.3 Instal·lació de gasos i reactors

Per al subministrament i regulació de gasos es disposa d'un sistema (Figura 3-1) que consta de dos circuits separats en paral·lel. Un dels circuits (regulat per les vàlvules A,B,C i D) permet introduir en el reactor CO i H₂ la qual cosa permet dur a terme, entre d'altres, reaccions d'hidrogenació i hidroformilació. L'altre circuit (regulat per les vàlvules E,F i G) només admet CO i ha estat l'utilitzat per dur a terme les reaccions d'hidroesterificació. Cada circuit disposa a més a més de sengles vàlvules de seguretat, vàlvules antiretorn i connectors ràpids.

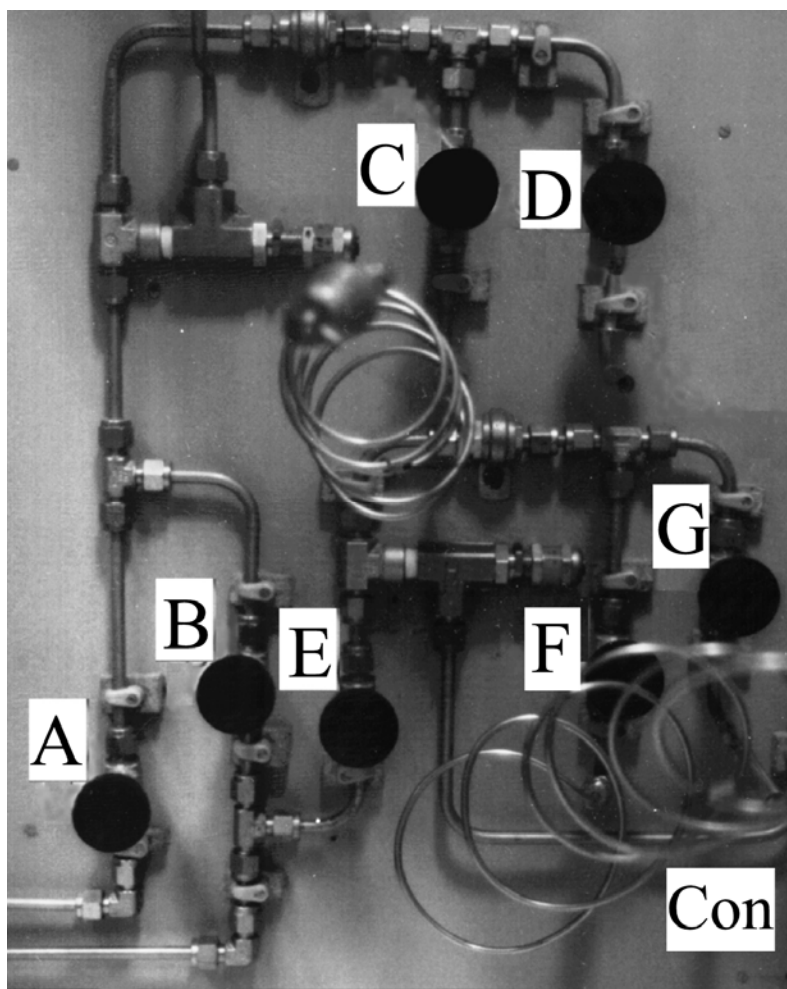


Figura 3-1: Sistema de subministrament de gasos; A: Vàlvula general d'entrada de H₂. B/E: Vàlvules generals d'entrada de CO. C/F: Vàlvules d'entrada de gasos al reactor. D/G: Vàlvules d'evacuació de gasos. Con: Connector ràpid al reactor.

El procediment utilitzat per a la preparació del reactor, introducció dels reactius i extracció de la mescla de reacció, en tots els assaigs realitzats, tan en les reaccions d'hidroesterificació com de deuterioesterificació, és el que es detalla a continuació:

Es situa dins de la concavitat habilitada a tal efecte el vas de vidre Pyrex encarregat de separar la mescla de reacció de les parets del reactor, juntament amb un nucli magnètic. Es tanca el reactor i es connecta al sistema de subministrament de gasos mitjançant un connector ràpid.

Es connecta la sortida de G a la línia de buit, s'obre G i es purga la conducció de gasos.

Mantenint G obert, s'obre la vàlvula F i, passats 2-3 minuts, s'obre la clau de pas d'entrada al reactor (R, Figura 3-2), realitzant així el buit a l'interior del reactor durant 5 minuts.

Es tanca G i s'obre E. Això permet l'entrada de CO en el reactor. Es manté la càrrega de CO (només 2 o 3 bars) durant uns segons. Passat aquest temps, es tanca la vàlvula E i s'obre de nou la G amb la qual cosa es purga novament el reactor.

Aquesta operació es repeteix 2 vegades més, per bé que en la darrera purga el buit es manté durant 10 minuts.

Es connecta a l'entrada de mostres un baló Schlenk en el qual prèviament hi hem col·locat el precursor catalític, la resta de reactius sòlids i un dels dissolvents. Tot mantenint tancada la clau del baló, s'obre la de la presa de mostra del reactor (M) per tal de fer el buit al tub de connexió.

Es tanca la clau d'entrada al reactor (R) i s'obre la de presa de mostres (M) així com la del baló. Això fa que la solució continguda en el Schlenk sigui succionada cap a l'interior del reactor.

Es tanca la clau del baló Schlenk, s'hi introdueix una atmosfera de nitrogen a través del sèptum i s'hi injecta el segon dissolvent (o una segona fracció en cas d'utilitzar un sol dissolvent). Es desconnecta el baló del subministrament de nitrogen i es torna a obrir la clau del baló, introduint així el seu contingut al reactor.

Es tanca la clau de presa de mostra del reactor (M), es treu el Schlenk i es purga la mescla de reacció obrint la clau d'entrada del reactor (R) i tancant-la ràpidament.

Es tanca la clau de pas G, es desconnecta de la línia de buit i es connecta a una goma d'evacuació de gasos.

S'obre E i la clau d'entrada del reactor i es fixa, mitjançant el propi manoreductor de la bombona, una pressió de CO lleugerament inferior a la pressió de treball en funció de la temperatura de treball (Taula 3-1)

Temperatura	Pressió final (atm)			
	20	30	40	60
60°C		28.0		
70°C		27.0		
80°C	17	25.5	34.5	51.0
100°C		22.0	31.5	

Taula 3-1: Pressió de CO necessària a temperatura ambient per tal d'assolir la pressió desitjada a la temperatura de treball

Es tanca la clau d'entrada del reactor i es comprova que no hi hagi fuites en la pressió de CO.

Es tanca la bombona de CO, es despressuritza el sistema obrint G i es desconnecta el reactor del sistema de subministrament de gasos.

Es connecta el reactor al controlador de temperatura. Una vegada assolida la temperatura de treball es connecta el sistema d'agitació magnètica de la dissolució. Aquest punt és el que es pren com a temps zero de la reacció.

Una vegada transcorregut el temps predeterminat de durada de l'assaig, s'atura el sistema d'agitació i es posa a refredar el reactor en un bany d'aigua fins que assoleixi la temperatura ambiental. Aleshores es connecta el reactor al sistema de subministrament de gasos i s'obren les claus d'entrada del reactor (R), F i, lentament, G. Això permetrà la sortida del CO fins a la despressurització el reactor.

Un cop assolit aquest punt, es desconnecta el reactor del sistema de gasos, s'obre i se n'extreu la mescla de reacció, que es guarda sota nitrogen.

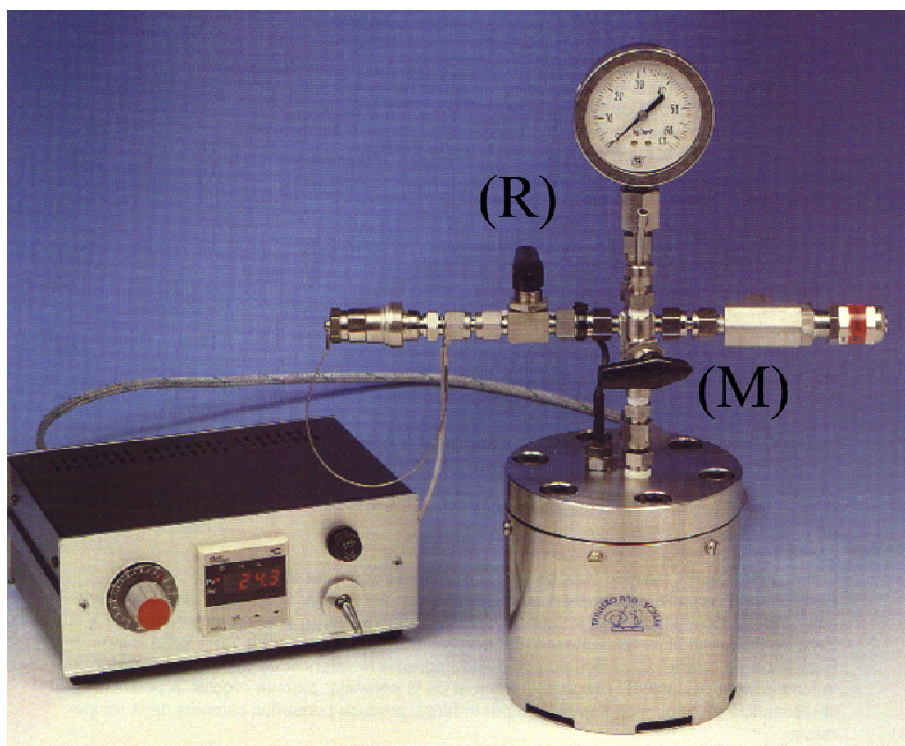


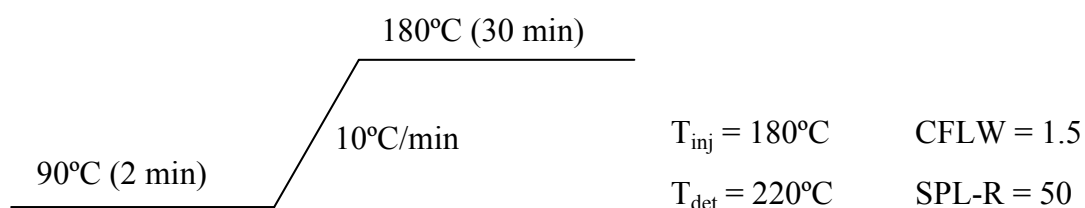
Figura 3-2: Reactor Chemipress de Trallero & Schlee de 80 ml.

3.1.4 Procediment d'hidroesterificació

Un cas típic de reacció d'hidroesterificació és el següent: En un baló Schlenk de 50 ml, en condicions d'atmosfera inert, s'hi introdueixen 0,04 mmols del precursor catalític, 4 mmols d'olefina, 0.08 mmols del lligand auxiliar (PR_3) i 15 ml d'1,2-dicloroetà. S'introdueix la dissolució al reactor tal i com s'ha descrit en l'apartat anterior i seguidament, s'hi afegeixen 15 ml de metanol segons mateix procediment abans descrit.

La mescla fresca de reacció s'analitza per GC i si s'escau per espectrometria de masses.

Els anàlisis per GC es realitzen immediatament acabada la reacció, en les següents condicions:



En aquestes condicions el temps de retenció dels compostos són:

11.2 min → Acenaftilè

11.8 min → Acenaftè

14.5 min → 1-metoxi-acenaftè

20.8 min → Ester metílic de l'àcid acenaftè-1-carboxílic

La Figura 3-3 mostra un cromatograma típic d'un experiment d'hydroesterificació.

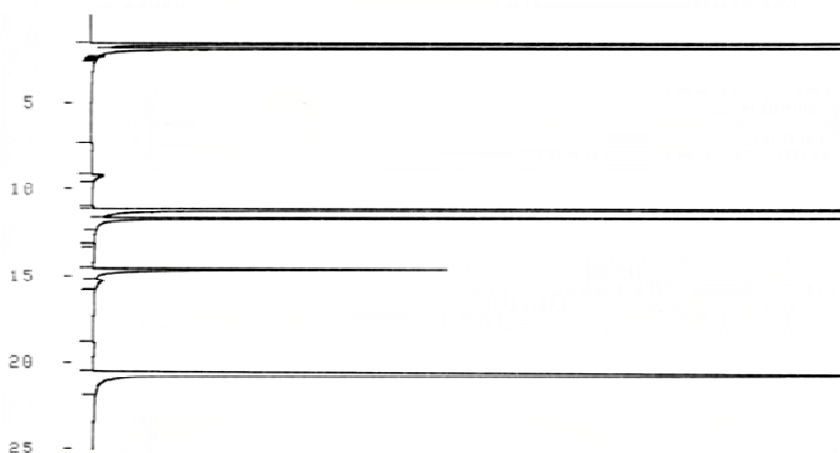


Figura 3-3: Cromatograma típic del cru de la reacció d'hydroesterificació de l'acenaftilè.

En aquestes condicions no es detecta el poliacenaftilè per la qual cosa és necessari extreure'l del medi de reacció per tal de poder quantificar-lo.

En les proves realitzades amb una relació 1:1 MeOH:1,2-DCE, el poliacenaftilè (pràcticament insoluble en aquestes condicions) és filtrat directament i se'n determina la producció per pesada.

Per a les reaccions amb major quantitat de 1,2-DCE (>25ml) i degut a la solubilitat del An_n en aquest solvent, és necessari un altre procediment per a la determinació exacte de la quantitat de polímer format.

Per a aquest fi, inicialment es filtra el cru per tal d'eliminar les restes de Pd(0) que s'hagin pogut formar i seguidament se n'evapora tot el dissolvent. Al residu obtingut s'hi afegeix una mescla d'hexà/Acetats d'etil 9/1, dissolent-se en gran part. El producte sòlid insoluble obtingut és el polímer amb restes d'àcid *p*-toluensulfònic, que poden ser eliminades mitjançant un rentat amb metanol.

La producció de polímer es determina per pesada i s'identifica per comparació de l'espectre IR amb el del producte comercial.

3.2 Síntesi de productes

3.2.1 Lligands

La majoria de lligands de tipus fosfina i fosfinit són comercials. No passa el mateix però amb els fosfites $P(O\text{-}o\text{-}^t\text{BuPh})_3$ i $P(O\text{-}o\text{-}tol)_3$, que han hagut de ser sintetitzats i caracteritzats. Els processos de síntesi són els que segueixen:

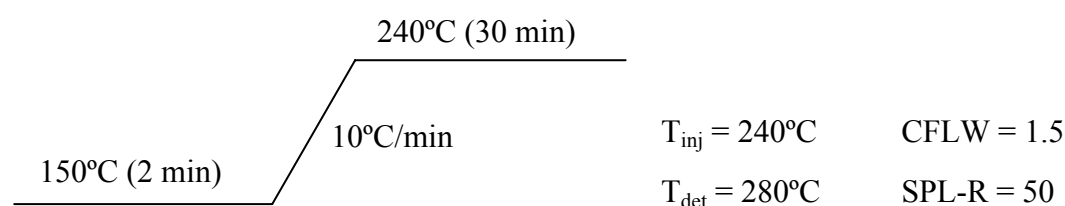
Preparació del lligand Tris-*orto*-*terc*-butilfosfit, $P(O\text{-}o\text{-}^t\text{BuPh})_3$

En un baló Schlenk escalfat exteriorment en un bany de silicona i sota atmosfera inert s'hi disposen 23,7 ml (0,15 mmols) d'*orto*-*terc*-butilfenol, 0,75 ml (0,005 mmols) de *N,N*-dimetilanilina i 50 ml de xilè. A la solució resultant, s'hi afegeix lentament 4,5 ml (0,05 mmols) de triclorur de fòsfor i es manté la solució a reflux suau (180°C) durant 3 hores, tot mantenint constantment un bombolleig de nitrogen per tal d'eliminar l'àcid clorhídric format.

Un cop transcorregudes les 3 hores, es destil·la el xilè.

El producte resultant es purifica per cromatografia "flash" utilitzant hexà com a eluent.

Es recullen 4.90 g (21%) d'un producte cristal·lí blanc amb un $R_f = 0.34$ de puresa superior al 98% detectada per GC en les següents condicions.



En aquestes condicions el temps de retenció del producte és de 45.33 min.

Es caracteritza per anàlisi elemental i espectroscòpia de RMN en CDCl_3 a temperatura ambient.

Dades de l'anàlisi elemental:

	%C	%H
Teòric	75,30	8,20
Experimental	75,14	8,29

Dades de RMN en CDCl_3 a temperatura ambient:

^1H (200.13 MHz) δ (ppm): 1.37 (s, 9H, CH_3), 7.0-7.4 (m, 4H, H_{ar})

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (50.32 MHz) δ (ppm): 30.01 (s, CH_3), 34.80 (s, $\text{C}_{al,q}$), 119.44 (d, $J_{C-P}=19.32\text{Hz}$, CH_{ar}), 123.30 (s, CH_{ar}), 126.96 (s, CH_{ar}), 127.46 (s, CH_{ar}), 139.94 (d, $J=2.6\text{Hz}$, $\text{C}_{ar,q}$), 151.53 (d, $J=4.6\text{Hz}$, $\text{C}_{ar,q}$)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (81.01 MHz) 131.51 (s)

Preparació del lligand Tris-*orto*-tolilfosfit, $\text{P}(\text{O}-o\text{-tol})_3$

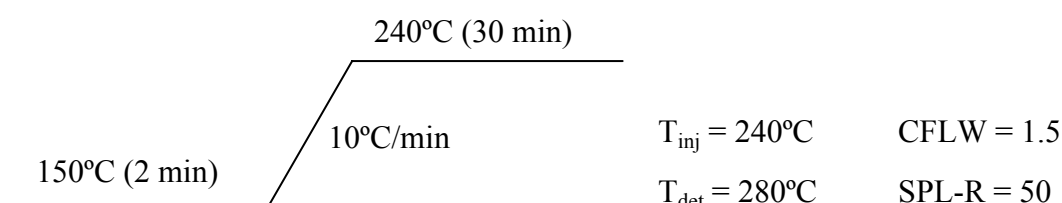
En un baló Schlenk escalfat exteriorment en un bany de silicona i sota atmosfera inert s'hi disposen 15,6 ml (0,15 mmols) de *o*-Kresol (*orto*-metil-fenol), 0,75 ml (0,005 mmols) de *N,N*-dimetilanilina i 50 ml de xilè. A la solució resultant, s'hi afegeix lentament 4,5 ml (0.05 mmols) de triclorur de fòsfor i es manté la solució a reflux suau

(150°C) durant 3 hores, tot mantenint constantment un bombolleig de nitrogen per tal d'eliminar l'àcid clorhídric format.

Un cop transcorregudes les 3 hores, es destil·la el xilè.

El producte resultant es purifica per cromatografia "flash" utilitzant com a eluents una mescla d'hexà/acetat d'etil (9.75/0.25)

Es recullen 3.79 g (22%) d'un oli incolor amb un $R_f = 0.44$ de puresa superior al 98% detectada per GC.



En aquestes condicions el temps de retenció del producte és de 17.7 min.

Es caracteritza per anàlisi elemental i espectroscòpia de RMN en CDCl_3 a temperatura ambient.

Dades de l'anàlisi elemental:

	%C	%H
Teòric	71,60	6,00
Experimental	71,64	6,05

Dades de RMN en CDCl_3 a temperatura ambient:

^1H (200.13 MHz) $\delta(\text{ppm})$: 2.29 (s, 3H, CH_3), 7.0-7.3 (m, 4H, H_{ar})

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (50.32 MHz) $\delta(\text{ppm})$: 16.59 (s, CH_3), 120.29 (d, $J_{C-P} = 10.8$ Hz, CH_{ar}), 124.03 (s, CH_{ar}), 126.78 (s, CH_{ar}), 129.87 (d, $J = 2.6$ Hz, $\text{CH}_{ar,q}$), 131.27 (s, CH_{ar}), 150.26 (d, $J = 2.3$ Hz, $\text{C}_{ar,q}$)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (81.01 MHz) 131.60 (s)

3.2.2 Precursors metà·lics

Els precursors de pal·ladi que s'han utilitzat han estat: $[\text{PdCl}_2]$ i $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ que són comercials, i $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ i $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ que s'han preparat d'acord amb els mètodes descrits a la bibliografia⁶⁷.

Preparació del $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$

En un baló de fons rodó s'escalfa suaument una dissolució de 0.90 g (3.43 mmols) de trifenilfosfina en 30 ml d'etanol. Per altra banda, es prepara un solució de 0.30 g (1.69 mmols) de PdCl_2 en àcid clorhídric diluït (0.05 ml d'àcid clorhídric concentrat en 15 ml d'aigua). La solució que conté el pal·ladi s'addiciona lentament sobre la solució tèbia de trifenilfosfina.

La mescla es manté a 60°C durant 3 hores en el transcurs de les quals s'observa l'aparició d'un precipitat de color groc. La suspensió es deixa refredar i seguidament el precipitat es filtra a l'aire, i es renta consecutivament amb aigua calenta (10 ml), etanol i èter. Finalment el producte s'asseca al buit.

S'obtenen 1.14 g (96%) d'un producte polsós de color groc canari que es pot purificar per recristal·lització en cloroform/hexà.

El producte és estable a l'aire i és soluble en cloroform, moderadament soluble en solvents orgànics i alcohols i insoluble en aigua, hidrocarburs saturats, èter i tetraclorur de carboni.

Preparació del $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$

En un baló Schlenk es disposen 0.50 g (2.82mmols) de PdCl_2 , finament dividit, en 10 ml de benzonitril. La suspensió s'escalfa a 150°C durant 1 hora, sota atmosfera inert. S'evapora dissolvent fins a 6-8 ml. La dissolució es deixa refredar fins a temperatura ambient i s'hi afegeixen 2 ml d'hexà per tal de precipitar el producte. Apareix un sòlid groc que es filtra, es renta amb hexà i s'asseca sota corrent de nitrogen i al buit.

S'obtenen 0.98 g (91%) d'un sòlid groc.

El producte és estable a l'aire i és soluble en solvents aromàtics i insoluble en hidrocarburs saturats.

3.2.3 [Pd(μ -Cl)(Cl)(acenaftilè)]₂

En un baló Schlenk de 50 ml s'hi introdueixen 100 mg de [PdCl₂(PhCN)₂] (0,26 mmols), 15 ml de CH₂Cl₂ i l'acenaftilè necessari per a obtenir la proporció desitjada respecte al [PdCl₂(PhCN)₂]*.

S'agita la solució mitjançant un agitador magnètic durant 5 minuts i es deixa reposar durant 20 minuts. Un cop transcorregut aquest temps, es filtra la solució al buit amb una placa filtrant. Es neteja el precipitat vermell obtingut amb hexà.

S'obté un producte sòlid de color vermell intens que conté entre el 30 i el 35% del Pd(II) inicial.

S'identifica per IR, RMN de ¹H, ¹³C i per anàlisi elemental.

Bandes a l'IR en pastilla de KBr: 3057 (mi, ν (C_{ar}-H)), 2923 (mi, ν (C_{ar}-H)), 2852 (de, ν (C_{al}-H)), 1619(mi, ν (C=C)), 1474 (mi, ν (C_{ar}-C_{ar})), 1424 (i, ν (C_{ar}-C_{ar})), 857 (i, δ_{oop} C_{ar}-H)), 771 (i, δ_{oop} (C_{ar}-H)), 728 (i, δ_{oop} (C_{ar}-H)).

Dades de RMN en CDCl₃ a temperatura ambient:

¹H (200.13 MHz) δ (ppm): 7.28 (s, 2H_{ar}), 7.78 (t, J= 8.0Hz, 2H_{ar}), 7.91 (d, J= 8.0, 2H_{ar}), 8.03 (d, J= 8.0, 2H_{ar}).

¹³C (50.32 MHz) δ (ppm): 121.89 (s, CH_{ar}), 122.26 (s, CH_{ar}), 124.99 (s, CH_{ar}), 125.40 (s, CH_{ar}), 128.38 (s, CH_{ar}), 128.97 (s, CH_{ar}), 129.27 (s, C_{ar,q}), 129.74 (s, C_{ar,q}), 130.46 (s, C_{ar,q}), 132.46 (s, CH_{ar}), 140.95 (s, C_{ar,q}).

* S'han fet proves amb relacions acenaftilè/pal·ladi igual a 1,2,3 i 4, obtenint-se en tots els casos resultats similars.

Dades de l'anàlisi elemental:

	%C	%H
Teòric	43,71	3,35
Experimental	38,99	2,91

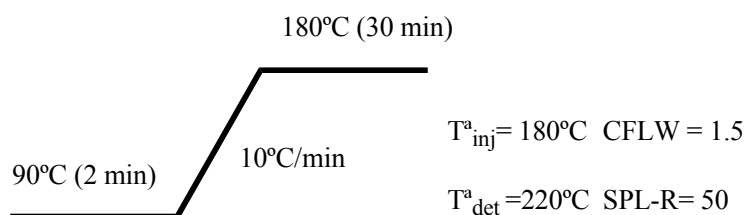
3.2.4 1-metoxi-acenaftè

En un baló de 100 ml s'hi dissolen 350 mg (8.75 mmols) d'hidrur de sodi en 5 ml de THF acabat de destil·lar i s'hi afegeix lentament una mescla d'1.0 g (5.75 mmols) d'1-acenaftenol en 5 ml de THF anhidre. La solució, inicialment blanquinosa adquireix progressivament una coloració vermella.

Al cap d'una hora, s'afegeixen 0.9 ml (14.5 mmols) de iodur de metil i es manté la solució, que lentament perd la coloració, en agitació durant 4 hores. S'evapora el THF a la línia de buit. S'addicionen molt lentament 20 ml d'aigua per tal d'eliminar l'excés d'hidrur sòdic i es fan extraccions amb èter (4x10ml).

El producte resultant es purifica mitjançant cromatografia "flash" utilitzant una mescla d'hexà/Acetat d'etil (9/1) com a eluent.

S'obtenen 0.8571 g (81%) d'un oli de puresa superior a 99% detectada per GC en les següents condicions: (temps de retenció: 14.38 min.)



El producte es caracteritza per RMN i anàlisi elemental.

Dades de RMN en CDCl_3 a temperatura ambient:

^1H (200.13 MHz) δ (ppm): 7-8 (H_{ar}), 5.38 (dd, $J = 6.9, 2.4\text{Hz}$, C-H), 3.62 (dd, $J = 17.6, 6.9\text{Hz}$, CH_2), 3.45 (s, O- CH_3); 3.36 (dt, $J = 17.6, 2.4, 1.0\text{Hz}$, CH_2).

^{13}C (50.32 MHz) $\delta(\text{ppm})$: 143.30 (s, $\text{C}_{\text{ar,q}}$), 141.86 (s, $\text{C}_{\text{ar,q}}$), 137.82 (s, $\text{C}_{\text{ar,q}}$), 131.32 (s, $\text{C}_{\text{ar,q}}$), 127.99 (s, C- H_{ar}), 127.74 (s, C- H_{ar}), 124.94 (s, C- H_{ar}), 122.67 (s, C- H_{ar}), 121.07 (s, C- H_{ar}), 119.61 (s, C- H_{ar}), 82.40 (s, O- CH_3), 55.79 (s, C-H), 37.79 (s, CH_2).

Dades de l'anàlisi elemental

	%C	%H
Teòric	84,75	6,57
Experimental	84,19	6,46

3.2.5 Ester metílic de l'àcid acenafè-1-carboxílic

L'ester metílic de l'àcid acenafè-1-carboxílic (AnCOOMe) purificat per cromatografia "flash" ha estat caracteritzat per ^1H -RMN, ^{13}C -RMN, espectrometria de masses i FTIR.

En l'espectre de protó (Taula 3-2) a més dels protons aromàtics i dels corresponents al grup metil, s'observen 3 dobles doblats, assignats al protó en α al grup carbonil (H_C) i els dos protons situats en β respecte a aquest mateix grup (H_A , H_B).

^1H (Integral)	δ (ppm)	Multiplicitat	J (Hz)
H_a	3.86	dd	$J_{\text{a-b}} = 17.6$ Hz $J_{\text{a-c}} = 4.2$ Hz
H_b	3.58	dd	$J_{\text{b-a}} = 17.6$ Hz $J_{\text{b-c}} = 8.8$ Hz
H_c	4.55	dd	$J_{\text{c-a}} = 4.2$ Hz $J_{\text{c-b}} = 8.8$ Hz
H_{metil}	3.76	s	
H_{ar}	7.27-7.67	m	
<hr/>			
^{13}C { ^1H }	δ (ppm)	Multiplicitat	J (Hz)
C_α	48.35	s	
C_β	34.16	s	
$\text{C}_{\text{carbonil}}$	173.31	s	
C_{metil}	52.33	s	

Taula 3-2: Dades de RMN de l'ester metílic de l'àcid acenafè-1-carboxílic

Abans de l'estudi d'aquest espectre, es va realitzar l'optimització parcial de l'estructura d'aquest compost mitjançant el programa "CS Chem3D Pro"⁵⁸ i el mètode de mecànica molecular MM2⁵⁹, obtenint-se el resultat que es mostra en la Figura 3-4.

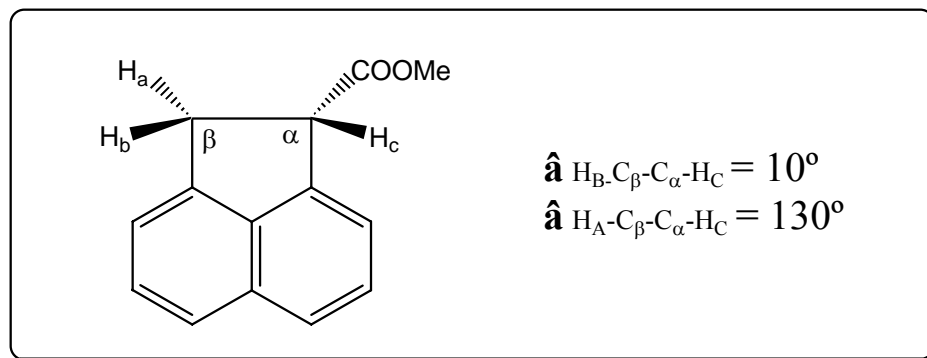


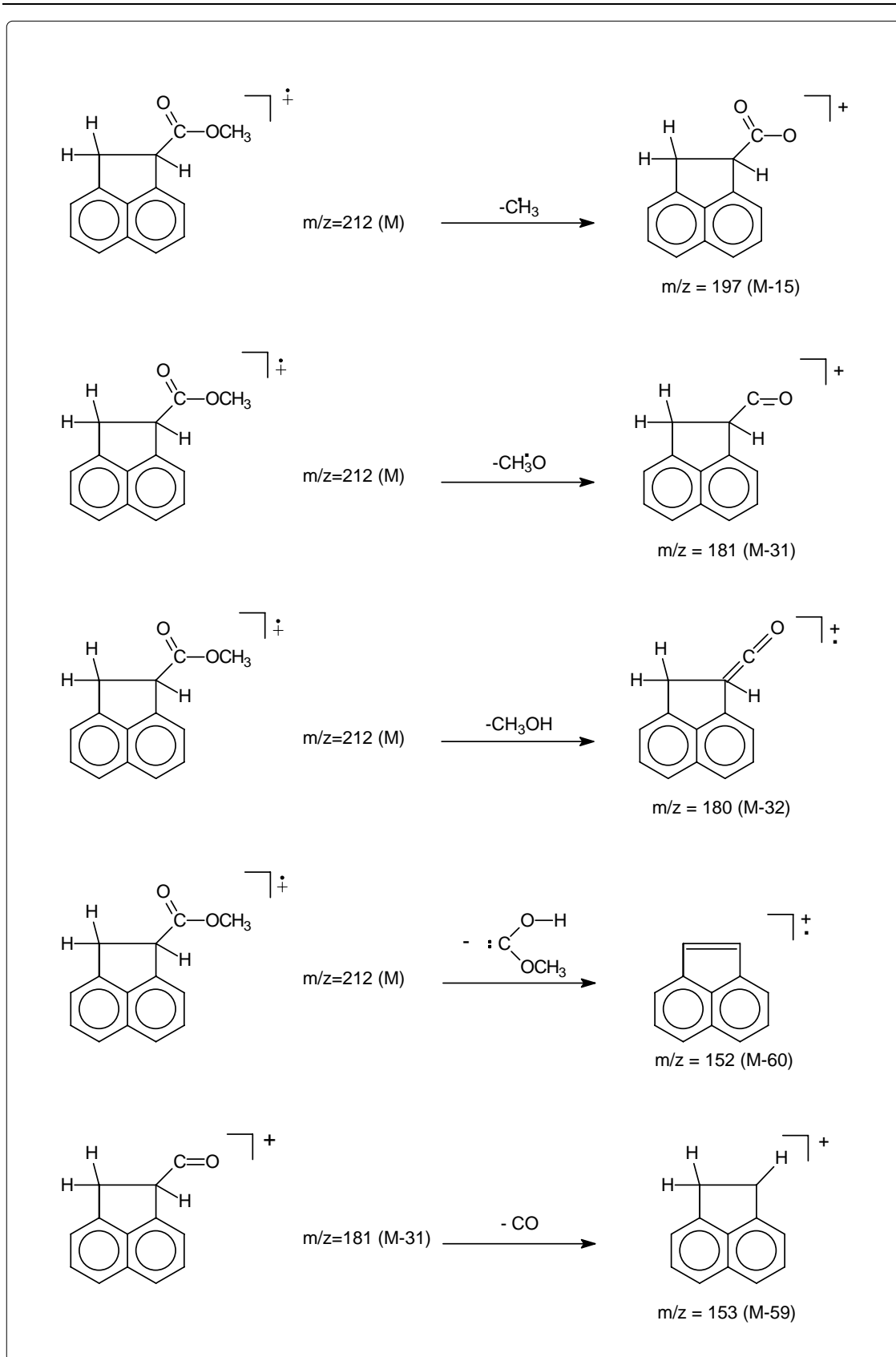
Figura 3-4: Optimització parcial de l'estructura de l'àcid acenafè-1-carboxílic.

Per a angles dièdres d'aquesta magnitud cal esperar un acoblament *syn* (H_B-H_C) de 8-14 Hz i un acoblament *anti* (H_A-H_C) de 3-6 Hz⁶⁰.

Tornant a l'espectre de ¹H-RMN obtingut, a 4.55 ppm apareix el protó en α al grup carbonil (H_C) acoblat amb els dos protons del carboni β amb constants d'acoblaments de 8.8 Hz (*syn*, H_B) i 4.2 Hz (*anti*, H_A), valors que es corresponen amb els esperats a priori. A 3.86 ppm apareix el protó del carboni β en posició *anti* respecte a l'anterior (H_A) ($J_{A-C} = 4.2$ Hz) que presenta a més l'acoblament geminal amb el tercer protó ($J_{A-B} = 17.6$ Hz). Finalment, el protó del carboni β en posició *syn* al primer (H_B) dona senyal a 3.58 ppm.

En l'espectre de carboni-13 (Taula 3-2) a part dels senyals corresponents als grups carbonil, metil i els carboni aromàtics, apareixen el C_α a 48.35 ppm i el C_β a 34.16 ppm. L'assignació d'aquests senyals s'ha pogut realitzar amb l'ajut de l'espectre de ¹³C-{DEPT}.

Pel que fa als principals senyals presents en l'espectre de masses (MS) s'han proposat les fragmentacions mostrades en l'Esquema 3-1.



Esquema 3-1: Assignacions proposades per a les principals fragmentacions aparegudes en l'espectre de masses de l'ester metílic de l'àcid acenafte-1-carboxílic

3.3 Relació d'assais catalítics realitzats.

Condicions generals: 0.04 mmols precursor catalític, 4 mmols acenaftilè, 1,2-dicloroetà fins a un volum total de 30 ml.

T° (°C)	P _{CO} (atm)	t.r. (h)	Precursor Catalític	Lligand Auxiliar	<i>p</i> -TsOH (eq.)	P/Pd ratio	MeOH (M)	AnCOOMe (%)	AnOMe (%)	An _n (%)	Pd°
100	30	24	-	-	2,5	-	12,30	0	10,1	0	No
100	0	24	[PdCl ₂ (PPh ₃) ₂]	PPh ₃	2,5	2	12,30	0	0,6	0	No
100	30	24	[PdCl ₂ (PPh ₃) ₂]	PPh ₃	2,5	3	12,30	7,0	8,9	0,7	Si
100	30	24	[PdCl ₂ (PPh ₃) ₂]	PPh ₃	2,5	2	12,30	2,2	11,1	1,2	Si
100	30	24	[PdCl ₂ (PPh ₃) ₂]	PPh ₃	2,5	4	12,30	10,9	8,2	1,6	Si
100	30	24	[PdCl ₂ (PPh ₃) ₂]	PPh ₃	2,5	7	12,30	20,3	6,3	2,2	Si
100	30	24	[PdCl ₂ (PPh ₃) ₂]	PPh ₃	0	7	12,30	22,6	4,6	2,0	Si
100	30	24	[PdCl ₂ (PPh ₃) ₂]	PPh ₃	5	7	12,30	18,1	8,8	2,1	Si
100	30	24	[PdCl ₂ (PPh ₃) ₂]	PPh ₃	0	4	12,30	8,4	4,5	0,5	Si
80	30	24	[PdCl ₂ (PPh ₃) ₂]	PPh ₃	2,5	2	12,30	18,0	5,1	0	Si
60	30	24	[PdCl ₂ (PPh ₃) ₂]	PPh ₃	2,5	2	12,30	11,3	0,9	0	Si
60	30	24	[PdCl ₂ (PPh ₃) ₂]	PPh ₃	2,5	4	12,30	2,8	0	0	Si
80	30	24	[PdCl ₂ (PPh ₃) ₂]	PPh ₃	0	4	12,30	25,2	1,6	0,8	Si
80	30	24	[PdCl ₂ (PPh ₃) ₂]	PPh ₃	2,5	4	12,30	34,6	3,8	0,8	Si
70	30	24	[PdCl ₂ (PPh ₃) ₂]	PPh ₃	2,5	4	12,30	16,3	2,3	1,6	Si
80	30	24	[PdCl ₂ (PPh ₃) ₂]	PPh ₃	5	4	12,30	36,4	5,3	3,2	Si
80	30	24	[PdCl ₂ (PPh ₃) ₂]	PPh ₃	2,5	7	12,30	28,8	3,4	2,0	Si
80	30	72	[PdCl ₂ (PPh ₃) ₂]	PPh ₃	2,5	4	12,30	47,1	5,0	3,4	Si
80	30	120	[PdCl ₂ (PPh ₃) ₂]	PPh ₃	2,5	4	12,30	48,1	4,6	2,6	Si
100	30	24	[PdCl ₂ (PPh ₃) ₂]	-	2,5	2	12,30	3,6	4,5	0,5	Si
80	30	24	[PdCl ₂ (PPh ₃) ₂]	-	2,5	2	0,82	8,1	0,2	2,3	No
80	30	24	[Pd(OAc) ₂]	PPh ₃	2,5	4	12,30	24,2	2,5	1,8	Si
80	18	24	[Pd(OAc) ₂]	PPh ₃	2,5	4	12,30	13,8	2,6	5,4	Si
80	30	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	PPh ₃	2,5	2	0,82	93,0	0,5	1,3	poc
80	30	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	PPh ₃	2,5	4	0,82	77,4	0,7	5,0	No
80	30	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	PPh ₃	2,5	4	0,82	71,5	0,7	8,6	No
80	30	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	PPh ₃	2,5	4	0,41	62,2	1,3	2,6	No
80	30	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	PPh ₃	2,5	4	1,64	60,7	2,0	2,4	No
80	30	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	PPh ₃	2,5	4	4,10	56,5	2,3	1,8	No
80	40	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	PPh ₃	2,5	4	12,30	41,6	3,1	2,3	Si
100	30	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	P(<i>o</i> -tol) ₃	2,5	7	12,30	0	9,3	0	Si
100	30	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	P(<i>o</i> -tol) ₃	2,5	4	12,30	0	13,0	0	Si
80	30	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	P(<i>o</i> -tol) ₃	2,5	2	12,30	0	5,2	0	Si
80	30	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	P(<i>o</i> -tol) ₃	2,5	4	12,30	0,7	6,2	0	Si
80	30	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	P(<i>o</i> -tol) ₃	0	7	12,30	1,2	2,4	0	Si
80	30	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	P(<i>o</i> -tol) ₃	2,5	7	12,30	0,4	4,7	0	Si
80	30	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	P(<i>o</i> -tol) ₃	5	4	12,30	0,6	9,4	0	Si
80	30	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	P(<i>o</i> -tol) ₃	2,5	4	0,82	7,8	1,1	10,5	Si
80	30	24	[Pd(OAc) ₂]	P(<i>p</i> -tol) ₃	2,5	4	12,30	10,4	0,9	2,5	Si
80	18	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	P(<i>p</i> -tol) ₃	2,5	4	12,30	10,2	3,3	1,0	Si

Experimental

T° (°C)	P _{CO} (atm)	t.r. (h)	Precursor Catalytic	Lligand Auxiliar	p-TsOH (eq.)	P/Pd ratio	MeOH (M)	AnCOOMe (%)	AnOMe (%)	An _n (%)	Pd°
80	30	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	P(<i>p</i> -tol) ₃	2,5	2	12,30	21,3	4,4	0,7	Si
80	30	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	P(<i>p</i> -tol) ₃	2,5	4	12,30	24,6	3,5	0,9	Si
80	30	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	P(<i>p</i> -tol) ₃	2,5	7	12,30	17,1	1,9	1,5	Si
80	30	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	P(<i>p</i> -tol) ₃	2,5	4	0,82	61,9	1,4	14,5	No
80	30	24	[Pd(OAc) ₂]	P(<i>p</i> -FC ₆ H ₄) ₃	2,5	4	12,30	16,0	4,1	3,6	No
80	30	120	[Pd(OAc) ₂]	P(<i>p</i> -FC ₆ H ₄) ₃	2,5	4	12,30	60,4	7,8	6,4	Si
80	30	72	[Pd(OAc) ₂]	P(<i>p</i> -FC ₆ H ₄) ₃	2,5	4	12,30	56,9	7,8	2,8	Si
80	18	24	[Pd(OAc) ₂]	P(<i>p</i> -FC ₆ H ₄) ₃	2,5	4	12,30	14,3	5,5	6,7	No
80	18	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	P(<i>p</i> -FC ₆ H ₄) ₃	2,5	4	12,30	17,9	5,9	1,5	No
80	30	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	P(<i>p</i> -FC ₆ H ₄) ₃	0	4	12,30	15,3	2,1	2,9	No
80	30	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	P(<i>p</i> -FC ₆ H ₄) ₃	2,5	4	12,30	28,0	5,7	3,3	No
80	30	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	P(<i>p</i> -FC ₆ H ₄) ₃	5	4	12,30	23,5	7,0	2,4	No
80	30	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	P(<i>p</i> -FC ₆ H ₄) ₃	2,5	2	12,30	16,1	5,7	1,3	No
80	30	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	P(<i>p</i> -FC ₆ H ₄) ₃	2,5	7	12,30	14,1	5,6	5,6	No
80	30	72	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	P(<i>p</i> -FC ₆ H ₄) ₃	2,5	4	12,30	56,3	7,8	3,8	Si
70	30	72	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	P(<i>p</i> -FC ₆ H ₄) ₃	2,5	4	12,30	23,9	5,6	1,5	No
80	38	72	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	P(<i>p</i> -FC ₆ H ₄) ₃	2,5	4	12,30	12,8	3,4	0	Si
80	36	72	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	P(<i>p</i> -FC ₆ H ₄) ₃	2,5	4	12,30	31,4	6,1	0	Si
80	30	72	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	P(<i>p</i> -FC ₆ H ₄) ₃	2,5	4	12,30	56,3	7,8	3,8	Si
80	18	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	P(<i>p</i> -FC ₆ H ₄) ₃	2,5	4	12,30	14,3	5,5	6,7	Si
80	25	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	P(<i>p</i> -FC ₆ H ₄) ₃	2,5	4	12,30	19,1	5,1	3,1	No
80	26	72	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	P(<i>p</i> -FC ₆ H ₄) ₃	2,5	4	12,30	51,6	8,2	4,6	Si
80	20	72	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	P(<i>p</i> -FC ₆ H ₄) ₃	2,5	4	12,30	45,6	9,4	5,2	Si
80	30	72	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	P(<i>p</i> -FC ₆ H ₄) ₃	2,5	4	4,10	94,6	2,4	1,4	Si
80	30	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	P(<i>p</i> -FC ₆ H ₄) ₃	2,5	4	4,10	56,5	2,3	1,1	Si
80	30	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	P(<i>p</i> -FC ₆ H ₄) ₃	2,5	4	0,82	64,4	0,7	5,3	No
100	30	72	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	P(<i>p</i> -FC ₆ H ₄) ₃	2,5	4	12,30	11,6	10,1	13,0	Si
80	30	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	P(OPh) ₃	0	4	12,30	0	0,6	0	Si
80	30	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	P(OPh) ₃	2,5	4	12,30	0	5,6	0	Si
80	30	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	P(OPh) ₃	5	7	12,30	0	3,0	0	Si
80	30	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	P(OPh) ₃	2,5	2	12,30	0	4,2	0	Si
80	30	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	P(OPh) ₃	2,5	4	0,82	0,6	2,5	13,8	Si
80	30	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	PCy ₃	0	4	12,30	0,9	0,4	0	Si
80	30	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	PCy ₃	2,5	4	12,30	0,4	1,5	0	Si
80	30	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	PCy ₃	5	7	12,30	0	0,9	0	Si
80	30	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	PCy ₃	0	2	12,30	0	0,8	0	Si
80	30	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	PCy ₃	2,5	4	0,82	12,2	0,4	6,4	No
80	30	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	Pet ₃	2,5	4	12,30	0	3,4	0	No
80	30	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	Pet ₃	2,5	4	0,82	0	0,3	0	No
80	30	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	Pet ₃	2,5	2	12,30	0	6,5	0	poc
80	30	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	P(<i>i</i> -Bu) ₃	0	2	12,30	1,2	0,9	0	Si
80	30	24	[Pd(OAc) ₂]	P(<i>i</i> -Bu) ₃	2,5	2	12,30	0,5	0,8	0	Si
80	30	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	P(<i>i</i> -Bu) ₃	0	4	12,30	1,7	0,4	0	Si
80	30	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	P(<i>i</i> -bu) ₃	2,5	4	0,82	0	0,4	0,2	No
80	30	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	P(<i>i</i> -Bu) ₃	2,5	4	12,30	1,1	1,5	0	poc
80	30	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	P(<i>i</i> -bu) ₃	2,5	7	12,30	1,5	0,4	0	Si

Experimental

T° (°C)	P _{CO} (atm)	t.r. (h)	Precursor Catalytic	Lligand Auxiliar	p-TsOH (eq.)	P/Pd ratio	MeOH (M)	AnCOOMe (%)	AnOMe (%)	An _n (%)	Pd°
80	30	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	P(OEt)Ph ₂	2,5	4	12,30	0,6	5,3	0	poc
80	30	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	P(OEt)Ph ₂	0	2	12,30	0,8	2,1	0	Si
80	30	72	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	P(OEt)Ph ₂	2,5	2	12,30	0	6,7	0	Si
80	30	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	P(OEt)Ph ₂	2,5	4	0,82	0	1,1	5,6	No
80	30	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	P(OEt)Ph ₂	2,5	7	12,30	0	5,2	0	No
80	30	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	P(O- <i>o</i> - ¹ BuPh) ₃	2,5	4	12,30	0	4,8	0	Si
80	30	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	P(O- <i>o</i> - ¹ BuPh) ₃	0	4	12,30	0	1,9	0	Si
80	30	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	P(O- <i>o</i> - ¹ BuPh) ₃	2,5	4	0,82	1,5	2,5	3,6	Si
80	30	72	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	P(O- <i>o</i> -tol) ₃	2,5	4	12,30	0	10,6	0	Si
80	30	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	P(O- <i>o</i> -tol) ₃	2,5	4	0,82	0,7	2,8	2,3	Si
80	30	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	P(O- <i>o</i> -tol) ₃	0	4	12,30	0	2,7	0	Si

Assaigs amb metanol deuterat

80	30	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	PPh ₃	2,5	4	0,82	68,6	0,8	-	No
80	30	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	PPh ₃	0	4	0,82	17,6	-	-	No
80	30	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	PPh ₃	2,5	4	4,10	65,7	-	-	No
80	30	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	PPh ₃	2,5	7	0,82	31,4	0,9	-	No
80	30	24	[Pd(OAc) ₂]	PPh ₃	2,5	7	0,82	59,2	1,3	-	No
80	30	24	[Pd(OAc) ₂]	PPh ₃	2,5	4	0,82	14,6	-	-	Si
80	30	24	[Pd(OAc) ₂]	PPh ₃	0	4	0,82	1,0	-	-	Si
80	30	24	[Pd(OAc) ₂] + 2HCl	PPh ₃	2,5	4	0,82	64,0	-	-	No
80	30	24	[Pd(OAc) ₂]	P(<i>p</i> -FC ₆ H ₄) ₃	2,5	4	0,82	20,2	-	-	poc
80	30	24	[Pd(OAc) ₂]	P(<i>p</i> -FC ₆ H ₄) ₃	2,5	4	0,82	19,6	-	-	Si
80	30	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	P(<i>p</i> -FC ₆ H ₄) ₃	2,5	4	0,82	56,5	-	-	No
80	30	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	P(<i>p</i> -FC ₆ H ₄) ₃	2,5	4	0,82	45,2	-	-	No
80	30	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	P(<i>p</i> -tol) ₃	2,5	4	0,82	37,0	-	-	Si
80	30	72	[Pd(OAc) ₂]	P(<i>p</i> -tol) ₃	2,5	4	0,82	38,0	-	-	poc

Assaigs amb difosfines

80	30	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	Dppm	2,5	2	0,82	0	2,3	-	No
80	30	24	[Pd(OAc) ₂]	Dppm	2,5	2	0,82	0	2,4	-	No
80	30	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	Dppe	2,5	2	0,82	0	2,3	-	No
80	30	24	[Pd(OAc) ₂]	Dppe	2,5	2	0,82	0	1,4	-	poc
80	30	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	Dppp	2,5	2	0,82	0	2,7	-	No
80	30	24	[Pd(OAc) ₂]	Dppp	2,5	2	0,82	0,7	1,7	6,3	No
80	30	72	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	Dppb	2,5	4	0,82	0	1,9	-	No
80	30	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	Dppb	2,5	2	0,82	0	2,0	-	No
80	30	24	[Pd(OAc) ₂]	Dppb	2,5	2	0,82	3,2	1,4	-	No
80	30	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	Dppf	2,5	1,9	0,82	1,7	2,5	7,9	No
80	30	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	Dppf	2,5	2,1	0,82	0,9	2,3	9,5	No
80	30	24	[Pd(OAc) ₂]	Dppf	2,5	2,0	0,82	17,1	1,7	5,3	No
80	30	24	[Pd(OAc) ₂]	Dppf	2,5	2	1,64	15,9	1,9	4,0	No
80	30	24	[Pd(OAc) ₂]	Dppf	2,5	2	0,41	12,9	1,5	4,3	No
80	30	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	Rac-BINAP	2,5	2	0,82	0,2	2,5	-	No
80	30	24	[Pd(OAc) ₂]	Rac-BINAP	2,5	2	0,82	2,4	1,1	2,1	No
80	30	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	NMDPP	2,5	4	0,82	94,0	-	-	Si
80	30	24	[Pd(OAc) ₂]	NMDPP	2,5	4	0,82	35,4	-	-	Si

Assaigs amb difosfines en medi toluè

T° (°C)	P _{CO} (atm)	t.r. (h)	Precursor Catalític	Lligand Auxiliar	p-TsOH (eq.)	P/Pd ratio	MeOH (M)	AnCOOMe (%)	AnOMe (%)	An _n (%)	Pd°
80	30	24	[Pd(OAc) ₂]	Dppf	2,5	2	0,82	49,6	0,7	8,5	No
80	40	24	[Pd(OAc) ₂]	Dppf	2,5	2	0,82	49,1	0	6,1	poc
100	30	24	[Pd(OAc) ₂]	Dppf	2,5	2	0,82	50,3	0	31,5	Si
80	30	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	BINAP	2,5	2	0,82	2,6	0	15,8	No
80	30	24	[Pd(OAc) ₂]	BINAP	2,5	2,1	0,82	49,8	0	10,1	No
80	30	24	[Pd(OAc) ₂]	BINAP	2,5	1,9	1,64	39,1	0	9,8	No

Assaigs amb difosfines en toluè i metanol deuterat

80	30	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	Dppf	2,5	2	0,82	22,0	-	24,8	No
80	30	24	[Pd(OAc) ₂]	Dppf	2,5	2	0,82	49,1	-	7,8	Si
80	30	24	[Pd(OAc) ₂] + 2HCl	Dppf	2,5	1,9	0,82	76,0	0	11,4	Si
80	30	24	[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	BINAP	2,5	1,9	0,82	12,0	0	15,8	No
80	30	24	[Pd(OAc) ₂]	BINAP	2,5	1,9	0,82	41,0	0	15,8	No
80	30	24	[Pd(OAc) ₂] + 2HCl	BINAP	2,5	1,9	0,82	12,0	0	28,4	Si

4 Resultats i discussió

4.1 Lligands i precursors metàl·lics

Per a l'estudi de la reacció d'hidroesterificació de l'acenaftilè s'ha utilitzat un sistema catalític basat en pal·ladi format per l'addició de lligands fosforats (fosfines, fosfites i fosfinites) sobre precursors clàssics de pal·ladi (II).

4.1.1 Lligands

Per tal d'observar l'efecte de les característiques del lligand auxiliar fosforat sobre l'activitat del sistema catalític en la reacció d'hidroesterificació de l'acenaftilè, s'han seleccionat una sèrie d'onze fosfines, fosfites i fosfinites de diferents característiques electròniques i estèriques.

És ben conegut que els diferents substituents del fòsfor en aquest tipus de lligands causen diferències molt apreciables en el comportament tan del lligand lliure com dels seus complexos amb metalls de transició. Fins al 1970, aquestes diferències en el comportament eren racionalitzades únicament en base als efectes electrònics.⁶¹ Posteriorment, es va poder comprovar que les característiques estèriques dels lligands produïen diferències en el seu comportament almenys tan apreciables com les electròniques.⁶²

Al 1977 Tolman va racionalitzar la dependència tan de les característiques electròniques com de les estèriques d'aquests tipus de lligands, en funció de la naturalesa dels substituents del fòsfor.⁶³

Per tal de quantificar l'efecte electrònic, Tolman va comparar la tensió $\nu(\text{CO})$ per tota una sèrie de complexos de tipus $\text{LNi}(\text{CO})_3$, on L era un dels diferents lligands fosforats. Aquesta tensió $\nu(\text{CO})$ es coneix com a paràmetre electrònic (ν) i permet ordenar les fosfines i fosfites en funció de la seva capacitat σ -donadora/ π -acceptora[#].⁶⁴ Així, les fosfines amb característiques σ -donadores augmenten la densitat electrònica sobre el

[#] Tot i que normalment les fosfines només es consideren lligands π -àcids, al rebre densitat electrònica en l'orbital 3d del fòsfor s'ha proposat que també actuen com a σ -àcids, rebent densitat electrònica en els orbitals σ^* dels enllaços P-R

metall, que alhora és cedida als lligands CO en els seus orbitals π^* provocant una reducció de l'ordre d'enllaç C–O i conseqüentment una disminució de la tensió $\nu(\text{CO})$. Les fosfines amb fortes característiques π -acceptores produeixen l'efecte invers.

Per a quantificar l'efecte estèric Tolman va calcular el que es coneix com a “angle de con” (θ) a partir de models moleculars dels grups $\text{M}(\text{PR}_3)$. Per a la realització d'aquests càlculs, es situa el metall en el vèrtex d'un hipotètic “con” la superfície del qual comprèn tots els àtoms del lligand fosforat. L'angle intern d'aquest con és el paràmetre estèric θ . Així, els lligands amb angle de con grans són considerats voluminosos i/o amb grans impediments estèrics. Tot i que aquest mètode és molt aproximat, ha donat bons resultats en la racionalització d'una àmplia gamma de complexos.⁶⁵

Tal i com ja s'ha comentat anteriorment, en l'estudi de la hidroesterificació de l'acenaftilè s'han utilitzat onze fosfines, fosfits i fosfinites seleccionats de manera que cobreixin un ampli ventall de combinacions de propietats estèriques i electròniques (Figura 4-1).

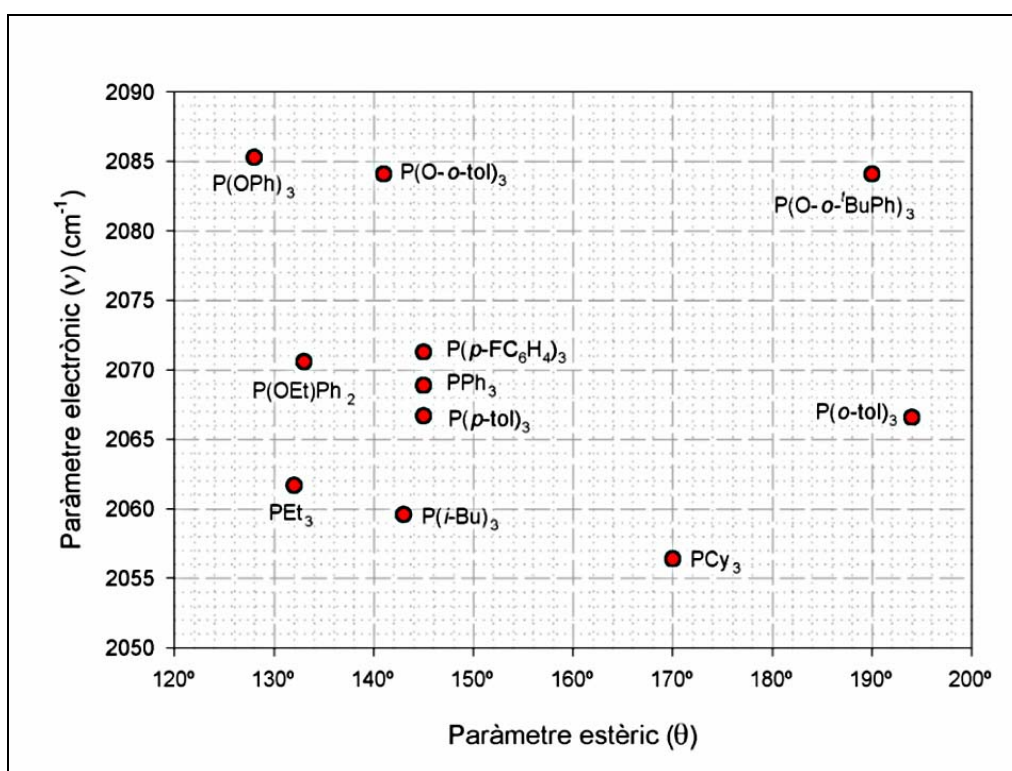


Figura 4-1: Relació dels paràmetres estèrics i electrònics dels lligands auxiliars utilitzats en aquest treball.

A excepció dels tris(*orto*-tolil)fosfit i del tris(*orto*-terc-butilfenil)fosfit, la resta de lligands estudiats són comercials, i s'han utilitzat tal i com han estat proporcionats pels subministradors.

Per a la síntesi dels fosfits no comercials es va utilitzar un mètode descrit per a l'obtenció del P(O-*o*-^tBuPh)₃.⁶⁶ Aquest mètode es basa en la reacció, a reflux de xilè com a dissolvent, del fenol corresponent amb triclorur de fòsfor i en presència de N,N-dimetilanilina com a base. Els productes es purifiquen per cromatografia flash, obtenint-se amb rendiments discrets (P(O-*o*-^tBuPh)₃: 21% ; P(O-*o*-tol)₃ : 22%).

Aquests productes han estat caracteritzats per espectroscòpia de ressonància magnètica nuclear. (Veure part experimental)

4.1.2 Precursors metàl·lics

Els precursors metàl·lics utilitzats en aquest treball han estat:

PdCl₂(PPh₃)₂, PdCl₂(PhCN)₂, Pd(OAc)₂.

Mentre que el Pd(OAc)₂ és comercial i s'ha utilitzat tal com ha estat servit pel subministrador, el PdCl₂(PPh₃)₂ i el PdCl₂(PhCN)₂ han estat sintetitzats per mètodes ja descrits a la bibliografia.⁶⁷

En aquest treball el PdCl₂(PPh₃)₂ s'ha utilitzat en sí mateix com a precursor catalític ja que conté el lligand auxiliar trifenilfosfina. Es tracta d'un complex que anteriorment ja ha mostrat activitat catalítica en certes reaccions d'hidrosililació⁶⁸ i de carbonilació.^{7,9,12,15,16}

També el Pd(OAc)₂⁶⁹ i el PdCl₂(PhCN)₂⁷⁰ han estat utilitzats anteriorment com a catalitzadors o precursors de catalitzador en una àmplia sèrie de reaccions.

4.2 Interacció de l'acenaftilè amb el Pd(II)

Durant la preparació de les reaccions que utilitzaven el complex $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ com a precursor del catalitzador es va observar que al posar en contacte, fins i tot en estat sòlid, el precursor metàl·lic amb el substrat, es formava un sòlid de color vermell fosc que era insoluble amb el dissolvent de reacció, si bé semblava dissoldre's i/o descompondre's en presència d'àcid *p*-toluensulfònic.

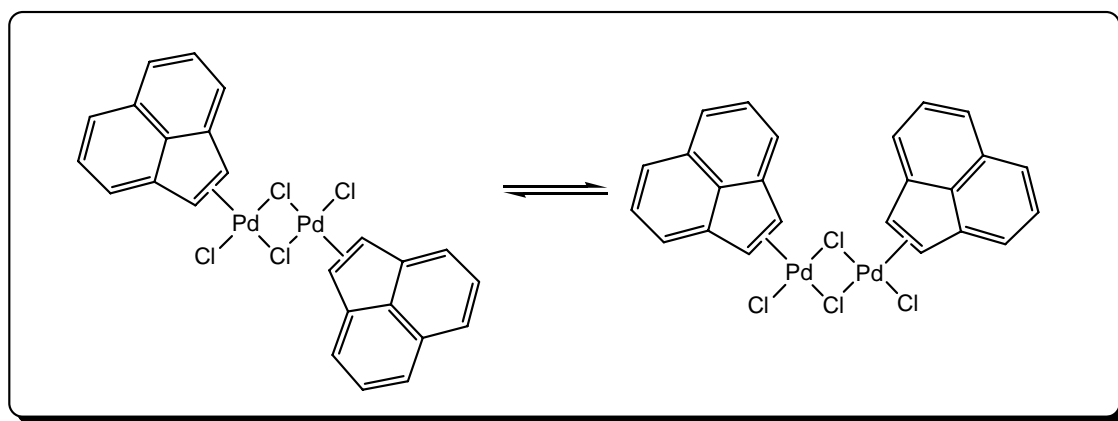
Amb la intenció de poder obtenir quantitats macroscòpiques d'aquest compost, es varen realitzar una sèrie de reaccions del $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ amb diferents quantitats d'acenaftilè (1,2,3 i 4 equivalents) i utilitzant tant el producte tècnic com mostres purificades per cromatografia flash (acetat d'etil / hexà 1:99). En tots els casos, es va obtenir el mateix compost.

L'anàlisi elemental d'aquest producte, 38.67% de C i 2.75% de H, es correspon amb un producte que manté una relació 1:1:2 entre pal·ladi:acenaftilè:clor.

És ben conegut que el $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ reacciona amb diverses olefines produint els corresponents complexos dimèrics de fórmula general $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\text{Cl})(\text{olefina})]_2$.⁷¹

Encara que en el nostre cas les dades obtingudes per anàlisi elemental no es corresponguin exactament amb les teòriques, les dades espectroscòpiques ens indiquen la presència d'aquest complex, i a més a més, la d'alguna impuresa que no ha estat possible eliminar i que seria la responsable d'alterar aquesta anàlisi.

En l'espectre de ressonància de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en dissolució s'observa el desdoblament d'alguns dels senyals. Aquest desdoblament s'assigna a un equilibri *cis/trans* en l'espècie dimèrica (Esquema 4-1)

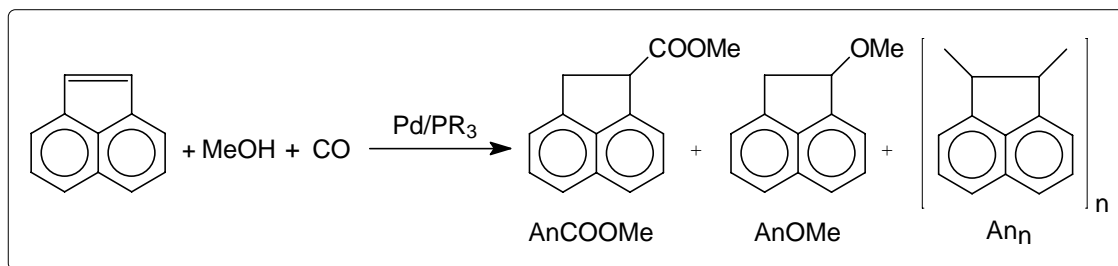


Esquema 4-1: Configuració dels isòmers *trans* i *cis* del compost $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\text{Cl})(\text{acenaftilè})]_2$

L'assignació dels carbonis del complex s'ha pogut realitzar gràcies a l'espectre de $^{13}\text{C}\{\text{DEPT}\}$ i per comparació amb les dades de l'espectre de l'acenaftilè lliure. (Veure apartat 3.2.3)

4.3 Hidroesterificació de l'acenaftilè

En aquest treball s'ha realitzat un estudi complet i exhaustiu sobre els sistemes catalítics de tipus Pd/monofosfina i les condicions de reacció en la hidroesterificació catalítica de l'acenaftilè tècnic.



Esquema 4-2: Reacció d'hidroesterificació catalítica de l'acenaftilè.

L'acenaftilè tècnic és un producte comercial derivat de combustibles fòssils, que es comercialitza com una mescla formada bàsicament d'acenaftilè ($\approx 75\%$) i acenaftè, a més d'altres impureses. Abans de ser utilitzat com a substrat en les reaccions d'hidroesterificació, aquest producte ha estat recristal·litzat en hexà. El producte així purificat presenta una riquesa en acenaftilè entre el 88 i el 92%.

En les condicions en que es realitza la hidroesterificació de l'acenaftilè, també tenen lloc dues reaccions laterals.

En primer lloc, l'addició de l'alcohol sobre l'olefina, que genera l'èter corresponent (AnOR). Les proves prèvies han mostrat que aquesta és una reacció que té lloc fins i tot en absència del catalitzador. Es tracta de la reacció secundària més important que s'ha observat. En aquest cas, l'1-metoxi-acenaftè (AnOMe) ha estat caracteritzat per comparació de les seves dades espectroscòpiques amb les d'una mostra real sintetitzada també en aquest treball (veure secció 3.2.4)

La segona reacció lateral de certa importància és la polimerització de l'olefina per a produir el poli-acenaftilè (An_n). A diferència del que passava en la reacció d'addició de l'alcohol, aquesta no s'observa en absència de catalitzador i es realitza per activació tèrmica. Aquest producte s'ha caracteritzat per comparació de les seves dades físiques i espectroscòpiques amb les d'una mostra real aconseguida comercialment.

Contràriament al que succeeix en la reacció anàloga d'hidrocarboxilació⁷² no s'observa cap tipus de copolimerització entre l'acenaftilè i el monòxid de carboni.

Tot i que segons això la reacció pot presentar certs problemes de quimioselectivitat, la naturalesa simètrica de l'olefina substrat fa que només es pugui obtenir un únic regioisòmer i, per tant, un únic producte d'hidroesterificació.

L'estudi catalític d'aquesta reacció s'ha realitzat utilitzant metanol com a alcohol reactiu i 1,2-dicloroetà com a dissolvent auxiliar. El metanol s'ha escollit degut a que estudis anteriors han descrit que l'activitat de la reacció d'hidroesterificació disminueix a mesura que s'augmenta el nombre d'àtoms de carboni de l'alcohol, així com al augmentar el grau d'impediment estèrics del mateix.⁷³

Per altra banda, l'1,2-dicloroetà presenta una bona polaritat que permet una bona dissolució de tots els components de la reacció, inclòs el monòxid de carboni,⁷⁴ sense ser coordinant, la qual cosa fa que no afecti al procés catalític en sí mateix.

Per tal d'optimitzar els diferents paràmetres que afecten a la reacció d'hidroesterificació s'ha utilitzat com a model de precursor de catalitzador el sistema Pd/PPh₃.

4.3.1 Sistema catalític Pd/PPh₃

Per a l'estudi del sistema catalític Pd/PPh₃ s'ha utilitzat de forma habitual com a precursor de catalitzador el complex [PdCl₂(PPh₃)₂]. Amb aquest complex directament o el sistema generat "in situ" per addició de trifenilfosfina sobre el precursor metàl·lic [PdCl₂(PhCN)₂], s'ha estudiat l'efecte de diferents paràmetres:

- Excés de trifenilfosfina
- Temperatura
- Presència d'àcid *p*-toluensulfònic
- Pressió de monòxid de carboni
- Quantitat de metanol
- Precursor metàl·lic.

- Efecte de l'excés de PPh₃

El sistema catalític format pel complex [PdCl₂(PPh₃)₂] sense excés de PPh₃ (relació PPh₃/Pd=2) es mostra molt poc actiu en la reacció d'hydroesterificació a 100°C i 30 atm de CO. En aquestes condicions l'èter metílic resultant de l'addició de metanol sobre l'olefina és el producte majoritari (Taula 4-1).

Relació PPh ₃ /Pd	AnCOOMe ^b	AnOMe ^b	An _n ^b
2 ^c	3.6	4.5	0.5
4 ^c	8.4	4.5	0.5
7 ^c	22.6	4.6	2.0

Taula 4-1: Efecte de l'excés de PPh₃ sobre la reacció d'hydroesterificació de l'acenaftilè catalitzada per [PdCl₂(PPh₃)₂].^a

^{a)} Condicions: 0.04 mmols de [PdCl₂(PPh₃)₂], 4.0 mmols d'acenaftilè, 15 ml de metanol en 15 ml de 1,2-dicloroetà. Pressió de CO: 30 atm. Temperatura: 100°C. Temps de reacció: 24 hores.

^{b)} Expressat com a conversió en % respecte a l'acenaftilè de partida.

^{c)} S'observa pal·ladi metàl·lic al final de la reacció.

L'activitat catalítica augmenta apreciablement en augmentar la presència de PPh₃. S'observa a més a més que aquest augment en la conversió es centra principalment en la producció de l'ester desitjat, mentre que la quantitat de productes secundaris formats es manté pràcticament constant.

L'augment de l'activitat del sistema catalític en presència d'excessos de PPh₃ ja ha estat observat per a la hydroesterificació de l'estirè. Aquest comportament s'atribueix a l'estabilitat del sistema catalític. L'excés de PPh₃ estabilitzaria els complexos de Pd(II) en front a la reducció a Pd(0) causada per la presència de l'alcohol.⁷³

En aquell treball però, es va observar que la utilització de grans excessos de PPh₃ (Relació PPh₃/Pd>4) provocava una disminució de l'activitat catalítica, adscrita a la competència entre la fosfina i el substrat i/o reactiu per a coordinar-se al metall.

En el nostre estudi no observem aquesta davallada en l'activitat a elevats excessos de PPh₃ degut a que la gran quantitat de metanol present en el medi ([MeOH]=12.3M) fa que el sistema catalític resulti força inestable degut a les característiques reductores

d'aquest. Això causa la necessitat de grans excessos de PPh_3 per tal de mantenir les espècies actives de Pd(II) i evitar la seva reducció a Pd^0 .

De fet, i en aquestes condicions, al final de la reacció sempre s'observa la presència de pal·ladi metàl·lic. Per altra banda, també s'ha descrit que en les condicions de reacció i en presència de grans excessos de metanol, els precursors de Pd(II) formen espècies carbometoxi que són inactives o molt poc actives.⁷⁵

- Efecte de la temperatura

La disminució de la temperatura de 100 a 80°C provoca un augment molt significatiu en la conversió en l'ester desitjat (Taula 4-2). Aquest augment de la conversió està relacionada amb la inestabilitat dels sistemes catalítics a altes temperatures.⁷⁶ Un major descens de la temperatura, fins a 60°C provoca una disminució de la conversió en l'ester a causa de la manca d'energia necessària per a l'activació del procés.

Temperatura (°C)	AnCOOMe ^b	AnOMe ^b	An _n ^b
100 ^c	8.4	4.5	0.5
80 ^c	25.2	1.6	0.8
60 ^c	8.1	0.2	0.4

Taula 4-2: Efecte de la temperatura sobre la reacció d'hydroesterificació de l'acenaftilè catalitzada per $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$.^a

^a) Condicions: 0.04 mmols de $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ + 0.08 mmols de PPh_3 , 4.0 mmols d'acenaftilè, 15 ml de metanol en 15 ml de 1,2-dicloroetà. Pressió de CO: 30 atm. Temps de reacció: 24 hores.

^b) Expressat com a conversió en % respecte a l'acenaftilè de partida.

^c) S'observa pal·ladi metàl·lic al final de la reacció.

- Efecte de la presència d'àcid *p*-toluensulfònic

L'addició d'àcid *p*-TsOH al sistema catalític provoca un apreciable augment de la conversió en l'ester desitjat (Taula 4-3). L'efecte de l'addició d'àcids protònics (*p*-TsOH en el nostre cas) al precursor de catalitzador està associat a la formació d'espècies

catiòniques del tipus $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]^{2+}[(p\text{-TsO}^-)_2]$ que s'han descrit com les espècies catalíticament actives.⁷³

$p\text{-TsOH}$ (eq.)	AnCOOMe ^b	AnOMe ^b	An _n ^b
0 ^c	25.2	1.6	0.8
2.5 ^c	34.6	3.8	0.8
5 ^c	36.4	5.3	3.2

Taula 4-3: Efecte de l'addició d'un àcid fort sobre la reacció d'hydroesterificació de l'acenaftilè catalitzada per $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]^a$.

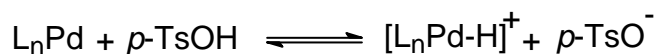
^{a)} Condicions: 0.04 mmols de $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ + 0.08 mmols de PPh_3 , 4.0 mmols d'acenaftilè, 15 ml de metanol en 15 ml de 1,2-dicloroetà. Temperatura: 80°C. Pressió de CO: 30 atm. Temps de reacció: 24 hores.

^{b)} Expressat com a conversió en % respecte a l'acenaftilè de partida.

^{c)} S'observa pal·ladi metàl·lic al final de la reacció.

De fet l'activitat catalítica augmenta fins a una relació $p\text{-TsOH}/\text{Pd}=2,5$ que és la quantitat necessària per a la formació "in situ" d'aquestes espècies, més un petit excés. Majors quantitats d'àcid no només no produeixen millores significatives en la conversió en l'ester sinó que fan que la reacció sigui menys quimioselectiva a causa del increment de formació de productes secundaris.

Un altre efecte que s'atribueix a la presència de $p\text{-TsOH}$, per tal d'explicar la millora de l'activitat catalítica, és la seva participació en la regeneració de les espècies de Pd(0) que poden formar-se en el medi mitjançant una reacció de desplaçament nucleofílic.⁷³



En el nostre cas, al final de la reacció sempre s'observa la presència de pal·ladi metàl·lic. Sembla doncs que la inestabilitat del sistema catalític deguda a la elevada concentració de metanol, no pot ésser contrarestatada per la presència del $p\text{-TsOH}$.

4.3.2 Sistema catalític Pd/PPh₃/ *p*-TsOH

L'apreciable efecte beneficiós causat pel *p*-TsOH en l'activitat de la reacció d'hydroesterificació de l'acenaftilè ens ha decidit a realitzar un estudi complet de les condicions de reacció amb el sistema catalític Pd/PPh₃/ *p*-TsOH.

- Efecte de la temperatura i de la relació PPh₃/Pd

Durant els assaigs realitzats per observar els efectes de la temperatura i de l'excés de PPh₃ es va observar que aquests dos paràmetres estan força relacionats i es va optar per fer-ne un estudi conjunt.

A 100°C, la conversió en l'ester desitjat augmenta en incrementar la quantitat de PPh₃ (Taula 4-4), la qual cosa es relaciona, com ja s'ha comentat, amb l'estabilització del sistema catalític.

Relació PPh ₃ /Pd	AnCOOMe ^b	AnOMe ^b	An _n ^b
2 ^c	2.2	11.1	1.2
3 ^c	7.0	8.9	0.7
4 ^c	10.9	8.2	1.6
7 ^c	20.3	6.3	2.2

Taula 4-4: Efecte de la presència d'excés de PPh₃ sobre la reacció d'hydroesterificació de l'acenaftilè catalitzada per [PdCl₂(PPh₃)₂] en presència d'un àcid protònic a 100°C.^a

^a) Condicions: 0.04 mmols de [PdCl₂(PPh₃)₂], 4.0 mmols d'acenaftilè, 0.10 mmols *p*-TsOH, 15 ml de metanol en 15 ml de 1,2-dicloroetà. Temperatura: 100°C. Pressió de CO: 30 atm. Temps de reacció: 24 hores.

^b) Expressat com a conversió en % respecte a l'acenaftilè de partida.

^c) S'observa pal·ladi metàl·lic al final de la reacció.

A 80°C però, la conversió augmenta fins a una relació PPh₃/Pd = 4 i disminueix per a excessos superiors (Taula 4-5). Aquest efecte és exactament l'observat per a la hydroesterificació de l'estirè i s'adscriu a la dicotomia entre la necessitat d'un excés de PPh₃ per tal d'estabilitzar les espècies de Pd(II) front a la reducció i la competència d'aquest excés de PPh₃ amb els substrats i reactius per a la coordinació al metall.⁷³

Relació PPh ₃ /Pd	AnCOOMe ^b	AnOMe ^b	An _n ^b
2 ^c	18.0	5.1	0
4 ^c	34.6	3.8	0.8
7 ^c	28.8	3.4	2.0

Taula 4-5: Efecte de la presència d'excés de PPh₃ en la hidroesterificació de l'acenaftilè catalitzada per [PdCl₂(PPh₃)₂] en presència d'un àcid protònic a 80°C.^a

^{a)} Condicions: 0.04 mmols de [PdCl₂(PPh₃)₂], 4.0 mmols d'acenaftilè, 0.10 mmols *p*-TsOH, 15 ml de metanol en 15 ml de 1,2-dicloroetà. Temperatura: 80°C. Pressió de CO: 30 atm. Temps de reacció: 24 hores.

^{b)} Expressat com a conversió en % respecte a l'acenaftilè de partida.

^{c)} S'observa pal·ladi metàl·lic al final de la reacció.

La diferència de comportament del sistema catalític a 80°C i 100°C és deguda a la major inestabilitat del sistema a altes temperatures.

A 100°C l'efecte beneficiós de l'excés de PPh₃ prima sobre el seu efecte inhibitor, mentre que a 80°C els dos efectes són importants. En aquestes condicions, la relació PPh₃/Pd=4 resulta una situació de compromís.

La importància dels dos efectes contraris causats per la presència d'un excés de trifenilfosfina (estabilitzador/inhibidor) s'inverteix a 60°C respecte a l'observat a 100°C. A baixa temperatura el sistema catalític és més estable i l'augment de la relació PPh₃/Pd de 2 a 4 només produeix un lleuger increment de la conversió, mentre que excessos superiors provoquen una gran davallada de l'activitat catalítica (Taula 4-6)

Relació PPh ₃ /Pd	AnCOOMe ^b	AnOMe ^b	An _n ^b
2 ^c	11.3	0.9	0
4 ^c	16.3	2.3	1.6
7 ^c	8.1	0.2	0.4

Taula 4-6: Efecte de la presència d'excés de PPh₃ en la hidroesterificació de l'acenaftilè catalitzada per [PdCl₂(PPh₃)₂] en presència d'un àcid protònic a 60°C.^a

^{a)} Condicions: 0.04 mmols de [PdCl₂(PPh₃)₂], 4.0 mmols d'acenaftilè, 0.10 mmols *p*-TsOH, 15 ml de metanol en 15 ml de 1,2-dicloroetà. Temperatura: 60°C. Pressió de CO: 30 atm. Temps de reacció: 24 hores.

^{b)} Expressat com a conversió en % respecte a l'acenaftilè de partida.

^{c)} S'observa pal·ladi metàl·lic al final de la reacció.

Respecte a la quimioselectivitat de la reacció, aquesta disminueix amb l'increment de la temperatura. 80°C és la temperatura que presenta una activitat acceptable amb una bona quimioselectivitat, sobretot al treballar amb una relació $\text{PPh}_3/\text{Pd}=4$.

L'efecte conjunt de la temperatura i la relació PPh_3/Pd sobre la conversió a l'ester desitjat es pot observar millor en la Figura 4-2

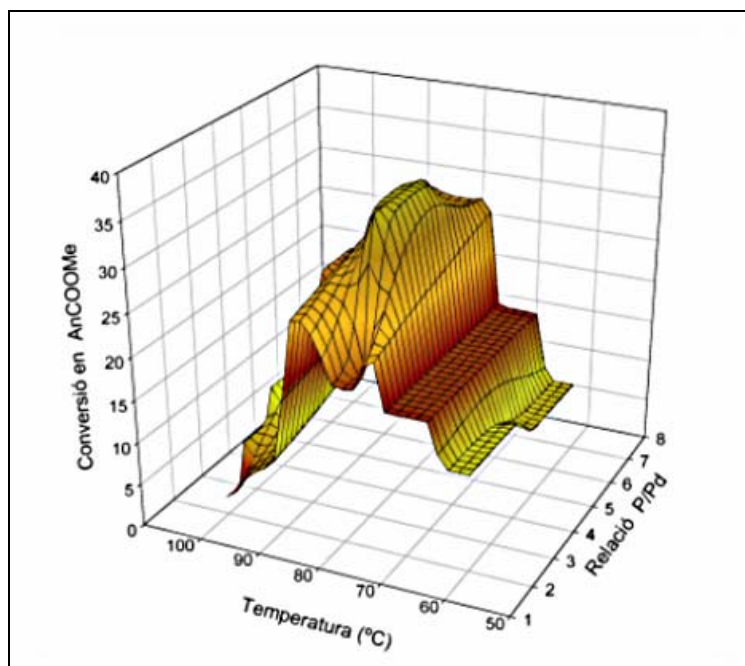


Figura 4-2: Efecte de la temperatura i de la relació P/Pd sobre la conversió a AnCOOMe de la reacció d'hidroesterificació de l'acenaftilè.

- Efecte de la pressió de CO

En la reacció d'hidroesterificació de l'estirè s'ha descrit que la conversió de la reacció augmenta amb la pressió de CO fins a un punt a partir del qual es manté constant.³⁹ Aquest comportament s'explica per la formació d'espècies dicarboníliques, poc actives o inactives, amb l'augment de la pressió de CO.

En els nostres estudis sobre la reacció anàloga per a l'acenaftilè s'observa un comportament similar. L'augment de la pressió de CO de 18 a 30 bar resulta en un augment considerable de l'activitat del sistema catalític. Per contra, majors augments en la pressió (fins a 40 atm) no provoca un augment important en la conversió en l'ester desitjat (Taula 4-7).

Pressió de CO (atm)	Conversió (%) [Quimioselectivitat (%)]		
	AnCOOMe	AnOMe	An _n
40	41.6 [89]	3.1	2.6
30 ^b	34.6 [88]	3.8	0.8
18 ^b	13.8 [63]	2.6	5.4

Taula 4-7: Efecte de la pressió de CO sobre la reacció d'hydroesterificació de l'acenaftilè catalitzada per [PdCl₂(PPh₃)₂] + 2 PPh₃.^a

^a) Condicions: 0.04 mmols de [PdCl₂(PPh₃)₂] + 0.08 mmols PPh₃, 4.0 mmols d'acenaftilè, 0.10 mmols *p*-TsOH, 15 ml de metanol en 15 ml de 1,2-dicloroetà. Temperatura: 80°C. Temps de reacció: 24 hores.

^b) S'observa pal·ladi metàl·lic al final de la reacció.

Aquest comportament del sistema catalític en funció de la pressió de CO també s'ha estudiat per al sistema catalític Pd/P(*p*-FC₆H₄)₃/*p*-TsOH observant-se un comportament diferent (veure secció 4.3.4)

- Efecte de la concentració de metanol.

Com s'ha comentat repetidament en els apartats anteriors, la gran concentració de metanol utilitzada (12,3M) fa que els sistemes catalítics siguin força inestables envers la reducció a Pd(0) provocada per l'alcohol. És per aquest motiu que es va realitzar un estudi de l'efecte de la concentració de metanol sobre el sistema catalític.

Concentració metanol (M)	Conversió (%) [Quimioselectivitat (%)]		
	AnCOOMe	AnOMe	An _n
12.30 ^b	34.6 [88]	3.8	0.8
4.10	56.5 [93]	2.3	1.8
1.64	60.7 [93]	2	2.4
0.82	77.4 [93]	0.7	5.0
0.41	62.2 [94]	1.3	2.6

Taula 4-8: Efecte del volum de metanol sobre la reacció d'hydroesterificació de l'acenaftilè catalitzada per [PdCl₂(PhCN)₂] + 4 PPh₃.^a

^a) Condicions: 0.04 mmols de [PdCl₂(PhCN)₂] + 0.16 mmols PPh₃, 4.0 mmols d'acenaftilè, 0.10 mmols *p*-TsOH. 1,2-dicloroetà fins a un volum total de 30 ml. Pressió de CO: 30 atm. Temperatura: 80°C. Temps de reacció: 24 hores.

^b) S'observa pal·ladi metàl·lic al final de la reacció.

S'observa com la disminució de la concentració de metanol fins a 0.82M (1 ml de MeOH) provoca un augment tant de la conversió en l'ester desitjat com de la quimioselectivitat de la reacció. La utilització de concentracions inferiors provoquen una menor conversió del sistema.

Aquest efecte es pot relacionar amb l'estabilització del sistema catalític, la formació d'espècies inactives o pràcticament inactives de tipus carboalcoxi i amb la constant dielèctrica del medi de reacció.^{39,73,75}

De forma general es pot considerar que l'estabilitat del sistema catalític front a l'alcohol disminueix en augmentar la seva concentració, així com augmenta el nombre d'espècies carboalcoxi.

Per altra banda, l'activitat del sistema augmenta amb la constant dielèctrica del medi de reacció, que en el nostre cas, significa un augment de la concentració de metanol.

La situació de compromís es troba, segons els resultats experimentals, per a una concentració de metanol de 0,82M.

4.3.3 Sistema catalític Pd/PR₃/ *p*-TsOH

Amb la intenció d'optimitzar la conversió i la quimioselectivitat del procés d'hydroesterificació, s'han assajat diversos sistemes Pd/PR₃ formats per la addició de diferents fosfines, fosfits i fosfinits sobre el precursor [PdCl₂(PhCN)₂], sempre en presència de 2,5 equivalents de *p*-TsOH.

Els lligands estudiats han estat seleccionats en funció de les seves característiques, tan electròniques com estèriques,⁶² per tal de cobrir un ampli rang de propietats (Veure secció 4.1.1)

- Efecte del paràmetre electrònic del lligand fosforat.

Per tal d'estudiar l'efecte del paràmetre electrònic del lligand fosforat s'han utilitzat compostos amb un angle de con similar ($141-145^\circ$) i amb paràmetres electrònics que s'estenen en un ampli rang entre $2059,6$ i $2084,1 \text{ cm}^{-1}$. Els assaigs s'han realitzat utilitzant una gran concentració de MeOH ($12,3\text{M}$) i una relació PR_3/Pd de 2, 4 i 7 (Figura 4-3).

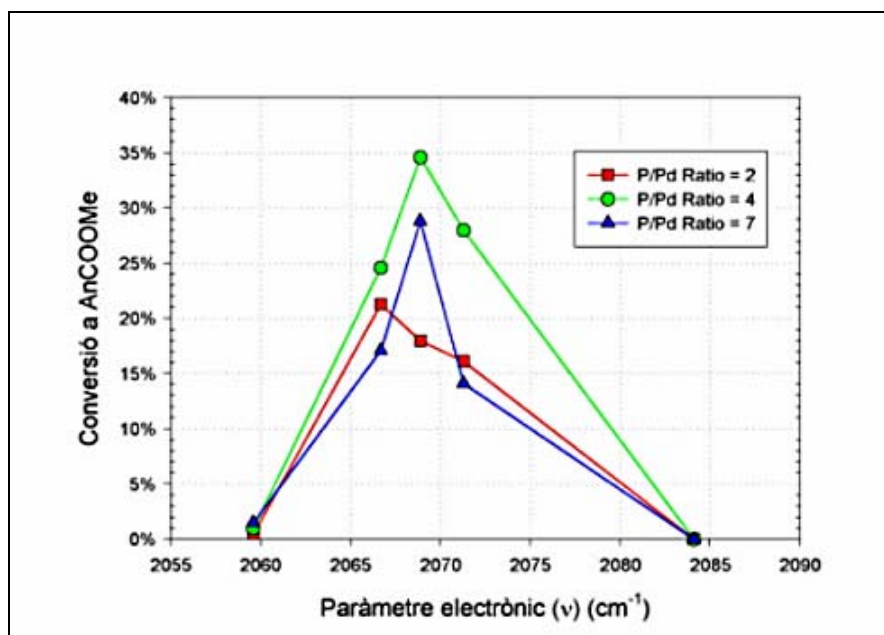


Figura 4-3: Efecte del paràmetre electrònic del lligand auxiliar sobre la conversió a AnCOOMe a diferents valors de la relació PR_3/Pd .^a

^a Condicions: 0.04 mmols de $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$, 4.0 mmols d'acenaftilè, 0.10 mmols *p*-TsOH, 15 ml de metanol en 15 ml de 1,2-dicloroetà. Pressió de CO: 30 atm. Temperatura: 80°C . Temps de reacció: 24 hores.

Per a tots els lligands assajats, amb l'excepció del $\text{P}(\text{O}-o\text{-tol})_3$ i $\text{P}(i\text{-Bu})_3$ que pràcticament no presenten activitat en cap cas, les conversions s'incrementen amb l'excés de lligand fins a una relació $\text{PR}_3/\text{Pd}=4$, mentre que majors quantitats de lligand provoquen una disminució de la conversió.

Aquest efecte és similar al observat per al sistema $\text{Pd}/\text{PPh}_3/ p\text{-TsOH}$ i s'adscriu al compromís entre la necessitat d'un excés de lligand per tal d'estabilitzar les espècies de Pd(II) i la competència d'aquest lligand amb el substrat i/o reactius per la coordinació amb el centre metàl·lic.

Pel que fa referència a la comparació entre els diferents lligands, les dades obtingudes indiquen que lligands fortament σ -donadors [P(*i*-Bu)₃] i fortament π -acceptors [P(O-*o*-tol)₃] generen sistemes catalítics inactius o pràcticament inactius en la reacció d'hidroesterificació de l'acenaftilè.

Aquests resultats estan d'acord amb els obtinguts utilitzant l'estirè com a substrat i s'expliquen per la competència en la coordinació entre els lligands i l'olefina.⁷³ Així, la coordinació de l'olefina es troba desafavorida en presència de lligands molt nucleofílics (fortament σ -donadors).

Per contra, la utilització de lligands poc nucleofílics (fortament π -acceptors) pot afavorir l'estabilització dels complexos que mantenen l'olefina coordinada, que resulten força estables (veure secció 4.2), la qual cosa alenteix o atura el cicle catalític. En aquesta situació, els lligands amb característiques σ -donadores, π -acceptores intermèdies resulten un compromís adequat.

Quan es redueix la concentració de metanol fins a 0,82M, s'observa un apreciable augment de la conversió, només per a les espècies amb característiques electròniques intermèdies (Taula 4-9). Això indica que la inactivitat dels sistemes basats en lligands amb propietats electròniques extremes és degut a les seves pròpies característiques i no pas a la inestabilitat del sistema catalític produïda per la presència de grans quantitats de metanol.

Lligand auxiliar	σ	ν	Conversió (%) [Quimioselectivitat(%)]		
			AnCOOMe	AnOMe	An _n
P(<i>i</i> -Bu) ₃	143	2059.6	0 [-]	0.4	0.2
P(<i>p</i> -tol) ₃	145	2066.7	61.9 [80]	1.4	14.5
PPh ₃	145	2068.9	77.4 [93]	0.7	5.0
P(<i>p</i> -FC ₆ H ₄) ₃	145	2071.3	64.4 [91]	0.7	5.7
P(O- <i>o</i> -tol) ₃ ^b	141	2084.1	0.7 [12]	2.8	2.3

Taula 4-9: Efecte del paràmetre electrònic dels lligands fosforats en la hidroesterificació de l'acenaftilè catalitzada per [PdCl₂(PhCN)₂] + 4 PR₃ amb baix volum de metanol.^a

^a) Condicions: 0.04 mmols de [PdCl₂(PhCN)₂] + 0.16 mmols PR₃, 4.0 mmols d'acenaftilè, 0.10 mmols *p*-TsOH, 1 ml de metanol en 29 ml de 1,2-dicloroetà. Pressió de CO: 30 atm. Temperatura: 80°C. Temps de reacció: 24 hores.

^b) S'observa pal·ladi metàl·lic al final de la reacció.

- Efecte del paràmetre estèric.

Per tal d'estudiar l'efecte del paràmetre estèric del lligand fosforat s'han utilitzat compostos amb paràmetres electrònics similars ($2066,6 - 2070,6 \text{ cm}^{-1}$) i angles de con molt diferents entre si ($133 - 194^\circ$). Els assaigs s'han realitzat utilitzant una gran concentració de MeOH (12,3M) i una relació PR_3/Pd de 2, 4 i 7 (Figura 4-4)

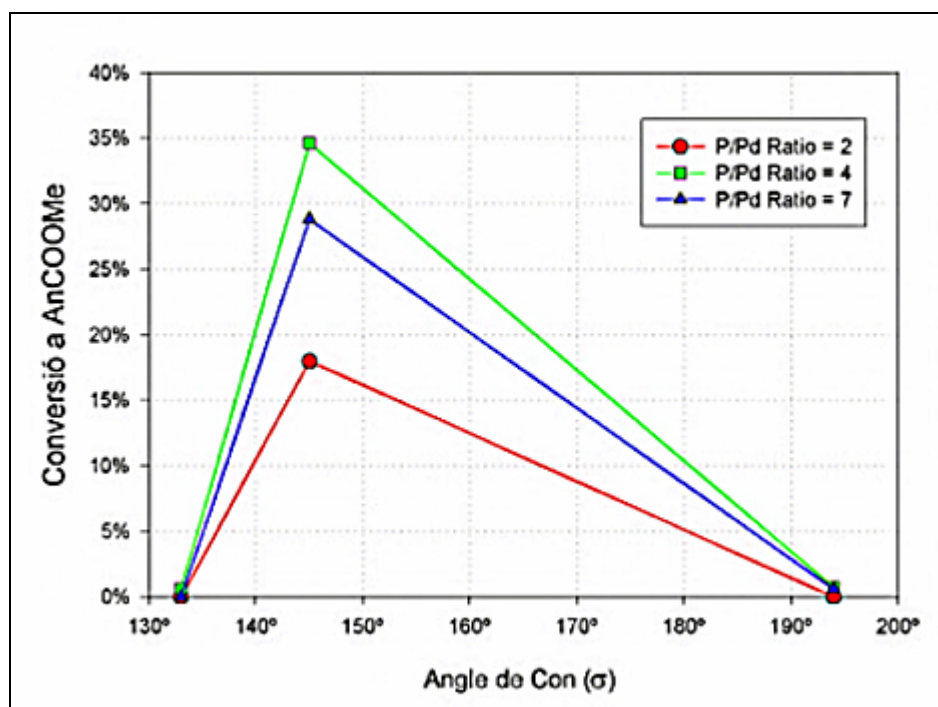


Figura 4-4: Efecte de l'angle de con del lligand auxiliar sobre la conversió a AnCOOMe a diferents valors de la relació PR_3/Pd .^a

^aCondicions: 0.04 mmols de $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ + 0.28 mmols PR_3 , 4.0 mmols d'acenaftilè, 0.10 mmols *p*-TsOH, 15 ml de metanol en 15 ml de 1,2-dicloroetà. Pressió de CO: 30 atm. Temperatura: 80°C. Temps de reacció: 24 hores.

Els resultats indiquen que només amb la utilització de lligands fosforats amb angles de con intermedis s'obtenen conversions acceptables en la reacció d'hydroesterificació de l'acenaftilè.

La utilització de fosfines amb angles de con petits permet la formació d'espècies metàl·liques cinèticament estables amb més d'un lligand fosforat coordinat, la qual cosa impedeix la coordinació del substrat.⁷⁷ Per altra banda, els lligands amb fort impediment estèric coordinen pobrament i no arriben a establir suficientment les espècies de

Pd(II) en front de la reducció promoguda per l'alcohol. Aquest últim punt queda reflectit en la Taula 4-10, on es veu que la disminució de la concentració de MeOH provoca que aquests sistema mostri una certa activitat.

Lligand auxiliar	σ	ν	Conversió (%) [Quimioselectivitat(%)]		
			AnCOOMe	AnOMe	An _n
P(OEt)Ph ₂	2070.6	133	0 [-]	1.1	5.6
PPh ₃	2068.9	145	77.4 [93]	0.7	5.1
P(<i>o</i> -tol) ₃ ^b	2066.6	194	7.8 [40]	1.1	10.5

Taula 4-10: Efecte de l'angle de con dels lligands fosforats sobre la reacció d'hydroesterificació de l'acenaftilè catalitzada per [PdCl₂(PhCN)₂] + 4 PR₃ amb baix volum de metanol.^a

^a) Condicions: 0.04 mmols de [PdCl₂(PhCN)₂] + 0.16 mmols PR₃, 4.0 mmols d'acenaftilè, 0.10 mmols *p*-TsOH, 1 ml de metanol en 29 ml de 1,2-dicloroetà. Pressió de CO: 30 atm. Temperatura: 80°C. Temps de reacció: 24 hores.

^b) S'observa pal·ladi metàl·lic al final de la reacció.

Tal i com succeïa amb el paràmetre electrònic, també en l'estèric aquells lligands amb propietats intermèdies són els que presenten una situació de compromís i per tant, donen millors conversions.

L'efecte conjunt dels paràmetres electrònic i estèric sobre la conversió a ester de la reacció d'hydroesterificació es poden observar en les següents figures, tant a alta (Figura 4-5) com a baixa concentració de metanol (Figura 4-6).

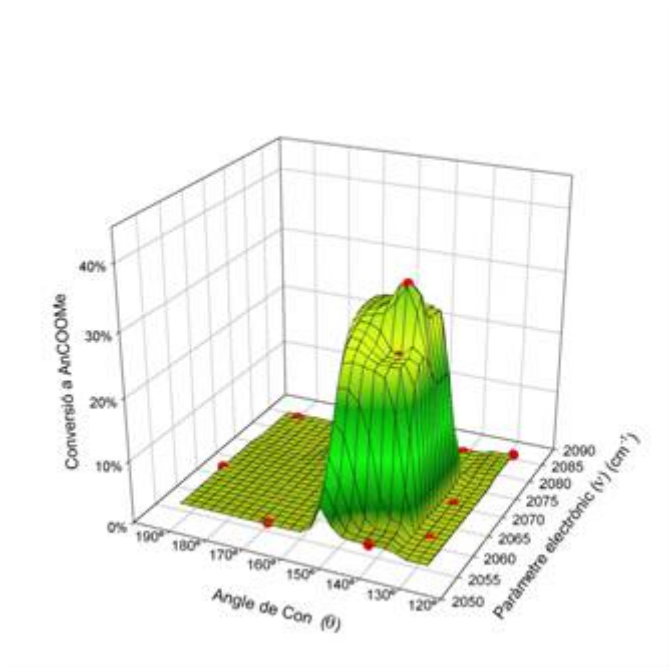


Figura 4-5: Efecte conjunt dels paràmetres electrònic i estèric dels lligands auxiliars sobre la conversió a AnCOOMe a alta concentració de metanol.

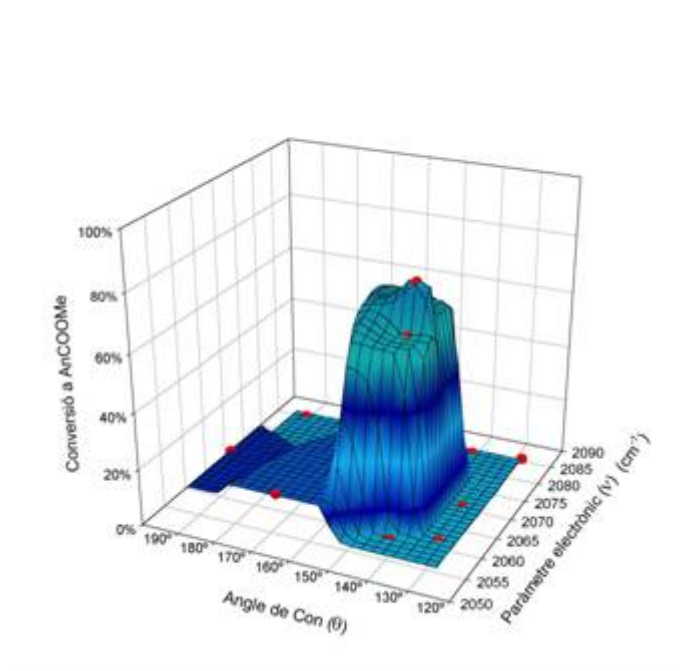


Figura 4-6: Efecte conjunt dels paràmetres electrònic i estèric dels lligands auxiliars sobre la conversió a AnCOOMe a baixa concentració de metanol

- Efecte del precursor metàl·lic.

Ja que els sistemes catalítics estudiats en l'apartat anterior s'han format per addició "in situ" del lligand fosforat sobre un precursor metàl·lic, es va considerar necessari realitzar un estudi preliminar de l'efecte que tenia la naturalesa d'aquest precursor sobre la reacció d'hydroesterificació.

Habitualment els sistemes catalítics Pd/PR₃/*p*-TsOH es generen "in situ" a partir de l'acetat de pal·ladi.³⁹ La comparació de les dades obtingudes amb aquest precursor i el que habitualment s'ha utilitzat en aquest treball [PdCl₂(PhCN)₂] (Taula 4-11) indiquen que per a llargs temps de reacció, el precursor utilitzat no té cap efecte apreciable en la conversió de la reacció.

Precursor	PR ₃	t.r.	Conversió (%) [Quimioselectivitat(%)]		
			AnCOOMe	AnOMe	An _n
[PdCl ₂ (PhCN) ₂] ^b	P(<i>p</i> -tol) ₃	24 h	24.6 [85]	3.5	0.9
[Pd(OAc) ₂] ^b	P(<i>p</i> -tol) ₃	24 h	10.4 [75]	0.9	2.5
[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	P(<i>p</i> -FC ₆ H ₄) ₃	24 h	28.0 [76]	5.7	3.3
[Pd(OAc) ₂]	P(<i>p</i> -FC ₆ H ₄) ₃	24 h	16.0 [67]	4.1	3.6
[PdCl ₂ (PhCN) ₂] ^b	P(<i>p</i> -FC ₆ H ₄) ₃	72 h	56.3 [81]	7.8	5.9
[Pd(OAc) ₂] ^b	P(<i>p</i> -FC ₆ H ₄) ₃	72 h	56.9 [80]	7.8	6.4

Taula 4-11: Efecte del precursor catalític sobre la reacció d'hydroesterificació de l'acenaftilè.^a

^a) Condicions: 0.04 mmols de precursor catalític + 0.16 mmols PR₃, 4.0 mmols d'acenaftilè, 0.10 mmols *p*-TsOH, 15 ml de metanol en 15 ml de 1,2-dicloroetà. Pressió de CO: 30 atm. Temperatura: 80°C.

^b) S'observa pal·ladi metàl·lic al final de la reacció.

Tot i això, els sistemes formats per [PdCl₂(PhCN)₂] mostren majors velocitats de reacció que no pas els obtinguts a partir de Pd(OAc)₂.

Aquest fet es podria explicar tenint en compte la presència en el medi dels anions acetat i clorur procedents de la desprotonació dels àcids que es formen per la reacció dels corresponents precursors metàl·lics amb el *p*-TsOH. L'anió acetat mostra una major capacitat π-acceptora que el clorur, la qual cosa li proporciona una major aptitud coordinant.⁷⁸

Aquesta explicació estaria d'acord amb els estudis realitzats sobre la hidroesterificació de l'estirè que indiquen que l'augment de la capacitat coordinant dels contraanions de les espècies catalíticament actives, provoquen una davallada apreciable en la conversió del sistema.⁷³

A més, les dades obtingudes mitjançant la reacció de deuterioesterificació (secció 4.4) indiquen que els anions Cl⁻ i AcO⁻ tenen un paper fonamental en la naturalesa de les espècies de pal·ladi residents, i per tant en l'evolució de la reacció.

4.3.4 Sistema catalític Pd/P(*p*-FC₆H₄)₃/*p*-TsOH

El fet que els sistemes formats amb la P(*p*-FC₆H₄)₃ mostressin uns resultats similars als obtinguts amb els sistemes PPh₃, però amb l'avantatge de no presentar restes de pal·ladi metàl·lic després de 24 hores de reacció quan s'utilitzaven altes quantitats de MeOH (Taula 4-12), va fer que ens decidíssim a fer-ne un estudi més complet.

Temps de reacció	Conversió a AnCOOMe (%)	
	PPh ₃	P(<i>p</i> -FC ₆ H ₄) ₃
24 h	34.6 ^b	28.0
72 h	47.1 ^b	56.9 ^b
120 h	48.1 ^b	60.4 ^b

Taula 4-12: Efecte del temps sobre la reacció d'hydroesterificació de l'acenaftilè utilitzant diferents co-catalitzadors.^a

^{a)} Condicions: 0.04 mmols de precursor catalític + 0.16 mmols PR₃, 4.0 mmols d'acenaftilè, 0.10 mmols *p*-TsOH, 15 ml de metanol en 15 ml de 1,2-dicloroetà. Pressió de CO: 30 atm. Temperatura: 80°C.

^{b)} S'observa pal·ladi metàl·lic al final de la reacció.

Les proves realitzades mostren que el comportament del sistema amb P(*p*-FC₆H₄)₃ envers la temperatura (Taula 4-16, pàg. 4-72), excés de lligand (Taula 4-13) i presència d'àcid protònic (Taula 4-14) és similar al del sistema que utilitza PPh₃ com a co-catalitzador.

Relació P/Pd	Conversió a AnCOOMe (%)	
	PPh ₃	P(<i>p</i> -FC ₆ H ₄) ₃
2	18.0 ^b	16.1
4	34.6 ^b	28.0
7	28.8 ^b	14.1

Taula 4-13: Efecte de la relació P/Pd sobre la reacció d'hidroesterificació de l'acenaftilè utilitzant diferents co-catalitzadors. ^a

^a) Condicions: 0.04 mmols de precursor catalític, 4.0 mmols d'acenaftilè, 0.10 mmols *p*-TsOH, 15 ml de metanol en 15 ml de 1,2-dicloroetà. Pressió de CO: 30 atm. T^a: 80°C. Temps de reacció 24h.

^b) S'observa pal·ladi metàl·lic al final de la reacció.

<i>p</i> -TsOH (Eq.)	Conversió a AnCOOMe (%)	
	PPh ₃	P(<i>p</i> -FC ₆ H ₄) ₃
0	25.2 ^b	15.3
2.5	34.6 ^b	28.0
5	36.4 ^b	23.5

Taula 4-14: Efecte de l'addició d'un àcid protònic sobre la reacció d'hidroesterificació de l'acenaftilè utilitzant diferents co-catalitzadors. ^a

^a) Condicions: 0.04 mmols de precursor catalític, 4.0 mmols d'acenaftilè, 0.10 mmols *p*-TsOH, 15 ml de metanol en 15 ml de 1,2-dicloroetà. Pressió de CO: 30 atm. T^a: 80°C. Temps de reacció 24h.

^b) S'observa pal·ladi metàl·lic al final de la reacció.

No passa el mateix però pel que fa referència a l'efecte produït sobre el sistema catalític per un augment de la pressió de CO, tal i com s'observa en la Taula 4-15.

Pressió de CO (atm)	Conversió(%) [Quimioselectivitat (%)]		
	AnCOOMe	AnOMe	An _n
38 ^b	12.8 [79]	3.4	0
36 ^b	31.4 [84]	6.1	0
30 ^b	56.3 [83]	7.8	3.8
26 ^b	51.6 [80]	8.2	4.6
20 ^b	45.6 [76]	9.4	5.2

Taula 4-15: Efecte de la pressió de CO en la hidroesterificació de l'acenaftilè catalitzada per [PdCl₂(PhCN)₂] + 4 P(*p*-FC₆H₄)₃. ^a

^a) Condicions: 0.04 mmols de [PdCl₂(PhCN)₂] + 0.16 mmols P(*p*-FPh)₃, 4.0 mmols d'acenaftilè, 0.10 mmols *p*-TsOH, 15 ml de metanol en 15 ml de 1,2-dicloroetà. T^a: 80°C. Temps reacció: 72 h.

^b) S'observa pal·ladi metàl·lic al final de la reacció.

Al contrari del que passava en utilitzar PPh_3 com a lligand auxiliar (Veure secció 3.3.1), en aquest cas a pressions de CO superiors a 30 atm s'observa una clara disminució de l'activitat catalítica del sistema.

S'ha observat que la utilització de $\text{P}(p\text{-FC}_6\text{H}_4)_3$ en comptes de PPh_3 té com a resultat una millor estabilitat del sistema catalític davant l'acció reductora del metanol. Alhora però, es mostra com un sistema cinèticament més lent (Taula 4-12) i més sensible als canvis en les condicions de reacció (per exemple la temperatura, veure Taula 4-16), requerint de condicions de treball molt més precises per a un rendiment òptim.

Temperatura	Conversió a AnCOOMe (%)
70	23.9 ^b
80	56.3 ^b

Taula 4-16: Efecte de la temperatura sobre la reacció d'hidroesterificació de l'acenaftilè

^{a)} Condicions: 0.04 mmols de precursor catalític + 0.16 mmols $\text{P}(p\text{-FC}_6\text{H}_4)_3$, 4.0 mmols d'acenaftilè, 0.10 mmols $p\text{-TsOH}$, 15 ml de metanol en 15 ml de 1,2-dicloroetà. Pressió de CO: 30 atm. Temps de reacció 72h.

^{b)} S'observa pal·ladi metàl·lic al final de la reacció.

D'aquí es pot desprendre que el sistema catalític $\text{Pd}/\text{P}(p\text{-FC}_6\text{H}_4)_3/ p\text{-TsOH}$ presenta un cicle d'equilibris molt més sensible i per aquest motiu qualsevol modificació, com podria ser un augment de la pressió de CO, pot causar l'excessiva estabilització d'algun intermedi (en el cas de la pressió, la coordinació de CO al centre metàl·lic) provocant l'aturada del sistema catalític.

4.4 Deuterioesterificació de l'acenaftilè

La deuterioesterificació de l'acenaftilè s'ha dut a terme seguint el mateix procediment que per a la hidroesterificació, però utilitzant metanol- d_1 en comptes de MeOH.

Aquests estudis s'han dut a terme utilitzant com a precursors catalítics $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$, $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ i $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ en un volum total de 30 ml d'una mescla de metanol- $\text{d}_1/1,2$ dicloroetà a 80°C i 30 bar de pressió de CO. Com a lligands auxiliars s'han

utilitzat PPh_3 , $\text{P}(p\text{-tol})_3$ i $\text{P}(p\text{-FC}_6\text{H}_4)_3$, 1,1'-difenilfosfino ferrocè (dppf) i el 2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftalè (BINAP).

En aquestes condicions, els resultats tant de conversió com de quimioselectivitat de les diferents proves han estat molt similars als obtinguts en les reaccions anàlogues d'hydroesterificació.

Un cop finalitzades les reaccions, els crus de les mateixes varen ser analitzats en fresc per espectrometria de masses per tal de determinar-ne el contingut de deuteri. Aquest va ésser calculat a partir dels senyals presents en la regió del ió molecular i tenint en compte la deuteració natural.

En els espectres de masses amb ionització per impacte electrònic dels productes presents en la mescla de reacció, l'abundància dels ions moleculars ens permet determinar el contingut de deuteri amb una acurada precisió.

Els resultats de les proves realitzades amb les monofosfines es troben resumits en la Taula 4-17.

Precursor catalític	Ligand auxiliar	P/Pd ratio	[MeOD]	Temperatura (°C)	<i>p</i> -TsOH (eq.)	% d ₀	% d ₁	% d ₂	% d ₃
1 [PdCl ₂ (PhCN) ₂]	PPh ₃	4	0.82	80	2.5	10	85	5	0
2 [PdCl ₂ (PhCN) ₂]	PPh ₃	4	4.10	80	2.5	0	42	31	27
3 [PdCl ₂ (PhCN) ₂]	PPh ₃	7	0.82	80	2.5	9	84	7	0
4 [PdCl ₂ (PhCN) ₂]	P(<i>p</i> -FC ₆ H ₄) ₃	4	0.82	80	2.5	8	88	4	0
5 [PdCl ₂ (PhCN) ₂]	P(<i>p</i> -tol) ₃	4	0.82	80	2.5	5	87	8	0
6 [PdCl ₂ (PhCN) ₂]	PPh ₃	4	0.82	80	0	5	89	6	0
7 [Pd(OAc) ₂]	PPh ₃	4	0.82	80	2.5	3	24	46	27
8 [Pd(OAc) ₂]	PPh ₃	7	0.82	80	2.5	4	28	40	28
9 [Pd(OAc) ₂]	PPh ₃	4	0.82	60	2.5	7	43	37	13
10 [Pd(OAc) ₂]	P(<i>p</i> -FC ₆ H ₄) ₃	4	0.82	80	2.5	10	59	28	3
11 [Pd(OAc) ₂]	P(<i>p</i> -tol) ₃	4	0.82	80	2.5	2	19	46	33
12 [Pd(OAc) ₂]	PPh ₃	4	0.82	80	0	9	84	6	1

Taula 4-17: Distribució de deuteri en l'èster metílic de l'àcid acenaftè-1-carboxílic (AnCOOMe) obtingut per deuterioesterificació de l'acenaftilè i determinat per anàlisi de MS^a.

^a Condicions de reacció: acenaftilè 4.0 mmol, precursor catalític 0.04 mmol, dissolvent 1,2-dicloroetà fins a un volum total de 30 ml, pressió de CO 30 bar, temps de reacció 24h.

En les proves realitzades utilitzant $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ com a precursor catalític, la reacció de deuterioesterificació de l'acenaftilè va produir majoritàriament l'ester monodeuterat en el carboni- β (Taula 4-17, entrada 1).

L'espectre de ^{13}C RMN del producte AnCOOMe-d_1 aïllat mostra el triplet 1:1:1 propi de l'isotòpomer monodeuterat i les ressonàncies de residus de AnCOOMe-d_0 , però els senyals d'isotòpomers dideuterats són inapreciables (Figura 4-7).

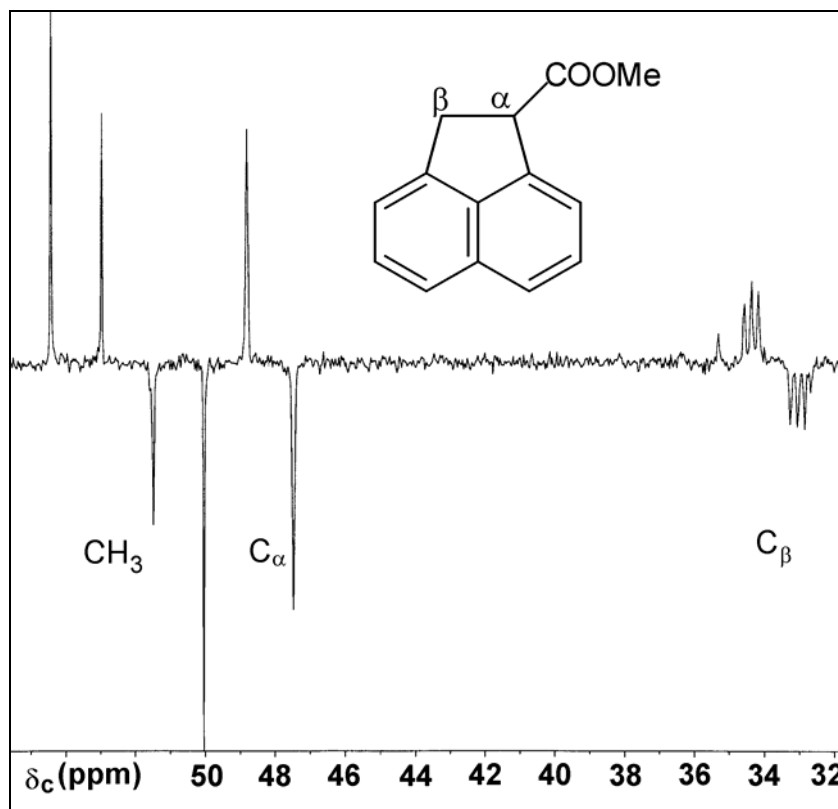


Figura 4-7: Ampliació de l'espectre ^{13}C -{INEPT} de l'ester metílic de l'àcid acenaftè-1-carboxílic obtingut per deuterioesterificació de l'acenaftilè.

En els espectres de RMN de protó i deuteri, la diferència de desplaçament químic entre els diferents hidrògens és prou gran per evitar la superposició de senyals, i revela que la addició es produeix clarament en *cis* (Figura 4-8).

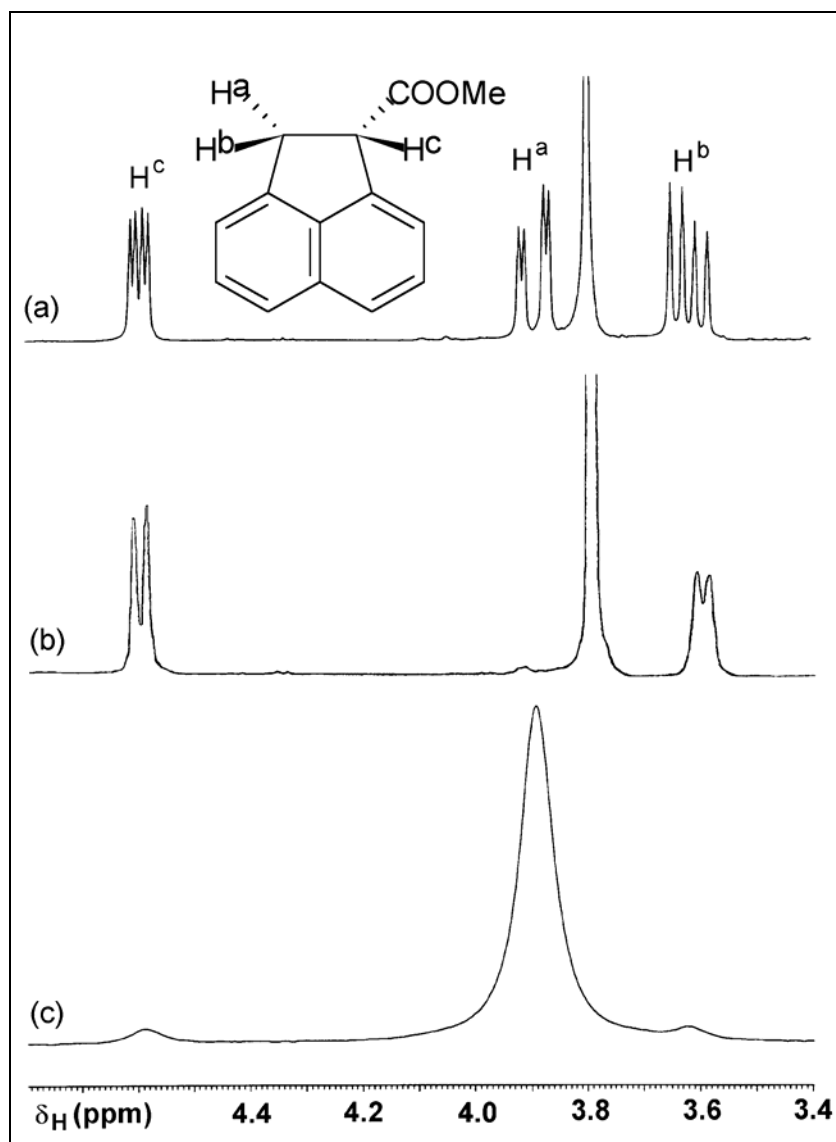


Figura 4-8: Ampliació dels espectres: a) $^1\text{H-NMR}$ del AnCOOMe obtingut per hidroesterificació. b) $^1\text{H-NMR}$ del AnCOOMe obtingut per deuterioesterificació. c) $^2\text{H-NMR}$ del AnCOOMe obtingut per deuterioesterificació.

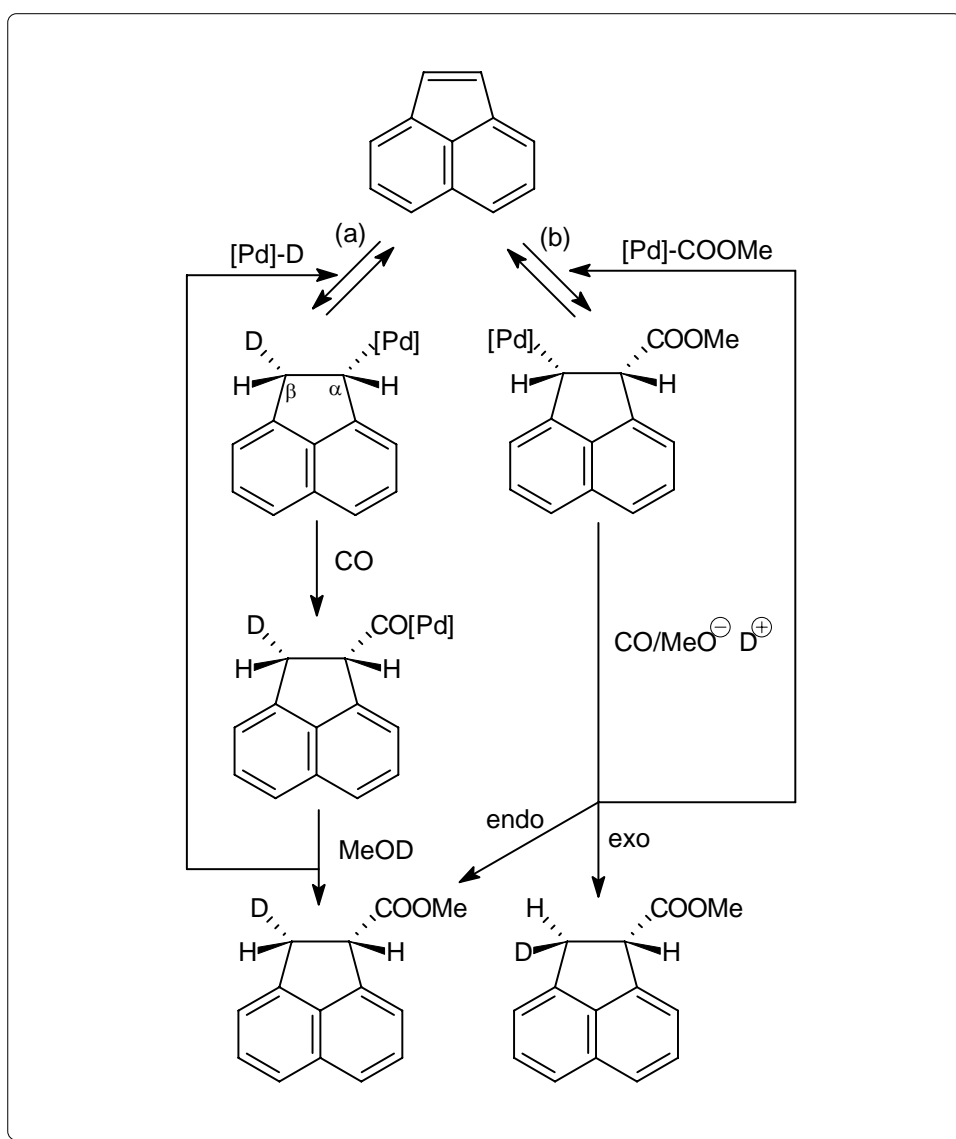
Pel que fa als diferents productes secundaris de la reacció, l'èter monodeuterat AnOMe- d_1 és el majoritari (6% AnOMe- d_0 , 94% AnOMe- d_1), mentre que l'acenaftilè residual mostra un grau de deuteriació inferior al 3%.

Cal destacar que en un experiment de control independent, realitzat en les condicions de reacció habituals però en absència de precursors de pal·ladi, s'ha obtingut aquesta mateixa distribució isotòpica tan per l'èter (AnOMe) com per l'olefina.

Aquests resultats confirmen que l'èter AnOMe s'obté per reacció directa entre l'olefina i el metanol, així com suggereix que l'intercanvi H-D entre el metanol-d₁ i cadascun els diferents productes és negligible en les condicions assajades.

L'elevada diastereoselectivitat de la reacció de deuterioesterificació, obtinguda al treballar amb [PdCl₂(PhCN)₂] com a precursor catalític, és òbviament un requisit indispensable pel desenvolupament exitós de la versió enantioselectiva de la reacció.

A més, aquest resultat recolza clarament la hipòtesi que afirma que la "via hidrur" és el mecanisme de reacció que se segueix en aquest sistema catalític (Esquema 4-3, via a).



Esquema 4-3: Rutes mecanístiques proposades per a la reacció deuterioesterificació de l'acenaftilè; a) via hidrur b) via carboalcoxi

L'evolució de la reacció a través d'aquest mecanisme, està d'acord amb l'observació del producte en configuració *cis*. Així, la inserció de l'olefina en l'enllaç pal·ladi–deuterur format a partir de complexos catiónics $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_n]^{2+}[\text{p-TsO}^-]_2$ a través de diversos camins de reacció,³⁰ es realitza estereoselectivament en *cis*.⁷⁹

Els processos posteriors, és a dir, la inserció de CO en l'enllaç Pd–alquil i el posterior atac nucleofílic de l'alcohol, no afecten la configuració dels àtoms del substrat.

Així doncs, l'estereoselectivitat global del procés recaurà únicament en l'estereoselectivitat de la inserció de l'olefina en l'enllaç metall – hidrur.

Convé remarcar que tot i que el procés d'inserció/ β -eliminació és reversible, no s'han observat quantitats apreciables de l'olefina residual de la reacció en forma deuterada, contràriament al que succeeix amb les hidroesterificacions de l'estirè i l'1-hexè.^{29,31,80} Aquest resultat pot comprendre's si es considera que l'estereoquímica del procés de β -eliminació és típicament *syn* i que la rotació a través de l'enllaç $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ de l'intermedi Pd–alquil, en cas de l'acenaftilè, està prohibida.

Alternativament, la reacció d'hydroesterificació podria transcórrer a través de la “via carboalcoxi” (Esquema 4-3, via b) en el qual la inserció de l'olefina en l'enllaç Pd–acil s'hauria d'esperar que es produís també en *cis*. En aquesta ruta però, la selectivitat *cis* de la reacció dependrà del pas posterior, l'alliberament del producte per protòlisi.

L'atac del protó sobre el carboni- β hauria de tenir lloc per la cara del metall (*endo* protòlisi) per tal de formar-se l'ester *cis*. Resulta desconcertant però, que es formi molt poc o gens d'ester *trans*, més encara si tenim en compte que únicament requeriria l'atac *exo*, aparentment més afavorit estèricament.

Atenent-nos a aquesta ruta, la selectivitat *cis* del procés global, podria explicar-se si la protòlisi tingués lloc a través de la protonació inicial del metall seguida per una eliminació reductiva *cis*. En aquest sentit és ben coneguda la reacció de protonació de metalls en baixos estats de coordinació,⁸¹ però en el cas que ens ocupa, aquesta protonació tindria lloc sobre un complex pla quadrat de Pd(II) i implicaria la formació d'intermedi de Pd(IV), que no és un estat d'oxidació habitual per al pal·ladi i menys

encara en les condicions reductores en les que transcorre la reacció. És més, els complexos de pal·ladi(II) no es caracteritzen precisament per les seves propietats bàsiques.

Semblaria doncs que la “via carbo–alcoxi” no podria explicar el perquè de la selectivitat *cis* de la reacció d’hidroesterificació utilitzant $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ com a precursor catalític.

Sorprenentment, quan s’utilitza $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ com a precursor catalític s’obté una mescla d’esters mono, di i trideuterats (Taula 4-17, entrada 7), amb incorporació de deuteri tan en el carboni α com en el β (Figura 4-9). També l’èter (1% AnOMe- d_0 , 45% d_1 , 39% d_2 , 15% d_3) i l’acenaftilè residual (7% d_0 , 40% d_1 , 53% d_2) mostren un grau de deuteració molt apreciable.

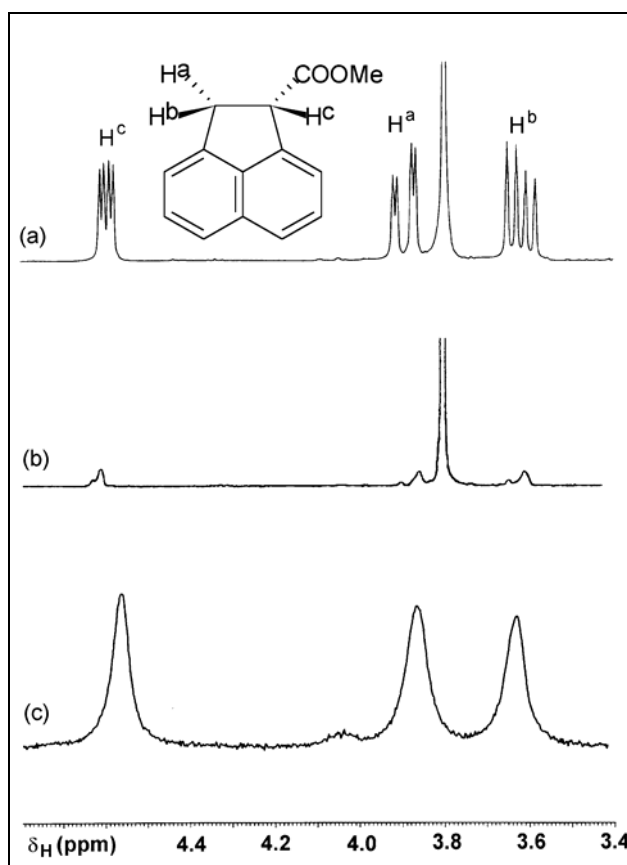
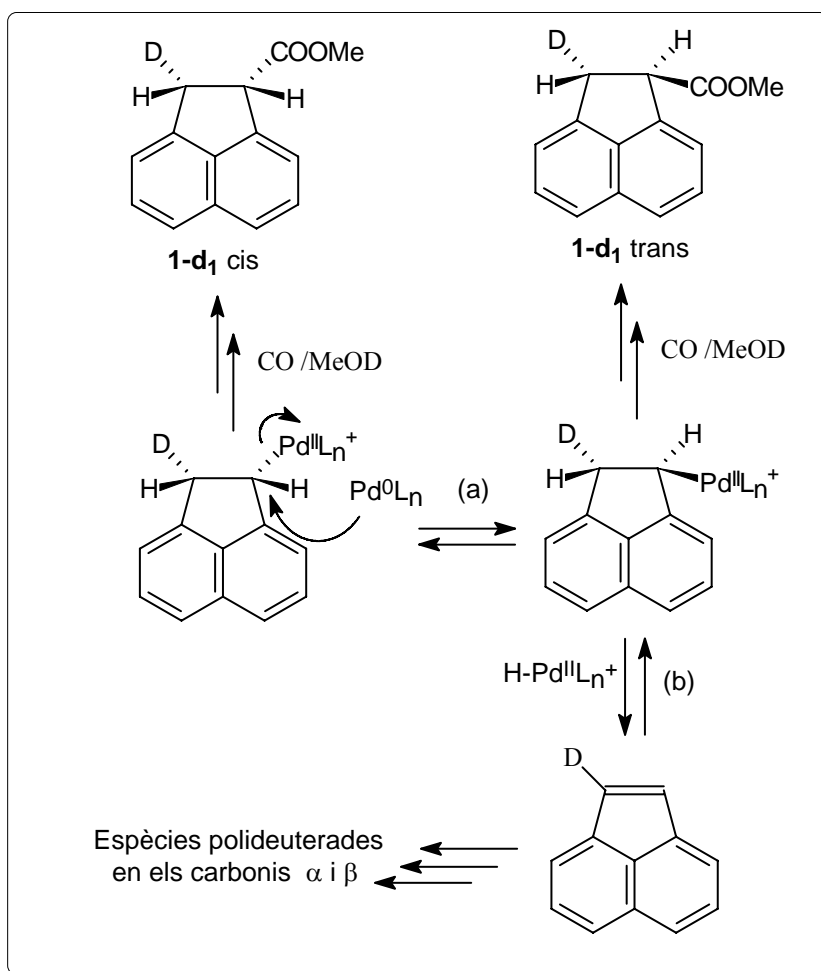


Figura 4-9: a) Espectre de ^1H -RMN del AnCOOMe obtingut per hidroesterificació. b) Espectre de ^1H -RMN del AnCOOMe obtingut per deuteroesterificació utilitzant $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ com a precursor catalític. c) Espectre de ^2H -RMN del AnCOOMe obtingut per deuteroesterificació utilitzant $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ com a precursor catalític.

Assumint que el procés transcorre a través del mecanisme proposat per a la “via hidrur”, aquest resultat pot explicar-se considerant que alhora també té lloc un equilibri degenerat de substitució entre espècies Pd^0L_n i $\text{Pd}^{\text{II}}\text{-alquil}$ (Esquema 4-4, equilibri a).

Aquest procés ha estat descrit anteriorment per complexes de tipus alquil-pal·ladi⁸² i sembla ser actiu en alguns processos d’hidrocarboxilació catalítica.⁵⁵ La substitució nucleofílica implica la inversió del carboni alquílic, permetent la producció de l’isòmer AnCOOMe-d_1 *trans*, amb el consegüent perjudici per al desenvolupament de la versió enantioselectiva d’aquesta reacció.



Esquema 4-4: Equilibri degenerat de substitució entre Pd(II) i Pd(0).

A més a més, el procés de β -eliminació a partir d’aquest intermedi (Esquema 4-4, equilibri b) provoca la formació d’olefines deuterades que posteriorment podran ser convertides en els esters (AnCOOMe) i èters (AnOMe) polideuterats.

Una possible explicació per al diferent comportament entre els dos precursors catalítics vindria determinada per la existència de diferents espècies residents de pal·ladi al llarg del procés catalític.

En aquest sentit, està documentat que les espècies HX ($X^- = Cl^-$ o AcO^-) formades per l'addició de *p*-TsOH al precursor catalític poden oxidar qualsevol espècie de pal·ladi (0) a través d'una addició oxidativa.⁸³ En medis polars, l'addició oxidativa sobre complexos neutres de pal·ladi (0) acostumen produir-se a través d'un mecanisme iònic que implica la protonació inicial del metall per produir una espècie catiónica de pal·ladi(II).

Tot i que no hi ha cap correlació directa entre el pK_a de l'àcid HX en aigua i la seva capacitat per a addicionar-se al metall, el major grau de dissociació del HCl comparat amb l'AcOH, en solvents polars ens permet suposar que el procés oxidatiu és més eficient. Així doncs, en el cas del sistema $[PdCl_2(PhCN)_2]$ és d'esperar espècies residents de Pd(II). Per contra, quan s'utilitza $[Pd(OAc)_2]$, la menor capacitat de l'àcid acètic per oxidar el metall permet l'existència d'una considerable quantitat d'espècies residents de Pd⁰ i per tant, l'equilibri degenerat de substitució pot ser operatiu.

De fet, els espectres de IR de les mescles de reacció fresques (Figura 4-10) mostren en ambdós casos absorcions atribuïbles al grup carbonil a 1820 i 1880 cm^{-1} corresponents a complexos de tipus $[Pd^0(CO)PPh_3]_x]_y$,³⁰ però només quan s'utilitza $[PdCl_2(PhCN)_2]$ s'observen absorcions que poden ser assignades a espècies catióniques de tipus $Pd^{II}-CO$ (ν_{CO} 1985 cm^{-1})

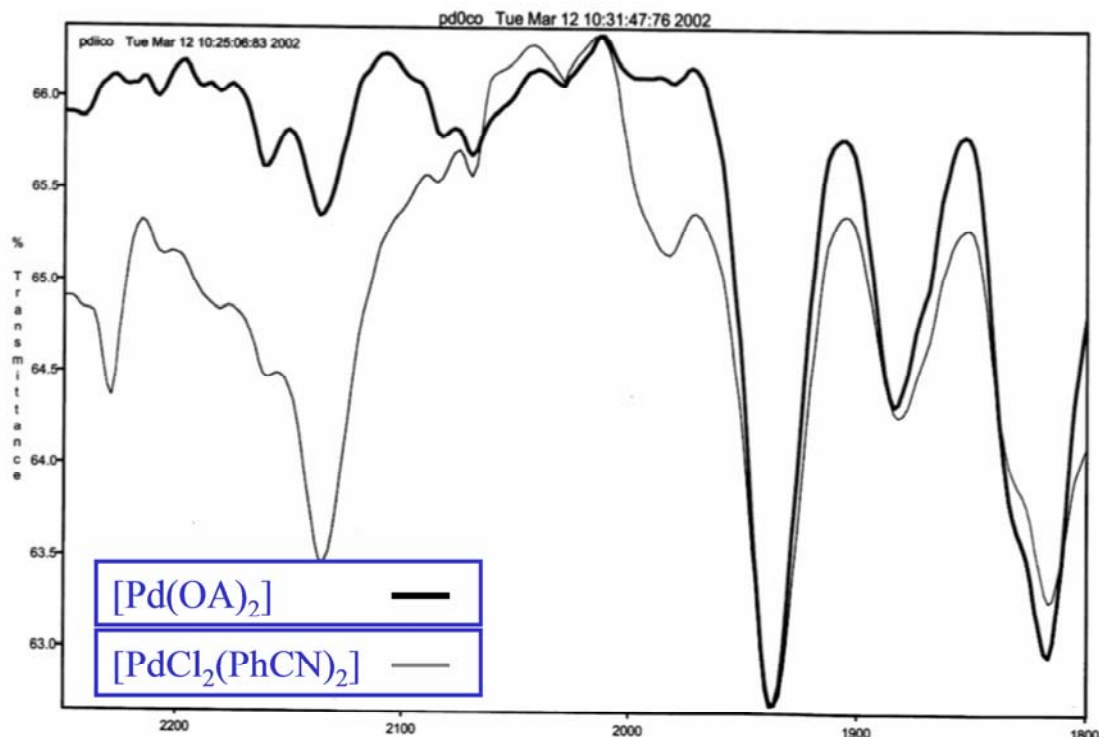


Figura 4-10: Comparació dels espectres FTIR en dissolució de les mescles fresques de reaccions d'hydroesterificació de l'acenaftilè utilitzant com a precursor catalític: $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ (—) i $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ (—)

Altres paràmetres de reacció poden també afectar l'abundància relativa dels complexos de Pd(0) i Pd(II) en les mescles de reacció, així com les seves propietats.

En aquest sentit, quan s'utilitzen elevades concentracions de metanol- d_1 (4.10M) seria d'esperar la presència d'espècies residents de Pd (0) a causa de la inestabilitat dels complexos de Pd(II) envers la reducció promoguda per l'alcohol. Els resultats mostrats en la Taula 4-17 (entrada 2) confirmen que en aquestes condicions l'equilibri degenerat de substitució es mostra molt actiu, fins i tot quan s'utilitza $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ com a precursor catalític.

Tot i que s'ha proposat que l'addició d'un excés de PPh_3 al precursor catalític produeix una estabilització de les espècies de Pd(II) envers la seva descomposició reductiva,⁷³ el grau de deuteració no es veu en cap cas afectat per la relació PPh_3/Pd (entrades 1,3 per $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ i 7,8 per $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$).

És ben conegut que el procés de β -eliminació (Esquema 4-4, equilibri b) es veu significativament afectat per la temperatura. Tenint això present, no és d'estranyar que el grau de polideuteració disminueixi sensiblement, al utilitzar $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ com a precursor catalític, quan la reacció es realitza a inferior temperatura (entrada 9).

La naturalesa electrònica dels lligands fosforats també ha demostrat jugar un paper important en la selectivitat de la reacció de deuterioesterificació, però únicament quan s'utilitza $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ (entrades 1,4,5 per $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ i 7,10,11 per $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$). L'ús de fosfines menys bàsiques, com la $\text{P}(p\text{-FC}_6\text{H}_4)_3$, suposa una reducció de la nucleofilia de les espècies de Pd^0 i conseqüentment un alentiment del procés degenerat de substitució, reduint el grau de deuteració. Contràriament, els complexos $\text{Pd}^0\text{-P}(p\text{-tol})_3$, amb un caràcter nucleofílic elevat, augmenten la velocitat d'aquest procés, encara que no s'observa un gran increment en el grau de deuteració ja que aquest ja és molt elevat quan s'utilitza PPh_3 .

Finalment, en absència d'àcid $p\text{-TsOH}$, s'ha descrit que les espècies metàl·liques residents haurien de ser complexos carbometoxi de pal·ladi(II),⁷⁵ produint l'ester monodeuterat AnCOOMe-d_1 selectivament i independentment del precursor catalític utilitzat, tal i com s'ha observat experimentalment (Taula 4-17, entrades 6 i 12).

Pel que fa referència a la diastereoselectivitat de la reacció, en aquestes condicions seria d'esperar que la reacció transcorregués a través del mecanisme "via carboalcoxi" (Esquema 4-3, via b). Això no obstant, l'espectre de RMN de les espècies AnCOOMe-d_1 aïllades mostren clarament una addició *cis*, suggerint que les espècies residents del tipus carbometoxi no són actives en aquests sistemes catalítics.

Precursor catalític	difosfina	Conversió (%)	ANCOOMe			
			d ₀ (%)	d ₁ (%)	d ₂ (%)	d ₃ (%)
$[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$	Dppf	20	9	78	13	0
$[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$	BINAP	12	2	98	0	0
$[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$	Dppf	50	7	48	35	10
$[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$	BINAP	60	1	70	26	3

Taula 4-18: Distribució de deuteri en el AnCOOMe obtingut per deuterioesterificació.

Pel que fa referència a la utilització de difosfines, a la Taula 4-18 s'observa clarament que el grau de polideuteració de l'ester metílic de l'àcid acenafè-1-carboxílic es veu molt significativament reduït al utilitzar com a lligand auxiliar aquest tipus de compostos.

Aquesta disminució en la polideuteració dels productes és deguda a que els complexos de pal·ladi (II) amb difosfines quelatants pateixen l'eliminació reductiva, per a generar espècies de pal·ladi (0), molt més lentament que els complexos que contenen lligands de tipus monofosfina.⁸⁴

Així doncs, la major estabilitat de les espècies de Pd(II) amb difosfines causa la desactivació parcial de l'equilibri degenerat de substitució i per tant, el conseqüent augment en la diastereoselectivitat de la reacció de deuteriesterificació.

D'altra banda, el grau de polideuteració obtingut al utilitzar com a precursor catalític l'acetat de pal·ladi resulta bastant considerable i per tant la deuterioselectivitat de la reacció és menor que al utilitzar com a precursor catalític el $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$. Aquest fet ens permet predir que la versió enantioselectiva de la reacció serà més efectiva utilitzant com a precursor catalític el $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$.

4.5 Estudis de enantioselectivitat

Els estudis de enantioselectivitat en la reacció d'hydroesterificació de l'acenaftilè s'ha dut a terme seguint el mateix procediment descrit anteriorment, utilitzant com a precursors catalítics $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ i $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$. Com a lligands auxiliars s'han utilitzat el 2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftalè (BINAP) en les seves formes enantiomèricament pures: (*R*)-BINAP i (*S*)-BINAP, ja que en les reaccions de deuterioesterificació aquest lligand ha mostrat una diastereoselectivitat superior a la corresponent a l'altra difosfina assajada (dppf). (Veure secció 4.4)

Un cop finalitzades les reaccions, l'ester metílic AnCOOMe ha estat recuperat per cromatografia flash i analitzat per RMN per tal de determinar el seu possible excés enantiomèric mitjançant estudis d'anisotropia magnètica utilitzant $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ com a reactiu de desplaçament.

L'addició de la sal d'Europi provoca el desplaçament cap a camps alts de tots i cadascun dels senyals que apareixen en l'espectre ^1H -RMN. El desplaçament dels senyals depèn de la seva proximitat al grup ester. Essent molt superior en els protons del pont metilènic que en els protons dels anells aromàtics.

El grau de desdoblament dels senyals degut a l'anisotropia introduïda en el medi també depèn per la proximitat del protó analitzat al grup ester.

Degut a la seva simplicitat i elevada intensitat, el senyal corresponent al grup metílic ha estat l'escollit per a dur a terme els estudis de quantificació de la riquesa enantiomèrica dels productes.

La Figura 4-11 mostra una ampliació de l'espectre ^1H -NMR d'una mostra de AnCOOMe racèmic obtingut per hydroesterificació de l'acenaftilè (catalitzat per $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ en presència de BINAP racèmic), abans (a) i després (b) de la addició de $\text{Eu}(\text{hfc})_3$. Així mateix es mostra l'espectre del AnCOOMe obtingut utilitzant com a lligands auxiliars (*S*)-BINAP i (*R*)-BINAP.

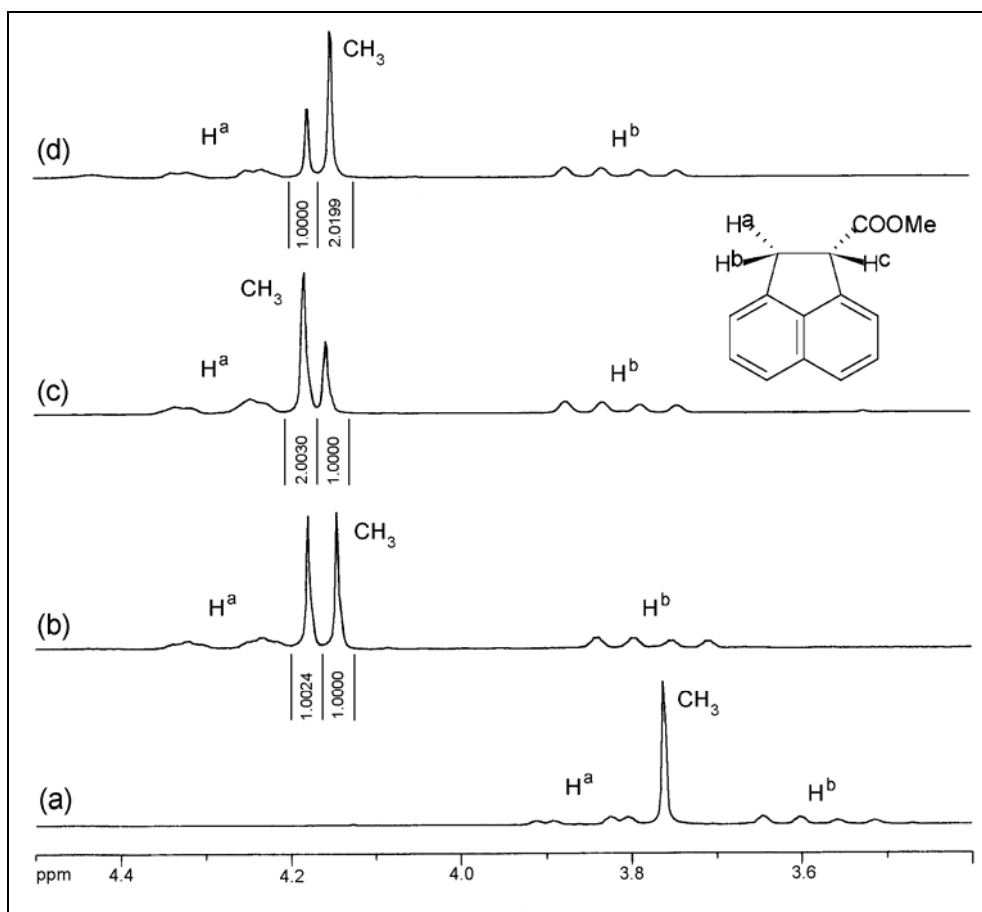


Figura 4-11: ^1H -RMN abans (a) i després (b,c i d) de la addició de $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ a una solució de AnCOOMe sintetitzat utilitzant com a precursor catalític utilitzat ha estat el $\text{Pd}(\text{OAc})_2$. Com a lligand auxiliar s'ha utilitzat: a) i b) *rac*-BINAP, c) (*S*)-BINAP, d) (*R*)-BINAP.

En la mostra preparada a partir de la mescla racèmica d'enantiòmers (*rac*-BINAP) es pot observar clarament la diferenciació dels senyals corresponents als dos enantiòmers de AnCOOMe al adicionar la sal d'europi. Tal i com és d'esperar en mostres obtingudes a partir de catalitzadors no-enantioselectius la seva proporció relativa és de 1:1.

Per contra, els espectres corresponents a mostres de AnCOOMe preparades utilitzant lligands auxiliars enantiomèricament purs s'observa la prevalença d'un dels seus dos enantiòmers. La relació d'àrees dels seus corresponents pics permet determinar l'excés enantiomèric assolit.

Així mateix, l'anàlisi de les mostres obtingudes per polarimetria ha permès determinar que el senyal que apareix a camps més alts correspon a l'enantiòmer levògir. Conseqüentment, el pic a camps més baixos correspon a l'espècia dextrògira.

Precursor catalític	[Pd(OAc) ₂]		[PdCl ₂ (PhCN) ₂]	
	(R)-BINAP	(S)-BINAP	(R)-BINAP	(S)-BINAP
Lligand auxiliar				
Excés enantiomèric (%)	34 (-)	33 (+)	40 (-)	43 (+)

Taula 4-19: Relació d'excés enantiomèrics assolits en funció del precursor catalític i del lligand auxiliar utilitzat. El signe +/- indica la prevalença de l'espècia dextrògira o levògira respectivament.

Des d'un punt de vista qualitatiu, resulta fàcil observar que la utilització del precursor catalític [PdCl₂(PhCN)₂] permet assolir majors excessos enantiomèrics respecte als produïts amb [Pd(OAc)₂]. Aquesta major enantioselectivitat es pot relacionar amb la disminució de l'activitat de l'equilibri degenerat de substitució entre espècies de Pd(II) i Pd⁰ en presència de contraions clorur. (Veure apartat 4.4)

5 CONCLUSIONS

- 1) La reacció d'hydroesterificació de l'acenaftilè tècnic catalitzada per sistemes del tipus Pd(II)/ligand fosforat/*p*-TSOH s'ha mostrat com una via adequada per a la obtenció de l'ester metílic de l'àcid acenaftè-1-carboxílic (AnCOOMe).
- 2) La conversió i selectivitat del procés depèn en gran mesura de les propietats del lligand fosforat auxiliar utilitzat. Així, els millors resultats s'obtenen per a lligands que presenten paràmetres electrònics (ν) i estèrics (θ) intermedis, com són PPh₃ i P(*p*-FC₆H₄)₃.
- 3) L'estabilitat i activitat del sistema catalític es veu fortament influenciat per la quantitat de metanol utilitzada.
- 4) La reacció de deuterioesterificació de l'acenaftilè utilitzant el precursor de catalitzador [PdCl₂(PhCN)₂]/PPh₃/*p*-TsOH produeix selectivament l'ester monodeuterat en el carboni β i amb estereoquímica *cis*.

Aquest resultat suporta que la reacció transcorre mitjançant el mecanisme "via hidrur" i permet esperar bons resultats en el desenvolupament de la versió enantioselectiva de la reacció.

- 5) La reacció de deuterioesterificació de l'acenaftilè utilitzant el precursor de catalitzador [Pd(OAc)₂]/PPh₃/*p*-TsOH produeix una mescla d'esters mono, di i trideuterats tan en el carboni α , com en el β .

Aquest resultat és compatible amb un mecanisme "via hidrur" en el qual les condicions de reacció afavoreixen l'existència d'un equilibri de substitució degenerat entre Pd(0) i Pd(II) que permet l'obtenció tan de l'isòmer *cis*, com del *trans*, amb el consegüent perjudici per al desenvolupament de la versió enantioselectiva de la reacció.

- 6) La diferència en el comportament dels precursors en la reacció de deuterioesterificació està relacionada amb la naturalesa de les espècies metal·liques residents.

Així, amb el $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ es produeixen espècies de Pd(II) i el procés de substitució degenerada entre Pd(0) i Pd(II) no és actiu. Per contra, amb la utilització de $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ es generen grans quantitats d'espècies residents de Pd(0), fet que afavoreix l'observació d'aquest procés de substitució degenerada.

7) L'enantioselectivitat de la reacció d'hydroesterificació d'olefines disminueix amb la presència d'espècies residents de Pd(0) i amb el conseqüent equilibri degenerat de substitució entre espècies de Pd(0) i Pd(II).

6 BIBLIOGRAFIA

- ¹ Beller, M.; Cornils, B.; Frohning, C.A.; Kohlpaintner, C.W.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, *104*, 17.
- ² Beller, M.; Tafesh, A.; Cornils, B.; Herrmann, W.A., "Applied homogeneous catalysis with organometallic compounds Vol.1", VCA, Weinheim, **1996**.
- ³ Reppe, W., *Liebigs Ann. Chem.*, **1953**, 582, 1.
- ⁴ a) Tsuji, J.; Morikawa, M.; Kiji, J., *Tetrahedron Lett.*, **1963**, 1437. b) Tsuji, J.; Morikawa, M.; Kiji, J., *Tetrahedron Lett.*, **1963**, 1811. c) Tsuji, J.; Kiji, J.; Imamura, S.; Morikawa, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, *86*, 4350. c) Tsuji, J.; Imamura, S.; Kiji, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, *86*, 4491.
- ⁵ a) Kutepow, N.V.; Bittler, K.; Neubauer, D., **1963**, German Pat. 1221224, BASF. b) Bittler, K.; Kutepow, N.V.; Neubauer, D.; Reis, H., *Angew. Chem.*, **1968**, *80*, 352.
- ⁶ a) Sugi, Y.; Bando, K.; Shin, S., *Chem. Ind.*, **1975**, 397. b) Sugi, Y.; Bando, K., *Chem. Lett.*, **1976**, 727. c) Naigre, R.; Chenal, T.; Ciprès, I.; Kalck, P.; Daran, J.C.; Vaissermann, J., *J. Organomet. Chem.*, **1994**, *480*, 91.
- ⁷ Consiglio, G.; Nefkens, S.C.A.; Pisano, C. Wenzinger, *Helv. Chim. Acta*, **1991**, *74*, 323.
- ⁸ Cavinato, G.; Toniolo, L., *J. Mol. Catal.*, **1990**, *58*, 251.
- ⁹ Takeuchi, R.; Ishii, N.; Sugivia, M.; Tako, N., *J. Org. Chem.*, **1992**, *57*, 4189.
- ¹⁰ Inomata, K.; Toda, S.; Kinoshita, H., *Chem. Lett.*, **1990**, 1567.
- ¹¹ Knifton, J.F., *J. Org. Chem.*, **1976**, *41*, 2885.
- ¹² Knifton, J.F., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1978**, *55*, 496.
- ¹³ Falbe, J., "New synthesis with carbon monoxide", Springer-Verlag, West Berlin, **1980**.
- ¹⁴ Bont, J.A.M., *Tetrahedron: Assymetry*, **1993**, *4*, 1331.
- ¹⁵ Kudo, K.; Mitsunashi, K.; Mori, S.; Komatsu, K.; Sugita, N., *Chem. Lett.*, **1993**, 1615.
- ¹⁶ Kudo, K.; Oida, Y.; Mitsunashi, K.; Mori, S.; Komatsu, K.; Sugita, N., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1996**, *69*, 1615.
- ¹⁷ Alper, H.; Leonard, D., *Tetrahedron Lett.*, **1985**, *26*, 5639.
- ¹⁸ Orejou, A.; Alper, H.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *143*, 137.

- ¹⁹ El Ali, H.; Alper, H., *J. Org. Chem.*, **1991**, *56*, 5357.
- ²⁰ Knifton, J.F., *J. Organomet. Chem.*, **1980**, *188*, 233.
- ²¹ Sánchez Delgado, R.A.; da Rosa, R.G.; Mavarez, E.O., *J. Mol. Catal.*, **1996**, *108*, 125.
- ²² Da Rosa, R.G.; Ribeiro de Campos, J.D.; Buffon, R., *J. Mol. Catal.*, **1999**, *137*, 297.
- ²³ Milstein, D., *Acc. Chem. Res.*, **1998**, *21*, 428.
- ²⁴ Tsuji, J., “*Palladium reagents and Catalysts*”, Ed. Wiley, New York, **1995**.
- ²⁵ a) Knifton, J., *J. Org. Chem.*, **1976**, *41*, 793. b) Bardi, R.; Del Pra, A.; Piazzesi, A.M.; Toniolo, L., *Inorg. Chim. Acta*, **1979**, *35*, L345.
- ²⁶ Lee, C.W.; Alper, H., *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 250.
- ²⁷ a) Heck, R.F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 2712. b) Fenton, D.M., *J. Org. Chem.*, **1973**, *38*, 3192. c) Zhir-Lebed, L.N.; Mekhyrakowa, N.G.; Temkin, N.O.; Flid, R.M., *Kinet. Katal.*, **1974**, *15*, 537. d) Schoenberg, A.; Bartoletti, I.; Heck, R.F., *J. Org. Chem.*, **1974**, *39*, 3318. e) Stille, J.K.; Wong, P.K., *J. Org. Chem.*, **1975**, *40*, 532. f) Hidai, M.; Hikita, T.; Wada, Y.; Fuji Kara, Y.; Uchida, Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1975**, *48*, 2075. g) James, D.E.; Stille, J.K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98*, 1810. h) James, D.E.; Hines, L.F.; Stille, J.K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *98*, 1806.
- ²⁸ Shaughnessy, K.H.; Waymouth, R.M.; *Organometallics*, **1996**, *16*, 1001.
- ²⁹ Eastham, G.R.; Heaton, B.T.; Iggo, J.A.; Tooze, R.P.; Whyman, R.; Zacchini, S.; *Chem. Commun.* **2000**, 609.
- ³⁰ Seayad, A.; Jayasree, S.; Damodaran, K.; Toniolo, L.; Chaudhari, R.V.; *J. Organomet. Chem.* **2000**, *601*, 100.
- ³¹ Benedek, C.; Szalontai, G.; Gömöry, A.; Torös, S.; Heel, B.; *J. Organomet. Chem.* **1999**, *579*, 147.
- ³² Cavinatto, G.; Toniolo, L. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *398*, 187.
- ³³ Yun, H.S.; Lee, K.H.; Lee, J.S.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, *95*, 11.
- ³⁴ a) Sheldom, R.A., *Chem. Ind.* **1992**, 903. b) Sheldom, R.A., *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **1997**, *68*, 381. c) Dortt, C.B.; Davis, M.E., *Ind. Eng. Chem. Res.* **1994**, *33*, 2887.
- ³⁵ Elango, V.; Murphy, M.A.; Mott, G.N.; Zet, E.G.; Smith, B.L.; Moss, G.L., EP400892, **1990**.

- ³⁶ a) Zhou, H.; Cheng, J.; Lu, S. Fu, H. Wang, H., *J. Organomet. Chem.* **1998**, 556, 239. b) Seayad, A. Jayasree, S.; Chaudhari, R.V., *Catal. Lett.* **1999**, 61, 99. c) Jun, Z.; Chongu, X., *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, 206, 59.
- ³⁷ Lombardino, J.G., “*Non-steroidal Antiinflammatory Drugs*” Ed. Wiley, **1992**.
- ³⁸ Hiyama, T.; Wakasa, N.; Kusumoto, T., *Synlett*, **1991**, August, 569.
- ³⁹ Seayad, A.; Kelkar, A.A.; Chaudhari, R.V.; Toniolo, L., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1998**, 37, 2180.
- ⁴⁰ Bittler, K.; Kutepow, N.V.; Neubauer, D.; Reis, H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1968**, 7, 329.
- ⁴¹ Oi, S.; Nomura, M.; Aiko, T.; Inoue, Y., *J. Mol. Catal. A*, **1997**, 115, 289.
- ⁴² Jedlicka, B.; Weissensteiner, W.; Kégl, T.; Kollár, C., *J. Organomet. Chem.* **1998**, 563, 37-41.
- ⁴³ Zim, D.; de Souza, R.F.; Dupont, J.; Monteiro, A.L., *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 7071.
- ⁴⁴ Zhou, H.; Hou, J.; Cheng, J.; Lu, S.; Fu, H.; Wang, H., *J. Organomet. Chem.* **1997**, 543, 227.
- ⁴⁵ Wan, B.; Liao, S.; Xu, Y.; Yu, D., *J. Mol. Catal. A*, **1998**, 136, 263.
- ⁴⁶ Fuchikami, T.; Ohishi, K.; Ojima, I., *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 3803.
- ⁴⁷ Collins, A.N.; Sheldrake, G.N.; Crosby, J., “*Chirality in Industry*”, Ed. Wiley, **1983**.
- ⁴⁸ Consiglio, G.; Marchetti, M.; *Chimia* **1976**, 30, 20.
- ⁴⁹ Fay, C.K.; Grutzner, J.B.; Johnson, L.F.; Sternhell, S.; Westerman, P.W. *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 3122.
- ⁵⁰ a) Julia, M.; Baillarge, M. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1952**, 1065. b) Fredja, A.; Svenson, T. *T. Ark. Kemi.* **1966**, 25, 81. c) Canceil, J.; Jacques, J. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, 2727. d) Gambino, S.; Filardo, G.; Silvestri, G. *J. Appl. Electrochem.* **1982**, 12, 549.
- ⁵¹ Himele, W.; Siegel, H.; Amann, A.; Giert, H. *H. Ger. Offen.* 2252945, BASF; C.A. **1974**, 81, 37429.
- ⁵² a) Halfpenny, P.R.; Horwell, D.C.; Hughes, J.; Humblet, C. Hunter, J.C.; Neuhaus, D.; Rees, D.C. *J. Med. Chem.* **1991**, 34, 190. b) Horwell, D.C.; Rees, D.C. US Patent, **1990**, US 4, 906,655.

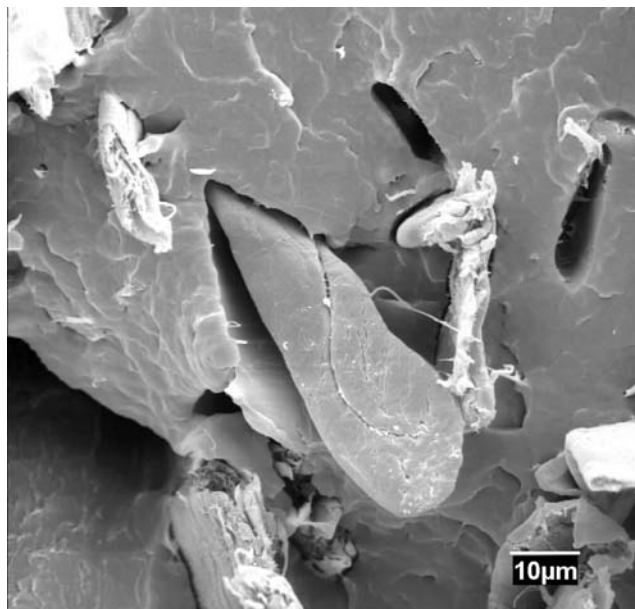
- ⁵³ a) Haddad, N.; Abu-Shqara, E. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6090. b) Halfpenny, P.R.; Horwell, D.V.; Rees, D.C. *Synthesis*, **1990**, 517.
- ⁵⁴ Rafaeli, A.; Rosisni, C.; Dini, M.; Salvadori, P. *Synthesis*. **1988**, 893.
- ⁵⁵ Real, J.; Prat, E.; Gonzalez-Cabello, S.; Pagès, M.; Polo, A. *Organometallics*, **2000**, *19*, 4715.
- ⁵⁶ Tesi doctoral de Montserrat Pagès, Universitat Autoònoma de Barcelona, **2001**.
- ⁵⁷ Perrin, D.; Amarego, W.L.F., “*Purification of laboratory chemicals*”, Pergamon Press, **1980**.
- ⁵⁸ © CambridgeSoft Corporation
- ⁵⁹ Allinger, N.L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 8127.
- ⁶⁰ Pretsch, E.; Clerc, T.; Seibl, J.; Simon, W., “*Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos*” Alhambra Longman, Madrid, **1994**.
- ⁶¹ a) Stohmeier, L.S.; Müller, F.J. *Chem. Ber.* 1967, *100*, 2812. b) Montetatici, S.; Van Der Ent, A.; Osborn, J.A.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc.* **1968**, A, 1054.
- ⁶² Tolman, C.A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, *92*, 2956.
- ⁶³ Tolman, C.A. *Chem. Rev.*, **1977**, *77*, 313-348.
- ⁶⁴ Orpen, A.G. *Chem. Comm.*, **1985**, 1310.
- ⁶⁵ Crabtree, R.H., “*The organometallic chemistry of the transition metals*”, Wiley-interscience, **1988**.
- ⁶⁶ Van Leeuwen, P.W.N.M.; Roobeek, C.F., *Tetrahedron*, **1981**, *37*, 1973.
- ⁶⁷ Colquhoun, H.M.; Holton, J.; Thompson, D.J.; Twigg, M.V., “*New pathways for organic synthesis*” Plenum Press, **1985**, 9.
- ⁶⁸ Hara, M.; Ohno, K.; Tsuji, S., *Chem. Comm.* **1971**, 247.
- ⁶⁹ a) Trost, B.M., *Tetrahedron*, **1977**, *33*, 2065. b) Heck, R.F., *Acc.Chem.Res.* **1979**, *12*, 146.
- ⁷⁰ a) Heck, R.F. “*Palladium reagents in organic synthesis*”, Academic Press, New York, **1985**. b) Baeg, J.O.; Alper, H., *J. Org. Chem.*, **1992**, *57*, 157.
- ⁷¹ Maitlis, P.M.; Espinet, P.; Russell, M.J.H., “*monoolefin and acetylene complexes of palladium*” Comprehensive organometallic chemistry, **1982**, Vol.6, p.315.

-
- ⁷² Real, J.; Prat, E.; González-Cabello, S.; Pagès, M.; Polo, A., *Organometallics*, **2001**, *19*, 4715.
- ⁷³ Seayad, A.; Kelkar, A.A.; Toniolo, L.; Chaudhari, R.V., *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *151*, 47.
- ⁷⁴ a) Porvanto, R.M.; Dehpande, R.V.; Chaudhari, R.V.; Delmas, H., *J. Chem. Eng. Data*, **1996**, *41*, 1414. b) Lühning, P.; Schumpe, A., *J. Chem. Eng. Data*, **1989**, *34*, 250. c) Tonner, S.P.; Wainwright, M.S.; Trimm, D.L., *J. Chem. Eng. Data*, **1983**, *28*, 59.
- ⁷⁵ a) Rivetti, F.; Romano, V., *J. Organomet. Chem.*, **1978**, *154*, 323. b) Bertoni, R.; Cavinato, G.; Toniolo, L.; Versapolo, G., *J. Mol. Catal.*, **1993**, *84*, 165.
- ⁷⁶ Tesi doctoral de Nuria Brugat, Universitat de Girona, **1999**.
- ⁷⁷ a) Pitmann, C.U.Jr.; Honnick, W.D.; Young, J.J., *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 684. b) Polo, A.; Claver, C.; Castellón, S.; Ruiz, A.; Bayon, J.C.; Real, J.; Mealli, C.; Masi, D., *Organometallics*, **1992**, *11*, 3525.
- ⁷⁸ Miessler, G.L.; Tarr, D.A., “*Inorganic chemistry*”, Prentice Hall, New Jersey, **1991**.
- ⁷⁹ Clark, H.C., *J. Organomet. Chem.*, **1980**, *200*, 63.
- ⁸⁰ Benedek, C.; Szalontai, G.; Gömöry, A.; Heil, B.; Töros, S. *J. Organomet. Chem.*, **2001**, *622*, 112.
- ⁸¹ a) Trost, R.M., *Chem. Eur. J.*, **1998**, *4*, 2405. b) Grushin, V.V., *Chem. Rev.*, **1996**, *96*, 2011.
- ⁸² Lau, P.M.; Fries, R.W.; Stille, J.K., *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4983.
- ⁸³ Maitlis, P.M.; Espinet, P.; Russell, M.J.H., en *Comprehensive organometallic chemistry*, Wilkinson, G.; Stone, F.G.A.; Abel, E.W. Eds., Pergamon Press: Oxford, **1982**, Vol.6, Chap.38.2, p.243.
- ⁸⁴ Gillie, A.; Stille, J.K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 4933.



Universitat de Girona

**PART B: Compatibilització fibra – matriu en
poliolefines reforçades amb fibra de pi**



7	INTRODUCCIÓ GENERAL I OBJECTIUS	7-109
7.1	Fibres naturals com a matèria prima	7-111
7.2	Procés de modificació	7-113
7.3	Objecte i justificació de la tesi	7-114
8	ELS MATERIALS COMPOSTOS O COMPÒSITS	8-117
8.1	Les matrius polimèriques.....	8-120
8.1.1	Classificació segons el comportament tèrmic	8-121
8.1.1.1	Els termoplàstics.....	8-121
8.1.1.2	Els termostables.....	8-122
8.1.1.3	Els elastòmers.....	8-122
8.1.2	Classificació segons l'estructura conformacional	8-123
8.1.3	Classificació segons el grau de cristal·linitat.....	8-125
8.2	Les fibres naturals d'origen vegetal.....	8-126
8.2.1	Composició.....	8-127
8.2.2	Estructura.....	8-131
8.2.3	El pi	8-133
8.2.4	La fibra de pi	8-134
8.3	Les fibres naturals com a reforç de materials compostos.....	8-135
8.3.1	Dispersió de fibres en la matriu.....	8-137
8.3.2	Orientació de les fibres en la matriu.....	8-137
8.3.3	Longitud de fibra	8-138
8.3.4	Mètodes i condicions de treball.....	8-140
8.3.5	Absorció d'humitat.....	8-141
8.3.6	Estructura fibril·lar	8-141
8.4	Compatibilització de les fibres naturals.	8-142
8.4.1	Tractaments físics.....	8-143
8.4.2	Tractaments fisicoquímics.....	8-144
8.4.3	Tractaments químics.....	8-147
8.4.3.1	Mercerització	8-147
8.4.3.2	Copolimerització graft.....	8-147
8.4.3.3	Els agents d'acoblament	8-148
a)	Els silans.....	8-149
b)	Els isocianats	8-151

9	MATERIALS I MÈTODES	9-153
9.1	Matèries primeres i reactius	9-155
9.1.1	La fibra de pi	9-155
9.1.2	Agents d'acoblament	9-155
9.1.2.1	Dímers d'alquil cetena	9-155
9.1.2.2	Agents d'acoblament organosilans	9-158
9.1.2.3	Compostos isocianats	9-160
9.1.3	Solvents	9-162
9.1.4	Matriu termoplàstica	9-163
9.2	Reaccions	9-165
9.2.1	Mecanisme de la reacció de modificació amb AKD	9-165
9.2.2	Mecanisme reacció de modificació amb silans	9-166
9.2.3	Mecanisme reacció de modificació amb isocianats	9-168
9.3	Procediment experimental	9-170
9.3.1	Reacció amb AKD	9-170
9.3.2	Reacció amb agents d'acoblament organosilans	9-171
9.3.3	Reacció amb isocianats	9-171
9.3.3.1	Anàlisi de la formulació del isocianat de partida	9-171
9.3.3.2	Procediment en la reacció de modificació	9-174
9.3.3.3	Síntesi de compostos derivats del MDI	9-175
9.4	Tècniques experimentals i procediments	9-176
9.4.1	Espectroscòpia infraroja (FTIR)	9-176
9.4.1.1	Principals bandes d'absorció	9-178
9.4.2	Ressonància Magnètica Nuclear (NMR)	9-179
9.4.3	Anàlisi Elemental Quantitatiu (EA)	9-180
9.4.4	Microscòpia Electrònica Rastreig (SEM)	9-181
9.4.5	Microscòpia òptica	9-182
9.5	Avaluació quantitativa del grau modificació	9-183
9.5.1	Determinació per Anàlisi Elemental Quantitatiu	9-183
9.5.2	Espectroscòpia d'Absorció Atòmica (AAS)	9-186
9.5.2.1	Anàlisi de Silici per AAS – Preparació de mostres	9-187
9.5.2.2	Anàlisi de Silici. Determinació per AAS – ICP	9-188
9.5.3	Anàlisi de l'Energia Dispersiva de Raigs X (EDX)	9-189
9.5.4	Espectroscòpia Fotoelectrònica de Raigs X (XPS) o Espectroscòpia Electrònica per Anàlisi Química (ESCA)	9-189
9.6	Anàlisis de propietats físico-químiques	9-191

9.6.1	Assaig de mullabilitat o de flotació	9-191
9.6.2	Proves de sustentació d'una gota (impermeabilitat).....	9-192
9.6.3	Assaigs d'absorció d'humitat i d'aigua	9-192
9.6.4	Avaluació del grau de demanda aniònica	9-193
9.6.5	Angle de Contacte	9-194
9.6.5.1	Mètode de Wilhemy	9-195
9.6.5.2	Mètode d'absorció Washburn ("Capillary Rise")	9-197
9.6.5.3	Mètode de la gota sèssil ("Spread Wetting").....	9-199
9.7	Preparació i injecció dels materials compòsits.....	9-201
9.7.1	Mescla fibra-matriu.....	9-201
9.7.2	Conformació per injecció	9-201
9.8	Anàlisi de propietats termomecàniques.....	9-201
9.8.1	Anàlisis Tèrmics	9-201
9.8.1.1	Anàlisi Termogravimètric (TGA).....	9-202
9.8.1.2	Calorimetria Diferencial de Rastreig (DSC)	9-203
9.8.1.3	Anàlisi tèrmic mecànic dinàmic (DMTA).....	9-203
9.8.2	Assaigs mecànics.....	9-205
10	RESULTATS I DISCUSSIÓ	10-207
10.1	Caracterització de la fibra de pi.....	10-209
10.1.1	Densitat.....	10-209
10.1.2	Diàmetre i longitud.....	10-210
10.1.3	Grau Shopper-Riegel (°SR) i volum específic.....	10-211
10.1.4	Anàlisi Elemental i Espectroscòpia FTIR	10-211
10.2	Reaccions de modificació superficial amb AKD.....	10-213
10.2.1	Optimització del procés de derivatització amb AKD.....	10-213
10.2.2	Anàlisi espectroscòpic del tractament amb AKD.....	10-216
10.2.3	Avaluació de les propietats superficials	10-220
10.2.3.1	Determinacions d'angle de contacte.....	10-220
10.2.3.2	Polaritat - Demanda catiònica	10-222
10.2.4	Efecte sobre les propietats mecàniques de compòsits de PP.....	10-223
10.3	Reaccions de modificació amb silans	10-225
10.3.1	Avaluació qualitativa de la modificació (FTIR).....	10-225
10.3.2	Avaluació quantitativa del grau de modificació.....	10-229
10.3.2.1	Anàlisi Elemental	10-229
10.3.2.2	Anàlisi d'Energia Dispersiva de Raigs X (EDX).....	10-233
10.3.2.3	Espectroscòpia Fotoelectrònica de Raigs X	10-235

10.3.2.4	Espectroscòpia d'absorció atòmica	10-241
10.3.2.5	Comparativa de mètodes de quantificació.....	10-242
10.3.3	Avaluació propietats superficials.....	10-243
10.3.4	Distribució de longitud de fibres en el compòsit.....	10-245
10.3.5	Avaluació de les propietats mecàniques en compòsits de PP.....	10-248
10.3.5.1	Anàlisi tèrmic	10-250
10.3.5.2	Microscòpia electrònica de rastreig.....	10-251
10.3.6	Conclusions preliminars	10-254
10.4	Síntesi i caracterització de derivats del MDI	10-255
10.4.1	Formulació MDI de partida	10-255
10.4.2	Estudis de reactivitat.....	10-256
10.4.3	Caracterització del MDI i derivats	10-258
10.4.3.1	Espectroscòpia infraroja (FTIR).....	10-258
10.4.3.2	Ressonància magnètica nuclear (¹ H-NMR).....	10-261
10.4.3.3	Termogravimetria (TGA)	10-263
10.4.4	Reactivitat dels grups isocianat bloquejats.....	10-266
10.5	Aplicació d'isocianats en materials compòsits	10-268
10.5.1	Propietats mecàniques en compòsits de poliestirè (PS).....	10-268
10.5.2	Propietats mecàniques en compòsits de polipropilè.....	10-271
10.5.2.1	Propietats mecàniques a tracció.....	10-271
10.5.2.2	Propietats mecàniques a flexió	10-276
10.5.2.3	Absorció d'aigua	10-277
10.5.2.4	Distribució de longitud de fibres en el reforç.....	10-278
10.5.3	Propietats termomecàniques en compòsits de PP.....	10-280
10.5.3.1	Anàlisi termogravimètric (TGA).....	10-280
10.5.3.2	Estudis per Calorimetria Diferencial de Rastreig (DSC).....	10-283
10.5.3.2.1	Estudi del procés de fusió.....	10-283
10.5.3.2.2	Estudi del procés de cristal·lització	10-284
10.5.4	Conclusions preliminars	10-286
10.6	Modificació amb MAPP.....	10-287
10.6.1	Avaluació qualitativa de la modificació	10-287
10.6.2	Avaluació propietats mecàniques en compòsits de PP.....	10-289
10.6.3	Propietats termomecàniques.....	10-291
10.6.3.1	Estudi dels processos de fusió i cristal·lització.....	10-291
10.6.3.2	Estudis de DMTA.....	10-293
11	RESUM GENERAL I CONCLUSIONS.....	11-296
12	ABREVIACIONS UTILITZADES.....	12-303

13 BIBLIOGRAFIA..... 13-309

7 Introducció general i objectius

7.1 Fibres naturals com a matèria prima

El terme de fibra natural s'utilitza indistintament a elements d'origen mineral (com l'asbest), animal (fibres de cuir, llana, seda) o vegetal (jute, lli, cànem). En aquest estudi es farà referència únicament a les fibres d'origen vegetal. Aquestes presenten una major diversitat i ofereixen algunes de les millors característiques tan a nivell tècnic com ambiental.

El camp d'aplicació de les fibres vegetals han estat sempre abundants si bé la crecuda de preus i l'aparició dels plàstics en va fer disminuir l'ús en alguns àmbits, com el sector tèxtil. De totes formes, sectors com el tèxtil, el mobiliari i el paperer són tradicionalment importants consumidors de fibres vegetals com lli, pi o eucaliptus entre d'altres.

Per les seves excel·lents prestacions les fibres naturals s'han anat introduint en nous sectors industrials com el de l'automoció. En aquest apartat la casa Daimler-Benz fou pionera al presentar, en l'exposició ECO92 celebrada a Rio de Janeiro, peces internes i externes per a vehicles fabricades a partir de fibres de lli, sisal i coco.¹ Actualment aquesta és una aplicació en clara expansió (Figura 7-1).

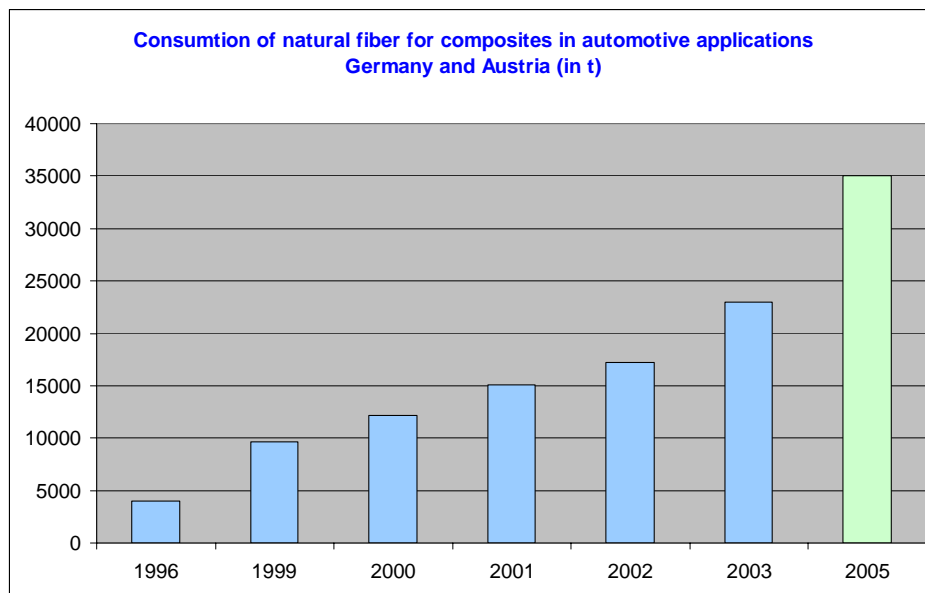


Figura 7-1: Consum de fibres naturals per a compòsits en aplicacions de la indústria de l'automòbil a Alemanya i Àustria. (Extret de Quadrant Natural Fiber Composites)²

Es preveu que l'any 2010 el consum pugui arribar a les 100.000 T anuals.² Això és degut a que, degut a la menor densitat de les fibres naturals, la utilització d'aquests components suposa una disminució de pes, la qual repercuteix en un menor consum de combustible. A més, els compòsits reforçats amb fibres cel·lulòsiques proporcionen un millor l'aïllament tèrmic i acústic.

En els darrers anys han estat molts els investigadors que han centrat la seva atenció a l'explotació de les capacitats de les fibres cel·lulòsiques com a integrants de materials compostos. El seu ús s'ha incrementant ràpidament degut a la seva economia, comparada amb la dels materials convencionals com les fibres de vidre o aramida, baixa abrassivitat i, sobretot, a la seva biodegradabilitat i capacitat per a ser reciclats.

Les fibres de vidre, principal competidor de les fibres naturals com a reforç, tenen un cost elevat degut a les despeses lligades al seu processament. Aquest implica la fusió de matèries primes homogeneïtzades a temperatures que en el cas de les fibres de vidre E assoleixen els 1550°C. Això suposa la utilització de forn amb recobriments refractaris especials a base d'òxids de zirconi i crom. El procés posterior de fibrat també requereix un elevat consum energètic. Per contra, l'extracció de les fibres naturals es realitza a través de processos de baix consum energètic. Les úniques etapes que comporten un consum d'energia destacable són el procés de raspat mecànic i l'assecat, si aquest es realitza de forma forçada.

Requeriments d'energia no renovable (MJ/kg)			
Mat fibra de vidre		Mat fibra de lli	
Raw materials	1,7	Producció llavors	0,05
Mescla	1,0	Fertilitzants	1,0
Transport	1,6	Transport	0,9
Fusió	21,5	Cultiu	2,0
Spinning	5,9	Separació fibra	2,7
Producció mat	23,0	Producció mat	2,9
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>			
Total	54,7	Total	9,55

Taula 7-1: Requeriments energètics de la manufactura de teixits (mats) de fibra de vidre i lli.³

Entre els principals inconvenients que presenta l'ús de les fibres naturals en els termoplàstics cal mencionar la seva elevada absorció d'humitat (i els canvis dimensionals que comporta) i el requeriment de baixes temperatures de processat per tal d'evitar-ne la degradació tèrmica.

7.2 Procés de modificació

Les fibres naturals presenten estructures hidròfiles i polars. Per contra les matrius termoplàstiques més habituals, com polietilè i polipropilè, són completament apolars. Aquest és la raó principal per la qual la compatibilitat entre ambdós materials sigui molt deficient.⁴

Aquest fet propicia la necessitat de modificar la naturalesa superficial d'algun dels dos materials principals que componen el compost, ja sigui la matriu o bé el reforç.

La recerca ha centrat la seva atenció en la modificació química de la superfície de les fibres naturals per tal de dotar-les d'una major hidrofòbia. No obstant, molts dels mètodes desenvolupats són poc aplicables a escala industrial per diverses raons, entre les quals destaca el factor econòmic. En aquest sentit cal no oblidar que un dels principals avantatges que reporta l'ús de fibres naturals d'origen vegetal és el seu baix cost.

Diversos investigadors han centrat la seva atenció a la modificació de les característiques superficials de la matriu, modificant-la químicament per tal de proporcionar certa polaritat e introduint-hi grups susceptibles d'originar interaccions fortes amb les fibres vegetals.

Malgrat l'ampli nombre de grups de recerca i la àmplia llista de tècniques i reactius analitzats, encara no s'ha assolit una metodologia prou econòmica per a establir una compatibilitat suficient fibra–matriu que es vegi reflectida en les propietats mecàniques que es poden esperar de les propietats intrínseques dels materials de partida.

7.3 Objecte i justificació de la tesi

L'objectiu d'aquest treball és estudiar les interaccions físico-químiques que tenen lloc en la interfase de materials compòsits de matriu termoplàstica reforçats amb fibres naturals d'origen vegetal. S'analitzarà l'efecte de la compatibilitat química entre els diferents components que integren aquest tipus de materials sobre les seves propietats al ser sotmesos a esforços mecànics.

Per a aquest motiu, s'investigarà l'obtenció d'un mètode senzill, ràpid i econòmic de modificació química superficial de fibres naturals que millorin la seva compatibilitat estructural amb matrius termoplàstiques.

Les modificacions que s'estudiaran es centraran principalment en la reacció de diversos compostos químics amb els grups hidroxils presents en la superfície fibril·lar. Aquest grups, que en les fibres vegetals són poc reactius degut a la seva tendència a la formació d'enllaços d'hidrogen inter-fibril·lars, són els principals responsables de la baixa compatibilitat entre aquest material de reforç i la matriu termoplàstica. La seva modificació parcial haurà de permetre limitar el caràcter hidròfil de les fibres i millorar-ne així la interacció amb la matriu.

Els resultats presentats en aquest treball han estat parcialment reproduïts en les següents publicacions:

- “Hemp Strands-PP Composites by Injection Moulding: Effect of Low Cost Physico-Chemical Treatments”, Mutjé, P.; Gironès, J.; Lopez, A.; Llop, M.F.; Vilaseca, F., *J. Reinf. Plast. Comp.*, 25, **2006**, 313-327.
- “Effect of silane coupling agents on the properties of pine fiber reinforced polypropylene composites” Gironès, J.; Mendez, J.A.; Boufi, S.; Vilaseca, F.; Mutjé, P., *J. Appl. Polym. Sci.*, *en premsa*.
- “Synthesis and characterization of blocked isocyanates. Application as reactive coupling agents in natural fiber reinforced polystyrene composites”, Gironès, J.; Pimenta, M.T.B.; Vilaseca, F.; Carvalho, A.J.F., Mutjé, P.; Curvelo, A.A.S., *Carbohydr. Polym.*, *Enviat*.

- “Blocked Isocyanates as reactive coupling agents in pine fiber reinforced polypropylene composites”, Gironès, J.; Pimenta, M.T.B.; Vilaseca, F.; Carvalho, A.J.F., Mutjé, P.; Curvelo, A.A.S., *en redacció*.
- “Thermal and Dynamic Mechanical Studies on Pine-Fibre Reinforced Polypropylene Composites”, Gironès, J.; Vilaseca, F.; Méndez, J.A.; Mutjé, P.; *en redacció*.

8 Els materials compostos o compòsits

ELS MATERIALS COMPOSTOS O COMPÒSITS

El terme compòsit s'utilitza per designar materials constituïts de reforços, d'un o més materials, dispersos en el sí d'un altre material. Aquest darrer, que actua com a xarxa continua al voltant del primer, s'anomena matriu. Malgrat que cada component preserva la seva integritat, les propietats del compòsit poden tenir poc a veure amb aquelles dels diferents components que la integren.

En general, es considera que els reforços són els responsables de suportar la càrrega. Per la seva banda, la matriu que les envolta i sosté actua com a medi de transferència de carrega, alhora que les protegeix de danys ambientals com temperatura, radiació i humitat.

Els materials reforçats amb fibres han estat usats per l'ésser humà des de fa mil·lennis. La mescla de palla amb fang per a formar rajols n'és un clar exemple. Més recentment, amb l'obtenció de les fibres de vidre i el descobriment de nombrosos nous materials que formen estructures fibroses, el interès per als reforços amb fibres ha augmentat ràpidament. Nous polímers reforçats amb fibres estan substituint els metalls en un gran nombre de situacions, alhora que es desenvolupen noves aplicacions.

Les principals fibres d'ús comercial inclouen diversos tipus de fibres de vidre, carboni, aramida, etc. Altres fibres com les de bor, carbur de silici o òxid d'alumini són utilitzades en quantitats limitades. Pel que fa a les matrius, aquestes poden ser polímers, metalls o ceràmiques.

Degut a la seva força i resistència tèrmica, les fibres de carboni i Kevlar són les escollides per a la preparació de materials d'elevades prestacions, principalment en el sector aeronàutic. No obstant, el seu elevat cost en limita l'aplicació. Els materials reforçats amb fibres de vidre, més econòmiques, s'han estès com a material comú en aplicacions amb menor exigència mecànica.

Durant els darrers anys la creixent conscienciació ambiental ha renovat el interès en els materials naturals i factors com la reciclabilitat i la protecció ambiental han esdevingut factors importants en la introducció de nous materials i productes.

La combinació d'interessants propietats mecàniques i físiques amb el seu caràcter ecològic ha motivat a un gran nombre de sectors industrials, entre elles la indústria de la automoció, a considerar les fibres naturals com una alternativa interessant a l'ús de les fibres de vidre.

8.1 Les matrius polimèriques

La naturalesa presenta una gran quantitat de materials polimèrics, la majoria orgànics derivats de la fusta, el cautxú natural o del petroli. També poden trobar-se polímers inorgànics com l'asbest, el caolí o d'altres silicats laminars.

Existeixen així mateix, una gran quantitat de polímers orgànics de síntesi formats per la unió repetida de molècules orgàniques simples denominades monòmers. El nombre d'unitats monomèriques que integren una macromolècula defineix el grau de polimerització (DP), del qual depenen en gran mesura les propietats del polímer.

Aquest tipus de polímers en general són materials lleugers, sobretot si els comparem amb els materials ceràmics i metàl·lics que troben aplicació en gairebé tots els sectors industrials. La raó per a tal ventall d'aplicacions cal atribuir-la als avantatges que ofereixen, com la seva impermeabilitat, elevada resistència a les agressions químiques i a la corrosió, o la seva baixa conductivitat tèrmica i elèctrica. La principal raó del seu èxit però radica segurament en la capacitat de combinar les característiques anteriors amb la de poder adquirir una àmplia varietat de formes, colors i propietats físiques, cosa que els fa especialment aptes per a la imitació de materials més escassos i cars.

Deixant de banda la seves limitades característiques mecàniques, pel que fa referència als seus inconvenients, destacar només la seva elevada expansió tèrmica (molt superior a la dels metalls) o el deteriorament que sofreixen degut a perllongades exposicions als raigs solars ultraviolats. No obstant, la seva principal limitació és que només poden ser utilitzats a temperatures moderades, mentre que a baixes temperatures solen ser gairebé sempre fràgils.

8.1.1 Classificació segons el comportament tèrmic

Els materials polimèrics son, en major o menor mesura, susceptibles als canvis de temperatura. Segons la resposta enfront pertorbacions tèrmiques, els polímers solen classificar-se en tres grans famílies: termoplàstics, termostables i elastòmers.

8.1.1.1 Els termoplàstics

Els polímers termoplàstics estan constituïts per l'agrupació de macromolècules lineals que en la seva secció transversal són pràcticament atòmiques. Aquestes macromolècules, es troben unides entre si mitjançant enllaços dèbils: forces de Van der Waals i enllaços d'hidrogen. Es tracta d'unions que desapareixen durant l'escalfament al assolir-se l'anomenada temperatura de transició vítria (T_g).

Des d'un punt de vista macromolecular, la T_g correspon a la temperatura a la qual les cadenes polimèriques experimenten moviments segmentals generalitzats, passant el sistema d'un estat vítric a un estat viscos. La facilitat de les cadenes per a canviar la seva conformació es veu reflectit en un comportament flexible, tenaç i deformable que en permet un fàcil conformat. A mesura que la temperatura disminueix, aquests canvis conformacionals esdevenen més lents fins a assolir una temperatura per sota de la qual els moviments moleculars queden bloquejats. Per sota d'aquesta temperatura el polímer es comporta com un sòlid rígid i fràgil.

Material	T_g (°C)	T_m (°C)
Polietilè	-40	+105 / +120
Polipropilè	-10	+170
Clorur de polivinil (PVC)	+80	+240
Poliestirè	+100	- / -
Policarbonat	+145	+225

Taula 8-1: Temperatures de transició vítria (T_g) i de fusió (T_m) de diversos termoplàstics

La temperatura de transició vítria és un paràmetre essencial per al processat dels materials polimèrics. No obstant, la T_g , al igual que la T_m , es veu significativament afectada pel grau de cristal·linitat, orientació, pes molecular, humitat i història tèrmica del material, entre d'altres factors. Per aquest motiu, els valors d'aquests paràmetres oscil·len considerablement segons les fonts consultades.

La capacitat de poder fondre dels materials termoplàstics fa que siguin fàcilment reprocessables fet que repercuteix en un baix impacte ambiental. Aquest fet, juntament amb la seva baixa densitat i economia les fa molt apreciades en la indústria de l'automòbil ja que a més proporcionen una bona aparença externa, un bon aïllament acústic, són inodores i resistent a l'envelliment.

8.1.1.2 Els termostables

Contràriament a les termoplàstiques, les matrius termostables es caracteritzen per tenir una estructura que no els permet variar la seva conformació mitjançant variacions de temperatura. L'ocurrència de reaccions químiques de reticulació provoca la formació d'estructures macromoleculares reticulars tridimensionals. S'obté així un continu consolidat no deformable plàsticament, infusible, insoluble, dur i rígid. Com a conseqüència d'aquest fet la forma adquirida pel material esdevé irreversible, fet que els fa pràcticament irreciclables.

Entre els polímers termostables d'ús més habitual cal destacar les diverses resines epoxi (EP), les resines fenòliques (baquelites) o els poliuretans (PUR).

8.1.1.3 Els elastòmers

Els elastòmers es caracteritzen per ser macromolècules lineals de gran longitud (més de 10.000 unitats monomèriques), molt flexibles. Així mateix, presenten enllaços covalents entre les cadenes de macromolècules. No obstant, el grau de reticulació dels elastòmers és molt inferior al dels termostables. En un cautxu natural, per exemple, només un de

cada 100 o 200 àtoms de carboni al llarg d'una cadena molecular intervé en la formació d'un enllaç covalent amb una cadena adjacent.⁵

Per la seva naturalesa covalent, aquests enllaços transversals entre les cadenes polimèriques lineals no desapareixen al sobrepassar el valor de T_g . Aquest fet propicia que aquest tipus de polímers presentin una elevada elasticitat. Presenten la capacitat d'experimentar deformacions apreciables al ésser sotmesos a esforços i de recuperar ràpidament la seva forma i dimensions originals quan deixa d'actuar la força deformant, restituint l'energia emmagatzemada durant la deformació.

Entre els elastòmers d'ús més habitual, cal assenyalar el poliisoprè i el polibutadiè.

Material	T_g (°C)	T_m (°C)
Poli(dimetil siloxà)	-123	-85 a -65
Cis-1,4-Poliisoprè	-73	+25
Cis-1,4-Polibutadiè	-85	-4
Trans-1,4polibutadiè	-14	+145

Taula 8-2: Temperatura de transició vítria i de fusió per a diversos elastòmers

8.1.2 Classificació segons l'estructura conformacional

Els materials polimèrics presenten en molts casos àtoms de carboni asimètrics. La seva presència genera el fenomen de la tacticitat, relacionada amb les diferents conformacions espacials que poden tenir els substituents d'aquests àtoms al llarg de la cadena. En funció de l'adopció de cadascuna d'aquestes conformacions, per a un mateix polímer poden distingir-se diversos isòmers o tacticitats. Així, l'estructura tàctica que no presenta una ordenació espacial regular rep la denominació de atàctic. En cas de presentar una estructura regular i ordenada al llarg de la cadena, el polímer s'anomena isotàctic. Finalment, als polímers que presenten una ordenació alternada dels substituents al llarg de la cadena reben el nom de sindiotàctics. Les estructures que presenten tacticitat es troben representades en la Figura 8-1.

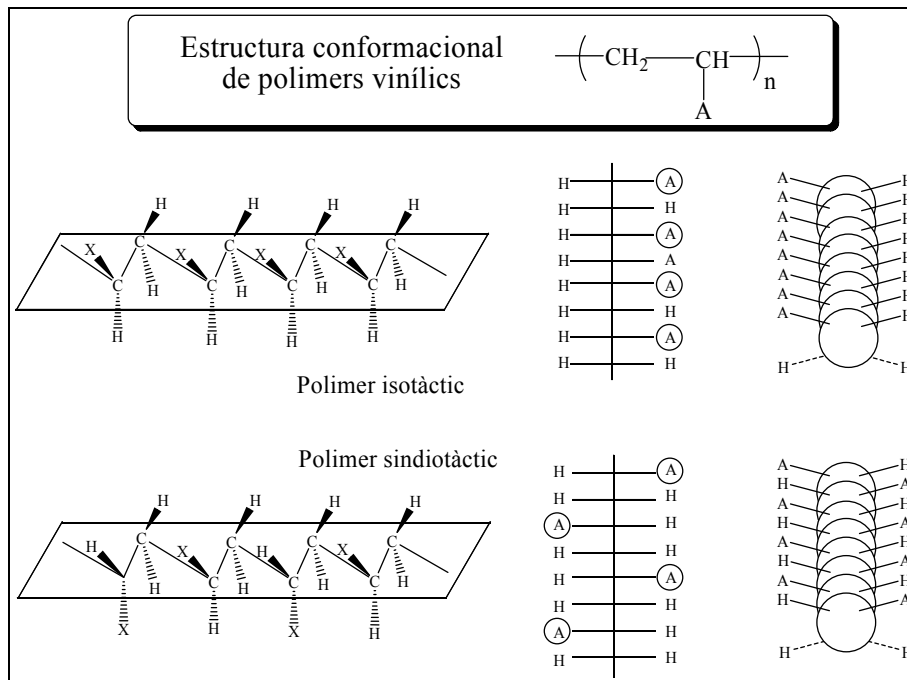


Figura 8-1: Diferents tipus de projeccions utilitzades per a il·lustrar les conformacions de les cadenes en polimers vinilics.

La tacticitat dels polímers presenta una influència considerable en les seves propietats mecàniques. Això és degut a que la regularitat present en les estructures isotàctiques en propicien la cristal·lització. Per contra, les formes atàctiques són majoritàriament amorfes (Veure capítol 8.1.3)

Material	T _g (°C)	T _m (°C)
Poliestirè isotàctic	+100	+230
Poliestirè atàctic	90 a 100	---
Polimetilmetacrilat isotàctic	+45	+160
Polimetilmetacrilat sindiotàctic	+115	>200

Taula 8-3: Efecte de la tacticitat sobre la temperatura de transició vítria i de fusió per a diversos termoplàstics.

8.1.3 Classificació segons el grau de cristal·linitat

La cristal·linitat en els materials plàstics fa referència a l'ordenació de les cadenes polimèriques. Durant el procés de refredament del material, les macromolècules que l'integren s'orienten en la posició més adequada per a la seva cristal·lització i es comencen a plegar. No obstant, la presència d'irregularitats i ramificacions en la cadena polimèrica dificulten aquest procés. De fet, la forma exacta en què les cadenes polimèriques s'ordenen en les estructures cristal·lines està encara en fase d'investigació i en laboratori tan sols s'han aconseguit estructures 100% cristal·lines, anomenades esferulites, de diàmetre inferior als 100µm.

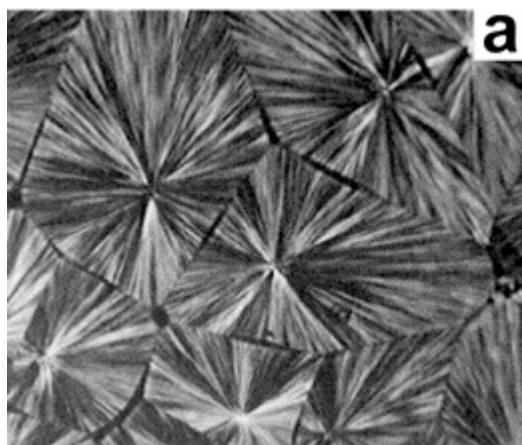


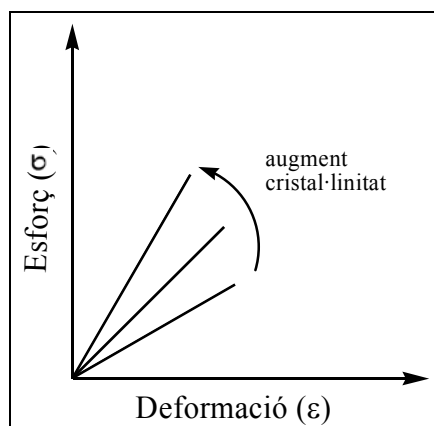
Figura 8-2: Microfotografia de llum polaritzada de films de polipropilè isotàctic mostrant estructures esferulítiques (Extret de Nowacki et al.⁶)

Segons els percentatge de cristal·linitat dels polímers, aquests es classifiquen en semicristal·lins i amorfs.

$$\% \text{ Cristal·linitat} = \frac{\text{Volum Zona Cristal·lina}}{\text{Volum Total}}$$

L'estructura de les cadenes del material polimèric és determinant en la capacitat de cristal·litzar d'un polímer. La presència de grups laterals voluminosos causen impediments espacials que dificulten l'empaquetament. La longitud i linealitat de les

cadena, així com la naturalesa dels enllaços intra- i intermoleculars també afecten en gran mesura a la capacitat de formació d'estructures compactes.



Si bé l'estructura condiona la tendència d'un polímer a cristal·litzar, la velocitat a la qual té lloc el pas de líquid a sòlid és determinant ja que aquest procés requereix d'un elevat temps.

La capacitat d'un polímer de cristal·litzar repercuteix en les seves prestacions. En general a mesura que augmenta la cristal·linitat d'un material major és la seva rigidesa i resistència. El grau de cristal·linitat també afecta al grau d'opacitat del polímer.

8.2 Les fibres naturals d'origen vegetal

Tot i que en l'actualitat les fibres sintètiques són àmpliament utilitzades, les fibres naturals han rebut múltiples usos des dels inicis de la nostra civilització. Algunes d'elles, com el lli o el cotó, ocupen encara un paper predominant en la indústria tèxtil.

En funció de la part de la planta de la qual són extretes, les fibres vegetals solen classificar-se en tres grans grups: fibres del tronc o tija, de la fulla i del fruit o llavor.

Dins del primer grup hi trobem incloses les fibres de lli, cànem i jute entre d'altres. Es caracteritzen per estar compostades per cel·les primes superposades, responsables de la rigidesa de la planta.

El grup de fibres extretes de les fulles de les plantes inclouen les fibres de sisal i abacà entre d'altres. En general es tracta de fibres més gruixudes i fortes que les anteriors, motiu pel qual han estat profusament emprades en la producció de cordes.

Pel que fa referència a les fibres procedents de les llavors i dels fruits, sovint estan constituïdes per petits filaments. Dins aquest grup sens dubte les més emprades són les fibres de cotó, tot i que també si inclouen les de coco.

8.2.1 Composició

Les fibres naturals o la fusta estan constituïdes principalment de cel·lulosa, hemicel·lulosa i lignina. Les proporcions en què és troben presents aquests components majoritaris en cada espècie vegetal oscil·len considerablement ja que l'estructura, i també la composició química, de les plantes varia en funció de l'edat, les condicions climàtiques i el processament.

Component (%)	Jute	Lli	Sisal	Cànem	Fibres forestals
Cel·lulosa	61 - 71,5	71	67 - 78	70,2 - 74,4	40-50
Lignina	12 - 13	2,2	8,0 - 11,0	3,7 - 5,7	20-35
Hemicel·lulosa	13,6 - 20,4	18,6 - 20,6	10,0 - 14,2	17,9 - 22,4	15-35

Taula 8-4: Composició química d'algunes fibres vegetals segons tipus de polímers.^{7,8}

La cel·lulosa és el compost químic orgànic més abundant a la terra. Consisteix en molècules lineals de almenys 3000 unitats d'anhidroglucoses unides mitjançant enllaços β -1,4-glucosídics. Aquesta unió condueix a l'arranjament en forma d'una estructura de cinta plana, anomenada microfibril·la, que es manté mitjançant enllaços d'hidrogen intramoleculars.

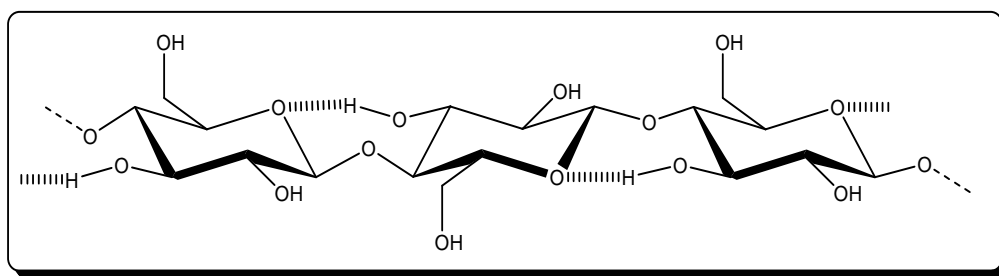


Figura 8-3: Estructura de cinta plana de la cadena de cel·lulosa. Els enllaços d'hidrogen entre l'oxigen anular i l'hidroxil en la posició C4 estan indicats en traç discontinu.

La seva gran quantitat de grups hidroxils és la responsable de que totes les fibres cel·lulòsiques siguin hidròfiles, mantenint graus d'humitat que assoleixen el 8-13%.⁹ L'estructura química de la cel·lulosa procedent de diferents fibres naturals és la mateixa, però no així el seu grau de polimerització (DP), amb el qual estan estretament relacionades les propietats mecàniques de la fibra.

Fibra	Cotó	Lli	Ramie
DP	7000	8000	6500

Taula 8-5: Grau de polimerització (DP) de diferents fibres naturals.¹⁰

Malgrat que la formula estructural exacte de la lignina encara no ha estat del tot establerta, la majoria dels grups funcionals i de les unitats que l'integren si han estat identificats. La seva composició elemental, baixa en hidrogen i alta en carboni, suggereixen un caràcter altament insaturat o aromàtic, basat en la condensació d'aldehids aromàtics, com la vanil·lina, el siringaldehid o el *p*-hidroxibenzaldehid.

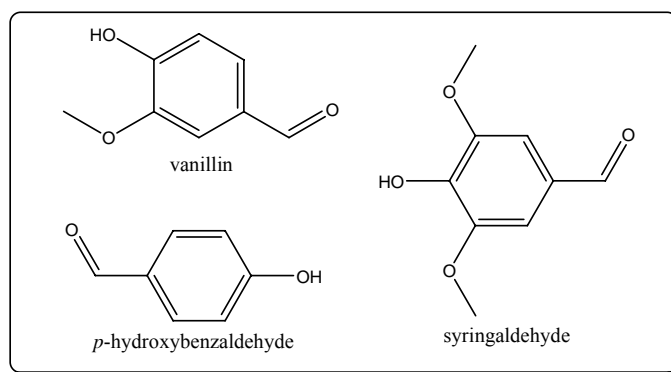


Figura 8-4: Alguns dels principals aldehids aromàtics integrants de la lignina.¹¹

Després de la cel·lulosa, és el polímer natural més abundant en el mon vegetal, on la seva funció principal és la de suport estructural, omplint els espais entre les diferents fibres de polisacàrids i unint-les entre elles. El procés de lignificació és el que dóna rigidesa a les parets cel·lulars, alhora que protegeix els carbohidrats de danys químics i físics.

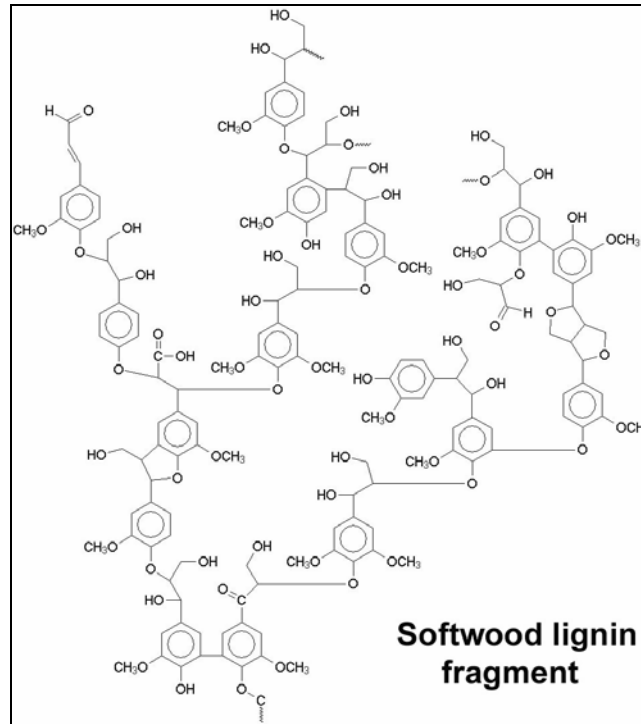


Figura 8-5: Fragment d'una molècula de lignina procedent de fibres forestals.¹²

Originàriament es considerava l'hemicel·lulosa com un precursor de baix pes molecular de la cel·lulosa. Malgrat que aquesta idea ja fa temps que fou descartada, s'ha mantingut la desafortunada denominació per a descriure aquest grup de polisacàrids estructurals. Poden diferenciar-se tres tipus bàsics d'hemicel·luloses: els xilans, els manans i glucomanans, i els galactans i arabinogalactans. L'estructura essencial dels xilans, els més coneguts i abundants, és el d'una cadena lineal, ocasionalment ramificada, d'unitats de xilopiranoses unides per enllaços β -1 \rightarrow 4, amb unitats individuals d'arabinofuranosa i d'àcid glucorònic units a la cadena a través d'enllaços β -1 \rightarrow 2, tal com s'indica en la Figura 8-6.

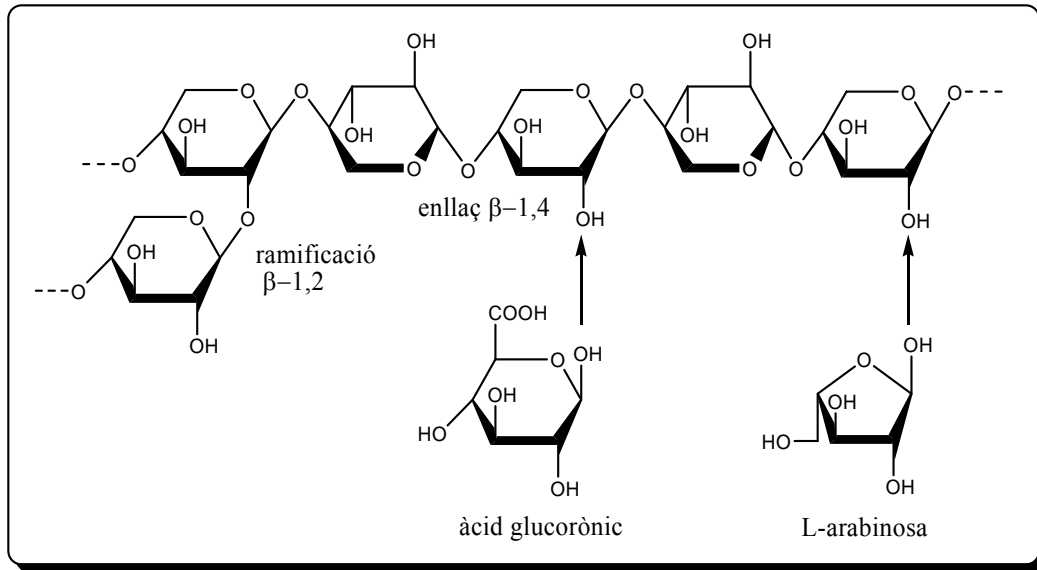


Figura 8-6: Estructura típica del xilà del blat. Les fletxes indiquen els punts d'unió de les unitats individuals d'àcid glucorònic o arabinosa.¹¹

En la Figura 8-7 s'hi troben representats la responsabilitat de cadascun dels principals components de les fibres vegetals en diverses de les seves propietats.

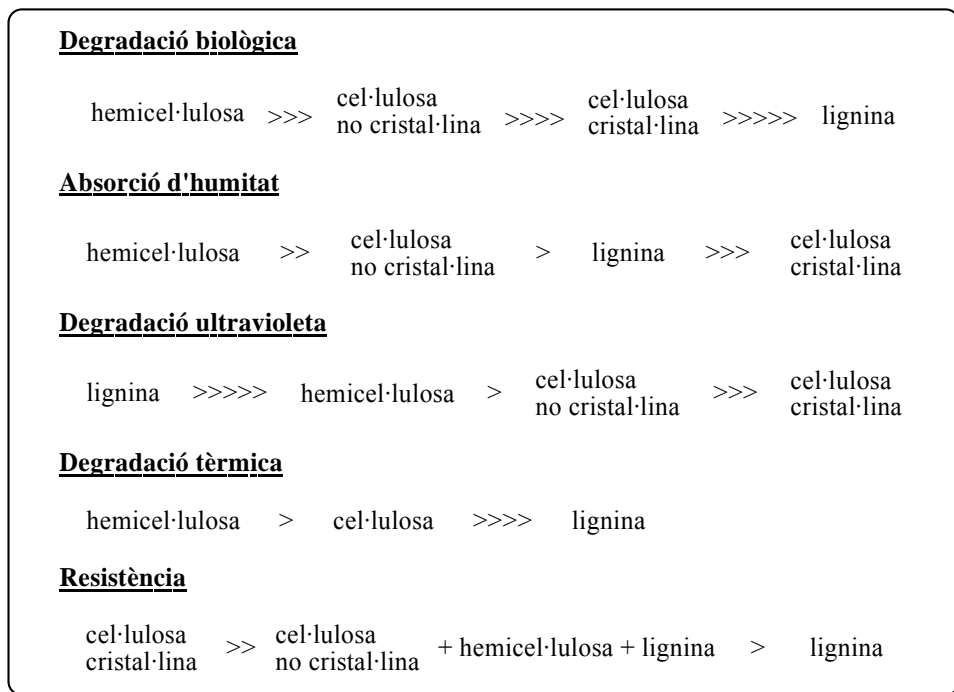


Figura 8-7: Responsabilitat dels polímers integrants de les parets cel·lulars sobre les propietats de les fibres lignocel·lulòsiques (Adaptat de Mohanty et al.⁸)

8.2.2 Estructura

La microestructura de les fibres naturals resulta extremadament complexa, comprenent diferents microestructures jeràrquiques.¹³ En les plantes, les molècules de cel·lulosa associades en grups de 30 a 100 unitats alineades formant microfibril·les, de diversos micròmetres de longitud i entre 10 i 20 nm de diàmetre. Tot i que existeixen alguns dubtes sobre l'ordenament exacte de les molècules dins les fibril·les, està clar que les cadenes es mantenen altament juntes i ordenades mitjançant enllaços per enllaços d'hidrogen intermoleculars.

L'estructura bàsica d'una fibra vegetal individual està formada per microfibril·les de cel·lulosa, orientades en forma d'espiral al llarg de l'eix de la fibra, unides per mitjà d'una fase matriu composta bàsicament per hemicel·lulosa i lignina.

En el cas específic de les fibres de fusta, aquestes estan constituïdes per un conjunt de capes superposades. En la banda més externa s'hi troba la paret primària (P) mentre que a l'interior s'hi troben tres parets secundàries. (Veure Figura 8-8).¹⁴

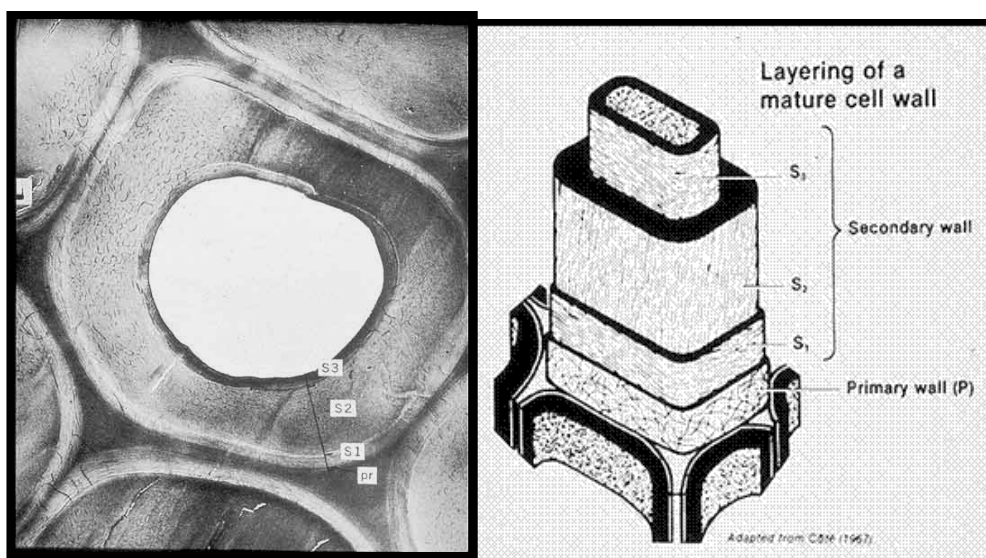


Figura 8-8: Fotografia i esquema representatiu d'una fibra forestal mostrant les diferents capes que l'integren (Extret de SWST)¹⁵

La resistència i rigidesa de les fibres estan relacionades amb l'angle (θ) establert entre l'eix i la fibril·la en la capa S_2 de la fibra. Això es deu al fet que aquesta paret

secundaria representa prop del 80% del gruix total de la fibra. En general es considera que com més petit és l'angle fibril·lar, majors són les propietats mecàniques de la fibra.^{16,17}

Fibra	Contingut cel·lulosa (%)	Angle fibril·lar (°)	Longitud cel·la (mm)	Resistència a tracció (MPa)
Cànem	78	6,2	23,0	690
Jute	61	8,0	2,3	393-773
Lli	71	10,0	20,0	345-1100
Sisal	67	20,0	2,2	468-640

Taula 8-6: Paràmetres estructurals i propietats mecàniques d'algunes fibres naturals.^{7,18}

Malgrat que no és possible una correlació exacta degut a la seva complexitat estructural, de forma general la resistència de les fibres augmenta paral·lelament amb el contingut de cel·lulosa. Per contra, un augment en el diàmetre fibril·lar sol conduir a mòduls de resistència inferiors.

Altres propietats com la densitat o la conductivitat elèctrica també estan estretament relacionades amb l'estructura interna i la composició de les fibres.

Degut a la complexitat química i morfològica de les fibres naturals, alguns investigadors en han optat per treballar amb superfícies model, generalment fulles preparades a partir dels polímers aïllats de les fibres naturals.¹⁹

Malgrat que l'aplicació d'aquests resultats a les superfícies naturals resulta limitada, la utilització dels polímers aïllats resulta necessària per a avaluar les característiques individuals dels components de les fibres naturals.

8.2.3 El pi

Per a aquest treball la fibra vegetal utilitzada com a matèria primera ha estat la fibra de pi procedent de l'espècie *pinus radiata*. La fusta del *pinus radiata* posseeix qualitats tècniques que la fan molt desitjada en la indústria de la cel·lulosa, on resulta altament atractiva degut a la longitud de la seva fibra, àmpliament utilitzada en la fabricació de cartrons, cartolines i papers d'alta resistència. Així mateix, aquest pi produeix una fusta molt apreciada en la indústria de la construcció i del moble.

L'espècie *pinus radiata*, també coneguda com a pi de Monterrey o *pinus insignis*, és originari de la zona costanera occidental de Nord-amèrica. No obstant, el seu gran creixement, la precocitat amb la qual assoleix els seus màxims de producció en volum i la qualitat de la seva fusta han propiciat el seu cultiu extensiu en molts països amb climes temperats. Entre aquests, cal destacar especialment Nova Zelanda on, amb una extensió superior a 1.200.000 hectàrees, el cultiu del pi radiata suposa gairebé un 85% de les plantacions forestals d'aquest país.²⁰

Són també notables les extensions de cultius presents a Xile, on l'any 1994 ocupaven gairebé 1.700.000 ha)²¹. A Austràlia actualment s'està implementant un pla especial per al desenvolupament d'aquest cultiu.²²

País	Hectàrees de cultiu
Xile	1.400.000
Nova Zelanda	1.200.000
Austràlia	650.000
Espanya	270.000
Altres	85.000
Total	6.605.000

Taula 8-7: Hectàrees dedicades al cultiu intensiu del *Pinus Radiata* en diversos països (dades referents a l'any 1986)²³

A Europa, Itàlia, França, Espanya i Portugal entre d'altres, han assajat el cultiu d'aquest pi. No obstant, en l'actualitat Espanya és l'únic país en el qual la massa d'aquest pi

ocupa una extensió apreciable, especialment en el País Basc on el *Pinus Radiata* suposa el 42% de la massa total arbrada d'aquesta comunitat.²⁴

El *pinus radiata* ha jugat així mateix un paper molt importat en la labor de repoblació d'àmplies zones de Galícia.

Comunitat Autònoma	Hectàrees de cultiu
País Basc	160.000
Galícia	60.000
Astúries	26.000
Cantàbria	15.000
Canàries	3.000
Total	270.000

Taula 8-8: Hectàrees dedicades al cultiu intensiu del *Pinus Radiata* a Espanya (dades referents a l'any 1986)²³

8.2.4 La fibra de pi

La densitat mitjana de la fusta d'un pi en vida s'apropa a 1,000 g/cm³. No obstant, en funció de l'edat de l'arbre, la densitat en sec de la fusta de pi oscil·la entre 0,490 i 0,405 g/cm³. Aquesta disparitat de valors evidencia la gran influència que tenen les condicions ambientals sobre les propietats de la fusta.

De forma similar, les propietats mecàniques de les fibres depenen en gran mesura de les condicions en les quals es troben.²⁵ La Taula 8-9 mostra la variació de la resistència a tracció i del mòdul elàstic de les fibres de pi al ésser sotmesos a diverses tractaments.

Tipus de fibra	Resistència a tracció	Mòdul elàstic
Fibra base	125 – 150 MPa ²⁶	2,5 – 4,0 GPa ^{26,27}
Fibra kraft	600 MPa ²⁸	17,4 – 19,0 GPa ²⁹
Fibra kraft blanquejada	1000 MPa ¹⁴	31,7 ± 4.6 GPa ³⁰

Taula 8-9: Propietats mecàniques intrínseques de diversos tipus de fibres de pi

8.3 Les fibres naturals com a reforç de materials compostos

Durant les últimes dècades els procés de substitució en diverses aplicacions dels metalls i d'altres materials convencionals per polímers ha estat continu. Això ha estat possible degut als avantatges que mostren envers la resta de materials. Entre aquests avantatges possiblement la facilitat de processament, la productivitat i la reducció de costos que comporten siguin els més importants.

Per a la majoria d'aplicacions les propietats dels polímers han de ser modificats mitjançant càrregues o reforços per tal d'ajustar-se a les necessitats mecàniques requerides. Els polímers reforçats amb fibres ofereixen avantatges sobre els materials convencionals quan es comparen les propietats específiques.

Més recentment, les fibres naturals han atret l'atenció dels científics degut als avantatges que aquestes fibres podrien aportar sobre els reforços convencionals. El desenvolupament de nous compòsits reforçats amb aquestes fibres ha estat una àrea d'interès creixent en els darrers anys. Entre els principals avantatges que comporten el seu ús cal considerar primer de tot el seu baix cost respecte a les fibres sintètiques (Taula 8-10)

	Jute	Sisal	Coir	Fibra de vidre	Fibra de carboni	Acer
Preu (US\$/Kg)	0,30	0,36	0,25	3,25	200	30

Taula 8-10: Comparació del preu de diverses fibres naturals i sintètiques.⁷

En la Taula 8-11 es pot observar que la força de tensió de les fibres de vidre és considerablement superior al de les fibres naturals. No obstant, quan es considera el mòdul específic (mòdul/pes específic) les fibres naturals mostren valors comparables sinó superiors als de les fibres de vidre. Aquesta millora en les propietats específiques resulta un importat avantatge quan entre les propietats desitjades s'inclou també una reducció de pes.

Fibra	Pes específic	Força tensió (MPa)	Mòdul elàstic (GPa)	Mòdul elàstic específic
Jute	1,3 - 1,45	393 – 773	13 - 26,5	9 – 20
Sisal	1,3 - 1,45	468 – 640	9,4 – 28	7 – 22
Lli	1,50	344 – 1100	27,6	18
Cànem	1,07	389 – 690	35	33
Fibra de vidre–E	2,5	2000 – 3500	70 – 72	28 – 29

Taula 8-11: Propietats mecàniques intrínseques de diverses fibres naturals i sintètiques.^{7,31}

També cal ressaltar que, contràriament al que succeeix amb les fibres de reforç sintètiques, les fibres naturals són biodegradables i no abrasives. Malauradament, la seva baixa compatibilitat amb les matrius polimèriques, la seva tendència a formar agregats durant el processament i la seva pobre resistència a la humitat suposen una gran reducció de la seva potencial aplicació.

Un altre aspecte important a considerar rau en l'estabilitat tèrmica de les fibres naturals. Les seves parets cel·lulars sofreixen reaccions de piròlisi al augmentar la temperatura de processament per damunt del 240°C.^{32,33} Com que la majoria de termoplàstics són processats a elevades temperatures aquesta estabilitat en limita l'aplicació a aquells que puguin ésser processats per sota dels 200°C. La degradació comporta pobres propietats organolèptiques, com olor i color. La producció de substàncies volàtils també pot conduir a la formació de productes porosos, amb menors densitats i inferiors propietats mecàniques.

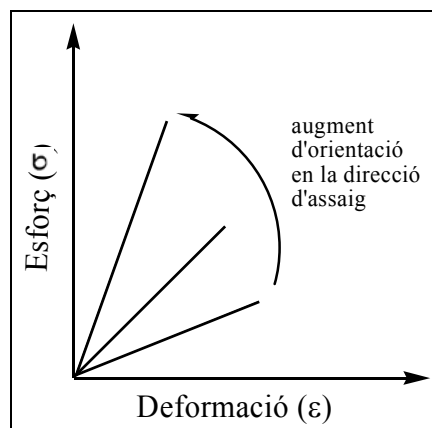
Per aquest mateix motiu en el processament dels compòsits cal tenir present el contingut d'humitat de les fibres naturals. La seva naturalesa hidròfila els condueix a l'absorció d'humitat fins a un contingut que sol variar entre els 5 i el 10%. Finalment, en els materials exposats a l'exterior cal tenir la degradació fotoquímica causada per la llum ultraviolada. La resistència a la radiació UV, així com a la degradació per part d'organismes microbiològics, pot ésser millorada mitjançant l'ús d'agents d'enllaç químic o el recobriment.

8.3.1 Dispersió de fibres en la matriu

Cal considerar que la pròpia incorporació de les fibres cel·lulòsiques en els termoplàstics ja presenta certes dificultats. Les dispersions que s'obtenen solen ser pobres degut a les fortes interaccions interfibril·lars per enllaços d'hidrogen, que mantenen a les fibres unides. Per contrarestar-ho són utilitzats diversos ajudants de processament o agents d'acoblament, com l'àcid esteàric o l'oli mineral. L'àcid esteàric és altament efectiu com a agent dispersant, reduint les interaccions fibra/fibra. L'oli mineral actua com a lubricant que adsorbit en les fibres en facilita la individualització.

8.3.2 Orientació de les fibres en la matriu

Per la seva pròpia estructura les fibres tendeixen a ser fortes únicament en una direcció, la direcció axial. L'augment en propietats mecàniques que aporten les fibres al material compòsit es limita a aquesta direcció, per la qual cosa si la força s'aplica de forma perpendicular a aquesta l'actuació de les fibres com a reforç resulta mínima. Sovint els materials tan sols són requerits per a un determinat tipus d'esforç, per la qual cosa aquest fet no té perquè representar un greu problema.



Durant el procediment d'impregnació continua en estat fos, ja sigui per extrusió o mitjançant una calandra, les fibres tendeixen a orientar-se preferentment en la direcció del flux del material fos. Conseqüentment, els materials resultants presenten una orientació monoaxial més o menys marcada.³⁴

Si es requereix que el material sigui resistent en més d'una direcció cal evitar que les fibres s'orientin. Això sol aconseguir-se mitjançant la impregnació de les fibres a través del mètode de “film stacking”.³⁵ En aquest mètode, les fibres són inicialment teixides i entrecreuades en el que s'anomena un “mat” de fibres. Posteriorment, aquest se situa entre dues o més fulles del material polimèric desitjat, que per aplicació de temperatura i pressió l'impregna uniformement sense modificar-ne l'orientació preestablerta.³⁶

8.3.3 Longitud de fibra

Normalment la matriu polimèrica presenta mòduls de resistència molt inferiors al de les fibres, d'aquí que admeti una major elongació (“Strain”). Això és especialment cert a una certa distància de la fibra. No obstant, just al costat de la fibra, l'elongació de la matriu està limitada per la presència de la pròpia fibra.

Aquets fet propicia que en un material compost en tensió apareguin forces de tall o cisalla (“shear stress”) degudes a la transmissió dels esforços entre la matriu i la fibra. La matriu estira la fibra en un esforç que és transmet uniformement al llarg de l'àrea de la fibra. Això fa que la tensió que sofreix la fibra sigui mínima en els extrems i màxima en el centre. Conseqüentment, el trencament de les fibres té lloc de forma preferent en aquest punt.

Com a conseqüència dels esforços a que estan sotmeses durant les diferents etapes de mescla, extrusió, injecció, etc... les fibres veuen progressivament reduïda la seva longitud.^{34,37}

Per tal d'aconseguir un reforç efectiu, les fibres han de ser més llargues que la longitud crítica (l_c). Aquesta es defineix com la longitud de fibra mínima en la qual el centre de la fibra assoleix el seu límit de resistència a tracció (σ_f) quan la matriu es troba en el màxim esforç (τ_m).³⁸

$$l_c = \sigma_f d / 2 \tau_m$$

El valor de la longitud crítica és directament proporcional al diàmetre de la fibra. Per aquest motiu sòl utilitzar-se el paràmetre relació d'aspecte ("aspect ratio"). Aquest valor, que varia d'una espècia a una altra,³⁹ es defineix com la relació longitud/diàmetre (l/d), que per aconseguir un reforç efectiu ha de complir:

$$l_c / d > \sigma_f / 2 \tau_m$$

En un cas ideal, qualsevol fragment de fibra superior a longitud crítica (l_c) es trencarà en dues parts, mentre que qualsevol fibra de longitud inferior no serà trencada. Conseqüentment, en un cas ideal la fibra més llarga que existirà serà aquella que assolixi el valor de l_c , mentre que la més curta valdrà $1/2l_c$. Així doncs, si es considera una distribució aleatòria de la longitud de les fibres entre els valors de l_c i $1/2l_c$, el valor crític de la relació d'aspecte està relacionat amb el valor mitjà de la relació d'aspecte a través de:

$$l_c / d = 4/3 (l_{\text{mitjana}} / d)$$

Així doncs, la mesura de la longitud i diàmetre de tots i cadascun dels fragments de fibra permetrà determinar el valor de la relació d'aspecte crítica.⁴⁰

En els casos reals, poden trobar-se fragments per sota del valor de $1/2l_c$ degut a la presència de defectes i punts dèbils en les fibres. Aquests esdevenen punts de ruptura preferents quan són sotmeses a tensió alhora que en propicien un trencament prematur.⁴¹

Tot i la dificultat en determinar el valor real de la longitud crítica, la influència de la distribució de la longitud de les fibres sobre les propietats tèrmiques⁴² i mecàniques⁴³ dels materials compòsits ha estat profusament estudiada. La disminució de la longitud promig de les fibres en els materials redueix en gran mesura la seva capacitat de reforç.^{44,45}

8.3.4 Mètodes i condicions de treball

Existeixen diferents mètodes per a dur a terme els processos de mescla del reforç amb la matriu, cadascun d'ells aportant unes característiques particulars sobre la dispersió, l'orientació i el trencament de fibres.⁴⁶ En la formació de materials per termocompressió, la incorporació del reforç sol dur-se a terme per difusió de la matriu en estat viscos. En el cas dels materials obtinguts per injecció, cas en el qual es centra el present treball, els mètodes més habituals consisteixen en l'ús de sistemes de dos corròns ("two-roll mill"), mescladors d'alta velocitat o plastògrafs i extrusores.

Les condicions en les quals es realitza la mescla entre els diferents components del material compòsit, com temperatura, temps o velocitat de rotació,⁴⁷ influeixen directament sobre l'orientació i la longitud de les fibres,⁴⁸ amb el conseqüent efecte sobre les propietats mecàniques dels compòsits.

La influència de la temperatura s'observa principalment en la viscositat/fluïdesa del material compòsit. A mesura que la temperatura s'eleva per damunt del valor de la temperatura de transició vítria de la matriu plàstica (T_g) augmenta la seva fluïdesa. Aquest augment en el flux volumètric permet una millora en el grau d'impregnació dels reforços. Això s'atribueix al un retard en el procés de solidificació del polímer sobre la superfície de les fibres, fet que en permet el transport a l'interior de les seves estructures poroses.⁴⁹

La qualitat de la distribució de les fibres en la matriu també es veu afectada entre d'altres paràmetres per la velocitat de rotació i pel temps. En ambdós casos, l'efecte principal causat per aquests paràmetres incideix també i molt especialment en el trencament de les fibres. L'augment del temps de processament provoca un escurçament de les fibres, aproximant-la a la longitud crítica per sota de la qual perd la capacitat de reforç.⁴¹

8.3.5 Absorció d'humitat

L'assecat de les fibres abans del processat també resulta un factor molt important, ja que l'aigua dipositada en la superfície de la fibra actua com un agent separador entre la fibra i la matriu.⁵⁰ A més, es formen buits en la matriu degut a l'evaporació de l'aigua durant el processat. Ambdós fenòmens duen a una disminució de les propietats mecàniques dels compòsits. En el cas de compòsits jute/epoxi, la disminució en la resistència a tracció deguda a un assecat incomplet arriba a ser del 10%.¹⁰

D'altra banda, cal considerar que degut al preassecat de les fibres i a les elevades temperatures de processat, el contingut d'humitat de les fibres en el material compòsit es troba molt per sota del valor d'equilibri. Així doncs, després del processat els compòsits poden incrementar considerablement el seu contingut d'humitat⁵¹ amb la conseqüent alteració de les propietats mecàniques.^{52,53} En el cas de composts de PP reforçat amb fibres de lli, s'han apreciat pèrdues en resistència i mòdul a flexió properes al 20%.⁵⁴

L'addició d'agents d'acoblament hidròfobs permet reduir el grau de reabsorció d'humitat i ajuda a reduir la pèrdua de rigidesa dels materials causada per aquest fet.⁵⁵

8.3.6 Estructura fibril·lar

El potencial de la cel·lulosa com a reforç s'ha anat incrementant a mesura que la seva estructura s'ha aconseguit reduir fins a la obtenció de microfibril·les. Malgrat la disparitat de valors que es troben en la bibliografia, es creu que el mòdul de Young de les microfibril·les de cel·lulosa està situat entre els 75-150 GPa.^{30,56}

Algunes teories prediuen que si s'aconseguís reduir l'estructura de la cel·lulosa fins a obtenir-ne cristalls, aquests presentarien uns mòduls propers als 250 GPa.¹⁰




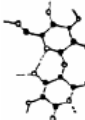
Component	Structure	Young's modulus
Wood		10 GPa
Single pulp fibre		40 GPa
Microfibrils		70-150 GPa
Crystallites		250 GPa

Figura 8-9: Relació estructura–propietats en fibres de cel·lulosa

La major part de les fibres utilitzades actualment estan produïdes comercialment per les indústries de paper i estan relacionades amb el segon nivell de valors de moduls.^{10,30}

Es pot obtenir però cel·lulosa en estat microfibril·lar mitjançant tractaments mecànics consistents en processos de refinat i homogeneïtzació a alta pressió.⁵⁷

8.4 Compatibilització de les fibres naturals.

La majoria dels polímers, especialment els termoplàstics, són substàncies no–polars i per tant hidròfobes. Conseqüentment, la seva compatibilitat amb les fibres forestals, amb una elevada polaritat, és escassa. S'obté així una pobra adhesió entre les fibres i el polímer. Un altre factor a considerar rau en el fet que el valor de la longitud crítica (l_c) (Veure apartat 8.3.3) depèn en gran mesura de la adhesió entre la fibra i la matriu. A major adhesió, menor és el valor de la longitud crítica.³⁷

Així doncs, la millora de l'afinitat i l'adhesió entre les fibres i la matriu resulta un punt crític. S'ha estudiat un ampli ventall de tractaments per a augmentar la compatibilitat, tan des del punt de vista merament físic com químic.

8.4.1 Tractaments físics

Els mètodes físics de compatibilització no canvien la composició química de les fibres. Són tractaments que provoquen canvis estructurals i modifiquen les propietats superficials de les fibres, influenciant d'aquesta manera la seva interacció amb els polímers.

Enriat (“Retting”)

El tractament d'enriat és un procés microbià pel qual es provoca l'eliminació de la pectina, substància que manté unides les fibres amb l'estructura llenyosa de la planta. Si bé presenta factors incontrolables que poden afectar a la qualitat final de la fibra, el més habitual és que l'enriat es dugui a terme directament en el camp (“field-retting”), on en funció del clima (sobretot humitat i temperatura) pot durar entre 2 i 3 setmanes. La degradació de la pectina permet una fàcil separació del tronc llenyós de la planta en fibres fines.⁵⁸

Refinat

Les fibres naturals estan formades per feixos de fibril·les (Veure capítol 8.2.2). El procés de refinat procura la disgregació d'aquests feixos en fibril·les individuals mitjançant l'aplicació d'esforços mecànics. Consisteix en el pas successiu de les fibres a través d'un molí de ganivetes (“Valley mill”) que les sotmet a un efecte de tall, aixafament i fricció.

El procés de refinat suposa l'eliminació gradual de les diferents capes de paret cel·lulars externes.⁵⁹ Aquest fet afavoreix la penetració d'aigua i l'inflament de les fibres. Fruit de

l'inflament i de les flexions repetides, els enllaços interfibril·lars de les successives fibril·les coaxials de la paret secundaria són substituïts per enllaços fibril·la-aigua, reduint-ne la cohesió. Això es veu reflectit en un augment de la fibril·lació externa i consegüentment de l'àrea superficial de les fibres.⁶⁰

La millora de les capacitats d'ancoratge de les fibres en les matrius plàstiques, fruit del procés de refinat, ha mostrat generar un important increment en les propietats mecàniques dels compòsits estudiats.⁶¹

8.4.2 Tractaments fisicoquímics

Dins d'aquest apartat s'agrupen tot un seguit de tractaments físics que, al contrari que els anteriors, sí provoquen canvis en l'estructura química de les fibres. L'objectiu d'aquests tractaments és purificar, oxidar i/o activar la superfície de les fibres lignocel·lulòsiques. Entre aquests cal considerar els tractaments corona, les descàrregues de plasma i més recentment, l'aplicació de làsers, raigs gamma i irradiacions UV.

Tractament corona (descàrrega elèctrica)

El sotmetiment de les fibres a descàrregues elèctriques en condicions controlades causa un augment de la seva polaritat degut a un procés d'oxidació.⁶² Aquest canvi en la polaritat es deu probablement a l'augment en el nombre de grups carbonil i carboxil en la seva superfície.⁶³ La generació d'aquestes funcions químiques pot ésser aprofitat per a la consecució de reaccions d'acoblament ("grafting").⁶⁴ Així mateix, l'augment en la polaritat superficial de les fibres pot ésser aprofitat per a millorar-ne la mullabilitat en resines polars.⁶⁵

Tractament amb plasma

En el camp de la modificació superficial de materials, la química del plasma es centra en la utilització de certes molècules en fase gasosa que per descomposició donen lloc a

espècies capaces d'activar i/o atacar el substrat. Així, en funció de la font de plasma, s'ha observat un augment de l'acidesa de la superfície o una millora de les seves propietats electrodonadores. També s'ha detectat la generació de radicals lliures que poden ser explotats com a iniciadors de reaccions de polimerització.

Durant les últimes dècades, la seva aplicació s'ha centrat en l'estudi de la millora de la mullabilitat del cotó⁶⁶ i l'adhesió entre laminats de paper i poliolefines.⁶⁷ Més recentment s'ha estudiat la fluoració de cel·lulosa amb plasma de CF₄ per tal de millorar-ne la hidrofòbia,^{68,69} o reduir-la a través de reaccions d'oxidació o reducció.⁷⁰

Tractament amb làser

L'efecte produït pels tractaments amb radiació làser sobre la superfície de la cel·lulosa s'ha abordat des de fa relativament poc. La majoria d'aquests estudis es centren en l'evolució dels pesos moleculars dels materials en investigació més que no pas en les seves propietats. Tot i això han mostrat que al irradiar certes longituds d'ona sobre la superfície de diversos compostos lignocel·lulòsics aquesta experimenta canvis considerables.

Si bé es va plantejar el seu ús com a mètode de rentat de les superfícies del paper i la cel·lulosa, els estudis conclouen que aquests tractaments indueixen una pèrdua de DP i de brillantor.⁷¹ D'altres estudis mostren canvis en l'estructura química superficial deguts a la consecució de reaccions de degradació tèrmica.⁷² Conseqüentment, al sotmetre's al tractament s'observa una pèrdua de les propietats de força mecànica d'aquests materials.⁷³

Tractament amb raigs gamma

La radiació gamma és un tipus de radiació que du associada una quantitat d'energia extremadament gran per la qual cosa no condueix a modificacions controlades. De fet l'aplicació d'aquesta font d'energia a la cel·lulosa s'ha estat bàsicament per a l'estudi dels mecanismes que intervenen en la seva degradació.^{74,75} Resulta poc probable que

aquest tractament tan vigorós resulti una tècnica viable per a la modificació superficial de les fibres cel·lulòsiques.

Tractament amb radiació VUV

La irradiació amb llum buit-ultraviolada (“Vacuum Ultraviolet: VUV”) és una tècnica relativament nova que utilitza longituds d’ona inferiors als 200nm per a la irradiació de polímers.⁷⁶ Degut als elevats coeficients d’absorció de VUV, el grau de penetració típica de la radiació en els polímers no supera els pocs nanòmetres.⁷⁷ L’energia que porta associada aquesta radiació és suficient per a trencar qualsevol enllaç químic (inclosos els C-C i C-H) per a produir radicals lliures en la superfície del polímer. La recombinació dels radicals formats pot dur a formació de dobles enllaços i entrecreuaments en la capa superficial.

En presència d’aire els radicals formats reaccionen amb les molècules d’oxigen donant lloc a espècies amb un molt elevat poder oxidant. Estudis recents mostren que aquest tipus de tractaments produeixen canvis una oxidació superficial similar a la produïda per d’altres tractaments d’ús més habitual, com l’àcid nítric, l’àcid cròmic o el peròxid d’hidrogen⁷⁸. Al contrari que aquests però, el tractament amb VUV només actua superficialment, per la qual cosa les propietats mecàniques dels polímers romanen inalterades.

Tractament amb ultrasons d’alta freqüència

Inicialment aplicada a la destrucció de contaminants orgànics presents en l’aigua, aquest tècnica es basa en la formació de radicals lliures en una solució aquosa al ésser aquesta sotmesa a ultrasons.⁷⁹

Aplicada a fibres en suspensió aquosa, aquest tractament s’ha demostrat capaç de modificar-ne les propietats superficials.⁸⁰

8.4.3 Tractaments químics

Les fibres lignocel·lulòsiques posseeixen superfícies molt riques en grups hidroxils (-OH), que són els responsables de la seva elevada polaritat i caràcter hidròfil. Per tal de superar aquest fet, s'han desenvolupat diferents estratègies basades en condensació d'agents d'acoblament. Per tal de preservar la integritat de les fibres i les propietats mecàniques, qualsevol d'aquests tractaments està limitat a ser superficial.

8.4.3.1 Mercerització

Descobert l'any 1944 pel químic anglès John Mercer el procés de mercerització és un dels mètodes més antics per a la modificació de fibres cel·lulòsiques. Consistent en un tractament alcalí, aquest mètode produeix un inflament de les fibres que fa desaparèixer la forma aplanada característica de la secció transversal de la fibra, la qual passa a ser circular. Alguns estudis han observat també un canvi en la seva estructura cristal·logràfica.⁸¹

Així mateix, s'ha observat que el tractament alcalí provoca la fibril·lació de les fibres, és a dir, el trencament dels feixos de fibres ("fiber bundles") en unitats més petites. Aquest fet suposa la reducció del diàmetre de la fibra. S'incrementa així la relació d'aspecte (8.3.3) i la superfície de contacte efectiva entre la fibra i la matriu.⁸²

Totes aquestes variacions químiques i estructurals conclouen en un increment de la resistència mecànica i de la brillantor de les fibres merceritzades. Un augment que es trasllada també les propietats mecàniques dels materials compòsits.^{83,84} Inicialment utilitzat per a les fibres tèxtils de cotó, actualment s'ha estès també al lli, cànem i rami.

8.4.3.2 Copolimerització graft

La copolimerització graft es basa en la reacció de polimerització iniciada pels radicals lliures generats en la superfície de la cel·lulosa. Aquests radicals són tractats amb una solució compatible amb la matriu polimèrica, com monòmers de vinil,⁸⁵ metacrilat de

metil,⁸⁶ acrilonitril⁸⁷ o estirè.⁸⁸ L'atac produït en la superfície de la fibra provoca el recobriments parcial de les fibres amb els monòmers escollits. El copolímer resultant posseeix propietats característiques tan de la part fibrosa com del polímer.

8.4.3.3 Els agents d'acoblament

Els agents d'acoblament són substàncies que són utilitzades en petita quantitat per a tractar la superfície d'alguna de les estructures que conformen el compòsit per tal que es formi una millor unió entre una i altra superfície. Fins al moment són ja més d'una quarantena de compostos els que ja han estat utilitzat com a agents d'acoblament. Entre aquests hi ha compostos tan orgànics com inorgànics, si bé es creu que aquests últims probablement actuen tan sols com a agents dispersants.⁸⁹

Existeixen també una sèrie de compostos, entre els quals cal destacar els silans, els zirconats i els titanats, que presenten estructures híbrides orgàniques/inorgàniques. Es tracta d'agents constituïts per un centre metàl·lic envoltat per una estructura orgànica. La funcionalitat de la part orgànica és la que determina la seva funció i efectivitat. L'elecció apropiada del grup R conduirà a l'obtenció de superfícies hidròfobes o fins i tot oleòfobes.⁹⁰

	Nom químic	Nom comercials
Silans	Vinyltris(2-methoxyethoxy) silane ⁹¹	A-172 / VTMOEO
	γ -glycidoxypropyltrimethoxy silane ⁹²	A-187 / GLYMO
	γ -aminopropyltriethoxy silane ⁹³	A-1100 / AMEO
Titanats	Isopropyl triisostearoyl titanate ⁹⁴	KR TTS
	Titanium di(dioctylpyrophosphate)oxyacetate ⁹⁵	KR 138S
Organofosfats	Monostearoyl acid phosphate ⁹⁶	MSAP
Zirconats	Neopentyl(diallyl)oxy ,tri(N-ethylenediamino) ethyl zirconate ⁹⁷	KR NZ44

Taula 8-12: Alguns agents d'acoblament d'estructura mixta orgànica-inorgànica.

Pel que fa referència als agents d'acoblament orgànics, aquests presenten estructures amb grups com els (-N=C=O) dels isocianats o bé els [-(CO)₂-O-] dels anhídrids, que interaccionen amb els grups polars de la cel·lulosa i la lignina per a formar enllaços, ja siguin covalents o bé enllaços d'hidrogen. Existeix una molt àmplia varietat d'agents orgànics alguns dels quals es mostren en la Taula 8-13.

Agents d'acoblament orgànics			
Acrilats	Glicidil metacrilat (GMA) ⁹⁸		
Amines i amides	<i>m</i> -Phenylene bismaleimide ⁹⁹		
Anhídrids	Anhídrid acètic ¹⁰⁰	Anhídrid ftàlic ¹⁰¹	Anhídrid malèic ¹⁰²
Clorotriazines	2-dial·lilamino 4,6-dicloro-s-triazina (AACA) ¹⁰³		
Diazocetones	12-azido-1-diazo-2-dodecanona ¹⁰⁴		
Epòxids	Òxid de propilè ¹⁰⁵	Òxid de butilè ¹⁰⁵	
Isocianats	Hexametil diisocianat (HMDIC) ¹⁰⁶		
	Diisocianat de toluè (TDI) ¹⁰⁷		
	Octadecil isocianat ¹⁰⁸		
Àcids orgànics	Àcid linolèic ¹⁰⁹	Àcid esteàric ¹¹⁰	
Monòmers	Acrilonitril	Estirè	Àcid metacrílic
	Poliestirè / àcid polimetacrílic (PS-PMAA) ¹¹¹		
Polímers i copolímers	Polipropilè / anhídrid malèic (MAPP) ¹¹²		
	Estirè / anhídrid malèic (MAPS) ¹¹³		
	Poli(metilene(polifenil isocianat) (PMPPIC) ¹¹⁴		

Taula 8-13: Exemples d'agents d'acoblament orgànics utilitzats en materials compòsits.

a) Els silans

Els agents químics d'acoblament amb estructura de tipus silà són utilitzats per a una àmplia varietat de propòsits principalment com a recobriments ceràmics¹¹⁵ o com a promotors de l'adhesió de polímers al vidre i el metall.¹¹⁶ Com a adhesius, les unions

formades mostren una bona força inicial que exhibeix una excel·lent retenció de les propietats després d'un envelliment sever.¹¹⁷

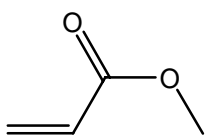
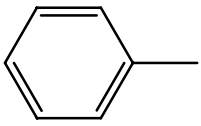
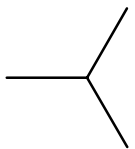
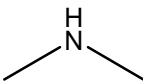
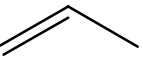
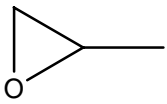
En materials compòsits de fibra de vidre aquest tipus de reactius també han estat estudiats amb diferents propòsits, entre els quals cal destacar:

- i) Modificació de les propietats superficials d'aquestes fibres.¹¹⁸
- ii) Reforçament de l'adhesió entre les fibres i la matriu termoplàstica.¹¹⁹
- iii) Reducció de la sensibilitat del compòsit envers l'aigua.^{120,121}

L'ús d'agents d'acoblament organosilans en plàstics reforçats amb fibra de vidre provoca una millora notable de les seves propietats mecàniques.¹²²

Malgrat aquesta ampli camp d'aplicació en els compòsits de fibra de vidre són escassos els estudis on es veu implicada la modificació de fibres de cel·lulosa tot i que contenen el mateix grup potencialment reactiu, hidroxil.

Comercialment poden trobar-se estructures de formulació general $R-Si-(X)_3$, on X és un grup alcòxid de cadena curta (generalment metoxi o etoxi) mentre que R és una funcionalitzacions orgànica que és escollida en funció de la naturalesa dels substrats i matrius a compatibilitzar.

H_2N- amina primaria	 metacril	 fenil	 alquil
$SH-$ mercaptà	 amina secundaria	 vinil	 epoxid

Taula 8-14: Alguns grups R presents en agents d'acoblament organosilans comercials.

Els alquil–alcoxisilans, sobretot els de cadena curta, permeten un bon control de la flexibilitat dels recobriments, mentre que els de cadena més llarga, així com els fenilsilans proporcionen un considerable caràcter hidrofòbic. Els alquilsilans polifluorats poden proporcionar característiques fins i tot oleofòbiques.

b) Els isocianats

Els isocianats són grups orgànics que poden reaccionar molt ràpidament amb una àmplia varietat de compostos: amines, epòxids, àcids, anhídrids, alcohols,... Entre aquests, la reacció entre isocianats i alcohols és ben coneguda i és la base de la formació de poliuretans. Aquesta elevada reactivitat envers els alcohols ha estat ja aplicada en diversos estudis per a la modificació de cel·luloses.^{82,123}

Els isocianats poden unir-se covalentment amb les fibres naturals mitjançant enllaços de tipus carbamat, més estables a la hidròlisis que no pas les unions ester.¹²⁴

La reactivitat del grup $-N=C=O$ està determinada majoritàriament pel marcat caràcter positiu del carboni en la seqüència insaturada d'enllaços, que el converteix en un centre electròfil molt reactiu (Figura 8-10).

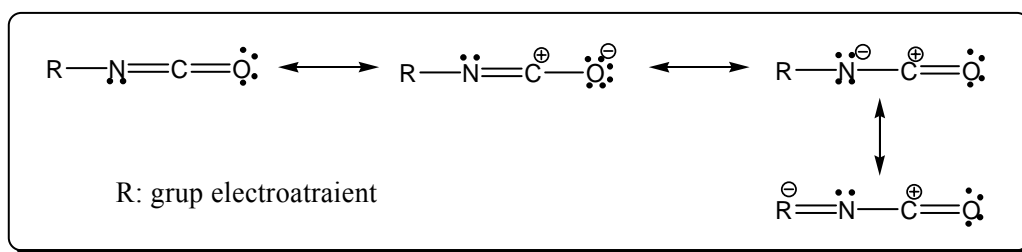


Figura 8-10: Estructures ressonants més importants del grup isocianat

Aquest caràcter electròfil es veu incrementat si el grup R és un substituent capaç de deslocalitzar la càrrega negativa com és el cas dels grups aromàtics. Per aquest motiu els isocianats arílics presenten una reactivitat bastant superior a la dels alquílics.¹²⁵

En els cas dels isocianats arílics a més, els electrons π deslocalitzats de l'anell aromàtic, com en el cas del PMPPIC, també donen lloc a fortes interaccions amb matrius polimèriques com el poliestirè.¹²⁶

9 Materials i mètodes

MATERIALS I MÈTODES

Dins d'aquest apartat es fa una breu descripció de les diverses matèries primeres utilitzades i les seves característiques. Seguidament es comentaran els principals productes químics utilitzats en les diferents reaccions. També s'explicaran els possibles mecanismes de reacció comunament proposats per a les modificacions realitzades. Així mateix es descriuen les tècniques experimentals i els càlculs utilitzats per a l'avaluació dels tractaments químics efectuats. Finalment es detallen les condicions en les quals s'ha dut les modificacions estudiades.

9.1 *Matèries primeres i reactius*

9.1.1 La fibra de pi

La fibra de pi utilitzada en aquest treball ha estat subministrada per l'empresa Torraspapel, SA. Es tracta de pasta kraft blanquejada ("BKP") preparada per l'empresa Celulosa Arauco y Constitución (Xile) a partir de *pinus radiata*. La fibra ha estat subministrada en forma de fulls, configuració del producte acabat d'aquesta empresa. Abans de ser tractades i/o aplicades com a reforç en els materials compòsits, les fibres han estat individualitzades en un púlper en medi aigua:diglyme 1:2 (6000 revolucions amb una consistència de 20 g/l).

9.1.2 Agents d'acoblament

9.1.2.1 Dímers d'alquil cetena

Durant les dues passades dècades la indústria paperera ha experimentat un important conversió de sistemes àcids a bàsics/neutres, on els dímers d'alquil cetena o AKD (de l'anglès "Alkyl Ketene Dimmer") són uns dels principals agents encolants.¹²⁷ Això és degut a les reaccions que tenen lloc entre aquests i les fibres cel·lulòsiques del paper; reaccions que confereixen unes propietats més hidrofòbiques al paper i en milloren la imprimabilitat.

En general els AKD són materials cerosos que són insolubles en aigua i tenen un punt de fusió al voltant dels 50°C, sempre en funció de la longitud de les seves cadenes laterals (veure Figura 9-1). La majoria dels AKD comercials són sintetitzats a partir de fonts d'àcids grassos naturals, principalment d'àcid esteàric. La diferència en la longitud de les cadenes en els AKD comercials són deguts precisament a la varietat d'àcids grassos que contenen aquestes fonts naturals¹²⁸.

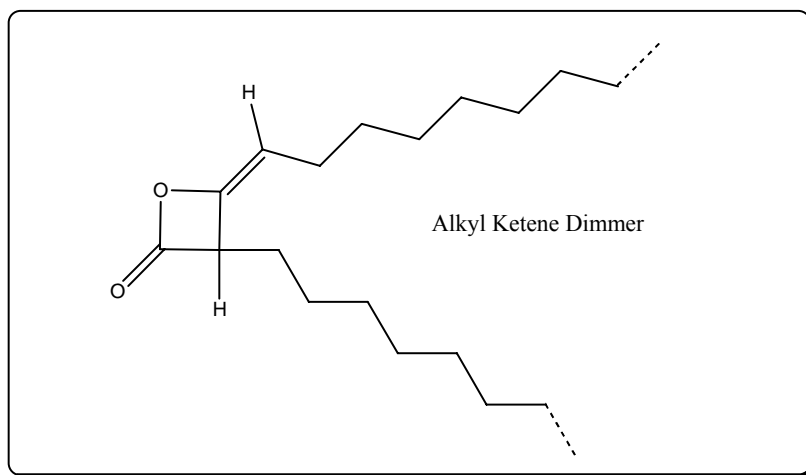


Figura 9-1: Estructura química bàsica dels AKD

L'eficiència de la hidrofobització produïda pels AKD depèn de molts factors entre els quals destaquen el grau de retenció, la distribució de les partícules en la superfície de la fibra o l'extensió real de la reacció química amb el grups hidroxils de la cel·lulosa. De fet, si bé hi ha l'evidència de la reacció dels AKD amb les fibres per formar β -cetoesters (Figura 9-2), el que comunament s'anomena AKD enllaçat o reaccionat ("bound AKD"), la major part sol quedar retingut per motius merament físics (AKD no reaccionat o no enllaçat).¹²⁹ En el millor dels casos, es creu que únicament al voltant del 50% de AKD reacciona eficientment.¹³⁰

Per altra banda, els AKD no reaccionats es considera que no són efectius com a agents hidrofobitzants, ja que amb el temps s'acaben hidrolitzant i són els responsables de la disminució progressiva de les propietats hidrofòbiques i friccional del paper.^{131,132}

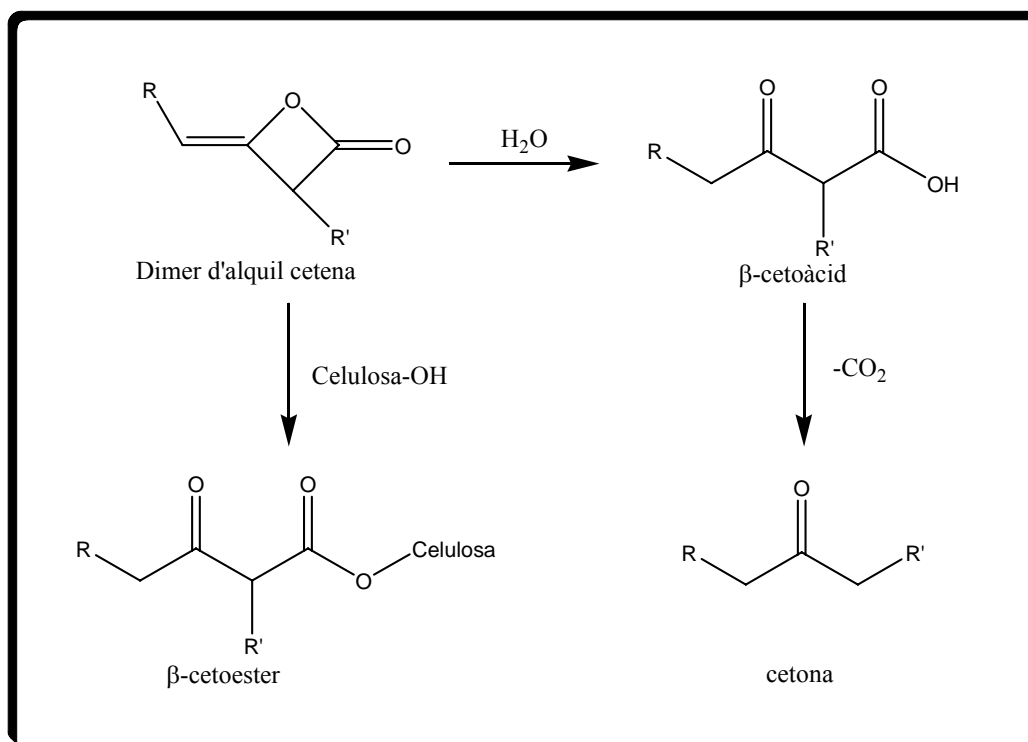


Figura 9-2: Mecanisme proposat per a la reacció dels AKD amb fibres de cel·lulosa i aigua

Finalment, una part dels AKD addicionats no interactuen amb les fibres cel·lulòsiques i poden trobar-se en les aigües de procés, tant en la seva estructura inicial com en la hidrolitzada, formant cetoàcids i cetones. Resulta doncs molt important determinar no només la porció d'AKD addicionada que ha estat retinguda en la fibra, sinó també la forma en què ho ha estat.

Fins al moment s'han realitzat diversos treballs d'investigació amb l'objectiu de millorar la retenció d'AKD en la fibra. De fet, s'ha publicat que l'addició de carbonat de calci a la pasta de paper resulta en un augment considerable de la seva demanda d'AKD,¹³² si bé el motiu encara no ha estat degudament explicat. Així mateix, se sap que els AKD són molt sensibles al pH, la presència de residus aniònics i al sulfat d'alumini.¹³³

Si bé la reactivitat dels AKD es manifesta principalment en medi bàsic, l'elevada tensió que suporta l'anell provoca que aquest també pugui reaccionar per catàlisi àcida. Aquesta peculiaritat aconsella preparar les solucions aquoses dels AKD en el moment

del seu ús per evitar-ne la degradació. Cal tenir present així mateix, que alguns agents tradicionalment addicionats a les emulsions dels AKD com estabilitzants a pH àcid, en altres condicions de pH actuen com a acceleradors del procés d'hidròlisi.¹³⁴

Comercialitzat per l'empresa Azko–Nobel sota la denominació comercial de Keydime C221, els AKD utilitzats varen ser subministrat per l'empresa Aconda Paper en forma de suspensió aquosa estabilitzada a pH 3-4 en una concentració del 12% en pes. En aquestes condicions el temps de vida útil per a la seva aplicació és de 3-6 mesos.

9.1.2.2 Agents d'acoblament organosilans

Per al present estudi s'han escollit quatre agents d'acoblament comercials de tipus silà amb grups funcionals R que aporten unes característiques ben diferenciades. Per a una millor comparació tots quatre mostren una estructura $(\text{MeO})_3\text{-Si-R}$. Comercialitzats sota la denominació genèrica de Dynasytan, la Figura 9-3 mostra l'estructura dels agents d'acoblament organosilans utilitzats.

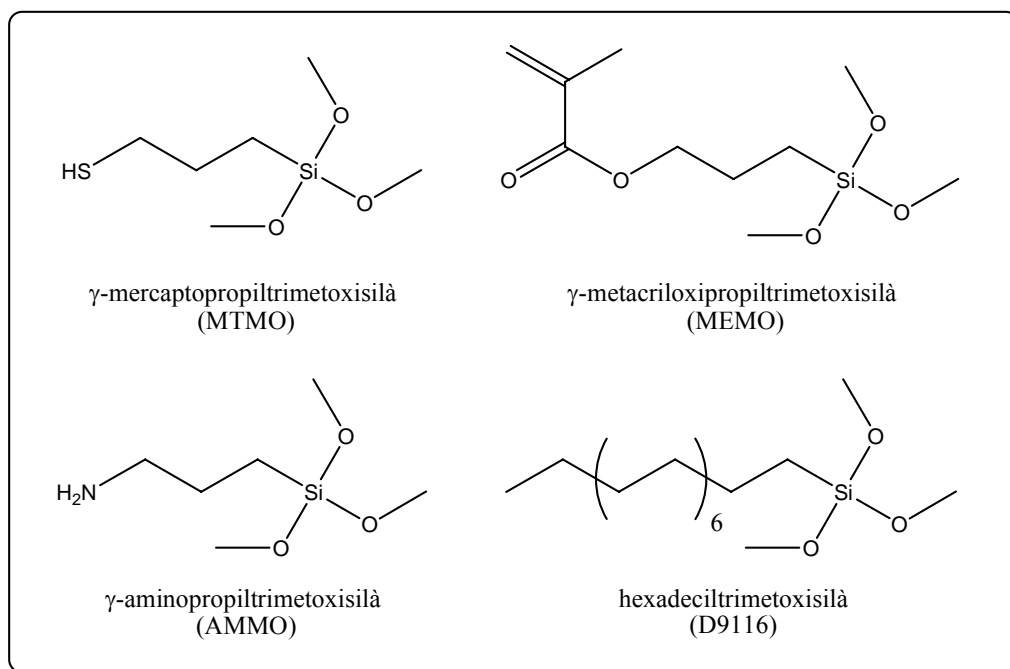


Figura 9-3: Estructura dels organosilans utilitzats

Si bé es considera que la cel·lulosa és amfotèrica, en la seva superfície hi predominen les propietats àcides.¹³⁵ Els silans han estat escollits per tal de modificar en diferent mesura aquesta naturalesa àcida.

Així, mentre que el grup mercaptà del Dynasytan MTMO hauria de mantenir l'acidesa superficial de la cel·lulosa, el grup amino del AMMO hauria de generar una basicitat neta en la superfície de la fibra. Pel que fa referència al grup hexadecil del Dynasytan 9116, es preveu que redueixi les interaccions específiques de les fibres, aporti hidrofòbia i provoqui l'adquisició de característiques neutres.

D'altra banda, al contrari que el grup hexadecil (9116), els grups amino (AMMO), mercaptà (MTMO) i metacriloxi (MEMO) s'han mostrat com a grups promotors de l'adhesió amb diversos substrats.¹³⁶

	Dynasytan MEMO®	Dynasytan AMMO®	Dynasytan MTMO®	Dynasytan 9116®
Fórmula molecular	C ₁₀ H ₂₀ O ₅ Si	C ₆ H ₁₇ NO ₃ Si	C ₆ H ₁₆ O ₃ SSi	C ₁₉ H ₄₂ O ₃ Si
Pes molecular	248,35	179,29	196,34	346,62
Densitat (20°C)	1,047 g/cm ³	1,02 g/cm ³	1,05-1,06g/cm ³	0,89 g/cm ³
Viscositat dinàmica a 20°C	~ 2,8 mPa·S	~ 2 mPa·S	~ 2 mPa·S	~ 7 mPa·S
Punt d'ebullició	~ 85°C (1,3 hPa)	~ 194°C (1013 hPa)	~ 85°C (4 hPa)	~ 180°C (100 hPa)

Taula 9-1: Característiques principals dels reactius utilitzats.

Els agents d'acoblament organosilans, subministrats per l'empresa Degussa S.A., s'han utilitzat directament sense cap etapa de prèvia purificació.

9.1.2.3 Compostos isocianats

El compost amb funcionalització isocianat seleccionat ha estat el 4,4'-difenílmetà-diisocianat, habitualment abreujat com a MDI. La seva elecció ha estat deguda en primer lloc al fet de tractar-se d'un compost arílic, que com ja s'ha comentat són més reactius que no pas els alquílics. Es tracta d'un compost molt utilitzat a escala industrial, principalment en la manufactura de poliuretans. Juntament amb el diisocianat de toluè (TDI), el MDI acapara prop del 90% del mercat dels diisocianats, amb una producció que l'any 1998 va ser de prop de 2 milions de tones.¹³⁷

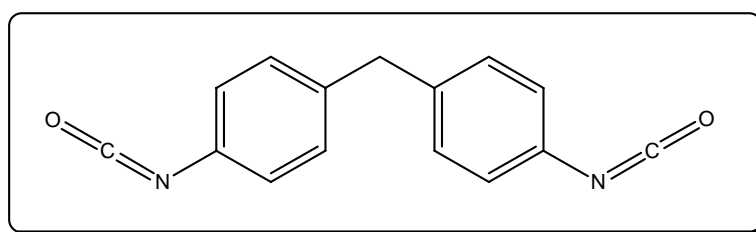


Figura 9-4: Estructura del 4, 4'- difenílmetà-diisocianat.

L'altra característica que s'ha tingut en compte en la seva elecció ha estat la seva bifuncionalitat. El fet de tenir dues funcions isocianat equivalents en la seva estructura permet modificar-lo de forma relativament simple per tal d'adaptar-lo a les característiques específiques de la matriu. En la Taula 9-2 es resumeixen algunes de les propietats físiques del MDI.

MDI	
Fórmula molecular	$C_{15}H_{10}N_2O_2$
Pes molecular	250,25
Puresa	98%
Aparença física	Sòlid blanc
Densitat	1,18 g/cm ³
Punt d'ebullició	200°C /5mm Hg (MP: 40-42°C)

Taula 9-2: Característiques del 4,4'-difenílmetà-diisocianat.

En el present estudi la matriu plàstica seleccionada ha estat el polipropilè, alifàtica. Per aquest motiu les modificacions sobre el MDI han anat encaminades envers la incorporació d'una cadena alquíllica a la seva estructura. D'aquesta forma el derivat obtingut mantindria la reactivitat pròpia dels isocianats arílics, mentre la cadena alquíllica incorporada milloraria la compatibilitat amb la matriu. Aprofitant la gran reactivitat envers els alcohols, per a la derivatització del MDI s'han escollit els alcohols alquíllics primaris enumerats en la Taula 9-3.

	Fórmula molecular	Pes molecular	Densitat	Punt d'ebullició
Metanol	CH ₄	32,04	0,823	64,7°C
1-Butanol	C ₄ H ₁₀ O	74,12	0,81	116-118°C
1-Octanol (alc. Caprílic)	C ₈ H ₁₈ O	130,23	0,827	196°C
1-Dodecanol (alc. Làuric)	C ₁₂ H ₂₆ O	186,33	0,833	261-263°C
1-Hexadecanol (alc. Cetílic o palmític)	C ₁₆ H ₃₄ O	242,44	0,818	189°C (15 mm Hg)
Fenol	C ₆ H ₆ O	94,11	1,071	182°C

Taula 9-3: Característiques dels alcohols utilitzats en la modificació del MDI

Es tracta d'una sèrie d'alcohols alifàtics lineals que es diferencien en la longitud de la seva cadena. D'aquesta manera es pretén avaluar la influència que la longitud de la cadena alifàtica produeix a la compatibilitat amb la matriu de polipropilè.

Entre els alcohols utilitzats, malgrat no ser alquíllic, també s'hi troba el fenol. Això és degut a que es pretén aprofitar la reversibilitat de l'enllaç carbamat¹³⁸ com a mecanisme de protecció dels grups isocianat enfront la seva hidròlisi. En aquest sentit, els fenols ja han estat estudiats amb èxit com a agents bloquejador d'aquestes funcions.¹³⁹

9.1.3 Solvents

En aquest apartat es detallen els solvents utilitzats durant els diferents processos de modificació.

El dietilenglicol dimetil èter, generalment abreujat com a diglyme, forma part d'una família de solvents (glymes) àmpliament utilitzat com a medi de reacció per a processos que inclouen l'ús de hidrurs de metalls alcalins.^{140,141} Les reaccions amb compostos de Grignard també poden ser avantatjosament realitzades utilitzant glymes com a solvents.^{142,143} Això és degut a que les traces d'aigua poden ser efectivament eliminades a nivells molt baixos mitjançant tamisos moleculars.

La seva estructura presenta una naturalesa polar, al igual que les fibres. Aquest fet li permet dispersar-les fàcilment degut a les interaccions que estableix amb les mateixes. En la seva elecció també es va considerar la seva reconeguda capacitat per a dissoldre poliuretans, la seva solubilitat i capacitat de solubilització tan aigua com en solvents orgànics.

El dimetilsulfòxid (DMSO) com a solvent descrit en la bibliografia relacionada, ha estat utilitzat en l'estudi inicial de les reaccions de modificació amb clorurs. Es tracta d'un compost apròtic però amb una elevada polaritat cosa que li imparteix una gran capacitat per a dispersar les fibres. Es tracta d'un solvent però que ha mostrat promoure la despolimerització de la cel·lulosa a través de reaccions d'oxidació.¹⁴⁴

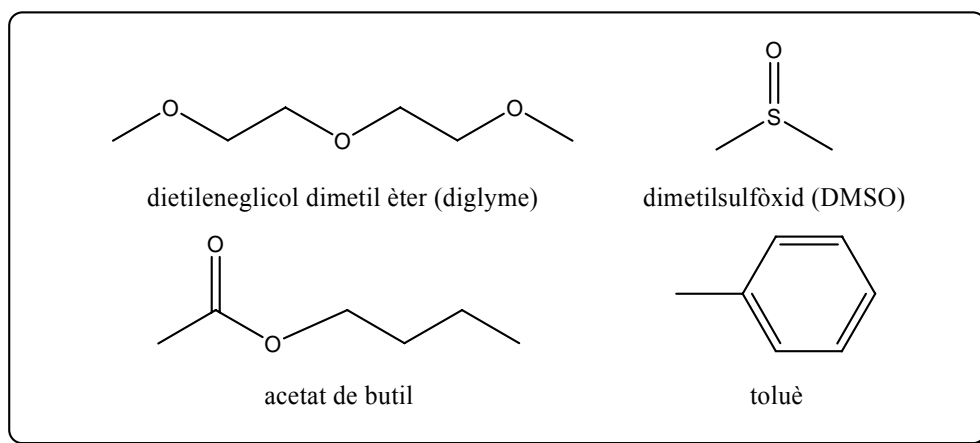


Figura 9-5: Estructura química dels solvents utilitzats

L'acetat de butil i el toluè han estat utilitzats en les reaccions de preparació de derivats del 4,4'-difenilmetà-diisocianat (MDI) degut a que els compostos obtinguts en aquests processos resulten insolubles en aquests medis. Això en permet la recuperació per filtració simple. En la taula Taula 9-4 es mostren algunes de les propietats físiques dels solvents utilitzats.

	Diglyme	Acetat de butil	Toluè	DMSO
Fórmula molecular	C ₆ H ₁₄ O ₃	C ₆ H ₁₂ O ₂	C ₇ H ₈	C ₂ H ₆ OS
Pes molecular	134,17	116,16	92,14	78,13
Puresa	>99,90%	>99%	>99%	>99,0%
Densitat	0,9451	0,88	0,865	1,100
Punt d'ebullició	162°C	124-126°C	110,6°C	189°C (MP=16-19°C)

Taula 9-4: Principals característiques dels solvents utilitzats

El diglyme ha estat subministrat per Ferro–Grant Chemical Division. Per la seva banda, el DMSO, l'acetat de butil i el toluè foren subministrats per Panreac Química.

Per tal d'eliminar les possibles traces d'aigua tots ells han estat tractats amb tamisos moleculars de 3Å prèviament al seu ús.

9.1.4 Matriu termoplàstica

La matriu termoplàstica utilitzada en aquest treball ha estat el polipropilè (PP). Es tracta d'un termoplàstic semicristal·lí que es caracteritza per una bona resistència química i un bon aïllament elèctric. Es pot transformar amb facilitat per quasi tots els procediments convencionals i el seu preu és econòmic, cosa que el converteix en uns dels plàstics de més rellevància.

El PP que s'ha utilitzat en aquest estudi ha estat subministrat per l'empresa Repsol-YPF sota la denominació comercial de ISPLEN[®] PP 070 G2M. Es tracta d'un polipropilè homopolímer de fluïdesa mitja-alta. Es caracteritza per presentar una bona processabilitat en màquines d'injecció estàndard en un ampli rang de temperatures.

En la Taula 9-5 es detallen algunes de les propietats de la matriu utilitzada segons les dades facilitades pel fabricant:

Propietats típiques	Mètode de test	Valor
Índex de fluïdesa	ISO 1133	12 gr/10min
Densitat	ISO 1183	0,905 g/cm ³
Temperatura H.D.T.	ISO 75/B	85°C
Mòdul a flexió	ISO 178	1550 MPa
Allargament en punt de ruptura	ISO 527	50%
Impacte Izod (23°C)	ISO 180	4 kJ/m ²

Taula 9-5: Principals propietats físiques del polipropilè Isplen[®] 070 G2M

9.2 Reaccions

9.2.1 Mecanisme de la reacció de modificació amb AKD

En la Figura 9-6 s'hi troba representat el mecanisme més acceptat per a la reacció dels AKD amb un alcohol. Es tracta de la reacció de transesterificació de l'anell de β -lactona, la qual procedeix a través d'una addició-eliminació.

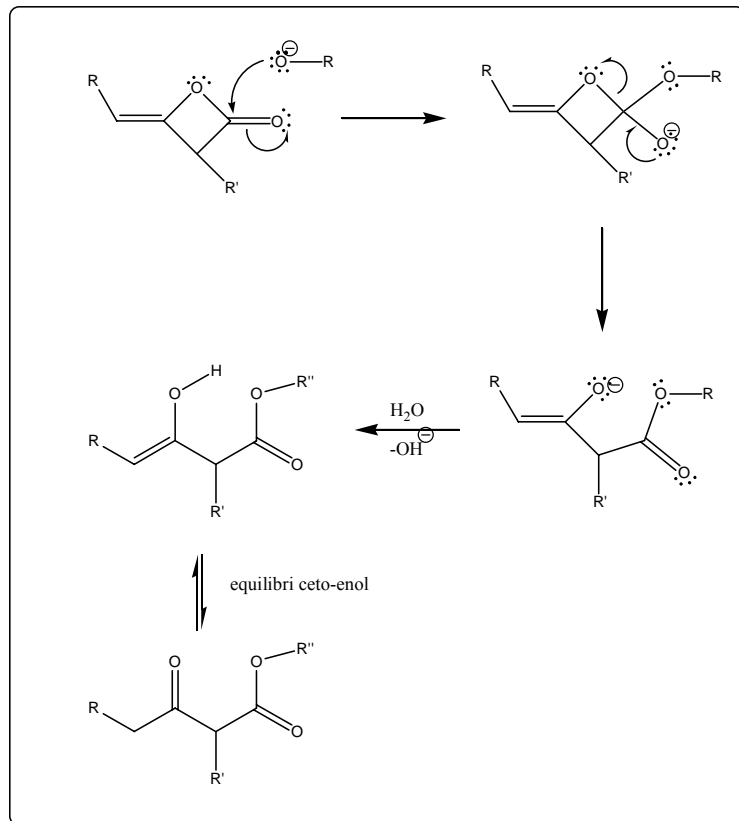


Figura 9-6: Mecanisme de la reacció de transesterificació catalitzada per una base.

Es tracta d'una reacció lenta, si bé és veu accelerada considerablement en condicions bàsiques, sobretot per la presència de ions bicarbonat (HCO_3^-).¹⁴⁵ En la indústria paperera s'utilitzen polímers que contenen grups amino com a acceleradors i ajudants de retenció. Entre aquests cal destacar diversos midons catiónics, com la poliamida epiclorohidrina (PAE) i la polietileneimina (PEI).¹⁴⁶ No obstant, si bé aquests compostos són eficients com a retentius, alguns estudis han mostrat que també incrementen considerablement la hidròlisi dels AKD.¹³⁴

Si bé la reacció entre el AKD i la cel·lulosa es troba indicada com una reacció irreversible, alguns estudis proposen que la temperatura pot provocar la reversió d'aquest enllaç.¹⁴⁷

La principal reacció secundària que poden sofrir els AKD és la hidròlisi. Aquesta té lloc seguint un mecanisme anàleg a la reacció amb un alcohol. El producte obtingut en aquest cas però resulta un β -cetoàcid, que per eliminació de CO_2 dóna lloc finalment a una cetona. (Figura 9-7)

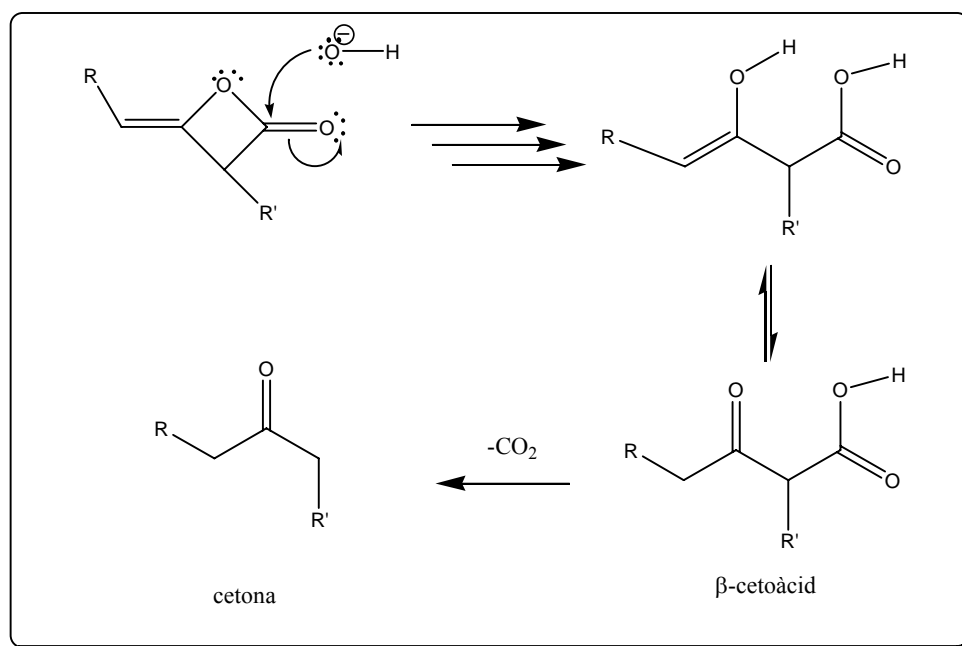


Figura 9-7: Mecanisme proposat per a la reacció d'hidròlisi dels AKD en medi bàsic

9.2.2 Mecanisme reacció de modificació amb silans

Els compostos de tipus silà són comercialitzats habitualment en forma de trialcòxilquilsilans $(\text{RO})_3\text{R}'\text{-Si}$. Aquesta estructura actua com a protectora del grup reactiu silanol (Si-OH) tot evitant-ne les reaccions pròpies d'autocondensació que condueixen a l'obtenció de dímers i oligòmers (Figura 9-8). Així doncs, la utilització d'aquests compostos com a agents d'acoblament requereix ineludiblement una etapa prèvia de desprotecció per mitjà d'una reacció d'hidròlisi.

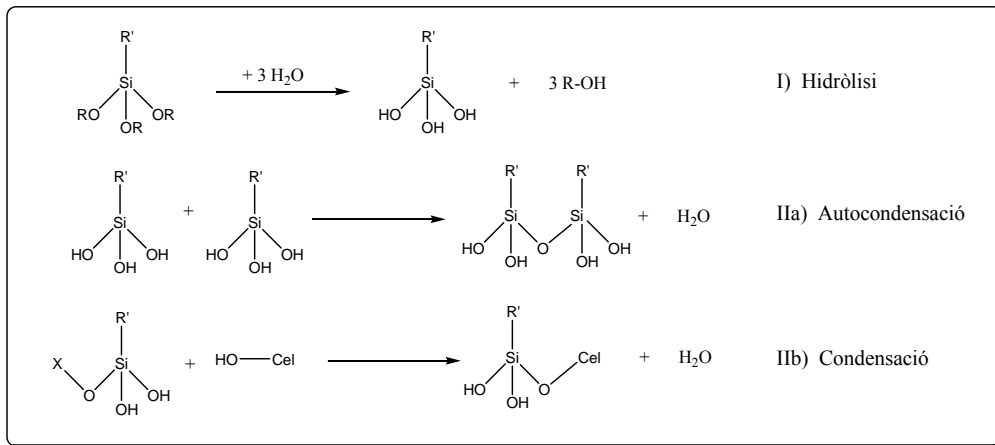


Figura 9-8: Reaccions dels compostos organosilànics en solució

Pohl i Osterhaus¹⁴⁸ varen observar que la velocitat de la reacció d'hidròlisi està catalitzada tant per ions hidrur com hidroxils, per la qual cosa resulta elevada tant a pH bàsic com àcid, amb un mínim d'activitat a pH 7. (Figura 9-9)

Pel que fa referència a la reacció d'autocondensació, la seva cinètica presenta un punt de mínima activitat a pH 4,5 que segons els autors no es veu significativament afectat per la naturalesa del grup organofuncional dels silans. No obstant, en el seu treball només es varen estudiar grups amb efectes inductius i estèrics similars.

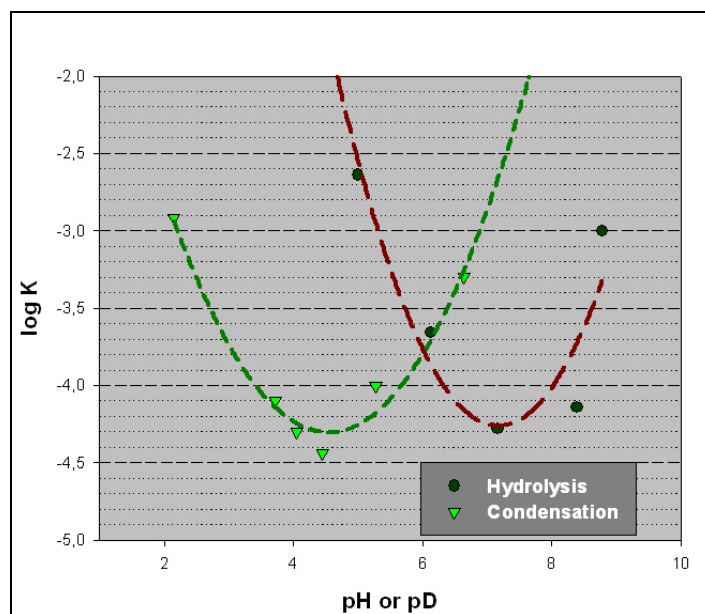


Figura 9-9: Perfil de la cinètica d'hidròlisi i condensació d'un organosilà (adaptada de Pohl i Osterhaus¹⁴⁸)

Així doncs, a partir d'aquests resultats, i com s'ha comprovat experimentalment, hauria de ser factible obtenir solucions de monòmers hidrolitzats i oligòmers de baix pes molecular estables durant hores o fins i tot dies a un pH aproximat de 4,5. Per contra, a pH superiors la consecució de les reaccions de condensació provoca la formació d'aglomerats que amb el temps acaben per precipitar.

9.2.3 Mecanisme reacció de modificació amb isocianats

La reacció entre els grups isocianat i els alcohols és catalitzada per mitjà de compostos organometàl·lics, essent els compostos d'estany els més adients. Es considera que actuen com a àcids de Lewis, interaccionant amb posicions bàsiques dels isocianats i els alcohols.^{149,150} El mecanisme postulat inclou una etapa inicial d'activació del grup isocianat per l'estany (IV) (Figura 9-10) descartant-se l'activació directa de l'alcohol.¹⁵¹

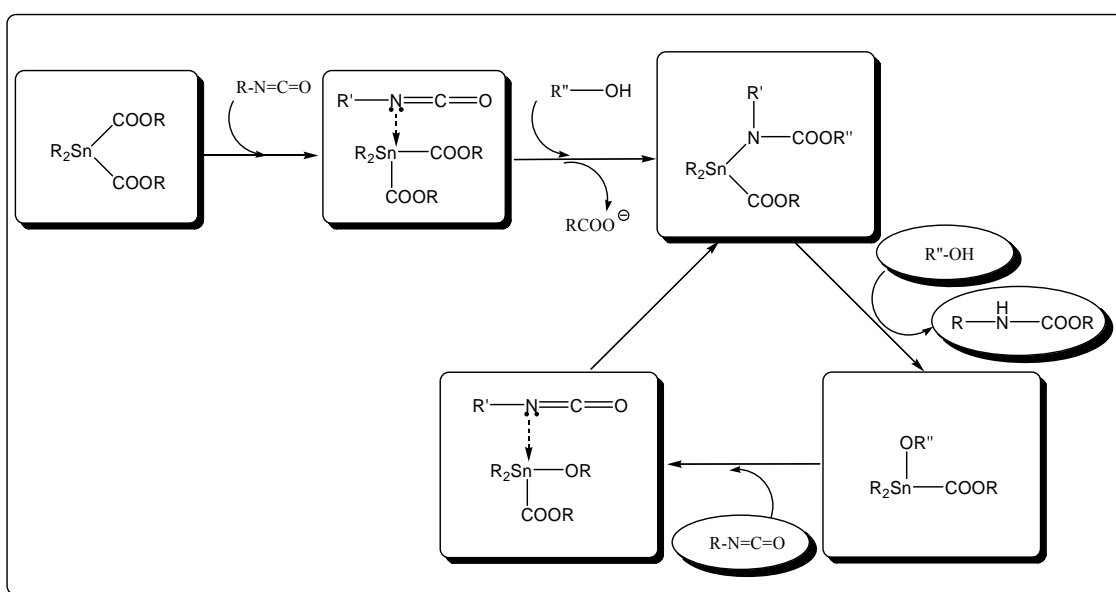


Figura 9-10: Mecanisme de formació d'uretans en presència de catalitzadors d'estany (IV)

Al igual que els alcohols, les amines primàries i secundàries també reaccionen amb els compostos isocianat seguint mecanismes anàlegs. De fet, estudis cinètics han demostrat que la reacció dels isocianats amb amines es troben afavorits davant dels alcohols.¹⁵² En aquest sentit cal considerar que el grup carbamat presenta protons àcids que en

condicions vigoroses poden reaccionar per a donar un compost de tipus biuret i allofanat.^{153,154}

Entre les reaccions secundàries cal destacar la hidròlisi dels isocianats, reacció que es veu catalitzada per la presència d'amines terciàries.¹⁵⁵ El producte de la hidròlisi és una amina primària que pot reaccionar amb un altre grup isocianat per a formar una diurea.

L'esquema general de les reaccions descrites, amb els corresponents productes, es troba representat en la Figura 9-11.

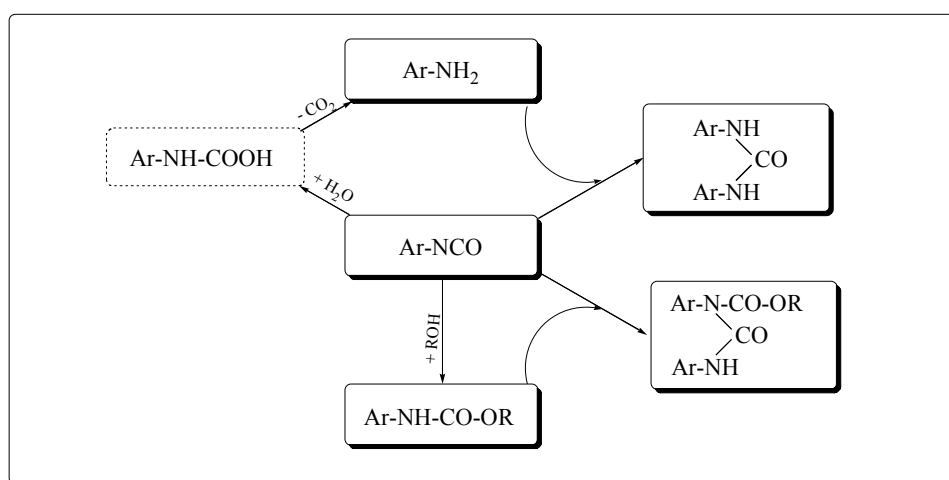


Figura 9-11: Esquema general de reactivitat d'isocianats amb alcohols i aigua

En les condicions de reacció pròpies del procés de carbanilació de la cel·lulosa s'ha observat també la formació de trímers estables.¹⁵⁶ La reacció de trimerització dels isocianats, que competeix amb la carbanilació, està catalitzada per amines, especialment pel DABCO (1,4-diazabicyclo[2,2,2]octà).

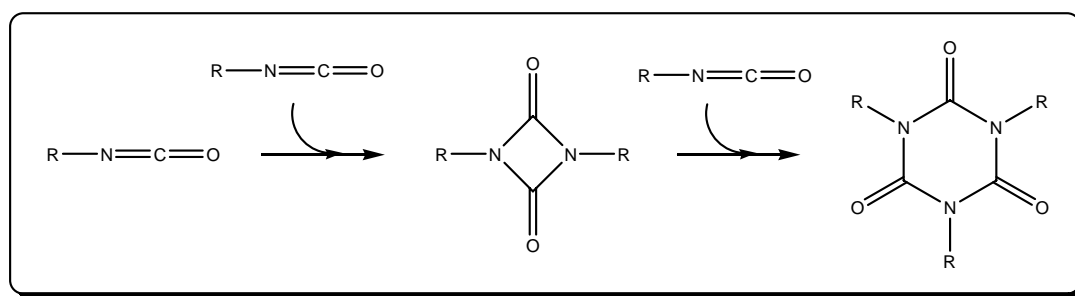


Figura 9-12: Reacció de formació d'isocianurats (trimerització)

Entre la resta de possibles reaccions secundaries cal considerar la formació de carbodiimides. Si bé aquestes solen produir-se només a temperatures molt elevades.

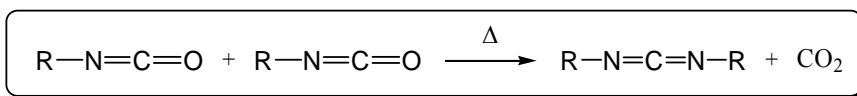


Figura 9-13: Reacció d'obtenció de carbodiimides

9.3 *Procediment experimental*

9.3.1 Reacció amb AKD

Les proves s'han realitzat a escala de laboratori utilitzant volums de 200 ml d'aigua i quantitats de fibra entre 2 i 6 grams.

El procediment típic ha consistit en la individualització de les fibres en un "pulper" a 3000 revolucions. Una vegada la fibra ha estat individualitzada degudament, la mescla resultant es situa en un erlenmeyer de 500 ml on s'ajusta el pH fins al punt desitjat amb un tampó de carbonat / bicarbonat sòdic.

Seguidament es situa en un bany termostatitzat a la temperatura de treball, on es manté entre 10 i 20 minuts per permetre assolir l'equilibri tèrmic, abans d'addicionar-hi la quantitat necessària de AKD. Aquesta addició es realitza en dues addicions ràpides i consecutives, entre les quals s'agita lleugerament el matràs, agitació que es manté després fins al final de la reacció.

El punt d'inici de l'addició de AKD es pren com a temps zero del procés. Un cop assolit el temps de contacte desitjat, la solució es filtra al buit i es renta amb aigua destil·lada i acetona per a facilitar l'assecat.

Després d'assecar a l'aire, el full de cel·lulosa obtingut s'asseca definitivament a l'estufa a 105°C durant uns 20 minuts. Passat aquest temps es retira i es guarda en un dessecador fins al moment de l'anàlisi.

9.3.2 Reacció amb agents d'acoblament organosilans

Els tractaments de modificació superficial amb silans s'ha dut a terme mitjançant l'addició dels silans prehidrolitzats a una suspensió de fibres cel·lulòsiques en una mescla d'etanol aigua al 80% v/v amb agitació durant 2 hores. El procediment detallat és descriu a continuació:

200 grams de material cel·lulòsic sec es dispersen en aigua mitjançant l'ajuda d'un pulper. Llavors es filtren al buit per tal d'eliminar-ne la major part de l'aigua fins a obtenir una massa total d'uns 900 g (200 g de fibra + 700 g d'aigua). Seguidament es traspasa la pasta resultant a un reactor on s'addiciona la quantitat necessària d'etanol i aigua per a obtenir un volum total de 4 litres de solució al 80% en pes.

4 litres al 80% → 3200 g d'etanol + 800 g d'aigua (≈700 g + 100 g)

De forma paral·lela, s'inicia la hidròlisi dels silans. A aquest efecte, 40 g de silà (≈20% en pes respecte a la fibra cel·lulòsica) són sotmesos a un procés d'hidròlisi en 200 ml de solució etanol/aigua 80% a la qual s'afegeix com a agent catalitzador 1-2 ml d'àcid acètic.[#] Transcorregudes dues hores, la solució hidrolitzada es mescla en el reactor amb la fibra cel·lulòsica i es manté en agitació durant 2 hores a temperatura ambient.

Després de filtrar al buit i assecar a l'aire durant 24 hores la fibra s'asseca definitivament a l'estufa a 80°C durant unes 2 hores. Passat aquest temps es retira i es guarda en un dessecador fins al moment de l'anàlisi.

9.3.3 Reacció amb isocianats

9.3.3.1 Anàlisi de la formulació del isocianat de partida

Segons les indicacions del proveïdor, el MDI utilitzat com a reactiu base presenta la següent fórmula i estructura molecular:

[#] Excepte en el cas del Dynasylan AMMO[®]. Segons la seva fitxa tècnica aquest compost s'hidrolitza de forma autocatalítica i no requereix cap iniciador. El temps d'hidròlisi s'ha reduït a 15 minuts.

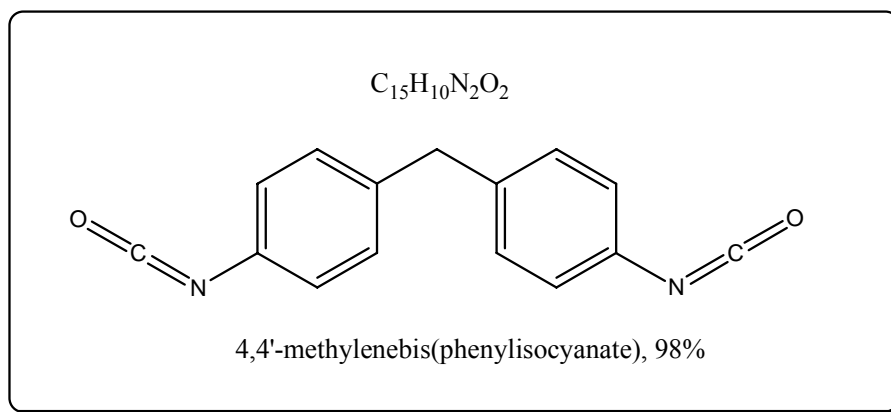
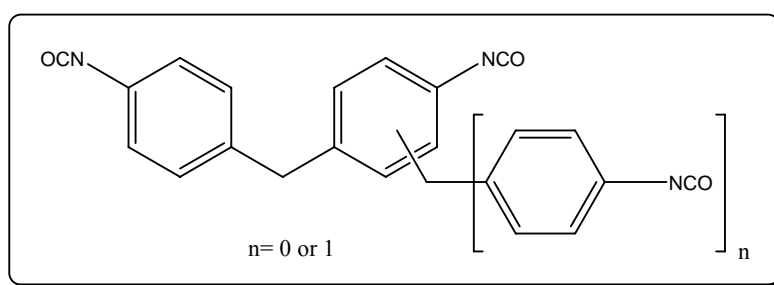


Figura 9-14: Fórmula i estructura del MDI utilitzat segons les dades del proveïdor.

No obstant, cal tenir present que aquest producte és molt sensible a la humitat, sobretot en presència de llum. També és molt sensible a la temperatura i oligomeritza amb una certa facilitat. De fet, sovint el MDI es representa com a:



Així doncs, abans de començar qualsevol reacció que inclogués el seu ús, se'n analitzava la composició mitjançant la valoració volumètrica. Per reacció amb un excés d'una amina els grups isocianat són transformats en grups urea. La valoració de l'excés d'amina permet determinar la quantitat de grups NCO de la mostra.

El procediment utilitzat és el descrit a continuació:

Una mostra del compost a analitzar, típicament 0,1 g en el cas de sòlids i 1-5 ml en el cas de dissolucions, es dissol en 25 ml de toluè. Seguidament s'hi addicionen 25 ml d'una solució N,N-dibutilamina en toluè (2,5% v/v). La solució resultant es manté en

agitació durant no menys de 30 minuts. Passat aquest temps, s'addicionen 100 ml d'isopropanol i es valora amb àcid clorhídric 0,1 N fins a viratge de blau de bromofenol.

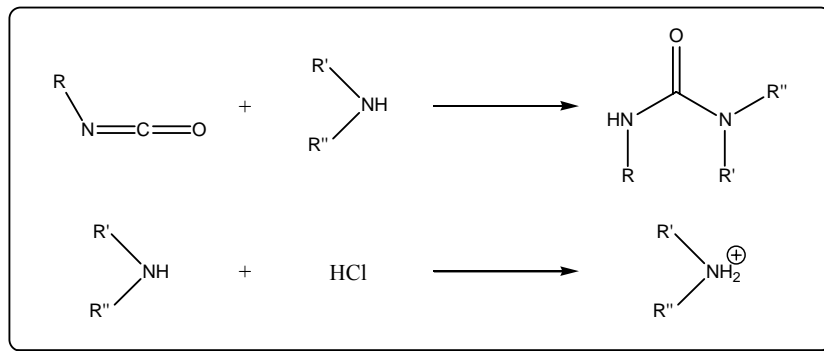


Figura 9-15: Reaccions que intervenen en la determinació de la formulació del MDI

De forma paral·lela es realitza un anàlisi d'un blanc, compost per 25 ml de toluè, 25 ml de la solució de N,N'-dibutilamina i 100ml d'isopropanol.

El resultat final pot expressar-se en forma de %NCO segons l'equació:

$$\%NCO = \frac{(B-V) * 10^{-3} * N * 42}{m} * 100$$

- on:
- B és el volum de HCl consumit pel blanc (en ml)
 - V és el volum de HCl consumit per la mostra (en ml)
 - N és la normalitat de la solució de HCl
 - 42 correspon al equivalent-gram del grup NCO
 - m és la massa en grams de mostra de partida pesada

La designació com a %NCO és utilitzada usualment a nivell industrial. Una mostra monomèricament pura de 4,4'-MDI hauria de mostrar un %NCO típic del 33,6%.

$$\frac{\text{massa NCO teòrica}}{\text{massa molar MDI}} = \frac{42 * 2}{250} = 33.6\%$$

Aquest mateix procediment s'ha utilitzat per a la determinació de la concentració de grups isocianat en una solució. En aquest cas, la denominació com a %NCO no representa una utilitat pràctica, ja que al modificar-se la massa molar en cada possible reacció de modificació, el %NCO variaria. Així doncs, per a mostres de MDI en solució, s'utilitza com a mesura la fórmula estàndard de concentració molar.

$$[\text{NCO}] = \frac{(\text{B}-\text{V}) * \text{N}}{\text{v}}$$

on: B és el volum de HCl consumit pel blanc

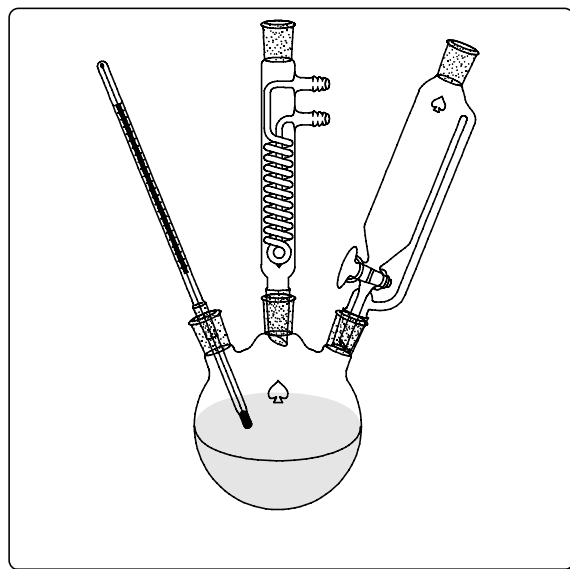
V és el volum de HCl consumit per la mostra

N és la normalitat de la solució de HCl

v és el volum de la mostra analitzada

9.3.3.2 Procediment en la reacció de modificació

En un baló de fons rodó de tres boques es disposen les fibres (5 grams) prèviament assecades en un forn a 105°C. El matràs de reacció es connecta llavors a un muntatge de reflux, un termòmetre per al control de temperatura i un embut d'addició de pressió condensada (veure Esquema 1). S'origina una atmosfera inert mitjançant un flux de nitrogen i s'addiciona, a través de l'embut d'addició, la quantitat apropiada del solvent adient. Una vegada el sistema es troba homogeni, s'addiciona el MDI dissolt en 50 ml del mateix solvent juntament amb unes gotes del compost catalitzador de la reacció, el dilaurat de dibutil estany (DBTL).



Esquema 1: Muntatge experimental utilitzat en el procés de modificació

La suspensió obtinguda es manté en agitació a temperatura controlada mitjançant un bany d'oli de silicona durant 2 hores. Passat aquest temps, la fibra és recollida per filtració i purificada mitjançant successius refluxos en isopropanol (4h) i toluè (4h) en un aparell Soxhlet. Seguidament són rentades repetidament amb aigua i aigua destil·lada. Finalment les fibres són asseccades en un forn a 80°C i guardades en un dessecador fins al moment del seu anàlisi.

9.3.3.3 Síntesi de compostos derivats del MDI

En un baló acoblat a un muntatge experimental igual al descrit en l'apartat anterior (capítol 9.3.3.2; Esquema 1) es dissol el MDI en acetat de butil a 40°C. Es calcula la concentració normal de grups NCO (Veure capítol 9.3.3.1). Mitjançant l'embut d'addició i amb agitació constant, s'addiciona gota a gota una solució que conté la meitat de la quantitat estequiomètrica de l'alcohol i 1 ml de catalitzador (DBTL). La solució es manté en agitació vigorosa durant 15-30 minuts. De forma general els productes resultants d'aquesta modificació parcial s'anomenen abreujadament com a R-M-NCO.

Els compostos R-M-NCO sintetitzats poden ser utilitzats directament sobre les fibres o bé ser més derivatitzats per reacció amb un altre alcohol. En aquest darrer cas, l'addició del segon alcohol es realitza de forma anàloga al primer. Els derivats obtinguts s'anomenen abreujadament com a R-M-R'.

En cas de l'aplicació dels compostos R-M-NCO sobre fibres naturals el procediment és el que segueix:

Les fibres dessecades en un forn a 105°C, es dispersen en la quantitat apropiada de solvent en un baló termostatitzat a 50°C juntament amb 1 ml del catalitzador (DBTL). El compost R-M-NCO hi és afegit gota a gota a través de l'embut d'addició de pressió condensada. La suspensió resultant es manté en agitació durant 1 hora, moment en que les fibres són recuperades per filtració en calent. Seguidament són rentades seguint el mateix procediment descrit en l'apartat 9.3.3.2.

El tractament amb els compostos R-M-R' es realitza en forma de mescla reactiva, és a dir, s'apliquen als materials compòsits durant el procés de mesclat.

9.4 Tècniques experimentals i procediments

9.4.1 Espectroscòpia infraroja (FTIR)

Els àtoms en les molècules no es mantenen estàtics, sinó que vibren al voltant de les seves posicions d'equilibri. La freqüència d'aquestes vibracions depèn de la massa de l'àtom i de la longitud i la força dels enllaços. Les vibracions moleculars són estimulades al absorbir radiacions de la mateixa freqüència que la seva freqüència natural de vibració (que generalment es troba en la regió de l'infraroig. Per a cada molècula es pot produir tot un ventall divers de vibracions. Es basa en la vibració dels enllaços covalents dels compostos causada per l'absorció de radiació.

En els espectrometria FTIR s'irradia les mostres amb totes les freqüències de l'espectre infraroig. Un cop la radiació ha travessat la mostra, els senyals rebuts es converteixen en un espectre on es representa l'absorció (o transmissió) de radiació que s'ha produït a

cada longitud d'ona. S'anomena FTIR degut al tractament matemàtic (Transformada de Fourier) que s'utilitza per a interpretar les dades i generar l'espectre.

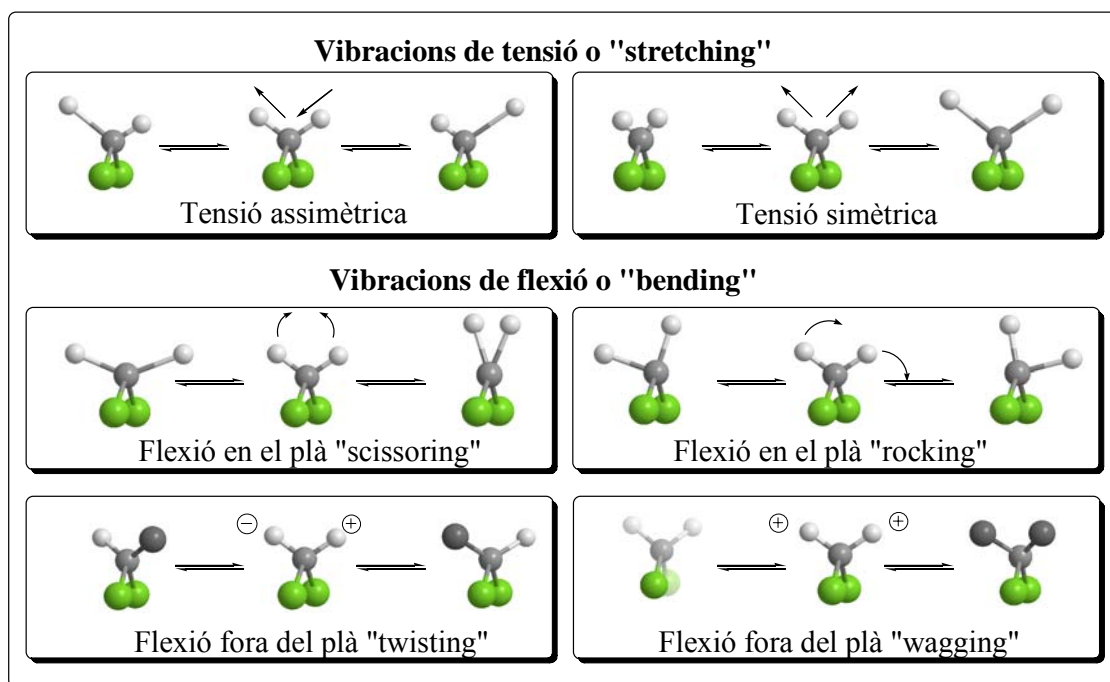


Figura 9-16: Principals modes normals de vibració en espectroscòpia infraroja. Els signes (+) i (-) indiquen desplaçaments dins i fora del pla del paper

Els espectrofotòmetres utilitzats han estat un aparell FTIR Bomem model MB-102 de l'Institut de Química de São Carlos (Universidade de São Paulo) i un FTIR Mattson model Galaxy Series de la Universitat de Girona. Els anàlisis de les mostres s'han realitzat per formació de pastilles de bromur potàssic (KBr). El espectres presentats són el resultat de l'acumulació de 64 escombrats amb una resolució de 4 cm^{-1} .

També s'han realitzat anàlisis mitjançant un espectrofotòmetre FTIR Mattson Satellite amb equipament MKII Golden Gate Reflection ATR System. A diferència dels aparells convencionals de FTIR, el sistema d'atenuació total de la reflectància (ATR) no analitza les radiacions absorbides/transmeses a través de la mostra sinó les que hi són reflectides. D'aquesta manera, l'aparell dona informació únicament dels grups funcionals presents en la superfície de les mostres o fins a uns pocs nanòmetres de profunditat.¹⁵⁷ L'ús d'aquest equipament permet l'estudi directe de les mostres sense necessitat de preparació de pastilles de KBr.

9.4.1.1 Principals bandes d'absorció

A continuació es fa una relació de les principals bandes d'absorció en espectroscòpia infraroja corresponents als grups funcionals dels materials utilitzats en aquest treball.

Les bandes més característiques que presenten la cel·lulosa i en general els materials cel·lulòsics són les relacionades amb els grups hidroxil (O-H) i èter (C-O-C). La primera s'observa com una banda intensa, generalment ampla que apareix a una freqüència de $3600-3300\text{ cm}^{-1}$. Per la seva banda, l'enllaç C-O absorbeix intensament en l'interval $1125-1000\text{ cm}^{-1}$. L'enllaç èter per la seva banda, origina un senyal sovint desdoblada d'intensitat molt elevada a una freqüència de $1300-1000\text{ cm}^{-1}$.

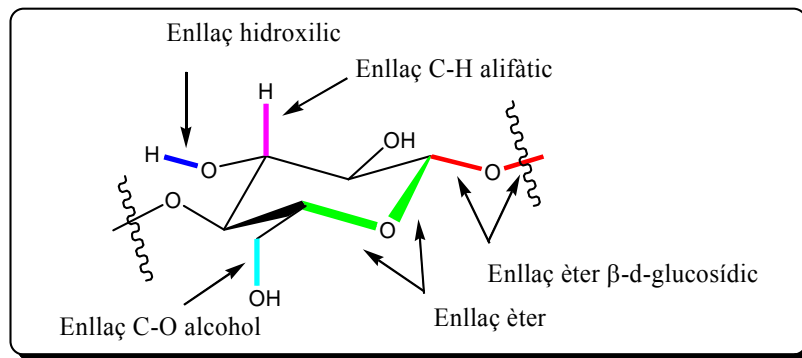


Figura 9-17: Principals tipus d'enllaços que presenten absorció en IR en la molècula de cel·lulosa.

En les reaccions amb compostos isocianat els senyals més destacables són els deguts a la tensió asimètrica de l'enllaç $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ del grup isocianat (aprox. 2275 cm^{-1}). Pel que fa referència al grup carbamat, destaquen els senyals deguts als enllaços N-H, que presenten absorció en la mateixa zona que els hidroxils ($3500-3100\text{ cm}^{-1}$) i els senyals intensos del grup carboxil ($\text{C}=\text{O}$) a $1750-1650\text{ cm}^{-1}$.

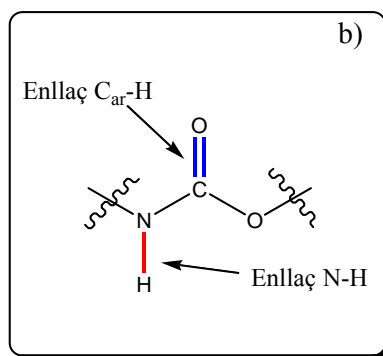


Figura 9-18: Enllaços del grup carbamat que presenten una absorció característica en IR.

Si bé solen presentar intensitats reduïdes el grup benzè presenta diversos senyals característics. Així, els enllaços C=C aromàtics presenten una absorció a 1600 cm^{-1} d'intensitat mitja o dèbil, mentre que els enllaços C_{ar}-H absorbeixen en la zona 3050-3000 cm^{-1} . La unió C_{ar}-C origina un doblet generalment dèbil a 1525-1475 cm^{-1} .

9.4.2 Ressonància Magnètica Nuclear (NMR)

La ressonància magnètica nuclear és un fenomen que succeeix quan el nucli de determinats àtoms es sotmeten a un camp magnètic estàtic i són exposats a un segon camp magnètic oscil·lant.

Quan un àtom amb un numero quàntic de “spin” electrònic diferent de zero es situa en un camp magnètic, els electrons s'orienten en la direcció del camp magnètic. Per al cas més senzill, on l'espín total és 1/2 els nuclis poden prendre dues orientacions bàsiques, paral·lela al camp (estat de mínima energia) o antiparal·lela (estat de major energia).

Isòtop	¹ H	¹³ C	² H	¹⁴ N	¹⁹ F	²⁹ Si	³¹ P
Abundància	99,985	1,108	0,015	99,63	100	4,68	100
Spin nuclear	½	½	1	1	½	1/2	1/2

Taula 9-6: Relació d'alguns isòtops actius en RMN

Si els nuclis són irradiats amb una radiació electromagnètica de la freqüència adequada, es pot propiciar l'absorció d'energia dels nuclis en estat de mínima energia i girar la seva orientació d'espín. Al cessar l'aplicació de radiació electromagnètica, els nuclis retornen al seu estat de mínima energia emetent una radiació que en RMN és recollida i processada.

Cal tenir present que els electrons duen associat un petit camp magnètic degut a la seva rotació al voltant d'un nucli. Així mateix, la densitat electrònica al voltant de cada nucli atòmic és diferent en funció de la resta de nuclis i enllaços de la molècula. Per tant, el camp magnètic associat i conseqüentment el camp magnètic efectiu que actua sobre cada nucli variarà. Aquest fenomen s'anomena desplaçament químic (“chemical shift”)

i permet diferenciar cada nucli atòmic en funció de la seva estructura electrònica i la del seu entorn.

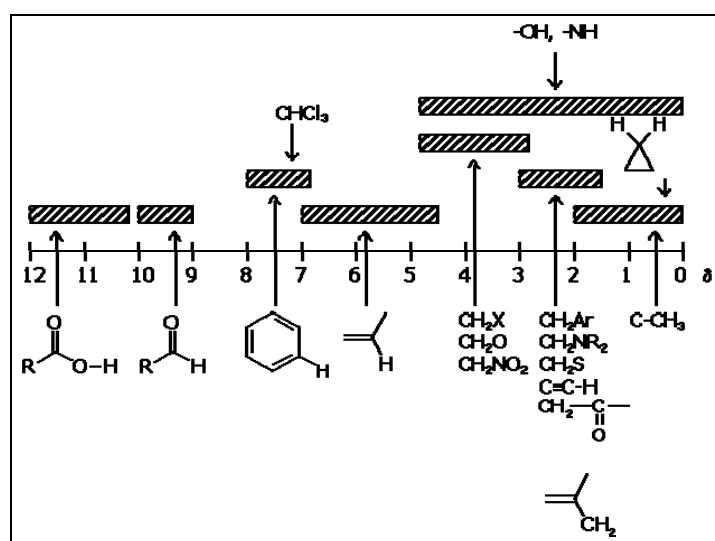


Figura 9-19: Interval de desplaçament químic en ^1H -RMN.

Els espectres de RMN s'han realitzat en un aparell Bruker DPX-200 de la Universitat de Girona i un aparell Bruker AC200 del Instituto de Química de São Carlos (Universidade São Paulo).

Els desplaçaments químics es donen en unitats δ (ppm). Com a referència interna, en els espectres de $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -RMN s'ha utilitzat TMS. En el cas del ^{31}P s'ha usat H_3PO_4 al 85% com a referència externa. En funció de la solubilitat de les mostres s'ha utilitzat com a solvent el dimetilsulfòxid (DMSO-d_6) i el cloroform (CDCl_3).

9.4.3 Anàlisi Elemental Quantitatiu (EA)

Les dades sobre la composició elemental d'un compost són de gran utilitat per a establir-ne l'estructura quan aquesta no és coneguda. A partir del contingut percentual dels diversos elements químics presents en la mostra es pot deduir la fórmula empírica de la substància analitzada.

La composició es determina per la combustió d'una mostra en un forn d'atmosfera controlada. La separació i posterior anàlisi dels gasos resultants es realitza mitjançant un mètode cromatogràfic automàtic. Aquest mètode permet determinar la composició percentual de carboni, nitrogen, hidrogen i sofre.

Les determinacions de la composició centesimal s'han dut a terme als Serveis Tècnics d'Anàlisi de la Universitat de Girona amb un aparell Fisions EA-1108. Les condicions utilitzades per a l'anàlisi de les mostres han estat una temperatura de forn de 1015°C durant el procés de combustió i 610°C durant l'etapa de reducció. El flux d'heli utilitzat per arrossegar els vapors generats ha estat de 120 µl/min i el temps emprat en realitzar els anàlisis ha estat de 600 s (10 min).

Per tal d'obtenir mostres el més homogènies i representatives possible, aquestes han estat triturades en un molí de boles Retsch Mixer Mill MM200 durant 15 minuts a una freqüència d'oscil·lació de 30 Hz.

La higroscòpia de les fibres analitzades i la seva estructura macromolecular dificulta la pesada precisa d'una mostra homogènia. Per aquest motiu han estat assecades en un forn a 105°C durant un període no inferior a 24h i guardades en un dessecador fins al moment de l'anàlisi.

9.4.4 Microscòpia Electrònica Rastreig (SEM)

En aquesta tècnica, la superfície de la mostra a analitzar és escombrada mitjançant un bombardeig electrònic focalitzat d'alta energia. Els electrons incidents causen l'excitació d'electrons secundaris de baixa energia alguns dels quals escapen de la superfície. Els electrons secundaris emesos són detectats mitjançant la seva atracció a una pantalla recoberta en el seu interior per un pigment luminiscent.

Els anàlisis de microscòpia electrònica s'han dut a terme als Serveis Tècnics d'Anàlisi de la Universitat de Girona amb un aparell Zeiss model DSM 960A. Les imatges s'han registrat digitalment amb una resolució de 1024x1024 píxels.

Per tal de fer les observacions és realitza una preparació prèvia segons el mètode de “sputtering”. Les fibres són fixades en un suport mitjançant una cinta bi-adhesiva conductora i posteriorment són recobertes amb una fina capa d’or que incrementa el poder de reflexió de la mostra.

La barra de micròmetres que es pot apreciar en les micrografies és un pas d’escala directe.

9.4.5 Microscòpia òptica

La determinació de longitud mitjana de les fibres de pi s’ha dut a terme mitjançant un analitzador Kajaani FS-100 (Kajaani Electronics Ltd., Finland) cedit per l’empresa Torraspapel, S.A. La determinació de la longitud de les fibres es realitza mitjançant un mètode òptic d’anàlisi.

Una suspensió aquosa diluïda de les fibres és aspirada a través d’un tub capil·lar el qual és irradiat amb llum polaritzada. La detecció de desviacions en la direcció de la llum polaritzada és assignada a la seva col·lisió amb les fibres presents en la solució. La relació entre el flux de la solució i el temps que es manté la desviació de la llum permet establir la longitud de la fibra.

En funció de la consistència i volum de la mostra, aquest procediment permet en cada assaig (2-5minuts) l’anàlisi de 2000-5000 fibres individuals.

La mesura del diàmetre de les fibres s’ha realitzat mitjançant l’anàlisi de fotografies obtingudes per microscòpia òptica. L’aparell utilitzat ha estat una lupa binocular Zeiss Stereo model Discovery V12 que permet treballar en un rang de 12 a 150 augments. La determinació s’ha realitzat mitjançant la mesura mitjançant el programa Sigmascan Pro 5 d’un mínim de 200 fibres.

9.5 Avaluació quantitativa del grau modificació

9.5.1 Determinació per Anàlisi Elemental Quantitatiu

El càlcul del percentatge de cadascun dels àtoms en un determinat compost es realitza aplicant l'equació:

$$\% M = \frac{AWM * nM}{MW} * 100 = \frac{AW M * nM}{AW M_i * nM_i} * 100$$

on M representa l'element química el percentatge centesimal del qual volem calcular, AWM representa la seva massa atòmica, n és el nombre d'àtoms d' M en la fórmula empírica del compost i MW representa la massa total de la fórmula empírica.

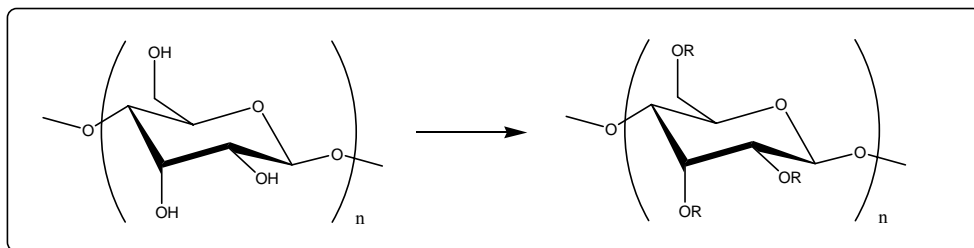
Considerant que la mostra de partida fos cel·lulosa pura (unitats enllaçades de β -D-glucosa, de fórmula empírica $C_6H_{10}O_5$) la seva composició centesimal seria:

$$\% C = \frac{12 * 6}{12*6 + 1*10 + 16*5} * 100 = 44.44\%$$

$$\% H = \frac{1 * 10}{12*6 + 1*10 + 16*5} * 100 = 6.22\%$$

$$\% O = \frac{16 * 5}{12*6 + 1*10 + 16*5} * 100 = 49.34\%$$

La modificació química de la cel·lulosa en suposa un canvi en la seva estructura, que de forma simplificada pot representar-se com:



on R pot ser H o el grup introduït per l'agent alquilant. De fórmula empírica del compost obtingut es pot descriure de forma general com $C_6H_7O_5R_3$.

El nombre d'unitats d'agent modificant introduïts en l'estructura es defineix com a grau de substitució (DS). Aquest valor que pot oscil·lar des d'un valor mínim de 0 fins a un màxim de 3. Un grau de substitució 0 es correspon amb la cel·lulosa pura. En aquest supòsit tots els grups R són H. Per contra, l'altre extrem, un DS=3.0 indica que la modificació química introduïda en la cel·lulosa ha estat total i tots els grups hidroxils han estat modificats.

Assumint aquesta definició, la fórmula empírica de la cel·lulosa quedarà descrita com:



Per tant, la massa corresponent a la fórmula empírica de la cel·lulosa serà:

$$MW = 12 \cdot 6 + 1 \cdot 7 + 16 \cdot 5 + MW_R \cdot DS + 1 \cdot (3 \cdot DS)$$

on MW_R indica la massa molecular del fragment R introduït.

Així doncs, la seva composició centesimal podria ésser calculada a partir de la fórmula:

$$\% M = \frac{AWM \cdot nM}{MW} \cdot 100 = \frac{(AWM \cdot nM_c) + (AWM \cdot nM_r) \cdot DS + 3 \cdot nM_H}{12 \cdot 6 + 1 \cdot 7 + 16 \cdot 5 + MWR \cdot DS + 1 \cdot (3 \cdot DS)} \cdot 100$$

Equació 1

Seguint la nomenclatura anterior, nM_c és el nombre d'àtoms d'M en la fórmula anteriorment descrita, nM_r representa el nombre d'àtoms M en el fragment R i nM_H indica el nombre d'àtoms de M en l'hidrogen. Aquest darrer terme lògicament serà sempre 0 excepte en el cas del càlcul centesimal del propi hidrogen.

Ara bé, cal tenir present que degut al baix pes molecular del hidrogen, el valor del seu percentatge centesimal està sotmès a un error relatiu considerable. D'altra banda, al contrari del que succeeix amb la resta d'elements, el valor del %O s'obté per diferència ($\%O = 100 - \%C - \%H - \%N - \%S$) per tant tampoc resulta apte per ser pres com a

referència. Així doncs, en els càlculs del DS es sòl utilitzar el valor experimental de %C.

$$\% C = \frac{(12 * 6) + (12 * nC_r) * DS}{12 * 6 + 1 * 7 + 16 * 5 + MWR * DS + 1 * (3 - DS)} * 100$$

Equació 2

Coneguda doncs la fórmula molecular de l'agent modificant introduït i el valor experimental del % centesimal del carboni es pot calcular de forma directe el grau de substitució assolit (DS). Aïllant DS de l'equació anterior, s'arriba a:

$$DS = \frac{162 * \%C - 7200}{1200 * nC_r - \%C * (MWR - 1)}$$

Equació 3

Aquesta equació és vàlida però únicament en cas d'utilitzar un substrat de partida i uns reactius de composició perfectament coneguda. En el cas present, cal observar que les fibres naturals no estan compostes de cel·lulosa pura.

L'anàlisi centesimal de les fibres naturals de partida no s'ajusten als valors establerts per a la cel·lulosa pura (44,4%C; 6,2%H; 49,4%O). La impossibilitat d'assignar una fórmula empírica real ha forçat la recerca de noves vies per a establir el DS, sempre tenint present els valors empírics del %C dels substrats.

Per definició un DS de 0 correspon a la cel·lulosa pura i per tant hauria de presentar un %C del 44,44%. Per tal de contrarestar la diferència observada entre el valor esperat i el real s'ha inclòs un terme ΔC en l'Equació 2. Aquest factor ΔC correspon a la diferència entre el valor teòric de %C en la cel·lulosa pura ($\%C_{\text{teòric}} = 44,44\%$) i el valor experimental del substrat ($\%C_0$).

$$\Delta C = \%C_{\text{teòric}} - \%C_0$$

Equació 4

Així, l'expressió del %C quedaria com:

$$\%C_{\text{exp}} + \Delta C = \frac{(12 * 6) + (12 * nC_r) * DS}{12 * 6 + 1 * 7 + 16 * 5 + MWR * DS + 1 * (3 - DS)} * 100$$

Equació 5

i el càlcul del grau de substitució vindrà expressat de la forma:

$$DS = \frac{162 * (\%C + \Delta C) - 7200}{1200 * nC_r - (\%C + \Delta C) * (MWR - 1)}$$

Equació 6

9.5.2 Espectroscòpia d'Absorció Atòmica (AAS)

L'espectroscòpia d'absorció atòmica utilitza la capacitat d'absorció de radiació per part dels àtoms en fase gasosa per determinar-ne la concentració. Com que les mostres generalment es troben en estat líquid o sòlid, els analits han de ser prèviament desolvatats i vaporitzats mitjançant una font d'alta temperatura, com ara una flama, un forn de grafit o un plasma d'acoblament inductiu.

Els àtoms absorbeixen llum ultraviolada o visible per tal de dur a terme transicions electròniques a estats de més elevada energia. La longitud d'ona absorbida és específica per a cada element. La concentració de l'analit pot determinar-se a partir de la quantitat de radiació absorbida. Per tal de facilitar la selecció de les longituds d'ona adequades i minimitzar així les possibles interferències per part d'altres elements, la font lluminosa generalment consisteix en una làmpada de càtode buit del mateix element en estudi.

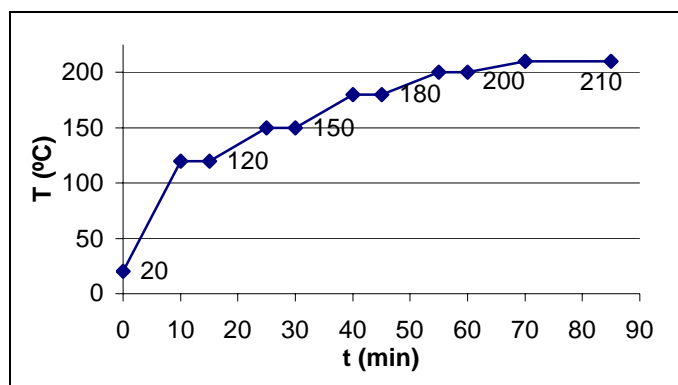
9.5.2.1 Anàlisi de Silici per AAS – Preparació de mostres

L'absorció atòmica requereix treballar amb mostres en estat líquid. Així doncs, la primera etapa del procés s'ha centrat en l'obtenció d'un mètode de disgregació de les fibres tractades.

Durant les reaccions de modificació poden formar-se oligòmers de condensació amb estructura de silicat. Per tal d'assegurar la solubilització de totes les espècies de silici, durant les etapes de disgregació s'ha addicionat àcid fluorhídric. Aquest àcid degrada els enllaços Si-O, descomponent així qualsevol oligòmer present en la mostra en estructures simples solubles.

Degut a la volatilitat dels fluorurs resultants cal prendre mesures per tal d'evitar la pèrdua d'analit (silici).¹⁵⁸ És per aquest motiu que la disgregació s'ha dut a terme en un aparell microones d'alta pressió. Aquest equipament permet aplicar elevades temperatures en envasos estancs. L'efecte combinat d'elevada pressió i temperatura permet que el procés de digestió transcorri de forma molt més ràpida i efectiva alhora que evita la pèrdua dels compostos volàtils.

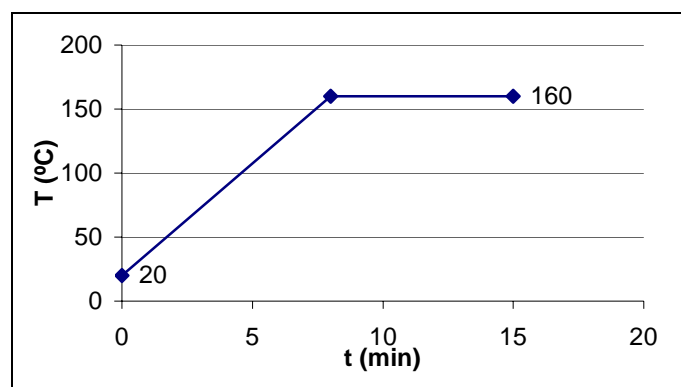
L'aparell utilitzat ha estat un Milestone Ethos Plus dels Serveis Tècnics de Recerca (STR) de la Universitat de Girona. Mostres de 0.2 g s'han digerit en una mescla d'àcid nítric (3 ml), àcid fluorhídric (1 ml), peròxid d'hidrogen (2 ml) i aigua MilliQ (2 ml) segons el programa de temperatures adjunt. Per tal d'evitar contaminació amb altres metalls, tots els àcids utilitzats han estat de qualitat Suprapur.



Programa 1: Programa de temperatures aplicat per a la digestió àcida en microones d'alta pressió

La capacitat de l'àcid fluorhídric d'atacar els enllaços Si-O imposa la necessitat de treballar amb material exempt de silicats. No obstant, algunes parts internes dels aparells de AAS, com per exemple la bola d'impacte d'alguns nebulitzadors, estan realitzats en material de vidre. Per tal d'eliminar interferències en les mesures degudes al possible atac de restes de HF a aquests components, ha estat necessari incorporar un procés addicional destinat a neutralitzar aquest àcid.

Aquest ha consistit en una segona digestió duta a terme segons el Programa 2 després d'addicionar 5 ml d'àcid bòric al 5% a cadascuna de les mostres.



Programa 2: Programa de temperatures aplicat per a la desactivació de l'àcid fluorhídric en la digestió de mostres per microones d'alta pressió

Un cop digerides les mostres, per tal d'evitar la pèrdua d'elements volàtils les mostres s'han estabilitzats amb àcid nítric al 3% i conservats en un frigorífic a 4-8°C fins al moment de l'anàlisi. Les mostres s'han digerit per duplicat amb dos blancs portats en paral·lel.

9.5.2.2 Anàlisi de Silici. Determinació per AAS – ICP.

La determinació per espectroscòpia d'absorció atòmica amb plasma d'acoblament inductiu (AAS – ICP) s'ha realitzat en un equip Agilent 7500c model G3155A ICP-MS.

Les mostres digerides han estat diluïdes en aigua desionitzada de qualitat Milli-Q. La determinació del volum final s'ha realitzat per pesada. El valor obtingut inclou la integració de 3 rèpliques.

El calibrat s'ha realitzat per addicions estàndard amb cinc patrons preparats sobre mostra diluïda 1:10 amb aigua desionitzada a partir d'un patró de silici traçable a NIST.

9.5.3 Anàlisi de l'Energia Dispersiva de Raigs X (EDX)

Aquesta tècnica s'utilitza en conjunció amb la microscòpia electrònica de rastreig (SEM). Consisteix en fer incidir un feix d'electrons sobre la superfície d'un substrat conductor. L'energia del feix, que sol oscil·lar entre 10-20 KeV, causa l'emissió de radiació X en la regió situada a aproximadament 1-2 µm de profunditat del material en estudi. L'energia dels raigs generats depèn directament dels elements químics que componen el material, per la qual cosa, aplicant els factors de sensibilitat (K) apropiats a cada senyal es pot determinar la composició de la superfície del material.

El detector de SiLi utilitzat en EDX generalment està protegit per una finestra de beril·li. L'absorció de raigs X per part del beril·li limita la detecció d'elements amb número atòmic inferior a 11 (sodi).¹⁵⁹

Els valors indicats corresponen al percentatge centesimal en pes de cada element determinat en la mostra després d'aplicar-los el respectiu factor de correcció (K). L'anàlisi s'ha dut a terme en els STR de la Universitat de Girona amb el microscopi SEM indicat en el capítol anterior.

9.5.4 Espectroscòpia Fotoelectrònica de Raigs X (XPS) o Espectroscòpia Electrònica per Anàlisi Química (ESCA)

Aquesta tècnica, desenvolupada a mitjans dels anys 60 per Kai Siegbahn i el seu grup de recerca, es basa en l'efecte fotoelèctric. En assaigs per XPS, un fotó és absorbit per un àtom d'una molècula o sòlid, la qual cosa provoca l'emissió d'un electró de les capes

internes del nucli. La distribució de l'energia cinètica dels fotoelectrons emesos (és a dir, el nombre d'electrons emesos en funció de la seva energia cinètica) pot ser mesurada utilitzant un analitzador apropiat, obtenint-se un espectre fotoelectrònic.

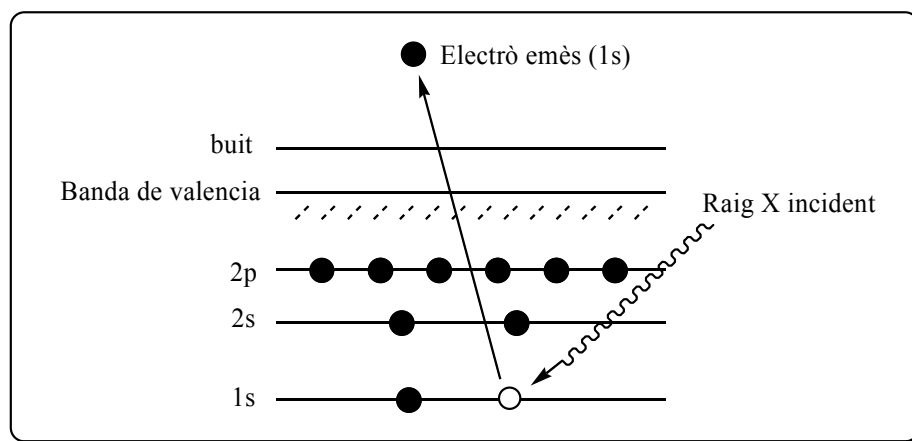


Figura 9-20: Diagrama esquemàtic del procés XPS mostrant la fotoionització d'un àtom i l'emissió d'un electró 1s.

Cada element presenta una energia característica per a cada orbital atòmic i per tant dona lloc a un conjunt de pics característics. Si bé la forma de cada pic i la seva energia pot veure's lleugerament alterada per l'estat químic de l'àtom emissor, la presència de pics d'una determinada energia indica la presència específica d'un element. A més, la intensitat dels pics està directament relacionada amb la concentració de l'element en la regió analitzada.

Degut al curt abast dels fotoelectrons que són excitats en el sòlid es tracta d'una tècnica molt específica per a l'estudi de les superfícies dels materials. Es considera que la profunditat de l'anàlisi és de tan sols 3-10nm. Si bé no és sensible al hidrogen i l'heli, la tècnica de XPS pot detectar la resta d'elements.

Assignació	O 1s	Ca 2s	N 1s	Ca 2p	C 1s	S 2s
Senyal (eV)	532	438	399	347	284	229
Assignació	S 2p	Si 2s	Si 2p	Mg 2s	O 2s	C 2p
Senyal (eV)	164	149	99	89	24	7

Taula 9-7 : Senyals característics de diversos elements químics en XPS.¹⁶⁰

L'anàlisi s'ha dut a terme en un espectròmetre XSAM800 (Kratos Analytical Ltd.) operat en mode d'anàlisi de transmissió fixa (FAT). Les probes s'han realitzat amb un ample de banda de 10 eV amb una font de radiació X per a generar radiació no monocromàtica de MgK_{α} i AlK_{α} ($h\nu=1253,7$ eV i $1486,7$ eV, respectivament). Els assaigs s'han realitzat sota una corrent de 10mA i un voltatge de 13 kV.

Les mostres han estat analitzades en una cambra d'ultra-alt-buit (UHV), a una pressió d'operació bàsica de $\sim 10^{-7}$ Pa. Els assaigs s'han realitzat a temperatura ambient amb un angle d'incidència de 60° respecte a la normal de la superfície. Els espectres s'han registrat en una estació de control Sun SPARC Station 4 amb software Vision (Kratos Analytical Ltd.). L'ajust dels pics s'ha realitzat aplicant els perfils de Voigt.

Els valors indicats corresponen al percentatge centesimal de cada element determinat en la mostra després d'aplicar-los el respectiu factor de correcció.

9.6 Anàlisi de propietats físico-químiques

9.6.1 Assaig de mullabilitat o de flotació

Les fibres naturals no tractades presenten una mullabilitat molt bona envers l'aigua. Quan les fibres es posen en contacte amb aigua, aquesta és absorbida i penetra en el seu interior per fenòmens de tensió superficial i capil·laritat. Quan l'aigua continguda en la paret s'incrementa té lloc un augment del volum de la fibra, que va continuant fins a un nivell de saturació o fins que l'aigua es diposita en l'interior del lumen. L'atracció existent entre la fibra i l'aigua resulta més forta que no pas la que es dona entre fibra-fibra. Com a conseqüència d'això l'aigua va trencant les unions entre fibres.

Les modificacions realitzades sobre les fibres els imparteix una certa hidrofòbia. Aquest fet evita que la fibra entri en contacte extrem amb l'aigua tot evitant-ne la penetració. D'aquesta forma les fibres es mantenen més cohesionades.

La no penetració de l'aigua en l'interior de les fibres provoca que aquestes es mantinguin en flotació. Això és degut al fet que el lumen fibril·lar hi queda aire reclus,

que disminueix la densitat aparent de les fibres. El temps que triga l'aigua a desplaçar l'aire de l'interior de les fibres i conseqüentment provocar-ne la precipitació, ens dona una certa informació qualitativa del grau d'hidrofòbia introduïda.

9.6.2 Proves de sustentació d'una gota (impermeabilitat)

Aquest és un mètode d'anàlisi simple que permet avaluar de forma ràpida i senzilla la hidrofòbia d'una superfície.

Consisteix en premsar durant cinc minuts, amb l'ajut d'un corró, les fibres naturals per tal d'assegurar-ne una superfície perfectament llisa, homogènia i lliure de pertorbacions. Una vegada assolit aquest punt es dipositen, amb l'ajut d'una pipeta pasteur, tres gotes d'aigua desionitzada sobre diferents punts de la fulla obtinguda.

La mesura del temps transcorregut des d'aquest moment fins que les diferents gotes són absorbides ens donarà una referència sobre la hidrofòbia de la mostra.

9.6.3 Assaigs d'absorció d'humitat i d'aigua

Quan un element higroscòpic es posa en contacte amb una atmosfera amb una certa humitat relativa tendirà a incorporar o cedir la seva pròpia humitat fins a arribar a un estat d'equilibri (HR).

Així, si el substrat higroscòpic es posa en contacte amb un medi que conté una humitat relativa superior al contingut en humitat del producte, aquest tendirà a fixar vapor d'aigua fins a assolir el seu estat d'equilibri. Per contra, si el substrat es situa en un ambient amb una humitat relativa inferior la tendència serà a cedir vapor d'aigua.

En aquest anàlisi, les mostres són completament assecades a l'estufa a 105°C durant un mínim de 2 dies per a eliminar-ne el màxim d'humitat. Tot seguit les mostres es pesen i es situen en un recipient tancat hermèticament que conté una solució saturada de sulfat de coure preparada segons la recomanació OIML R 121. Aquesta solució a 25°C

proporciona una humitat relativa de l'aire constant del 97.2%.^{161,162} Les diferents mostres es situen en un gresol de vidre tarat que es col·loca dins del recipient tancat que es manté a una temperatura constant de 25°C. Al ser la humitat en el recipient molt superior a la del substrat, aquest absorbeix humitat fins a assolir el seu punt d'equilibri. L'anàlisi diari del pes de les fibres permet avaluar la velocitat d'absorció d'humitat, així com el valor de la humitat d'equilibri.

En els cas dels materials compòsits, degut a la seva reduïda cinètica d'absorció d'humitat, s'han realitzat assaigs d'absorció d'aigua. En aquestes proves, les mostres dels materials, assecades segons el procediment anteriorment descrit, es submergeixen completament en aigua destil·lada en un recipient tancat que es manté en condicions de temperatura controlada (25°C).

9.6.4 Avaluació del grau de demanda aniònica .

La mesura de la demanda aniònica d'una substància ens dóna informació sobre la seva polaritat i, de forma indirecta, sobre la seva compatibilitat envers una altra. Les mesures s'han realitzat aplicant la tècnica desenvolupada per Terayama¹⁶³ i posteriorment aplicada per diversos grups d'investigació.^{164,165}

Per tal de minimitzar els efectes d'adsorció en superfície és necessari que les mostres a analitzar presentin tamanyes de partícula similars. Per tal d'assolir aquest fet les mostres han estat polvoritzades en un molinet de cafè. La plasticitat i flexibilitat d'algunes de les substàncies analitzades n'ha dificultat la trituració les mostres, motiu pel qual han estat prèviament tractades amb nitrogen líquid.

El procediment d'anàlisi és el que segueix:

Un cop polvoritzada, es prepara una suspensió de la mostra a analitzar a una consistència de 1%. A 25ml de la suspensió s'hi addicionen 4 ml del polímer catiònic metil glicol quitosà (MGCh).

Després de mantenir-la en agitació 1min, la suspensió és centrifugada a 3000 rpm durant 15 minuts. Aleshores es recullen 10 ml del sobrenedant en una cel·la de mesura i es valora amb una solució de polivinil sulfat potàssic (PVSK) de concentració i activitat coneguda. L'indicador utilitzat és el blau d'*o*-toluidina.

La tècnica es basa en la neutralització de les càrregues anióniques presents en la mostra per part del MGCh, d'estructura catiónica. Com que la quantitat afegida suposa un excés una certa càrrega catiónica residual roman en la solució. Aquest excés és el que es valora amb el PVSK. Així doncs, es realitza també un anàlisi d'un blanc amb aigua destil·lada.

El càlcul de la demanda catiónica de la mostra en estudi es realitza a partir de l'equació:

$$q = \frac{(V_2 - V_1) * C}{W_t}$$

on $V_2 - V_1$ indica la diferència de volums d'agent valorant consumits entre la mostra i el blanc d'aigua destil·lada analitzada; C representa la concentració de l'agent valorant; W_t és la massa de mostra original utilitzada en la valoració.[‡]

9.6.5 Angle de Contacte

L'angle de contacte és una mesura quantitativa que relaciona la mullabilitat de la superfície d'un sòlid que es mulla amb un líquid. Aquest angle oscil·la entre 0° (mullabilitat perfecta) i els 180° (completament no-mullable). La mullabilitat d'un sòlid per un líquid és un paràmetre que cal obtenir ja que determina en gran mesura de la seva actuació en la seva pretesa aplicació.

Així per exemple, una fibra que no presenti una bona mullabilitat per un colorant determinat acabarà mostrant una coloració irregular. Anàlogament, una baixa

[‡] Al determinar el valor de W_t cal considerar la dilució realitzada al addicionar els diferents reactius i el volum de sobrenedant analitzat

mullabilitat entre una fibra de reforç i la matriu amb la qual ha de ser mesclada per a formar un material compost propiciarà l'establiment d'interaccions febles en la interfase fibra–matriu. Això a la seva vegada, suposarà l'obtenció d'un compost amb unes característiques mecàniques poc eficients.

9.6.5.1 Mètode de Wilhemy

El mètode “tradicional” per a la mesura de l'angle de contacte de fibres individuals és la tècnica de Wilhemy. Aquest mètode suposa la immersió d'una fibra individual en un líquid no–penetrant mentre es mesura la força en la fibra deguda a la humectació. Un angle de contacte d'avenç és determinat a partir de les dades de força obtingudes durant la submersió de la fibra en el líquid. Igualment es determina un angle de contacte de retrocés a partir de les dades pertanyents a la retirada de la fibra del líquid (veure Figura 9-21).

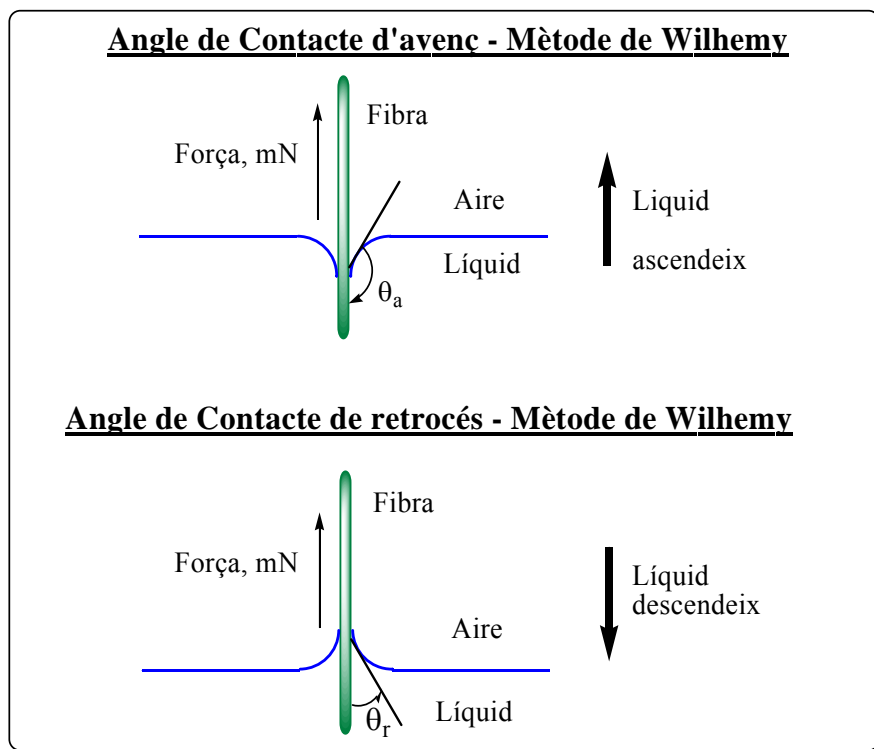


Figura 9-21: Determinació de l'angle de contacte pel mètode de Wilhemy per a fibres individuals

Els angles de contacte es calculen a partir de les dades de força aplicant l'equació de Wilhemy:

$$\cos \theta = \frac{F - F_b}{l \sigma}$$

Equació 7: Equació de Wilhemy

on θ és l'angle de contacte, l és el perímetre de la fibra, σ representa la tensió superficial del líquid, F és la força total percebuda per la fibra en qualsevol punt de la immersió, i F_b és la component ascensional de la força ("buoyancy") sobre la fibra en qualsevol punt de la immersió. El component F_b és degut al desplaçament del líquid quan la fibra hi és submergida o n'és retirada. El valor de $F - F_b$ sovint es veu representat com F_w o força de Wilhemy.

Per a una mostra uniforme, la força (F) decreix linealment al submergir la mostra. Això és degut a que la força de Wilhemy (F_w) roman constant mentre que F_b esdevé més negativa (durant la immersió, la resistència del líquid empeny la fibra enlaire i per tant és defineix com a negativa). l'extrapolació de la porció lineal de la representació de la Força Vs. Posició al punt en que la submersió és zero ens dóna un valor de la força (F) igual a F_w , ja que en la posició zero (i només en aquest punt) F_b és 0. Aquest valor de F_w és el que s'utilitza per a calcular l'angle de contacte d'avenç. L'angle de contacte de retrocés es mesura de forma anàloga.

Un dels principals inconvenient d'aquest mètode prové de la necessitat de determinar el perímetre mullat (l) de la fibra a analitzar. Si bé determinar aquest valor resulta possible per a una fibra individual, no hi ha garanties de que aquest (o fins i tot la seva mitjana), es correspongui amb el perímetre real de la fibra a utilitzar en la mesura d'angle de contacte. A més a més, cal tenir present que la irregularitat pròpia de les fibres naturals pot dur a l'obtenció de valors incorrectes. La reproductibilitat dels resultats pot ser doncs bastant limitada.

Les fibres petites (particularment aquelles amb diàmetres inferiors als 100 micròmetres) tendeixen a ser suficientment flexibles per a doblegar-se en el moment del contacte inicial amb la superfície del líquid. Això fa que la mesura a partir del mètode de Wilhemy resulti impossible.

9.6.5.2 Mètode d'absorció Washburn ("Capillary Rise")

Aquest mètode d'anàlisi permet la caracterització de sòlids porosos, pigments, teixits i fins i tot de materials en pols. Anteriorment, aquesta determinació tan sols era possible a través de mètodes òptics com el mètode de la gota sèssil.

En aquest mètode, una quantitat controlada del material en pols a analitzar ha de ser comprimit en un tub tancat amb una placa porosa en l'extrem inferior. Després de connectar la cel·la compactada en el tensiòmetre, aquesta es posa en contacte amb la superfície del líquid, però sense submergir-s'hi. La detecció del increment de pes per unitat de temps ens indicarà el grau de mullabilitat al tractar les dades segons les equacions de la teoria de Washburn.

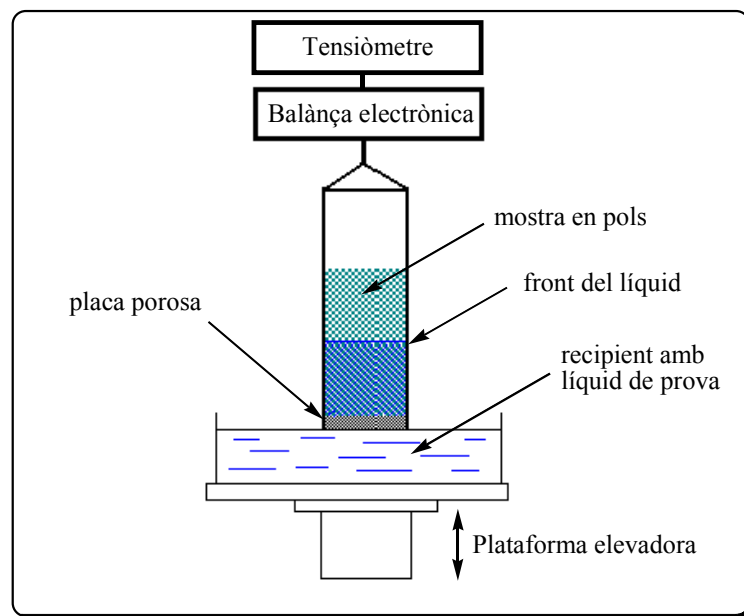


Figura 9-22: Diagrama del mètode de Washburn per a anàlisi de l'angle de contacte

Segons Washburn, al posar un sòlid porós en contacte amb un líquid però sense submergir-lo, el líquid ascendirà a través dels porus per capil·laritat segons

$$t = A m^2$$

On t representa el temps de contacte entre el líquid i la cel·la, m és la massa de líquid succionada a l'interior del sòlid i A és una constant dependent de les propietats del líquid i el sòlid:

$$A = \frac{\eta}{c \rho^2 \sigma \cos \theta}$$

On η és la viscositat del líquid, ρ és la densitat del líquid, σ és la tensió superficial del líquid, θ és l'angle de contacte entre el sòlid i el líquid, i c és una constant del material que depèn de l'estructura del porus del sòlid.

Combinant les dues equacions anteriors s'assoleix l'expressió:

$$\cos \theta = \frac{m^2}{t} \frac{\eta}{c \rho^2 \sigma}$$

Així doncs, per al muntatge d'un experiment pel mètode de Washburn és necessari un líquid amb densitat (ρ), viscositat (η) i tensió superficial (σ) coneguts. Observant l'expressió anterior, si es monitoritza la massa de líquid que ascendeix pel sòlid (m^2/t) en funció del temps, únicament queden com a incògnites l'angle de contacte entre el líquid i el sòlid (θ) i la constant del material (c).

Si es realitza un estudi previ utilitzant un líquid amb un angle de contacte conegut i igual a 0 ($\cos \theta = 1$), aleshores la constant c pot ésser determinada. Generalment el n-hexà és el solvent escollit per a aquestes mesures degut a la seva baixa tensió superficial.

Aquest mètode només és aplicable a substàncies amb un angle de contacte igual o inferior a 90° . Això és degut a que per substàncies amb angles de contacte superior el líquid no es propagaria espontàniament a través del sòlid. Així mateix tampoc permet determinar angles de retrocés. Per a aquests casos, el mètode Wilhemy per a fibres individuals segueix essent la única alternativa.

9.6.5.3 Mètode de la gota sèssil (“Spread Wetting”)

El mètode de la gota sèssil és un mètode òptic en el qual una gota d'un líquid de tensió superficial coneguda és col·locada en la superfície del sòlid a caracteritzar mitjançant una xeringa. La posició en que queda la gota és observada des d'un punt tan paral·lel com sigui possible a la superfície del sòlid. El diàmetre de la gota ha de ser entre 2 i 6 mm, ja que dins d'aquest rang l'angle de contacte no depèn del diàmetre. Mitjançant un goniòmetre, l'angle de contacte pot determinar-se manualment construint la tangent de la gota en el punt de contacte sòlid–líquid–aire (veure Figura 9-23).

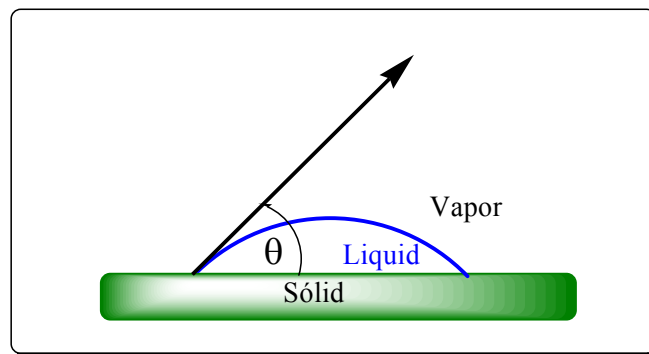


Figura 9-23: Determinació de l'angle de contacte (θ) per construcció de la tangent.

Un mètode alternatiu per a mesurar l'angle de contacte mitjançant la tècnica de la gota es basa en la mesura de la seva alçada i diàmetre (Veure Figura 9-24). Aquest mètode es basa en l'assumpció que la gota és esfèrica, la qual cosa en el cas de l'aigua, tan sols és cert per diàmetres inferiors a 1 mm.

Si la imatge és enregistrada amb una càmera CCD i digitalitzada en una taula de vídeo, la determinació de l'angle de contacte es pot dur a terme de forma automàtica per un programa d'anàlisi de contorns.

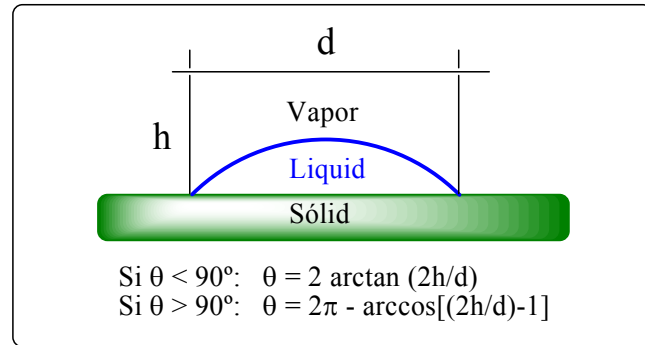


Figura 9-24: Mesura de l'angle de contacte (θ) per determinació de l'alçada i el diàmetre

Les mesures d'angle de contacte dinàmic segons els mètode de la gota sèssil s'han realitzat en un aparell Dataphysics OCA20 de la Facultat des Sciences de Sfax (Sfax, Tunísia). Abans de la mesura, les mostres han estat premsades fins a obtenir una superfície uniforme. Seguidament una gota calibrada d'aigua s'ha col·locat a la superfície a analitzar i l'evolució de l'angle de contacte amb el temps s'ha registrat mitjançant una càmera digital amb una resolució de 50 imatges per segon.

9.7 Preparació i injecció dels materials compòsits

9.7.1 Mescla fibra–matriu

Els materials compòsits s'han preparat en un Plastograph Brabender[®]. La temperatura de mesclat s'ha programat a 180°C. Per tal d'obtenir una bona homogeneïtat, la matriu (70% en pes) i les fibres (30% en pes) s'han mesclat durant 9 minuts a 80 rpm. Seguidament, el material obtingut s'ha granulat en un molí de ganivets equipat amb un tamís amb un pas de llum de 10 mm. Per tal d'evitar l'absorció humitat, el compòsit s'ha guardat en un forn a 80°C durant un mínim de 24 hores abans de la conformació per injecció.

Per a la preparació de compòsits als quals s'ha addicionat un agent d'acoblament durant l'etapa de mescla, el procediment s'ha modificat lleugerament. En una primera etapa, s'ha preparat material reforçat amb fibra de pi que s'ha mesclat durant 5 minuts en les mateixes condicions anteriorment indicades i ha estat granulat en el molí de ganivetes. L'addició de l'agent d'acoblament s'ha realitzat en una segona etapa de mescla que ha durat 4 minuts. D'aquesta manera s'ha intentat assegurar que la proporció en pes de fibra en tots els compòsits preparats fos exactament la mateixa.

9.7.2 Conformació per injecció

Els materials compòsits preparats han estat conformats en una màquina injectora Meteor-40 de Mateu&Solè. La injecció s'ha realitzat en un motlle d'acer conforme a la norma ASTM 3641. Abans de realitzar els assaigs mecànics, les provetes obtingudes han estat condicionades segons les estipulacions de la normativa ASTM D618.

9.8 Anàlisi de propietats termomecàniques

9.8.1 Anàlisis Tèrmics

Les tècniques d'anàlisi tèrmic són un grup de mètodes que són utilitzats per a determinar les propietats químiques i físiques dels materials en funció de la temperatura

i/o el temps. En cada mètode, la mostra és sotmesa a un programa controlat de temperatura que pot incloure escalfament i/o refredament (anàlisi dinàmic), o el manteniment d'una temperatura constant (anàlisi isotèrmic).

Entre aquestes tècniques, cal anomenar:

- [Anàlisi termogravimètric \(TGA\)](#)
- Anàlisi tèrmic diferencial (DTA)
- [Calorimetria diferencial de rastreig \(DSC\)](#)
- [Anàlisi tèrmic mecànic dinàmic \(DMTA\)](#)
- Anàlisi tèrmic dielectric (DETA)
- Dilatometria
- Anàlisi de gasos despresos

9.8.1.1 Anàlisi Termogravimètric (TGA)

L'anàlisi termogravimètric mesura els canvis en el pes d'una mostra al ser sotmesa un augment de temperatura en condicions d'atmosfera controlada. D'aquesta manera per determinar-se l'estabilitat tèrmica i la composició del material a través de la determinació de temperatures de reacció que inclouen canvis de pes. Entre aquestes reaccions cal destacar la deshidratació, l'eliminació de solvents, la pèrdua d'elements volàtils, o les reaccions d'oxidació, degradació o descomposició.

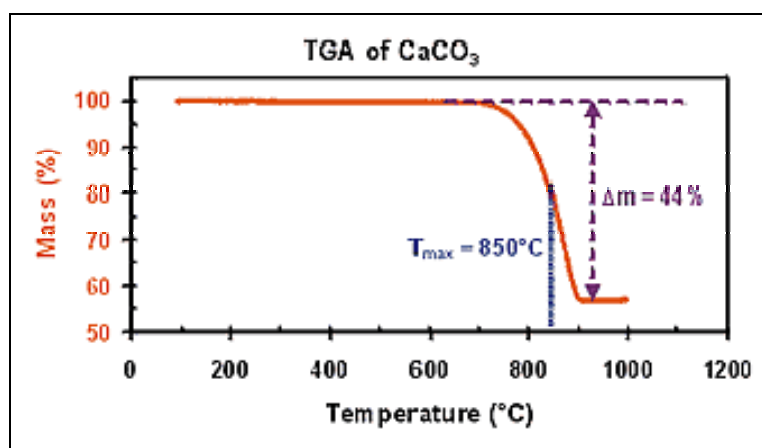


Figura 9-25: Exemple d'anàlisi per TGA d'una mostra de carbonat càlcic mostrant una pèrdua de massa del 44% a aprox. 850°C, associat amb l'eliminació de CO₂ i la formació de CaO.

Els anàlisis d'estabilitat tèrmica TGA s'han realitzat en un aparell Shimadzu TGA-50 de l'Institut de Química de São Carlos (Universidade São Paulo) i un aparell Mettler-Toledo TGA-851 de la Universitat de Girona. Els assaigs s'han dut a terme en una atmosfera de nitrogen a velocitat d'escalfament de 10°C/min.

9.8.1.2 Calorimetria Diferencial de Rastreig (DSC)

La calorimetria diferencial de rastreig (DSC) és una tècnica d'anàlisi en la qual es mesura les temperatures i fluxos de calor associats amb transicions en materials, en funció del temps i la temperatura. Aquestes mesures proveeixen informació qualitativa i quantitativa sobre els canvis físics i químics que involucren processos endotèrmics i exotèrmics, o canvis en la capacitat calorífica.

Entre les propietats que poden ser identificades mesurades per DSC, cal destacar les reaccions endo i exotèrmiques característiques de les reaccions de transició vítria dels polímers, canvis de fase, grau de cristal·linitat d'un polímer i l'estabilitat cinètica-tèrmica d'un producte.

Els anàlisis s'han realitzat en un aparell Shimadzu DSC-50 de l'Institut de Química de São Carlos (Universidade São Paulo) i un aparell Mettler-Toledo DSC820 de la Universitat de Girona.

Els assaigs de fusió/cristal·lització s'han dut a terme en atmosfera de nitrògen a velocitat d'escalfament/refredament de 10°C/min. Per als estudis de cristal·lització isoterma, les mostres s'han mantingut a 180°C durant 5 minuts per tal de que perdessin el seu historial tèrmic i seguidament s'han refredat a 20°C/min fins a la temperatura de cristal·lització, 140°C.

9.8.1.3 Anàlisi tèrmic mecànic dinàmic (DMTA)

L'anàlisi (tèrmic) mecànic dinàmic, DMA o DMTA, és una de les tècniques més útils per a l'anàlisi de polímers ja que a més d'aportar informació sobre l'estructura del material mostra la variació de les seves característiques mecàniques en funció de la

temperatura. La seva sensibilitat, molt superior a la del DSC, permet l'exploració de tots els mecanismes de relaxació dels materials viscoelàstics (transicions sub- T_g).

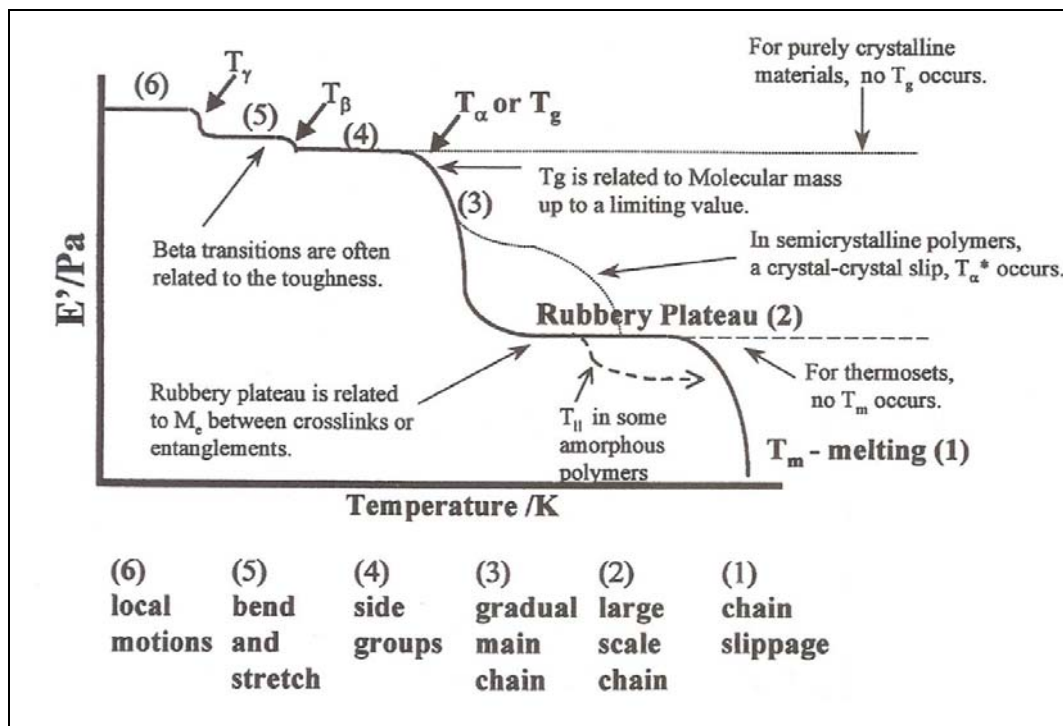


Figura 9-26: Anàlisi DMTA idealitzat d'un polímer mostrant les diverses transicions associades. (Extret de Menard, K.P.)¹⁶⁶

En aquesta tècnica la mostra és situada en un medi de temperatura controlada on és sotmesa a una força oscil·lant sota l'acció controlada d'un programa tèrmic. Al ser sotmès a una força, el material exhibeix una certa deformació ("strain"). El registrament de la resposta del material permet calcular propietats com la tendència del material a fluir (viscositat) i, a partir de la recuperació de la mostra en absència d'esforç, la rigidesa.

Sovint aquestes propietats són descrites com la capacitat del material de perdre energia en forma de calor i l'habilitat per a recuperar-se de la deformació (elasticitat). És per aquest motiu que es considera la resposta elàstica com a l'energia retinguda en el sistema ("storage"), mentre que la resposta viscosa es defineix com l'energia perduda o dissipada ("loss").

En els materials purament elàstics la resposta del material és immediata, de forma que les ones d'esforç i les de deformació estan en fase. Per contra, en els líquids i els materials viscosos la deformació no és immediata (en un fluid viscos ideal el retard és de 90°).

Degut a la seva naturalesa viscoelàstica els materials polimèrics exhibeixen una certa diferència de fase (δ) que se situa entre la dels materials purament elàstics (0°) i els purament viscosos (90°). Així doncs, a menor diferència en l'angle de fase, major serà el caràcter elàstic del material en estudi.

Els anàlisis s'han realitzat en un viscoanalitzador Rheometrics PL-DMTA MKIII de la Universitat Politècnica de Catalunya (UPC). Els assaigs s'han dut a terme amb una conformació de flexió a tres punts ("3-point bending") al llarg d'un cicle de temperatura de -75 a +170°C. La velocitat d'escalfament ha sigut de 3°C/min i la freqüència de 10Hz.

9.8.2 Assaigs mecànics

La determinació de les propietats mecàniques s'obtenen a partir de l'anàlisi de la força necessària per a deformar el material a una velocitat d'extensió constant. Per a cadascun dels materials compòsit preparats s'ha determinat el comportament mecànic al ser sotmès a esforços de tracció i flexió.

Els assaigs s'han realitzat sobre provetes injectades segons la forma i dimensions imposades per la normativa ASTM 638 per a les provetes d'assaig a tracció i ASTM D790 per a les corresponents a probes de flexió.

Les propietats mecàniques dels materials preparats s'han realitzat en un equip d'assaigs universals Instron 1122 segons les condicions imposades per les normes ASTM. Per a cada material i propietat mecànica s'ha assajat un mínim de 7 provetes d'injecció prèviament condicionades segons la normativa ASTM D618.

Els paràmetres analitzats han estat la capacitat de resistència (o càrrega màxima a ruptura), la capacitat de deformació i el mòdul elàstic.

10 RESULTATS I DISCUSSIÓ

PRESENTACIÓ DELS RESULTATS I DISCUSSIÓ

En aquest capítol es caracteritzen les fibres cel·lulòsiques utilitzades com a reforç en la preparació dels materials compòsits de matriu termoplàstica. Un cop introduïdes les fibres, es procedeix a la introducció dels resultats obtinguts amb els diferents agents d'acoblament utilitzats.

Per a cadascun dels diferents tipus d'agents d'acoblament utilitzats es presenta un estudi quantitatiu del grau de modificació assolit i un anàlisi qualitatiu de l'efecte produït sobre diverses propietats físico-químiques de les fibres. Així mateix, per a cada tipus d'agent, s'analitza l'efecte produït pel tractament sobre les propietats tèrmiques i mecàniques dels materials compòsits.

10.1 Caracterització de la fibra de pi

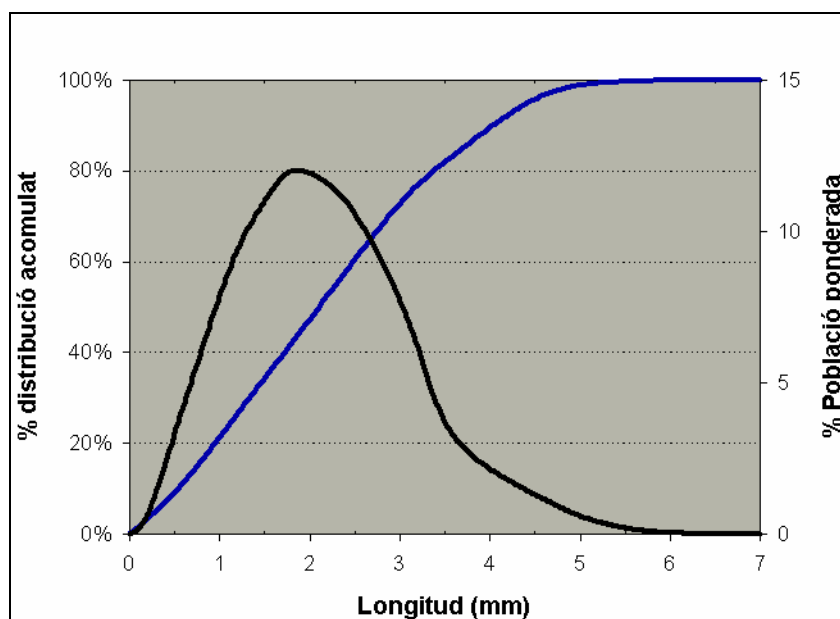
S'ha realitzat una caracterització prèvia de les fibres de pi utilitzades com a reforç en aquesta memòria per tal de determinar-ne algunes propietats físico-químiques.

10.1.1 Densitat

La densitat de les fibres de pi s'ha determinat per picnometria. El valor obtingut ($1,53 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$) s'ajusta als valors publicats en la literatura ($1,5 \text{ g/cm}^3$).^{10,167,168} Sovint, no obstant, per a la aplicació en materials compòsits es considera que la densitat de les fibres de pi és de $1,2 \text{ g/cm}^3$, valor que es correspon amb la densitat aparent de la paret cel·lular mesura a través de tècniques òptiques.¹⁶⁹ Aquesta discrepància s'explica per la presència de microporus en la paret cel·lular, indetectables òpticament però determinats per picnometria.¹⁷⁰ En els materials compòsits, el gran pes molecular de la matriu termoplàstica impedeix el seu accés a l'interior d'aquests porus, per la qual cosa es considera que la densitat aparent descriu més acuradament el comportament de les fibres vegetals en aquests materials.^{29,30}

10.1.2 Diàmetre i longitud

La determinació de la longitud mitjana de les fibres de pi utilitzades com a matèria primera s'ha realitzat mitjançant un analitzador Kajaani (Veure apartat 9.4.5). La Taula 10-1 mostra un exemple de la distribució de longitud típica de les fibres de pi de partida després del procés de desfibrat en medi aquós.



Fibres analitzades: 2848

Percentil	Mitjana aritmètica	Mitjana ponderada
10	0,00	0,54
25	0,05	1,14
50	0,35	2,10
75	1,23	3,10
90	2,44	4,03
Mitjana	1,04	2,22
% 1	34,90 < 0,140	2,39

Taula 10-1: Distribució de longituds de les fibres de pi utilitzades com a matèria primera segons valors obtinguts mitjançant un analitzador Kajaani FS-100.

Per la seva banda, el diàmetre de les fibres s'ha determinat mitjançant l'anàlisi amb el programa SigmaScan Pro 5 de imatges obtingudes per microscòpia òptica. El valor obtingut, $36 \pm 8 \mu\text{m}$, s'ajusta amb els valors indicats en la bibliografia.^{171,172}

10.1.3 Grau Shopper-Riegler (°SR) i volum específic

Les propietats mecàniques dels materials compòsits es veuen molt influenciades per la interacció fibra–matriu. Aquesta interacció depèn tan sols de la compatibilitat entre les dues fases, sinó també de la superfície de contacte entre ambdues. La Taula 10-2 mostra algunes de les característiques físiques de la fibra de pi.

° Shopper-Riegler (°SR)	Superfície específica	Volum específic	%WRV
11	1,003 m ² /g	2,21 m ³ /g	48,4

Taula 10-2: Propietats físiques de les fibres de pi utilitzades en aquest treball.

10.1.4 Anàlisi Elemental i Espectroscòpia FTIR

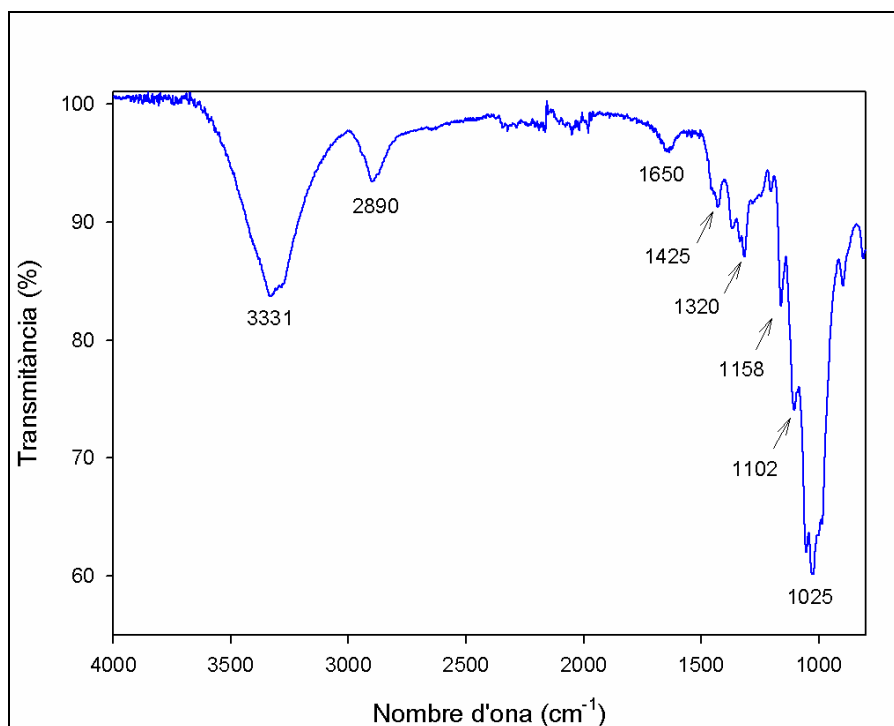
La composició centesimal (CHNS-O) de la fibra de pi blanquejada es mostra en la Taula 10-3. Com es pot observar, els valors experimentals es corresponen de forma bastant acurada amb la composició teòrica de la cel·lulosa pura.

	%C	%H	%N	%S	%O
Fibra de pi	44,41	8,31	0,00	0,00	47,28
Cel·lulosa pura	44,44	6,17	0,00	0,00	49,39

Taula 10-3: Composició elemental de la fibra de pi de partida

Cal tenir present que l'etapa de blanqueig a la qual s'ha sotmès la fibra consisteix bàsicament en un procés de deslignificació. Així doncs, la fibra de pi blanquejada està composta de forma gairebé exclusiva per cel·lulosa. La diferència que s'observa en el percentatge d'hidrogen es pot atribuir a la humitat de les fibres.

Malgrat la seva complexitat estructural, la simplicitat de la seva composició química fan que l'espectre FTIR de la fibra de pi aparegui molt nítid i lliure de senyals secundaris. (Espectre 10-1).



Espectre 10-1: FTIR-ATR de la fibra de pi blanquejada

Per la seva elevada intensitat destaca la banda que apareix a 1000-1150 cm^{-1} . Aquest senyal es correspon amb les vibracions simètriques i asimètriques dels diferents enllaços C–O presents en la cel·lulosa.

La presència d'enllaços d'hidrogen inter- i intramoleculars que tenen lloc en les molècules de cel·lulosa són els responsables de la gran amplitud del senyal corresponent a la vibració “stretching” de l'enllaç O–H, (3300-3500 cm^{-1}).

Es poden així mateix observar pics de moderada intensitat a 2890 cm^{-1} i 1425 cm^{-1} corresponents a la vibració de tensió i flexió dels enllaços C–H alifàtics. En les mostres no assecades es pot apreciar també un senyal a 1650 cm^{-1} degut a l'aigua adsorbida.

10.2 Reaccions de modificació superficial amb AKD

El treball amb els dímers d'alquil cetona ha constatat de tres apartats. En un primer estudi, s'ha optimitzat procés d'impregnació de les fibres lignocel·lulòsiques. Seguidament, s'ha buscat evidències de la consecució real d'enllaços covalents entre les molècules de AKD i les fibres. Finalment, s'ha estudiat l'efecte que el tractament amb AKD de les fibres propiciava sobre els materials compòsits obtinguts amb aquestes.

10.2.1 Optimització del procés de derivatització amb AKD

En aquest primer apartat, s'ha realitzat una optimització des del punt de vista qualitatiu del tractament amb AKD. Fibres de pi, lli, jute i cànem han estat tractades amb AKD en diferents condicions de pH, temperatura i concentració de fibres. La hidrofòbia de les fibres tractades ha estat analitzada mitjançant el mètode d'absorció de la gota (Capítol 9.6.2).

Efecte del pH del medi

En el procés de hidrofobització de la pasta de paper amb AKD, es recomana treballar a un pH entre 6.8 i 8.0, si bé en cas d'utilitzar mescles de paper recuperat s'aconsella treballar a un pH superior.¹⁷³ Basant-nos en això, s'ha decidit centrar l'estudi en el rang de pH entre 7 i 9.

El pH del medi de reacció ha demostrat tenir un gran efecte sobre la capacitat d'absorció de AKD per part de la fibra cel·lulòsica (Figura 10-1).

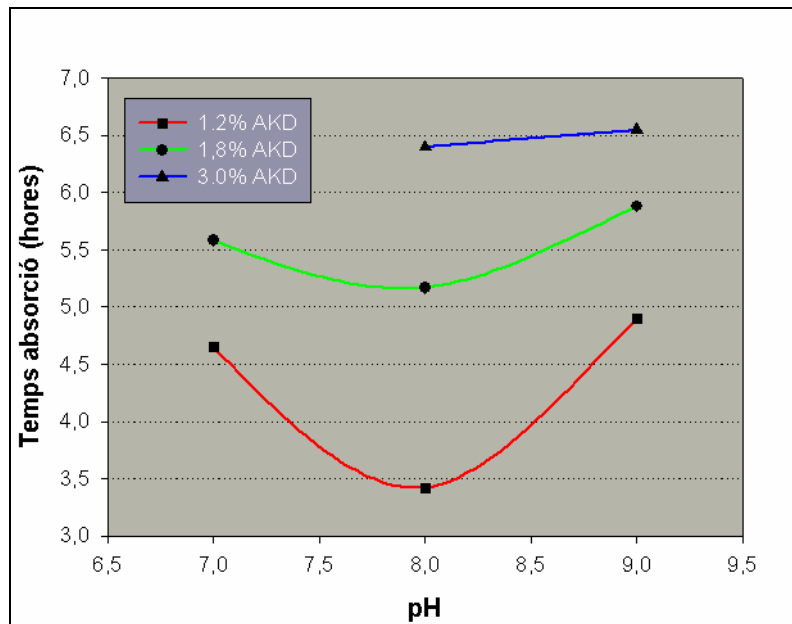


Figura 10-1: Efecte del pH sobre la hidrofòbia impartida en les fibres per part del AKD.
Condicions: T^a 55°C, temps de contacte 20 min., 10g/l fibres

Si bé s'observa com el fet de treballar a pH 9 suposa una considerable millora en les característiques de la fibra resultant, no s'observa una tendència clara que relacioni els dos paràmetres. S'aprecia un mínim d'eficiència a pH 8 que no permet extrapolar el comportament del sistema fora dels límits del present estudi.

Efecte de la temperatura

La diferència d'estat del AKD en la solució aquosa podria afectar en gran mesura a la seva capacitat per distribuir-se en el medi i d'introduir-se dins l'estructura pròpia de les fibres. Per aquest motiu, s'han realitzat tractaments a diverses temperatures compreses entre els 40 i els 70°C. Aquestes temperatures asseguren la presència dels AKD tan en estat sòlid com líquid.

Els resultats obtinguts han mostrat com a baixes concentracions de AKD, quan la dispersió d'aquest en el medi es produeix sense dificultat, l'efecte produït per la temperatura del medi de reacció resulta menyspreable.

Per contra, a concentracions de AKD superiors l'efecte produït per la temperatura es veu considerablement incrementat. Aquest fet s'atribueix a la liquació dels AKD, que

n'afavoreix una penetració més profunda en el sí de les fibres. Aquest fet permet augmentar el nombre de grups hidroxils accessibles a les partícules de AKD i per tant susceptibles de reaccionar-hi.

Efecte del percentatge de AKD

Si realitzem un anàlisi previ de la relació entre el nombre de grups hidroxils i els mols de AKD pot determinar-se que aquest últim es trobarà sempre molt per sota de les condicions estequiomètriques. (Si es volgués treballar en aquestes condicions caldria utilitzar un percentatge de AKD superior al 900% p/p). No obstant, cal tenir en compte que, degut a l'estructura pròpia de la fibra, només una petita part dels seus grups hidroxils es troben realment accessibles a la resina de AKD. En aquest estudi s'ha treballat en percentatges de AKD entre el 0.6 i el 3.0% en pes de matèria activa respecte a la fibra.

Els AKD són els agents hidrofobitzants i per tant seria d'esperar que un augment en la seva concentració afavorís el procés d'hidrofobització. Això és precisament el que s'observa (Figura 10-2) quan es treballa en proporcions de AKD molt baixes. Aquest efecte però decreix a mesura que la quantitat de AKD utilitzada augmenta.

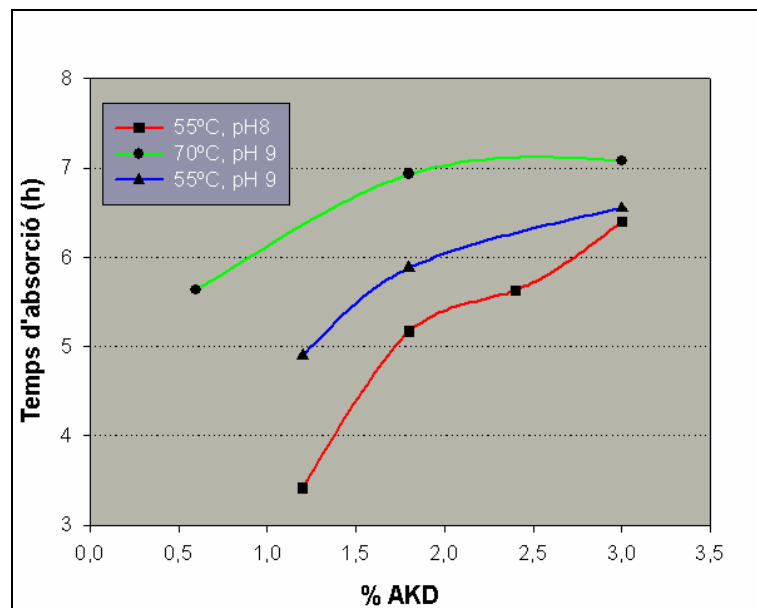


Figura 10-2: Efecte del %AKD sobre la hidrofòbia impartida en las fibres. Condicions generals: temps de contacte 20 min., 10g/l fibres

Com s'ha indicat, no cal buscar motius estequiomètrics per a aquest fet. La quantitat de AKD utilitzada continua essent ínfima respecte al nombre de grups hidroxílics. Així doncs, el menor efecte que un increment en el percentatge de AKD del 1.8 al 3.0% produeix sobre la hidrofòbia de la fibra de cel·lulosa cal atribuir-la a d'altres factors.

Tal i com han determinat d'altres treballs, almenys en la fase inicial del procés, la retenció del AKD s'assoleix més per motius físics que no pas la formació d'enllaç químic. Així doncs, cal atribuir l'eficiència del procés d'hidrofobització de la fibra a la seva capacitat d'absorció/adsorció dels AKD.

Aquesta capacitat depèn en gran mesura de les característiques físiques de la superfície adsorbent i per tant presenta una certa capacitat que no pot ésser superada si no es modifiquen aquestes especificitats. Si es pretengués augmentar la capacitat d'adsorció, caldria recórrer a mètodes que alteressin l'estructura física de les fibres o alternativament afegir algun altre compost químic que pogués actuar com a agent retentiu auxiliar.

Aquest fet s'evidencia quan es realitza un estudi comparatiu entre les diferents fibres estudiades. No obstant, les diferències en el grau d'hidrofòbia adquirida per cada tipus de fibra són evidents. Així, les fibres blanquejades es veuen més afectades per les condicions d'aplicació dels AKD i assoleixen valors de resistència a la penetració d'aigua més elevats.

Aquest fet podria ser degut (entre d'altres factors inherents a la pròpia naturalesa de cada tipus de fibra) al fet que el procés de blanquejat pot suposar un cert augment del grau de refinament de la fibra. Aquest major refinament suposa un augment en el nombre de grups hidroxils accessibles i alhora facilitaria la penetració dels AKD a l'interior de les fibres.

10.2.2 Anàlisi espectroscòpic del tractament amb AKD

L'espectre FTIR-ATR obtingut per al AKD de partida, parcialment hidrolitzat, es mostra en Figura 10-3. La banda més característica que s'observa és el senyal que

apareix a una freqüència de 1875 cm^{-1} . Aquest senyal d'elevada intensitat correspon a la vibració de tensió (“stretching”) de l'anell de β -lactona, el grup reactiu dels AKD.

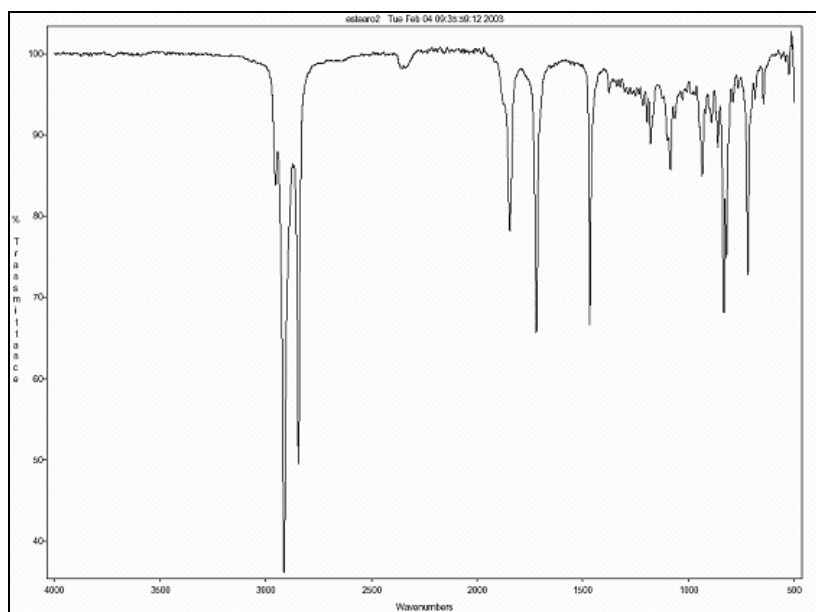


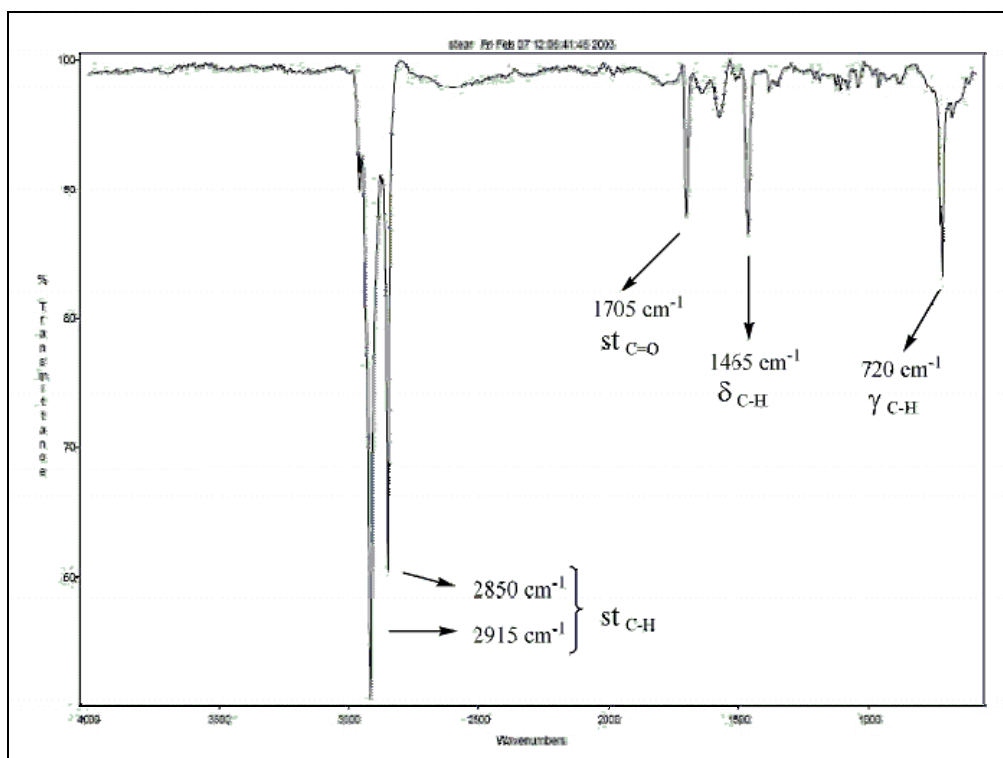
Figura 10-3: Espectre FTIR d'AKD parcialment hidrolitzat

Pel que fa referència als senyals intensos a 2920 i 2850 cm^{-1} , corresponen respectivament a les freqüències de vibració simètrica i antisimètrica dels múltiples enllaços C-H de les cadenes alifàtiques dels AKD. Aquests mateixos enllaços són els responsables del senyal que apareix a 1460 cm^{-1} i del senyal desdoblats a 720 cm^{-1} , que es corresponen amb les vibracions de deformació (“bending”) en el plà (conegudes també respectivament com a deformacions de flexió “scissoring” i “rocking”).

Per tal d'estudiar els senyals corresponents als possibles subproductes obtinguts durant el tractament de les fibres naturals, una mostra de AKD comercial es va sotmetre a un procés d'hidròlisi en medi bàsic.

1 ml de la solució comercial de AKD va ser transvasada a un matràs erlenmeyer juntament amb 50 ml d'aigua i 1 gr. d'hidròxid sòdic. La solució resultant es va mantenir a aproximadament 50°C durant 2 hores sota agitació vigorosa. Passat aquest temps, es varen aïllar els productes resultants mitjançant successives extraccions en diclorometà.

En l'Espectre 10-2 es poden observar els senyals corresponents al producte aïllat. Destacar la desaparició del senyal degut a l'anell de lactona (1875 cm^{-1}) que es veu contrarestat per l'augment del senyal intens a 1705 cm^{-1} . Aquest nombre d'ona és pròpia de la vibració "stretching" del l'enllaç C=O d'un grup cetona, com el present en l'estructura de l'esterarona (principal producte d'hidròlisi dels AKD: capítol 9.2.1).

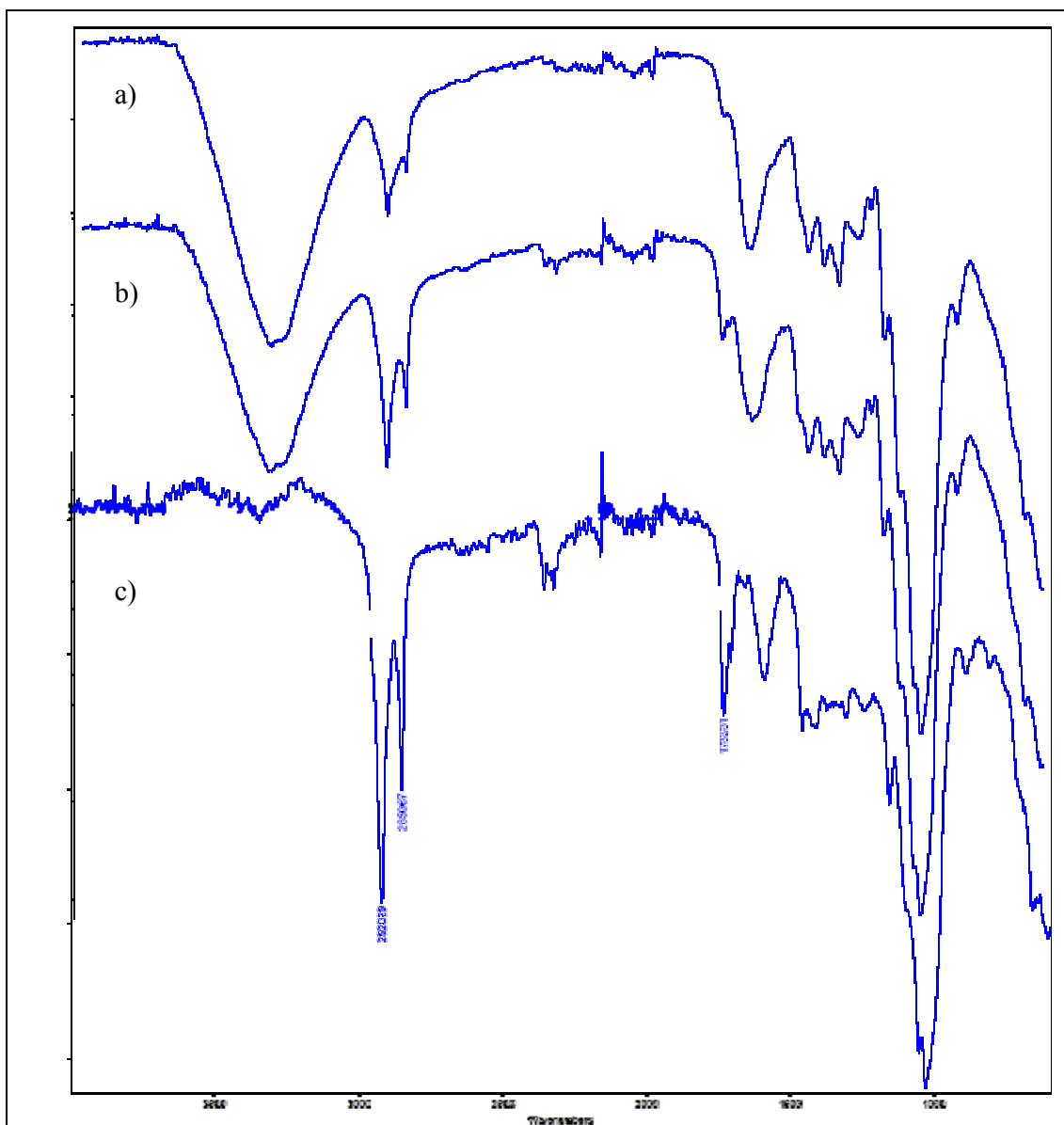


Espectre 10-2: FTIR-ATR del producte d'hidròlisi de AKD en medi bàsic

Pel que fa referència a les fibres tractades amb AKD, la baixa proporció d'aquest compost fins i tot en el cas de conversió completa, dificulta l'observació de senyals nítids per FTIR. En aquest sentit, estudis publicats assoleixen graus de substitució (DS) que, fins i tot en condicions no-aquoses extremes, no sobrepassen el 0,14 (<5%).¹⁷⁴

Així, si bé en l'espectre corresponent a les fibres tractades s'observa una disminució de la intensitat del senyal corresponent al grup hidroxil, la comparació directa dels espectres de les fibres de cànem de partida i les tractades amb AKD (Espectre 10-3 a-b) no mostra cap senyal clar que evidencii la consecució de la reacció de modificació.

No obstant, l'espectre diferencial obtingut per subtracció digital si permet una millor identificació dels grups funcionals incorporats. En l'Espectre 10-3-c, es mostra el producte de la resta dels dos espectres anteriorment mencionats fins a l'eliminació del senyal corresponent al grup hidroxil.



Espectre 10-3: FTIR-ATR de fibra de cànem de partida (a), fibra de cànem tractada amb AKD (b) i sostracció digital dels anteriors (c)

A banda dels senyals típics de la fibra de partida (a freqüències inferiors a 1600 cm^{-1}), s'aprecia clarament la presència d'un senyal molt intens corresponent als enllaços C-H

(2920-2850 cm^{-1}), així com l'aparició d'un pic a 1735 cm^{-1} amb un senyal acoblat a 1700 cm^{-1} .

Aquest segon senyal a 1700 cm^{-1} , es correspon amb la freqüència mostrada pel grup cetona del producte d'hidròlisi, l'estearona. Per la seva banda, el senyal a 1735 cm^{-1} resulta indicatiu de la presència d'un grup carboxílic corresponent a un enllaç de tipus ester. La presència d'aquest nou grup pot assignar-se a la formació d'una unió covalent entre la molècula de AKD i la fibra cel·lulòsica mitjançant un enllaç β -cetoester.¹⁷⁴

10.2.3 Avaluació de les propietats superficials

10.2.3.1 Determinacions d'angle de contacte

Per tal d'evidenciar la modificació de les propietats superficials de les fibres, principalment la seva afinitat per l'aigua, Takase et al⁴⁷ varen proposar un mètode molt simple però alhora conclouent. Aquest consisteix en submergir les fibres en una mescla bifàsica aigua/èter. Les fibres, naturalment hidròfiles, ràpidament sedimenten al fons de la fase aquosa. Si contràriament les fibres presenten una certa hidrofòbia es mantindran sospeses en la interfase líquid/líquid.

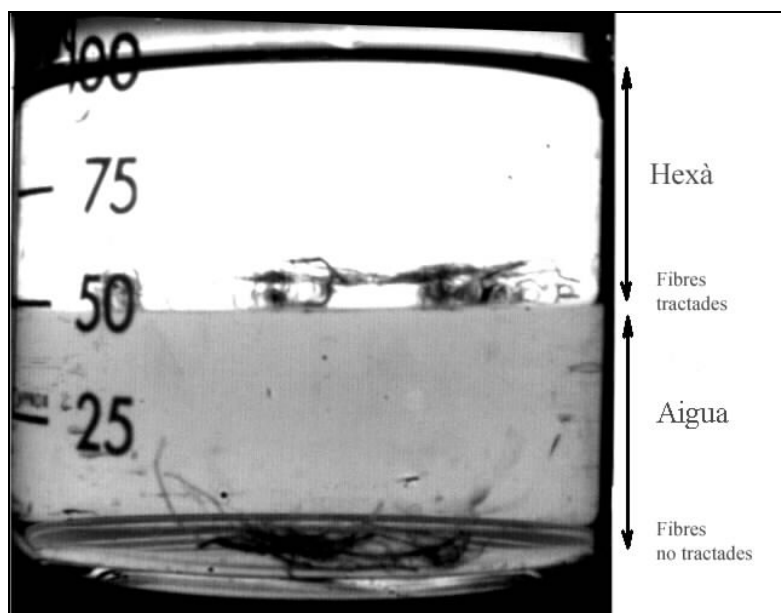


Figura 10-4: Fotografia mostrant la diferent flotabilitat de les fibres de cànem abans i després del tractament amb AKD.

La Figura 10-4 mostra un vas de precipitats amb una solució aigua/hexà a la qual s'ha addicionat fibres de cànem tractades amb AKD i sense tractar. Per tal d'acolorir la fase aquosa i millorar així la percepció de la interfase s'ha addicionat unes gotes de permanganat potàssic. Es poden apreciar nítidament les fibres de cànem sense tractar deposades al fons del matràs mentre les fibres tractades es mantenen en flotació a la interfase.

Si bé des del punt de vista qualitatiu la prova de flotació resulta conclouent, per tal de quantificar la hidrofòbia de les fibres, cal recórrer a mesures d'angle de contacte. En el present treball, aquesta determinació s'ha intentat dur a terme mitjançant diferents metodologies que es mostren a continuació:

El [mètode de Wilhemy](#), permet una ràpida determinació de l'angle de contacte. Entre les seves limitacions però destaca la necessitat de treballar amb fibres d'estructura perimetral regular i amb una rigidesa suficient per a no deformar-se durant l'etapa de penetració.

La Figura 10-5 mostra l'efecte causat pel tractament amb AKD sobre el valor d'angle de contacte de diverses fibres naturals (sisal i abacà) al ser analitzats segons el mètode de Wilhemy.

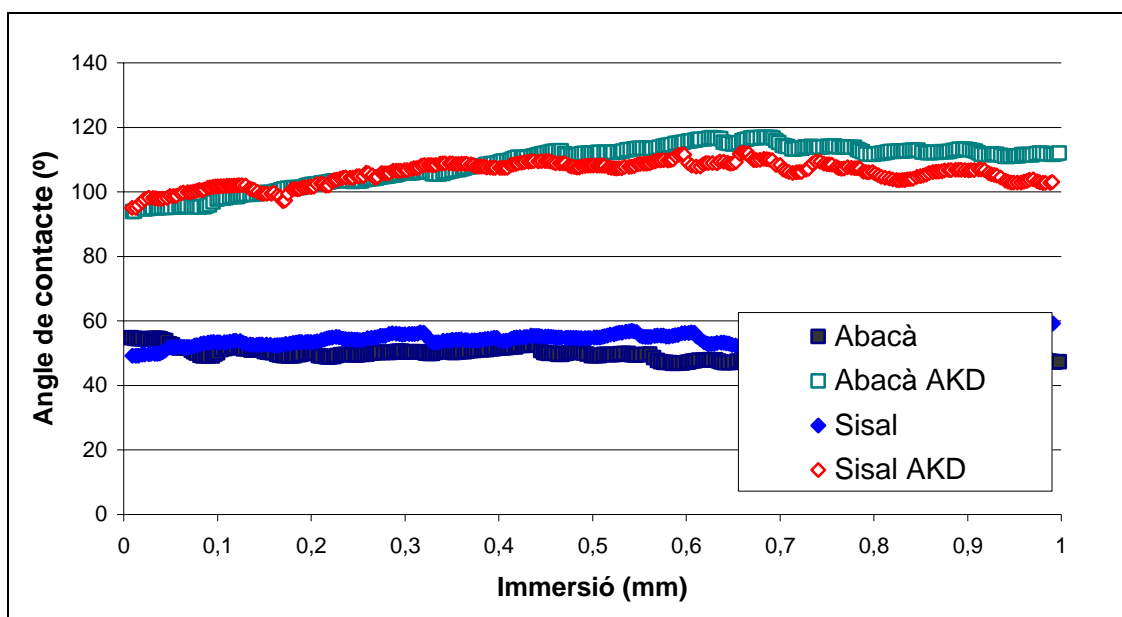


Figura 10-5: Angle de contacte de fibres d'abacà i sisal abans i després del tractament amb AKD.

Tal i com indicaven els estudis de flotació i de substanciació, el tractament amb AKD resulta molt efectiu com a mètode hidrofobitzant. En ambdós casos, l'angle de contacte original de les fibres és d'uns 50-60°, mentre que el tractament amb AKD fa elevar aquest valor fins a 100-120°.

Les limitacions del mètode de Wilhemy impedeixen però la seva aplicació a les fibres de pi, lli i cànem, totes elles molt més flexibles que els anteriors. En aquests casos es va optar per determinar l'angle de contacte segons el mètode d'absorció per capil·laritat ([Washburn](#)).

Aquest és el mètode basat en la adsorció de fluids més conegut i, malgrat no estar plenament desenvolupat, ha mostrat aportar bons resultats en l'anàlisi de materials en pols.^{175,176} També ha estat aplicat amb èxit en l'estudi de fibres de vegetals.¹⁷⁷

No obstant, el baix coneixement de l'aparell de mesura ha fet que, malgrat els nombrosos assaigs realitzats, els resultats obtinguts no hagin estat adequats. Les proves qualitatives d'absorció mostren un caràcter hidròfil molt gran en les fibres blanquejades, i de fet està documentat que l'angle de contacte d'aquestes fibres sol ser inferior als 30°. Els valors experimentals obtinguts però han oscil·lat al voltant del 85-90°.

Davant la impossibilitat d'assolir uns resultats correctes s'ha desestimat la mesura d'angle de contacte pel mètode de Washburn.

10.2.3.2 Polaritat - Demanda catiònica

La mesura de demanda catiònica determina la càrrega superficial del material en estudi. Els agents utilitzats durant el procediment analític de mesura poden també quedar adsorbits per la presència en superfície d'enllaços polars. És per això que en compostos amb càrrega electrònica neutra la mesura de la demanda catiònica ofereix certa informació sobre la seva polaritat.

L'efectivitat del tractament amb AKD en la disminució de la polaritat de les fibres vegetals queda palesa en els valors de demanda catiònica presentats en la Taula 10-4. Tan al analitzar fibres compostes pràcticament de cel·lulosa pura (lli blanquejat), com al

avaluar estructures vegetals amb apreciables quantitats de lignines, pectines i ceres (filaments de cànem) la disminució de la demanda catiònica resulta apreciable.

Material	Demanda catiònica ($\mu\text{eq. MGCh}\cdot\text{g}^{-1}$)
Filament de cànem	29,7
Filament de cànem – AKD	21,6
Pi blanquejat	8,4
Pi blanquejat – AKD	5,3
Lli blanquejat	6,6
Lli blanquejat – AKD	4,9
Polipropilè	3,7

Taula 10-4: Demanda catiònica de diversos materials

Aquesta disminució s'assigna al fet que el recobriment superficial amb AKD impedeix la interacció del MGCh amb les estructures polars presents en les fibres, impedit-ne l'adsorció. Pot afirmar-se doncs que el tractament amb AKD disminueix la polaritat de les fibres cel·lulòsiques, aproximant-la a aquella de la matriu termoplàstica.

10.2.4 Efecte sobre les propietats mecàniques de compòsits de PP

La Taula 10-5 resumeix les propietats mecàniques de compostos de polipropilè reforçats amb un 30% en pes de fibres de lli blanquejades sense tractar i tractades amb AKD segons el procediment i condicions establertes anteriorment (capítol 10.2.1).

Reforç	Resistència a tracció (MPa)	Capacitat de deformació (%)	Mòdul de Young (GPa)	Resistència a flexió (MPa)	Mòdul de flexió (MPa)
-	29,1 ± 0,2	>20	1,28 ± 0,03	38,2 ± 0,2	1,17 ± 0,01
Lli	29,9 ± 0,4	3,3 ± 0,1	2,21 ± 0,06	51,7 ± 0,6	2,59 ± 0,04
Lli AKD	32,0 ± 0,6	3,7 ± 0,2	2,32 ± 0,08	53,0 ± 1,3	2,70 ± 0,02

Taula 10-5: Propietats mecàniques a tracció de compòsits de PP070 reforçats amb un 30% en pes de fibres tractades amb AKD i sense tractar.

L'addició d'un 30% en pes de reforç al material polimèric causa, com ja és prou sabut, un gran augment de rigidesa en el material. Aquesta major rigidesa es veu reflectida en un notable increment dels mòduls elàstics i una dràstica disminució de la capacitat de deformació. De fet, el mòdul de Young a tracció del compost gairebé dobla el valor corresponent a la matriu. En el cas del mòdul a flexió el increment resulta superior. Per contra, l'efecte causat sobre la resistència a tracció és mínima, passant de 29,1 a 29,9 MPa, el que suposa un increment que no arriba al 3%.

Aquesta millora tan escassa sol atribuir-se a la mala compatibilitat fibra-matriu. Les fibres tendeixen a agrupar-se en cúmuls que al no dispersar-se donen lloc a zones de generació i propagació de fractures. En aquestes zones a més, l'orientació longitudinal de les fibres és pràcticament nul·la per la qual cosa la seva efectivitat com a reforç també ho és.

Degut a la naturalesa del procés d'ompliment del motlle durant la injecció, no es produeix una orientació transversal de les fibres. Així doncs, la disposició obtinguda, tot i no ser la idònia, proporciona un bon comportament a flexió.

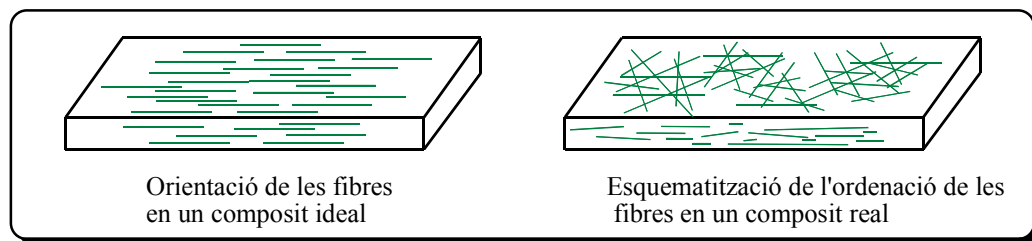


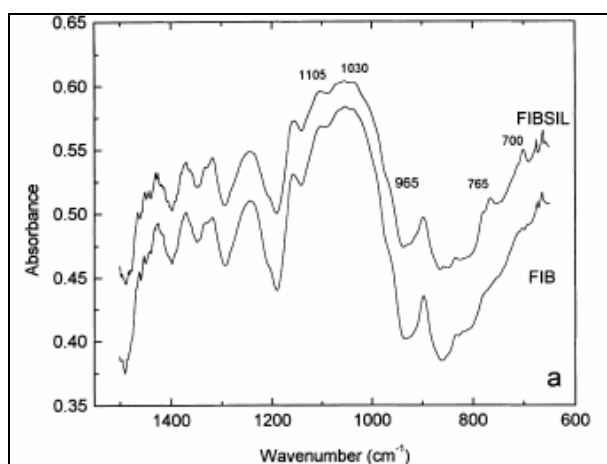
Figura 10-6: Esquema representatiu de la distribució de les fibres en composts reals i ideals

Al observar el comportament a tracció del material reforçat amb fibres tractades amb AKD es detecta un augment gens menyspreable en la resistència (10% respecte a la matriu). La major capacitat de deformació del material permet assignar la millora de la resistència a una millor distribució/orientació de les fibres en el compost. La apolaritat de les fibres els permet fluir més lliurement dins la matriu en estat fos i adoptar una certa orientació abans de la solidificació en el motlle. El lleuger increment que es detecta en els mòduls elàstics també pot atribuir-se a aquest mateix fet.

10.3 Reaccions de modificació amb silans

10.3.1 Avaluació qualitativa de la modificació (FTIR)

La reacció de condensació dels agents organosilànics amb les fibres cel·lulòsiques es du a terme a través d'enllaços covalents Si-O-C. Alguns articles descriuen la detecció dels senyals corresponents a aquestes unions per FTIR-DRIFT.^{178,179} No obstant, aquests senyals es superposen amb els corresponents als enllaços C-O dels grups alcohol i èter propis de les fibres naturals (Taula 10-6).



Espectre 10-4: DRIFT de fibres tractades amb silà (FIBSIL) i sense tractar (FIB) indicant els senyals assignats a enllaços Si-C, Si-O-Si i Si-O-C (extret de Valadez-Gonzalez et al.¹⁸⁰).

L'elevada absorció deguda als productes de partida impedeix la detecció unívoca dels senyals corresponents a les unions originades tan en la reacció de condensació fibra/silà (C-O-Si) com en l'autocondensació silà-silà (Si-O-Si).

Enllaç	Freqüència (cm ⁻¹)	Compost responsable
C-O	4 o 5 bandes entre 1310 i 1000	Fibra cel·lulòsica
Si-O-C	1110-1000 850-800	Unió fibra/silà
Si-O-Si	1100-1000 <650	Silà autocondensat
Si-OH	900-800	Silà hidrolitzat lliure
Si-C	850-650	Silà

Taula 10-6: Bandes d'absorció infraroja característica de diversos grups funcionals.¹⁸¹

Així doncs, la determinació qualitativa per FTIR de la presència de derivats de tipus silà en la fibra tractada pot realitzar-se de forma inequívoca només a través dels senyals dels grups funcionals presents en el compost silànic.

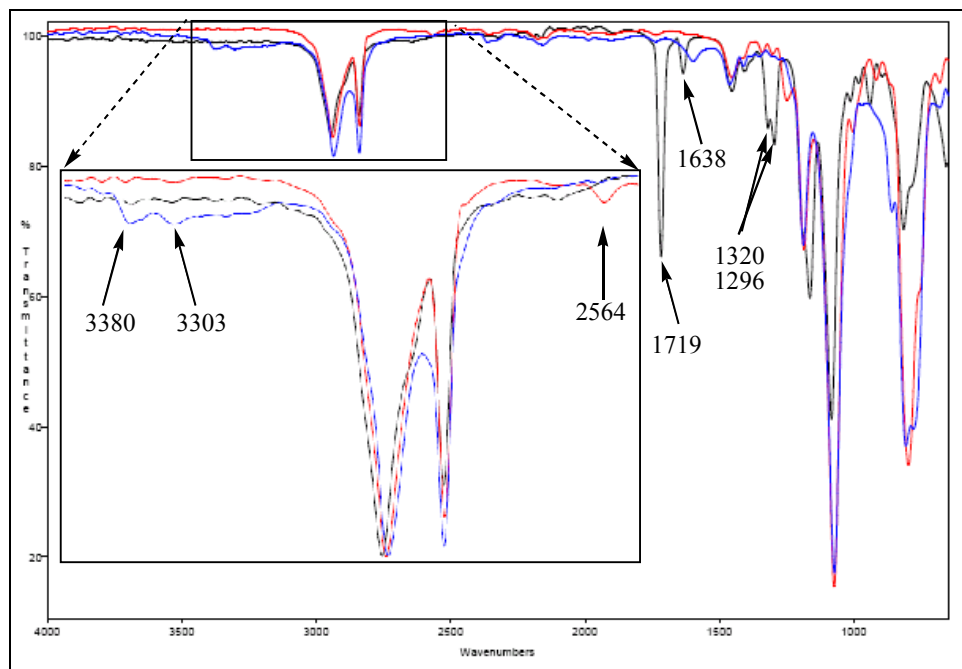
La Taula 10-7 resumeix els principals grups funcionals continguts en cada organosilà utilitzat i les absorcions que presenten en la zona del infraroig. L'absència en la taula del Dynasytan 9116 es deu a que aquest compost no aporta cap grup diferenciable que absorbeixi en IR.

Enllaç	Vibració	Freqüència (cm ⁻¹)	Intensitat	Compost responsable
S-H	St	2600-2540	Dèbil	MTMO
-NH ₂	St	3500-3300	Variable (2 bandes)	AMMO
	δ	1650-1550	Mitja-dèbil	
	γ	850-700	Mitja-dèbil	
C=O	St	~1725	Molt intensa	
C-O (ester)	St as	1330-1050	Molt intensa	MEMO
	St si	1330-1050	Intensa	
C=CH ₂	St	~1640	Mitja	
	δ (oop)	935-815	Intensa	

Taula 10-7: Bandes d'absorció infraroja característica de diversos grups funcionals presents en l'estructura dels organosilans utilitzats¹⁸¹

Com es pot observar, les intensitats que presenten les vibracions degudes als grups funcionals presents en els compostos utilitzats són en general baixes. Únicament la vibració del grup ester del MEMO i el grup alquenílic terminal del mateix compost presenten intensitats elevades en freqüències on no apareix cap altre senyal que pugui interferir-ne la detecció.

De fet, la baixa intensitat dels senyals en IR del grups $-NH_2$ i $-SH$ fa que la presència d'aquests grups resulti difícil d'observar fins i tot en els compostos de partida. (Espectre 10-5).

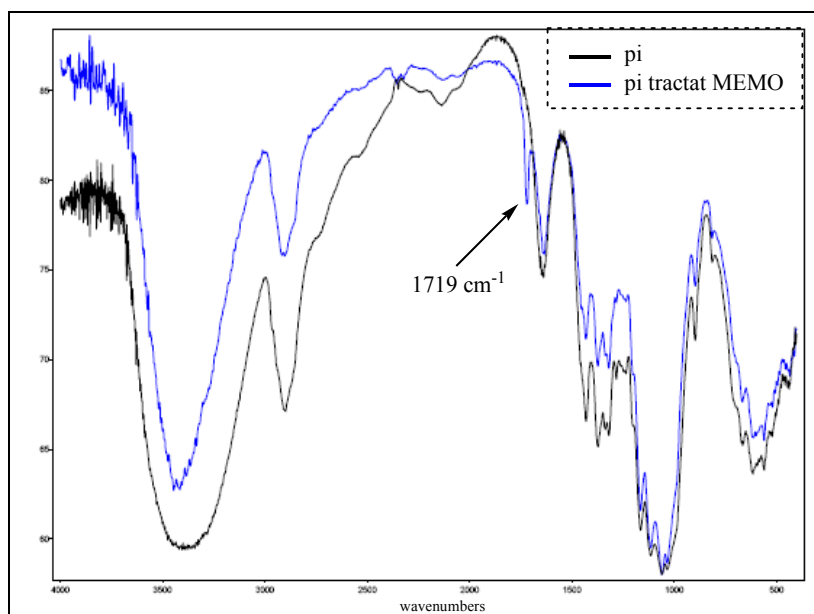


Espectre 10-5: FTIR-ATR del Dynasytan MEMO (negre), AMMO (blau) i MTMO (vermell).

Així doncs, l'avaluació qualitativa per FTIR de la presència de compostos silànics units covalentment a les fibres tractades no ha estat possible per als organosilans AMMO, MTMO i 9116.

En el cas del Dynasytan MEMO la seva presència es pot detectar a través del senyal a 1720 cm^{-1} degut a la vibració de l'enllaç carbonílic del grup metacroxil (Espectre 10-6). No obstant, la seva persistència en la fibra després de realitzar extraccions soxhlet successives amb etanol, diclorometà i hexà no comporta forçosament la seva unió covalent amb aquesta.

Un altre punt a cal destacar és l'alteració observada en la intensitat i la forma del senyal a $3600\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$, corresponent a l'absorció dels enllaços hidroxil O-H. En tots els casos, aquest senyal presenta una menor amplitud en les fibres tractades. Aquest fet indica una variació de la proporció entre els enllaços d'hidrogen intermoleculars i intramoleculars.¹⁸²



Espectre 10-6: Espectre FTIR de fibres de pi sense tractar i tractades amb MEMO®

Per altra banda, en aquells casos les fibres tractades amb AMMO han adquirit una coloració superficial groguenca. Una coloració que en condicions d'atmosfera inert esdevé homogènia al llarg de tota la superfície de les fibres, no només en la part externa de la massa total tractada.

L'anàlisi per FTIR-ATR de la fracció acolorida mostra la presència de senyals intensos a 1654/1590 cm^{-1} . Aquests números d'ona es corresponen, entre d'altres, amb la zona on apareix la vibració de tensió del grup imina (C=N).

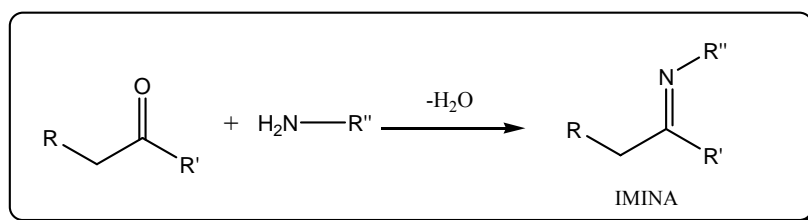


Figura 10-7: Formació d'imines per reacció d'un compost carbonílic amb una amina.

És ben conegut que les amines poden reaccionar amb compostos carbonílics com els aldehids i les cetones per formar imines.¹⁸³ A més, en certes condicions, les amines primàries poden reaccionar amb el CO_2 atmosfèric, si bé en aquest cas el producte

obtingut són urees.¹⁸⁴ (Figura 10-7) Tot i que les imines no aromàtiques tendeixen a descomposar i/o polimeritzar,¹⁸⁵ la seva formació podria explicar l'aparició d'aquesta coloració. Alguns articles han indicat la formació d'aquestes espècies per reacció del grup amino del AMMO amb la cel·lulosa.¹⁸⁶

10.3.2 Avaluació quantitativa del grau de modificació

En aquest apartat es realitza un anàlisi comparatiu de diverses tècniques analítiques que tenen com a objectiu la quantificació del grau de modificació assolit.

L'avaluació del grau de modificació assolit en el tractament de les fibres de pi amb els diversos silans s'ha dut a terme mitjançant diverses tècniques: anàlisi elemental (EA), anàlisi d'energia dispersiva de raigs X (SEM-EDX), espectroscòpia d'absorció atòmica (AAS) i espectroscòpia fotoelectrònica de raigs X (XPS).

10.3.2.1 Anàlisi Elemental

La Taula 10-8 mostra la composició química elemental corresponent al fragment dels compostos silans utilitzats que s'integra a l'estructura de la fibra al condensar-hi.

	%C	%H	%N	%S
Dynasytan 9116[®]	75,80	13,12	0,00	0,00
Dynasytan MEMO[®]	54,16	7,14	0,00	0,00
Dynasytan MTMO[®]	34,90	6,83	0,00	31,06
Dynasytan AMMO[®]	41,81	9,36	16,25	0,00

Taula 10-8: Composició CHNS teòrica de l'estructura que s'incorpora a les fibres de pi en les reaccions de modificació amb els diversos compostos organosilans estudiats.

Per al càlcul de les composicions CHNS teòriques de les estructures dels agents d'acoblament utilitzats indicades en la taula anteriors s'ha considerat que la unió amb

les fibres es realitza a través dels 3 grups silanol formats durant la hidròlisi. (Figura 10-8).

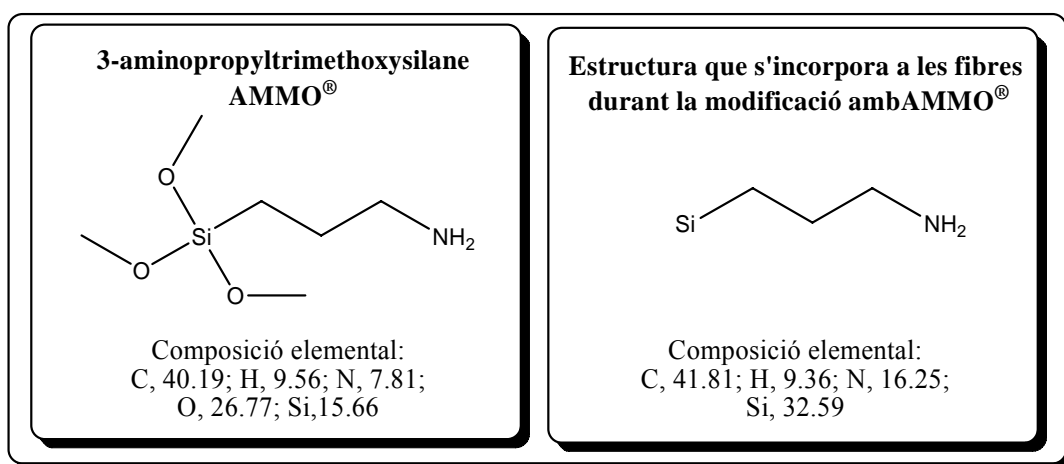


Figura 10-8: Composició elemental del AMMO i de l'estructura teòrica que s'incorpora durant el procés de modificació de les fibres de pi.

No obstant, cal considerar que les reaccions de modificació competeixen amb les reaccions de autocondensació silà/silà (Veure capítol 9.2.2). L'estudi per infraroig no permet diferenciar quina és l'estructura real que s'enllaça a les fibres, i cadascuna d'elles presenta una composició elemental diferent. (Figura 10-9).

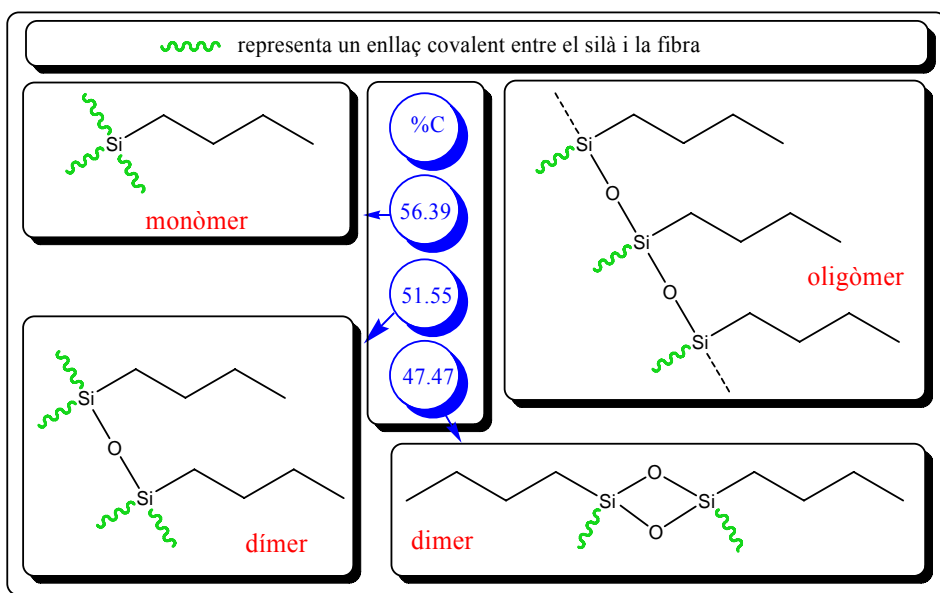


Figura 10-9: Algunes estructures possibles que pot adoptar un silà al unir-se a la cel·lulosa i el seu corresponent % de carboni. La composició elemental de l'oligòmer depèn del nombre de monòmers

Així doncs, la impossibilitat de determinar l'estructura real de l'agent modificant, i conseqüentment la seva composició elemental, impedeix la quantificació del percentatge de modificació assolida a través de l'estudi del increment observat en el %C de les mostres (veure apartat 9.5.1). Malgrat la bona reproductibilitat de les mesures obtingudes, les variacions observades en el percentatge de carboni de les mostres tractades (ex: Taula 10-9) únicament poden ser utilitzades com a indicació qualitativa de la consecució de la reacció.

Anàlisi	%C	%H	%N	%S
1	44,43	8,49	0,00	0,00
2	44,84	8,38	0,00	0,00
3	44,91	8,41	0,00	0,00
Mitjana	44,73	8,43	0,00	0,00

Taula 10-9: Composició elemental de fibres de pi tractades amb Dynasytan 9116®

Per altra part, la relació estequiomètrica establerta entre el nombre d'àtoms de nitrogen i/o sofre en cada molècula de silà és inequívoca. Aquest fet permet establir una relació directa entre la composició centesimal en aquests elements i el nombre de molècules de silà presents en la mostra, independentment de la seva estructura. El fet que el material de partida, la fibra de pi, no contingui cap d'aquests dos elements permet establir una relació directa amb el grau de modificació assolit.

La Taula 10-10 mostra els resultats d'anàlisi elemental obtinguts per a fibres de pi tractades amb Dynasytan MTMO® i AMMO®. En ambdós casos, abans de realitzar-se les proves, les fibres han estat sotmeses a dos processos consecutius d'extracció soxhlet amb etanol i diclorometà respectivament.

Tractament	%C	%H	%N	%S
Blanc	44,41	8,31	0,00	0,00
AMMO	43,52	7,27	0,71	0,00
Std. Dev.	0,39	0,16	0,09	0,00
MTMO	43,74	7,15	0,02	0,30
Std. Dev.	0,25	0,07	0,01	0,17

Taula 10-10: Composició elemental de fibres de pi tractades amb Dynasytan AMMO® i MTMO®

Considerant que tot el nitrogen present en les fibres tractades procedeix del AMMO, es pot determinar el nombre de mols d'aquest compost present. Donat que no s'ha determinat l'estructura química amb la qual s'ha absorbit, s'ha optat per calcular el grau de modificació en la forma de percentatge de silà retengut per gram de fibra.

Considerant la composició centesimal mitjana de 0.71% en nitrogen, equivalent a 0.71g de nitrogen per cada 100g de material analitzat, s'obté que la quantitat de silà present en la mostra és:

$$\frac{0.71 \text{ g N}}{100 \text{ g fibra tractada}} * \frac{1 \text{ mol N}}{14 \text{ g N}} * \frac{1 \text{ mol AMMO}}{1 \text{ mol N}} * \frac{179.29 \text{ g AMMO}}{1 \text{ mol AMMO}} = \frac{9.09 \text{ g AMMO}}{100 \text{ g fibra tractada}}$$

Prescindint de l'estructura del silà unit i assumint masses additives:

$$100 \text{ g fibra tractada} - 9,09 \text{ g AMMO} = 90,91 \text{ g fibra}$$

Per tant, el percentatge de modificació en pes assolit en el tractament amb Dynasylan AMMO[®] ha estat:

$$\frac{9,09 \text{ g AMMO}}{100 \text{ g fibra tractada}} = \frac{9,09 \text{ g AMMO}}{90,91 \text{ g fibra}} = \frac{9,09 \text{ g AMMO}}{90,91 \text{ g fibra}} = 10,0\% \text{ modificació en pes}$$

En el cas de les fibres tractades amb MTMO cal considerar que la reproductibilitat de les mesures ha estat molt baixa. Malgrat que l'olor característica del grup tiol era fàcilment detectable en les fibres, han estat diversos els assaigs que no han detectat la presència de sofre.

10.3.2.2 Anàlisi d'Energia Dispersiva de Raigs X (EDX)

Tal i com ja s'ha comentat en la determinació per EA, la impossibilitat de determinar l'estructura exacta del silà en la fibra fa que les modificacions produïdes en la concentració centesimal de C i H siguin poc representatives. Així doncs, la quantificació s'ha dut a terme a partir de l'anàlisi dels valors corresponents als àtoms nous incorporats a l'estructura fibril·lar.

En aquest sentit, el cas del MTMO resulta especialment significatiu ja que el tractament amb aquest silà suposa la incorporació de dos elements químics detectables i diferenciables per SEM-EDX, el silici i el sofre. L'estructura del MTMO conté un àtom de sofre per cada àtom de silici, proporció que es manté invariable durant tot el procés de hidròlisi/condensació.

	%C	%O	%Si	%S
Mitjana	55,08	44,03	0,42	0,37
Std. Dev.	1,77	1,53	0,04	0,06

Taula 10-11: Composició centesimal d'una mostra de fibra de pi tractada amb MTMO segons anàlisi per SEM-EDX

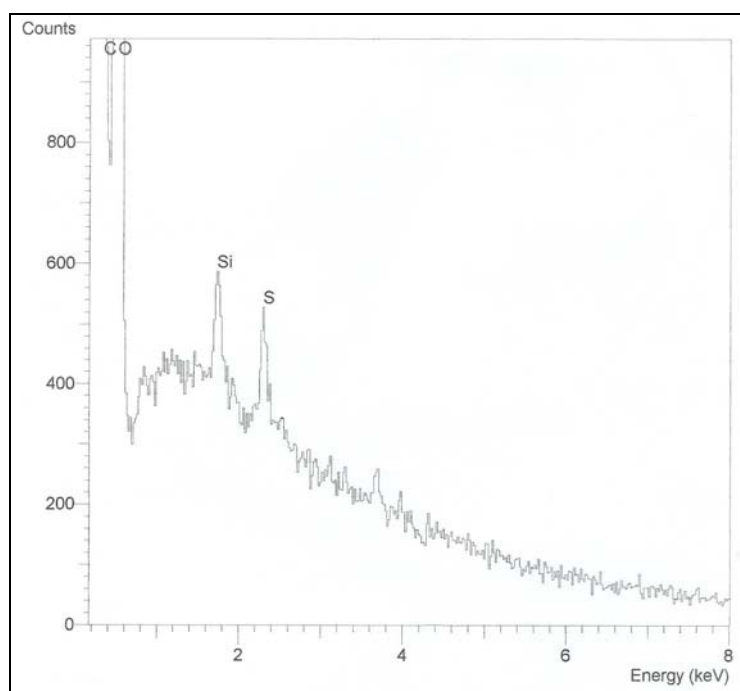


Figura 10-10: Diagrama obtingut per SEM-EDX d'una mostra de fibra de pi tractada amb MTMO

La validesa del mètode SEM-EDX es veu corroborada pel bon manteniment de la proporció atòmica 1:1 entre el sofre i silici.

Al igual que en el cas del MTMO, la reacció amb el compost AMMO també suposa la incorporació de dos elements no presents en la composició inicial de les fibres de pi. En aquest cas el silici i el nitrogen. El senyal corresponent a aquest darrer es veu però solapat pels senyals de carboni i oxigen. Així doncs, la quantitat de silà en les fibres tractades s'ha de basar únicament en la concentració de silici; tal i com succeeix en els casos dels tractaments amb MEMO i 9116.

En la Taula 10-12 s'hi troben representats dels valors obtinguts per SEM-EDX de la composició centesimal en pes de les fibres de pi tractades amb els diferents silans. Els valors representats són la mitjana de tres anàlisis.

Tractament	MEMO	AMMO	MTMO	9116
% Si (en pes)	0,32	0,96	0,42	0,00
% modificació (en pes)	2,8%	6,1%	2,9%	-

Taula 10-12: Taula resum del grau de modificació assolit amb els diversos tractaments amb organosilans (% modificació en pes = grams silà/100 grams de fibra = %Si x MW silà / MW silici)

Malgrat que els assaigs d'anàlisi elemental i les proves de flotació indiquen la consecució efectiva de la modificació amb el Dynasytan 9116, no s'ha aconseguit detectar la presència de silici en les mostres tractades amb aquest compost.

L'explicació d'aquest fet pot raure en el gran tamany del grup hexadecil del Dynasytan 9116. L'anàlisi per SEM-EDX és un mètode d'anàlisi superficial i el gran tamany d'aquest grup pot ocluir els àtoms de silici, impeding-ne la detecció.

En aquest sentit cal tenir present la apolaritat del grup hexadecil, en clar contrast amb el caràcter hidròfil de la resta de la molècula i de les fibres cel·lulòsiques. Aquesta apolaritat pot induir la formació d'estructures en forma de membrana que recobreixen les fibres i les parts polars del silà on es troba l'àtom de silici, impeding-ne la detecció.

10.3.2.3 Espectroscòpia Fotoelectrònica de Raigs X

Els anàlisis per XPS es varen aplicar a l'estudi de materials lignocel·lulòsics per primera vegada el 1978. Dorris i Gray^{187,188} introduïren dues estratègies diferents per la determinació dels constituents bàsics de la fusta (cel·lulosa, lignina i els altres extractius) combinant els anàlisis per XPS i les extraccions químiques.

El primer mètode es basa en el diferent relació atòmica oxigen/carboni que presenten els tres grups de constituents. Una determinació que pot realitzar-se a partir de valors obtinguts amb baixa resolució.

El mètode alternatiu es basa en la diferència d'abundància relativa d'àtoms de carboni sense àtoms d'oxigen veïns. Un mètode que requereix d'un anàlisi d'alta resolució del senyal corresponen a l'emissió 1s del carboni. Ambdós mètodes han estat utilitzats en investigacions sobre la cel·lulosa, si be l'obtenció de resultats quantitius reproduïbles encara és un repte.¹⁸⁹

Determinació per relació O/C

La Figura 10-11 mostra l'espectre típic de les fibres de pi blanquejades al ser sotmeses a un rastreig ampli a baixa resolució (0-1100eV).

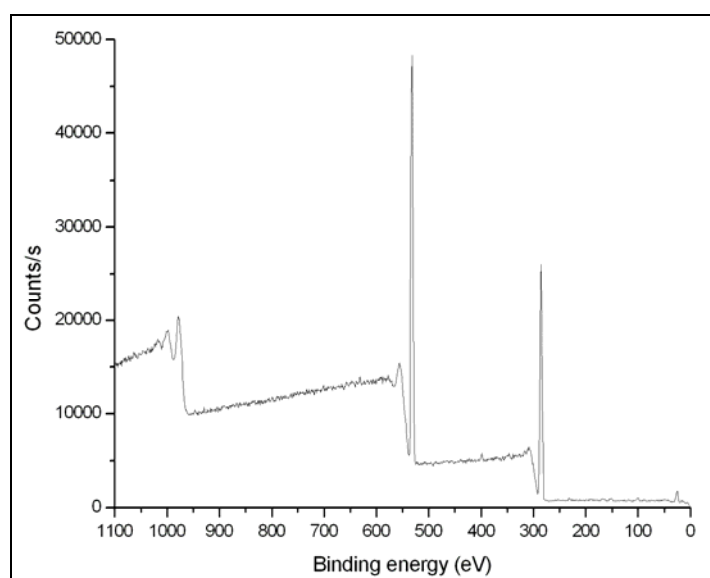


Figura 10-11: Espectre XPS de la fibra de pi de partida

En la superfície de la fibra tan sols s'observa la presència de senyals a 286 i 536 eV corresponents a les transicions 1s dels àtoms de carboni i oxigen respectivament. No s'observa doncs la presència de senyals assignables a altres elements químics que poden estar presents en l'estructura superficial de les fibres, com nitrogen, calci o magnesi.

Les fibres vegetals estan composades majoritàriament per cel·lulosa, la qual presenta una abundància relativa d'oxigen i carboni (O/C) de 0,83 ($C_{12}H_{20}O_{10}$). L'hemicel·lulosa i la pectina presenten ambdues un valor 0,83, mentre que s'ha determinat que la relació O/C en la lignina és de 0,35.¹⁹⁰ Així doncs, el valor O/C ens pot donar informació sobre la presència de lignina en la superfície de les fibres.

Element	Emissió	Binding energy (eV)	% At
C	1s	285	54,8
O	1s	533	44,8
N	1s	398	0,2

Taula 10-13: Senyals apareguts en l'espectre XPS de les fibres de pi sense tractar.

Degut al procediment de blanqueig la fibra de pi utilitzada és pràcticament cel·lulosa pura. Per tant, és d'esperar que presenti una relació O/C de 0.83. Els valors experimentals mostrats en la Taula 10-13 indiquen una relació O/C experimental de 0.82 confirmant que la fibra està composta bàsicament de cel·lulosa.

La Figura 10-12 mostra espectres obtinguts per anàlisi XPS de fibres de pi tractades amb AMMO, MEMO i MTMO. A més dels senyals indicats anteriorment, en tots ells s'hi pot apreciar pics d'emissió característics de l'àtom de silici a 152.0eV (Si 2s) i 100.7eV (Si 2p). En els espectres corresponents a fibres tractades amb els silans AMMO i MTMO es poden apreciar també els senyals deguts a la presència de nitrogen i sofre respectivament.

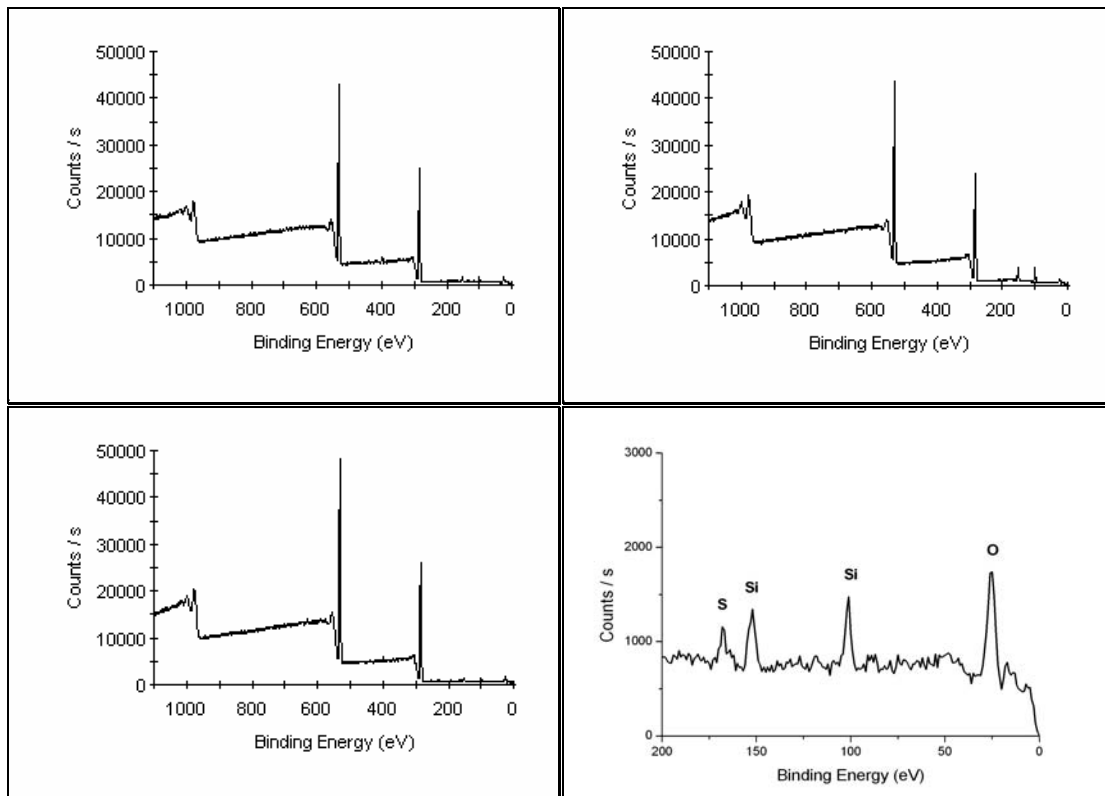


Figura 10-12: Espectres XPS de fibres de pi tractades amb: (a) AMMO, (b) MEMO i (c) MTMO; (d) ampliació de l'espectre c en la zona compresa entre 0 i 200eV

La detecció dels àtoms de silici, sofre i nitrogen evidencia la presència de restes dels agents d'acoblament en la superfície de les fibres tractades. No obstant, al igual que les tècniques descrites fins al moment, no permet establir però la forma química en què es troben.

En aquest sentit l'avaluació de la relació O/C esdevé de gran ajuda. La forma hidrolitzada dels silans AMMO i MTMO presenta una relació O/C de 1. Així doncs, en cas de trobar-se únicament adsorbts s'hauria d'apreciar un lleuger augment en la relació O/C.

La consecució de reaccions de condensació suposa l'eliminació de molècules d'aigua. Per tant, en cas de produir-se l'abundància relativa d'àtoms d'oxigen hauria de disminuir. Caldria doncs esperar una disminució de la relació O/C.

En el cas del tractament amb MEMO la disminució de la relació O/C s'espera que sigui menor ja que aquest silà presenta àtoms d'oxigen en la seva cadena alquílica. En cas de produir-se reaccions de condensació el fragment introduït presentaria una relació O/C = 0.29. (0.71 en cas contrari)

Tractament	Pi sense tractar	AMMO	MEMO	MTMO
% Silici (Si _{2p})	0,00	2,54	6,40	1,54
% N o %S	0,22	2,04	0,30	1,25
Relació O/C	0,818	0,540	0,555	0,622

Taula 10-14: Abundància de silici, nitrogen i sofre i relació O/C en fibres de pi sense tractar i tractades amb diversos silans segons anàlisis per XPS

Experimentalment s'observa una disminució en el valor de O/C en totes les fibres tractades. (Taula 10-14) Aquest fet permet establir la consecució de reaccions de condensació dels organosilans, ja sigui amb la cel·lulosa o per formació d'oligòmers.

Determinació per relació d'àtoms de carboni sense oxigen veïns

Gairebé tots els elements químics presenten un cert desplaçament que poden tenir origen en l'estat inicial o final de l'emissió. Entre els primers, la càrrega elèctrica sobre l'àtom abans de la fotoemissió és el principal factor que actua sobre la magnitud del desplaçament. Altres factors a tenir presents inclouen els fenòmens de relaxació orbital o la polarització dels ions veïnals.

El programa informàtic per a l'ajustament de corbes en espectres XPS d'alta resolució s'ha convertit en un procés rutinari. Com que tots els polímers orgànics contenen quantitats substancials de carboni, la interpretació del senyal 1s d'aquest element és el que predomina en l'anàlisi XPS.

Així, en un polímer orgànic l'enllaç C-O es troba desplaçat 1.8eV respecte al d'un àtom de carboni sense funcionalització. Els enllaços C=O i O-C-O es troben ambdós desplaçats aproximadament 4.2eV. En general, a major nombre d'enllaços amb àtoms

electronegatiu major és el desplaçament originat en XPS. Gràcies al desenvolupament de nous models d'ajust efectes secundaris degut a la presència de grups veïnals han estat descrits més recentment.¹⁶⁰

L'espectre XPS d'alta resolució de fibra de pi tractada amb diversos silans es mostra en la Figura 10-13.

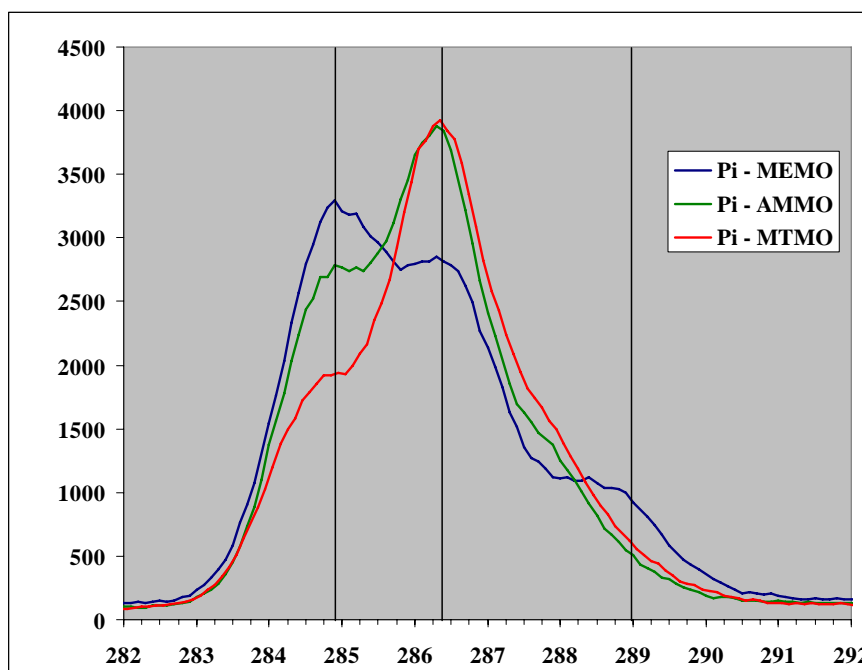


Figura 10-13: Espectre XPS del senyal C_{1s} per a fibres de pi tractades amb silans

En funció del seu entorn químic, el pic corresponent al C_{1s} pot deconvoluir-se en quatre tipus diferents d'àtoms de carboni, si bé el darrer únicament apareix en el cas de fibres tractades amb MEMO. L'assignació de cadascun d'ells es mostra en la Taula 10-15

Tipus C	C1	C2	C3	C4
Binding energy (eV)	285,0	286,5	288,0	289,3
Entorn químic	C-C / C-H / C-Si	C-O / C-OH	O-C-O	O-C=O

Taula 10-15: Assignació dels pics XPS deconvoluits del senyal corresponent al C_{1s}

L'augment observat en la contribució C1 després del tractament amb silans s'ajusta amb la presència de silà en la superfície de les fibres, ja que cadascun d'ells suposa la inclusió de almenys 2 àtoms de carboni amb entorn alifàtic per molècula de silà. De fet, la contribució d'aquest senyal augmenta a mesura que també ho fa el percentatge de Si detectat en la mostra.

Matinlinna et al¹⁹¹ han descrit el desplaçament del senyal Si_{2p} a 102-103 eV quan l'àtom de silici es troba unit en forma de silicat. En les mostres analitzades, l'anàlisi XPS basada en l'aparició d'aquest senyal mostra un pic simple a 100,9 eV. En cap dels casos analitzats s'observa un senyal que pugui atribuir-se a la superposició de dos o més pics.

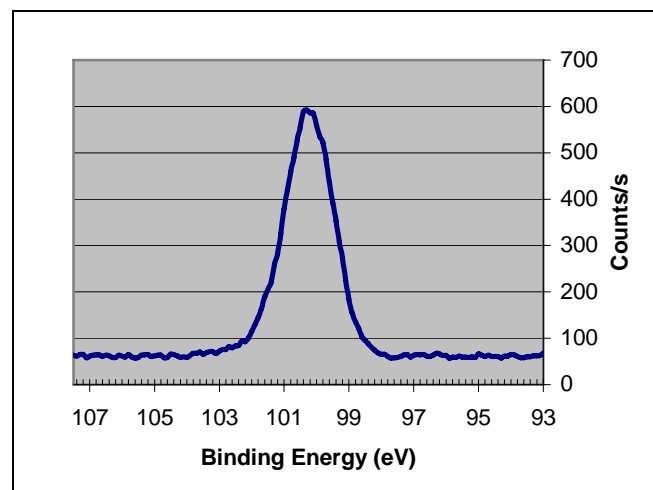


Figura 10-14: Espectre XPS corresponent al senyal Si_{2p} d'una mostra de fibra de pi tractada amb MEMO (Scanned from 93,00 to 107,50 eV binding energy in 0,10 eV steps)

En el cas de les mostres tractades amb AMMO el senyal corresponent al pic N_{1s} també s'ha pogut separar com la contribució de dos tipus d'àtoms de nitrogen diferents. (Figura 10-15) En aquest cas, els senyals observats a 399,0 i 400,8 eV s'assignen respectivament al grup amino (-NH₂) i a la seva forma protonada (-NH₃⁺). La major contribució de la primera suggereix que la major part dels grups amino del AMMO que es troben adsorbits en la fibra ho estan en forma no protonada.

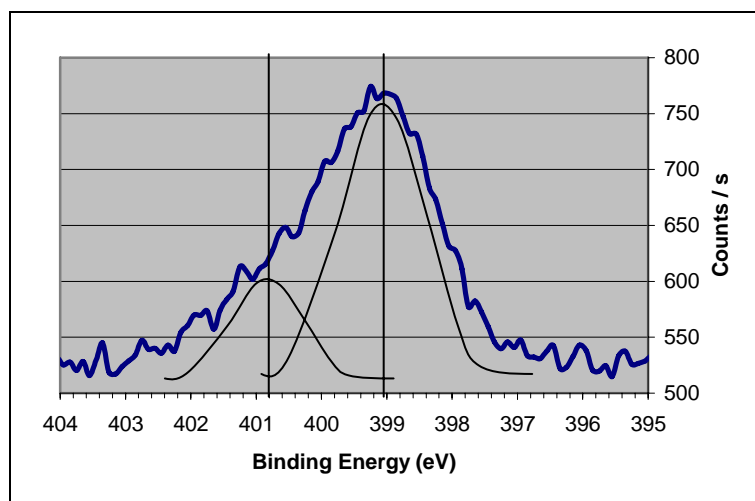


Figura 10-15: Espectre XPS corresponent al senyal N_{1s} d'una mostra de fibra de pi tractada amb AMMO (Scanned from 390,00 to 409,00 eV binding energy in 0,10 eV steps)

10.3.2.4 Espectroscòpia d'absorció atòmica

Les probes de quantificació de silici per absorció atòmica amb ionització a la flama no han estat possibles. Això ha estat degut al fet que la bola d'impacte del nebulitzador de l'aparell d'AAS està composta de material de vidre.

Malgrat la inclusió de l'etapa de neutralització de l'àcid fluorhídric (veure apartat 9.5.2.1), les mostres han presentat una reactivitat residual que ha impedit dur a terme la quantificació amb una adequada precisió. Per aquest motiu ha estat necessari realitzar l'anàlisi AAS en un aparell AAS-ICP que permet la substitució de tots els seus components vítrics per peces de titani, evitant així el risc de contaminació de les mostres.

La Taula 10-16 mostra els resultats obtinguts mitjançant l'anàlisi AAS – ICP de les fibres tractades amb els diversos silans estudiats.

Tractament	-	MEMO	AMMO	MTMO	9116
[Si] (ppm)	<500	3063	12963	4549	3661
% Si en fibra	<0,05	0,31	1,3	0,45	0,37
% Silà en fibra	-	2.7	8.3	3.2	4.6

Taula 10-16: Determinació del grau de modificació assolit amb els diversos tractaments amb organosilans segons valors obtinguts per absorció atòmica.

La determinació per AAS – ICP ha detectat i quantificat la presència d'àtoms de silici en les fibres tractades amb els diferents silans utilitzats. Aquest fet permet afimar que el procediment seguit en l'aplicació dels silans és adequat per a dur a terme la modificació química superficial de les fibres.

10.3.2.5 Comparativa de mètodes de quantificació

La Taula 10-17 mostra el grau de modificació químic assolit en el tractament de les fibres de pi amb els diversos compostos organosilans en funció del mètode d'anàlisi utilitzat.

% Si en fibra	-	MEMO	AMMO	MTMO	9116
AE	*	*	1,4	0,3	*
SEM – EDX	0,00	0,32	0,96	0,42	0,00
AAS – ICP	<0,05	0,31	1,30	0,45	0,37
XPS	0,00	6,40	2,54	1,54	-

Taula 10-17: Comparació dels resultats de determinació de Silici obtinguts diferents metodologies.
*: no ha estat possible realitzar una determinació quantitativa. -: l'anàlisi no s'ha dut a terme.

Cal tenir present que no tots els mètodes utilitzats analitzen la mateixa fracció de fibres. L'anàlisi per EA i AAS analitzen el contingut total de silici, mentre que els estudis per EDX i XPS analitzen únicament la regió superficial de les fibres. La modificació realitzada és únicament superficial, per tant resultaria lògic esperar que els resultats d'aquestes dues tècniques diferissin dels proporcionats per la resta.

Aquest fet es veu confirmat al observar en la Taula 10-17 els valors obtinguts mitjançant anàlisi XPS. Es tracta d'una tècnica molt sensible d'anàlisi superficial i aquest pot ésser el motiu que expliqui l'elevada concentració de silici que pot detectar.

El fet que les mesures per EDX no coincideixin amb els obtinguts per XPS es pot assignar a la baixa capacitat de penetració de la radiació utilitzada en aquesta tècnica. Una assignació que es veuria reforçada per la incapacitat de detectar silici en les mostres tractades amb Dynasytan 9116.

Per tal de determinar l'abast del grau de modificació en tots els tractaments realitzats, l'anàlisi per AAS-ICP sembla ser el que ofereix millors prestacions.

10.3.3 Avaluació propietats superficials

L'evolució de les propietats superficials de les fibres s'ha investigat mitjançant mesures d'angle de contacte utilitzant aigua com a líquid de prova. La Figura 10-16 mostra l'angle de contacte dinàmic en funció del temps per a fibres de pi verges i tractades amb els silans envellides durant diverses setmanes.

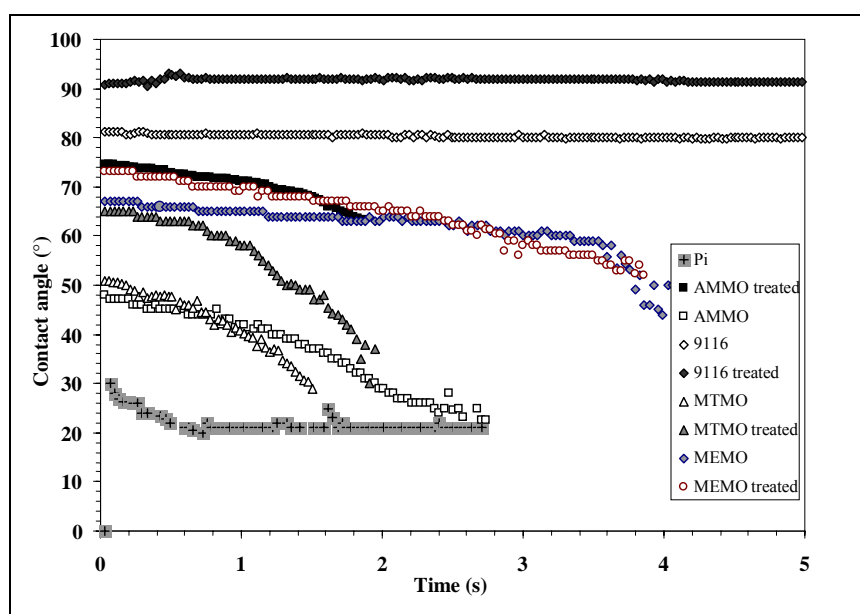


Figura 10-16: Angle de contacte de fibres tractades amb silans abans i després d'un tractament tèrmic extra en condicions de buit

Abans del tractament les fibres mostren un angle de contacte que no supera els 30° i decau ràpidament amb el temps degut a la seva elevada hidrofília. El tractament amb silans suposa un increment en l'angle de contacte que varia en funció de l'estructura de l'agent modificant.

Per la seva estructura altament hidrofòbica, com era previst, el tractament amb Dynasytan[®] 9116 és el que proporciona un major angle de contacte (Figura 10-16). L'estructura hidrofòbica del Dynasytan[®] MEMO també es veu reflectida en les mesures

obtingudes. Per contra, la presència de grups amino i mercaptà en els silans AMMO i MTMO pot explicar la persistència del caràcter hidròfil després del tractament.

Cal també considerar la possible interferència causada per la persistència de grups Si-OH en la superfície de les fibres. De fet, al sotmetre les fibres a un tractament tèrmic extra a 110°C durant 1 hora en condicions de buit ($5 \cdot 10^{-2}$ mm Hg) s'observa un considerable augment en les mesures d'angle de contacte.

Aquest resultat es relaciona amb la consecució de reaccions de condensació entre els silanols que encara persistien en la superfície fibril·lar. La xarxa de polisiloxà resultant oculta més eficientment els grups hidroxils de cel·lulosa.

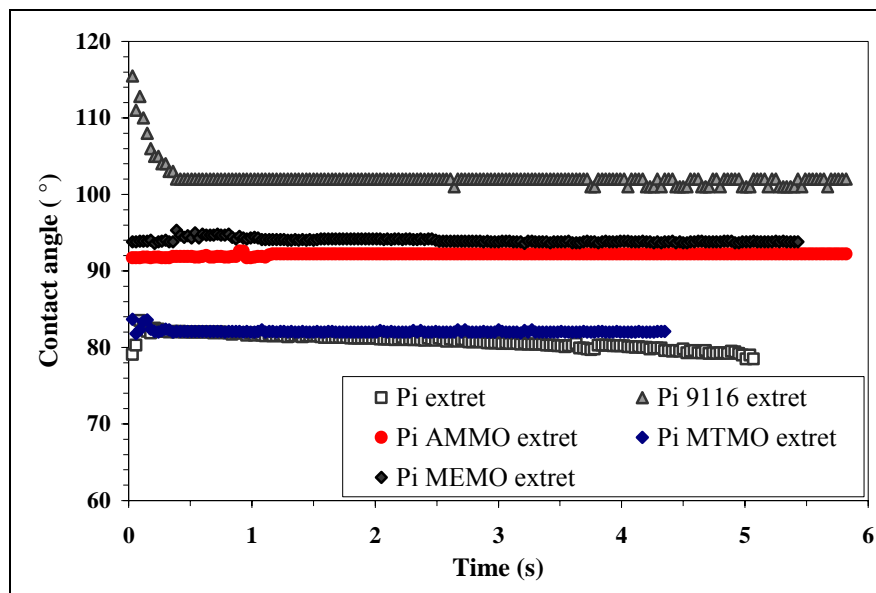


Figura 10-17: Angle de contacte de fibres extretes de composts de PP.

També s'han realitzat mesures d'angle de contacte en fibres recuperades dels materials composts per extracció soxhlet en xilè. Els resultats representats en la Figura 10-17 indiquen que les fibres exhibeixen un caràcter hidrofòbic, amb angles de contacte superiors a 80°, que no evoluciona al perllongar les extraccions. S'observa a més una correlació entre l'angle de contacte previ i el posterior a la mescla amb la matriu.

Aquest fenomen pot atribuir-se a la presència de residus de PP presents en l'interior dels porus de les fibres. A més, no es pot excloure la possibilitat de formació d'enllaços

covalents entre la superfície fibril·lar i la matriu degut a l'ocurrència de reaccions de combinació radicalàries.

10.3.4 Distribució de longitud de fibres en el compòsit

Un dels aspectes importants que incideixen en la transmissió dels esforços entre la matriu i el material de reforç és la relació d'aspecte d'aquest últim. El procés de mesclat amb la matriu suposa la compressió de les fibres i el col·lapse del lumen, amb la conseqüent disminució del diàmetre fibril·lar.

No obstant, deixant de banda aquest col·lapse, el diàmetre no hauria de veure's afectat pels tractaments soferts. En general es pot doncs considerar que en els materials compòsits el diàmetre de la fibra es manté constant. En aquestes condicions la longitud de les fibres esdevé el paràmetre a controlar.

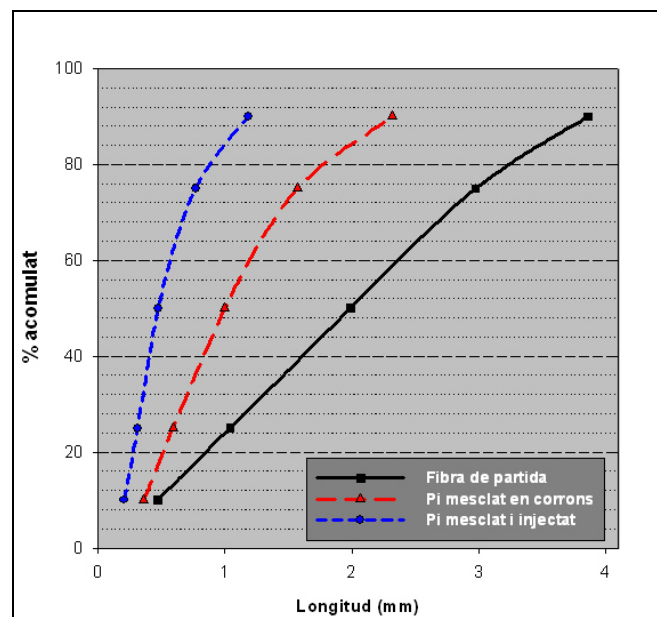


Figura 10-18: Evolució de la longitud de fibres al llarg del procés de mescla.

Les tècniques de processament (mesclat, extrusió, injecció,...) originen una elevada fragmentació de les fibres degut a les forces de cisallament que s'originen en el polímer viscos. L'evolució de la longitud de les fibres de pi al llarg dels processos de mesclat en

corrns calefactat i posterior injecció es mostra en la Figura 10-18. Es pot apreciar com la longitud promig de les fibres es redueix pràcticament a la meitat durant l'etapa de mescla en els corrns, de 2,22 mm a 1,18 mm. Mentre que després de l'etapa d'injecció la longitud promig de les fibres presents en el compòsit es situa al voltant dels 0,61 mm.

Pel que fa referència al tractament amb els diversos silans, els resultats representats en la Figura 10-19 mostren com aquest procés accentua la fragmentació de les fibres. Aquest major escurçament es pot relacionar amb la millora de la compatibilitat entre les fibres i la matriu ocasionada per la presència del silà. Això propiciaria la reducció de l'efecte lubricant durant el procés de mescla, originant-se una major tensió fibra–fibra i fibra–matriu.

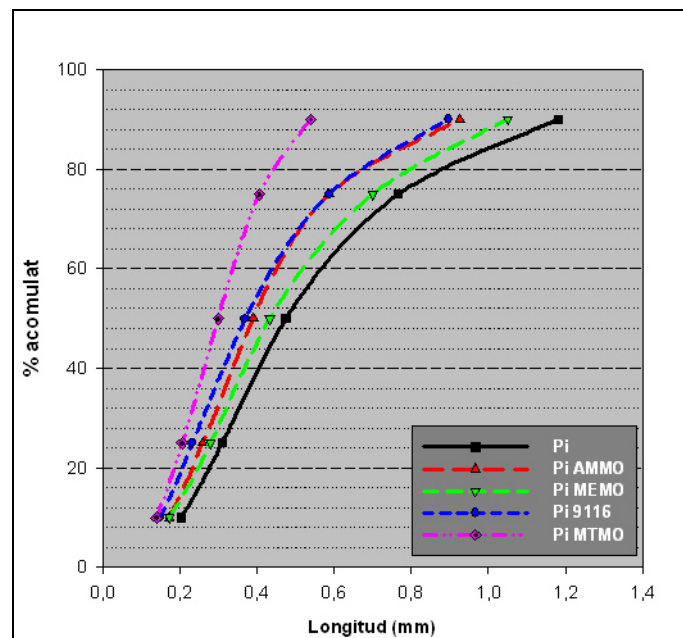


Figura 10-19: Distribució de longitud de les fibres de reforç en funció del pretractament realitzat

Així mateix, cal considerar que la formació d'una capa de siloxans al voltant de les fibres pot augmentar-ne la rigidesa i la fragilitat.

L'observació mitjançant microscòpia òptica de les fibres extrems dels compòsits ha indicat que el diàmetre d'aquestes es manté estable a $36 \pm 2 \mu\text{m}$ independentment del tractament sofert. A partir d'aquest valor es pot calcular la relació d'aspecte de les fibres presents en els materials compòsits produïts (Taula 10-18).

Tractament	---	MEMO	AMMO	Dyn9116	MTMO
Longitud promig (μm)	370	330	290	270	230
Relació d'aspecte (l/d)	10,3	9,2	8,1	7,5	6,4

Taula 10-18: Longitud promig de les fibres extretes de materials compòsits amb matriu de PP en funció del tractament previ.

Com s'ha indicat anteriorment, per sota d'una determinada relació d'aspecte les fibres perden la seva efectivitat com a material de reforç. Aquest valor crític (S_c) depèn principalment de les propietats intrínseques de la matriu, de la pròpia fibra i del grau d'interacció entre ambdues. S'han desenvolupat diversos models matemàtics per tal de determinar-ne el valor.¹⁹² Segons un dels models més acceptats el valor S_c crític es pot determinar a partir de la equació:

$$S_c = \frac{l_c^f}{\phi} = \frac{T_t^f}{2 * \tau_i}$$

on T_t^f indica la capacitat de resistència intrínseca de la fibra de reforç i τ_i representa la tensió interfacial. En aquells casos en els quals no es disposen de dades experimentals, Michael R. Piggott¹⁹³ proposa assumir aquest valor com a la meitat de la resistència a tracció de la matriu. En el cas de la matriu de PP utilitzada en aquest treball, aquest valor és de 29,1 MPa, mentre que diversos estudis bibliogràfics determinen que la resistència intrínseca de fibra de pi es situa entre 500 i 1500MPa.⁵⁰

Aplicant l'aproximació proposada per Piggott es pot concloure que la relació d'aspecte crítica per a les fibres de pi en PP se situaria entre 20 i 50. Si s'acceptés com a vàlid el model proposat, es podria atribuir la manca de millores importants en la capacitat de resistència dels materials compòsits preparats a la gran fragmentació de les fibres de pi durant el procés de mesclat/injectat.

No obstant, aquests valors teòrics de relació d'aspecte crítica semblen excessius ja que, si bé lleugers, els compòsits preparats mostren un cert grau de reforç. Aquest fet indicaria que almenys una part de les fibres utilitzades presenten una relació d'aspecte

suficient. En aquest sentit, cal tenir present que els valors presentats en la Taula 10-18 són valors promig i que una part no menyspreable de fibres presenten una longitud suficient per a actuar eficientment com a reforç.

Basant-se en els resultats experimentals obtinguts, alguns grups de recerca han proposat que, en absència d'una bona compatibilitat entre la matriu i el reforç, per a presentar una capacitat de reforç significativa la relació d'aspecte del reforç en el sí del material hauria de ser superior a 10.¹⁹⁴ Si bé es tracta d'una impressió empírica, no constatable científicament, aquest valor semblaria aproximar-se més al valor S_c real.

10.3.5 Avaluació de les propietats mecàniques en compòsits de PP

Les fibres superficialment modificades amb organosilans han estat utilitzades com a material de reforç en compòsits de PP. Per a la mescla, realitzada en un sistema de corròns calefactats a 175°C, les fibres s'han afegit a la matriu en estat fos al llarg durant un període de 10 minuts. El percentatge de reforç utilitzat ha estat del 30% en pes. Els valors experimentals corresponents a les propietats a tracció i flexió per als materials compòsits obtinguts estan representats en la Figura 10-20 i Figura 10-21.

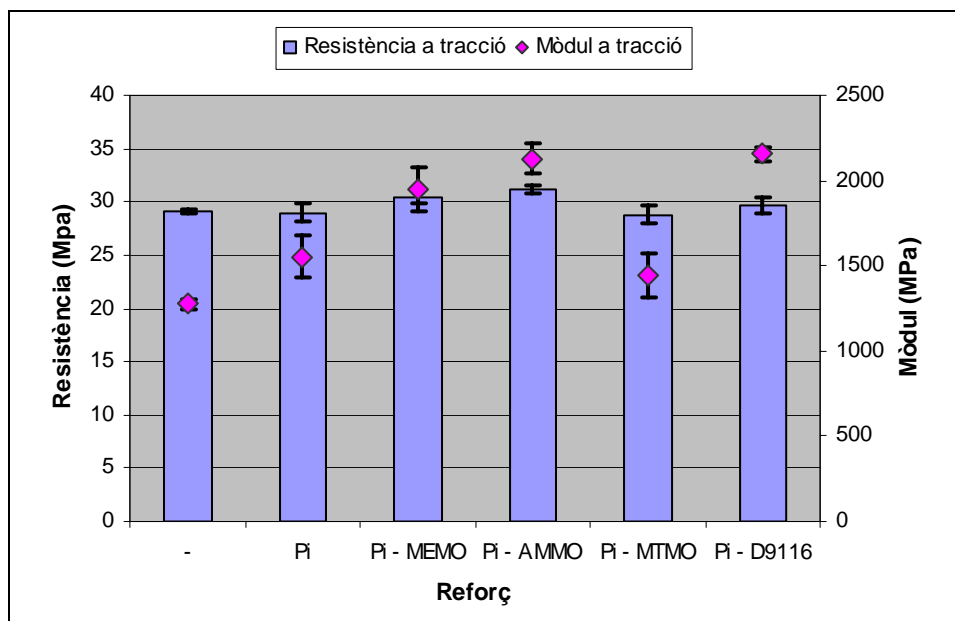


Figura 10-20: Propietats mecàniques a tracció de materials compòsits de PP reforçats amb fibra de pi tractada amb diversos silans.

Malgrat els resultats analítics que evidencien la consecució de les reacció de modificació i les alteracions produïdes en les propietats superficials de les fibres, l'efecte sobre les propietats mecàniques dels compòsits és reduït.

No obstant, de les propietats representades en el gràfic anterior es pot concloure que el tractament amb els diferents silans causa un increment considerable en el mòdul elàstics. En el cas del mòdul de Young a tracció l'augment observat oscil·la entre el 30 i el 40% respecte al corresponent al compòsit reforçat amb fibres de pi sense tractar. El tractament amb MTMO resulta ser una excepció i no mostra tenir cap afecte sobre aquest paràmetre.

Aquesta excepcionalitat es pot explicar al ser precisament aquest tractament el que modifica en menor mesura les propietats superficials de les fibres, com ha quedat reflectit en les mesures d'angle de contacte. Així mateix, cal considerar que, tal i com s'ha descrit en l'apartat anterior, els compòsits reforçats amb fibres tractades amb MTMO presenten una distribució de longitud de fibra molt inferior al de la resta.

En qualsevol cas, les propietats de resistència a tracció dels diferents materials preparats no difereix excessivament. Únicament els compòsits preparats amb fibres tractades amb AMMO presenten un augment significatiu en aquesta propietat.

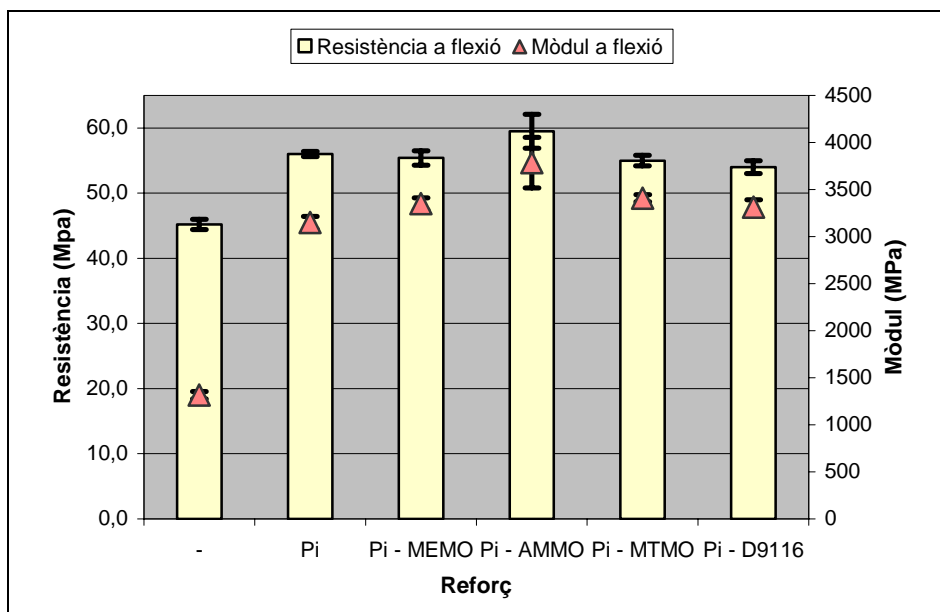


Figura 10-21: Propietats mecàniques a flexió de materials compòsits de PP reforçats amb fibra de pi tractada amb diversos silans.

La resposta dels diferents materials a l'assaig de flexió resulta pràcticament anàloga a la descrita per a les probes a tracció (Figura 10-21). El tractament de les fibres amb silans causa un cert augment (5-10%) en el mòdul elàstic del material però pràcticament no en modifica la resistència. Novament, el tractament amb AMMO és l'únic que proporciona una certa millora en aquest paràmetre (6% d'increment).

10.3.5.1 Anàlisi tèrmic

La temperatura de fusió, obtinguda per DSC, dels compòsits de PP reforçats amb fibra de pi es mostra en la Taula 10-19. El grau de cristal·linitat (X_c) calculat a partir de la entalpia de fusió per gram de matriu (ΔH_m) també s'hi troba indicat.

Mostra	T ^a fusió (T _m)	ΔH_m (J/g)	X _c
PP	169,2	50,4	29,5
PP – Pi	164,9	96,0	56,5
PP – Pi – MTMO	163,9	100,5	59,1
PP – Pi – MEMO	164,5	101,5	59,7
PP – Pi – 9116	163,1	101,0	59,3
PP – Pi – AMMO	163,5	98,6	58,0

Taula 10-19: Temperatura de fusió (T_m) i grau de cristal·linitat (X_c) de materials compòsits de PP reforçats amb fibra de pi. (Valors obtinguts per DSC)

Les mostres analitzades presenten un únic pic endotèrmic, corresponent al procés de fusió, que amb l'addició de les fibres disminueix de 169 a 165°C. En presència dels agents d'acoblament la temperatura de fusió disminueix fins als 163-164°C.

Més indicativa resulta la diferència observada en el grau de cristal·linitat de la matriu. L'addició de fibres a la matriu augmenta el percentatge de cristal·linitat (X_c) d'aquesta del 30 fins al 56-60%.

És reconegut que les fibres actuen com a agent nuclearitzant, incrementant la cinètica de cristal·lització de la matriu. Aquest fet es veu reflectit també en la temperatura de cristal·lització (T_c), que augmenta considerablement (Taula 10-20).

Compòsit	T_c	X_c (%) [*]	T_m	$T_m - T_c$
PP	114,7	62,7	167,1	52,4
PP – Pi	122,8	69,0	166,4	43,6
PP – Pi – MTMO	124,6	64,2	165,3	40,7
PP – Pi – MEMO	124,2	72,3	166,0	41,8
PP – Pi – 9116	124,4	63,0	167,6	43,2
PP – Pi – AMMO	123,0	64,4	166,4	43,4

Taula 10-20: Temperatures de cristal·lització (T_c) i fusió (T_f) de diversos compòsits. * X_c indica la cristal·linitat obtinguda durant el procés de refredament controlat.

La diferència entre la temperatura de fusió i de cristal·lització ($T_m - T_c$) s'utilitza sovint com a indicació cinètica.¹⁰⁶ La disminució observada en aquest valor per als diferents compòsits respecte al corresponent al PP resulta indicatiu de la major velocitat de cristal·lització d'aquests últims. El fet que el valor X_c que adopten els diferents materials al ser sotmesos a una cristal·lització lenta (10°C/min) siguin aproximadament iguals (63-64%) també assenyalen en la mateixa direcció.

Un augment de la cristal·linitat suposa un increment de la rigidesa del material, ja que degut al seu tamany i forma les regions cristal·lines actuen com a partícules de reforç. No obstant, la diferència mostrada entre els diferents compòsits estudiats no resulta un factor suficient per a justificar el significatiu augment observat en el mòdul de Young (superior en un 40%) en els compòsits reforçats amb fibres de pi tractades amb silans.

10.3.5.2 Microscòpia electrònica de rastreig

Per tal d'obtenir informació qualitativa sobre la qualitat de la interfase s'ha realitzat observacions mitjançant microscòpia electrònica de rastreig de la superfície de fractura

de les provetes d'assaig a tracció. L'anàlisi corresponent a compòsits reforçats amb fibra de pi sense tractar revela la presència d'un gran nombre de cavitats en la matriu, així com buits al voltant de les fibres. (Figura 10-22)

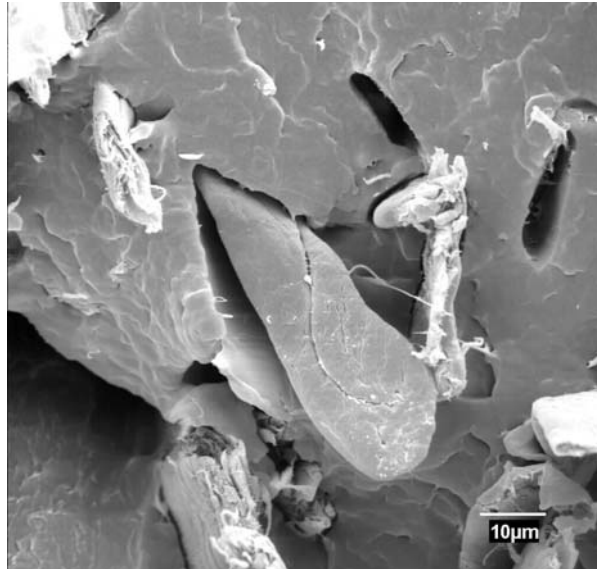


Figura 10-22: Imatge SEM de la superfície de ruptura en compòsits de pi sense tractar

Aquests fets suggereixen una mala unió en la interfase entre ambdós components. La considerable longitud de les fibres que emergeixen de la superfície del compòsit indica que les fibres no són trencades per l'esforç al qual han estat sotmeses sinó que han estat extretes.

El tractament amb silans sembla millorar la adhesió de les fibres amb la matriu, especialment en el cas de les fibres tractades amb Dynasytan MEMO i AMMO (Figura 10-23). Malgrat que encara s'observa la presència d'alguns buits al voltant de les fibres, la matriu s'ha adherit a la paret fibril·lar en diversos punts. Així mateix, s'observa com la fractura del compòsit ha produït un trencament de fibres considerable.

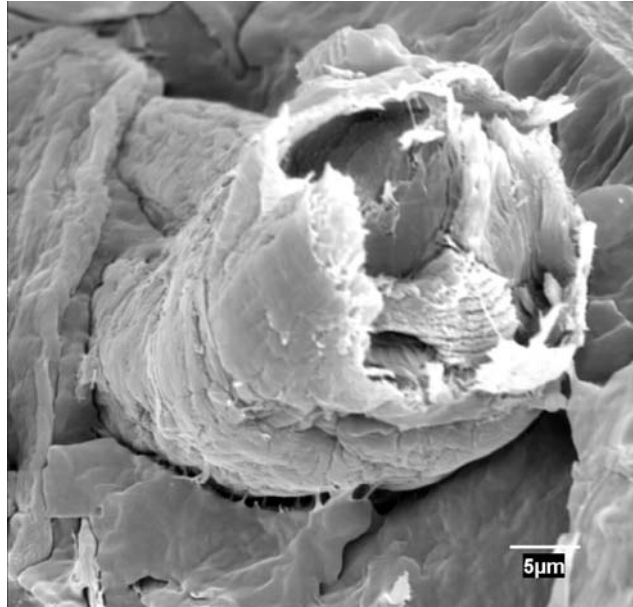


Figura 10-23: Imatge SEM de la superfície de ruptura en compòsits de pi tractada amb AMMO®

La relativa hidrofòbia introduïda amb el tractament amb silans és probable que contribueixi a la compatibilitat fibra–matriu millorant la “mullabilitat” de la matriu fosa sobre el reforç.

Cal considerar a més la possible ocurrència de reaccions que condueixin a la formació d’unions covalents entre els grups funcionals del silans i espècies radicalàries formades durant la degradació tèrmica del polipropilè.

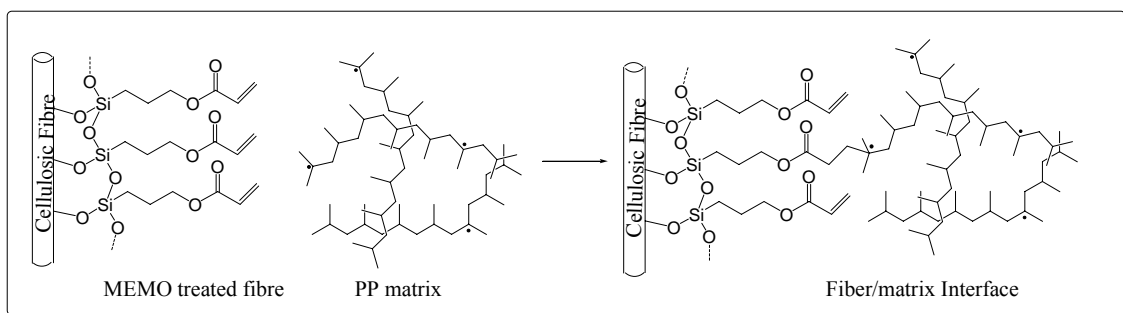


Figura 10-24: Il·lustració esquemàtica de la zona interfacial de compòsits de PP reforçats amb fibres tractades amb MEMO. (El tamany relatiu de les fibres i les espècies químiques no estan a escala)

La millora de la unió interfacial suposa una major restricció a la capacitat de deformació de la matriu en la zona elàstica, fet que també permet entendre els augments observats en els mòduls elàstics a flexió i tracció.

10.3.6 Conclusions preliminars

El comportament mecànic dels compòsits reforçats amb fibres tractades amb silans resulta anàleg al observat en el cas del tractament amb AKD. Un increment molt considerable del mòdul de Young que no es veu acompanyat per una millora significativa de la resistència.

Dels resultats obtinguts en ambdós casos es pot concloure que la modificació de les propietats superficials de les fibres, dotant-les d'una major hidrofòbia, permet millorar la capacitat de dispersió de les fibres en la matriu i la seva orientació. Un fet que es veu correspost amb un augment en els mòduls elàstics del material.

No obstant, la apolaritat que presenten fibres i matriu causa que les úniques forces que intervinguin entre les dues fases del material siguin forces electrostàtiques intermoleculares, extremadament febles. Una baixa interacció entre les fibres i la matriu no permet una adequada transmissió d'esforços entre les dues fases i impedeix obtenir compòsits amb valors de resistència a tracció òptims.

10.4 Síntesi i caracterització de derivats del MDI

10.4.1 Formulació MDI de partida

Degut a la tendència del MDI a oligomeritzar, la formulació real s'ha determinat periòdicament seguint el procediment detallat descrit en el capítol 9.3.3.1). A continuació es mostren el resultat de l'anàlisi de la formulació inicial del MDI.

- Anàlisi Formulació MDI:
 - A) Valoració blanc amb HCl 0.10557N

	1	2	3	Mitjana	Std. Dev.
V HCl consumit (ml)	33,9	33,9	33,8	33,87	0,06

- B) Valoració solució de MDI

Mostra	Massa MDI analitzat (g)	V HCl consumit (ml)	mEq NCO / g MDI	% NCO
1	0,0999	26,3	7,996	33,583
2	0,1085	25,7	7,946	33,373
3	0,1009	26,2	8,021	33,690
Mitjana	-	-	7,99	33,55
Std. Dev.	-	-	0,04	0,16

Tal com és d'esperar en un material comercial recentment adquirit, el valor de %NCO determinat experimentalment es correspon amb el %NCO teòric, que per a MDI és del 33.6%.

Al llarg del període de desenvolupament d'aquest treball i malgrat les precaucions preses (conservació a baixa temperatura i preservació d'humitat) els controls periòdics realitzats han mostrat una lleugera disminució en el %NCO del 33,6 fins a un 31,0%. Les solucions d'HCl s'han estandaritzat amb NaOH.

10.4.2 Estudis de reactivitat

- Estabilitat de les solucions de MDI

La Figura 10-25 mostra un estudi preliminar d'estabilitat a 55°C de les solucions de MDI en acetat de butil en absència de catalitzador.

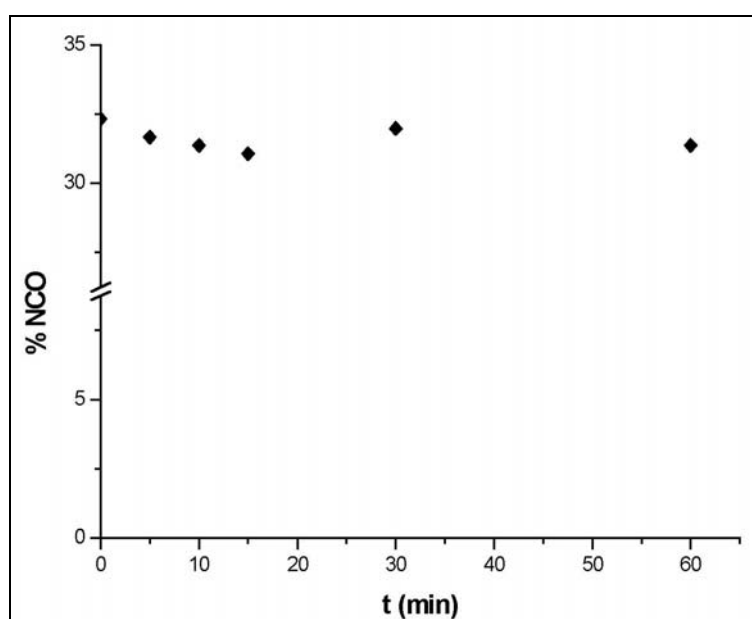


Figura 10-25: Estabilitat de les solucions de MDI en acetat de butil en absència de DBTL

A 55°C i en absència d'un agent catalitzador les solucions de MDI es mostren estables, no observant-se cap disminució en el % NCO durant la primera hora de preparació de la solució.

- Cinètica de reacció envers el fenol

Nombrosos estudis han estudiat la reactivitat dels compostos isocianats envers els alcohols i l'àmplia varietat d'agents catalítics existents.^{151,195,196} No obstant, s'ha considerat oportú realitzar un estudi previ sobre la cinètica de reacció del MDI amb el fenol en presència del catalitzador (DBTL) i el solvent (acetat de butil) escollits.

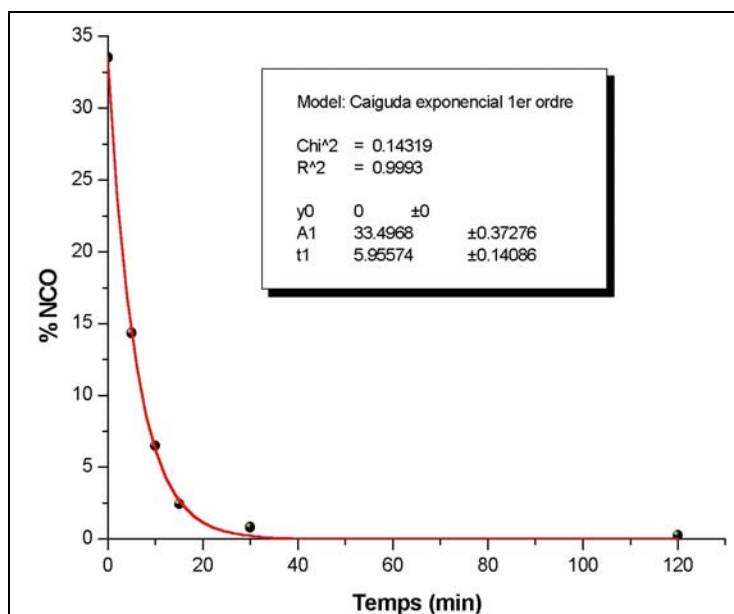


Figura 10-26: Cinètica reacció MDI amb fenol

La Figura 10-26 mostra la variació del % NCO al adicionar 2 equivalents de fenol (4 mols fenol/mol MDI) a una solució de MDI en acetat de butil a 55°C i en presència d'1 ml de DBTL. Es pot observar com en 30-40 minuts la conversió esdevé completa. Els valors experimentals s'ajusten a una cinètica exponencial de primer ordre.

La velocitat de reacció envers els alcohols alquílics primaris està descrita ser molt superior a la dels arílics per la qual cosa no s'ha considerat necessari realitzar-ne una comprovació específica. No obstant, s'ha corroborat en l'estudi de l'estabilitat dels carbamats envers l'autocondensació.

La Figura 10-27 mostra la variació del %NCO al fer reaccionar una solució de MDI en acetat de butil amb ½ equivalent de dodecanol.

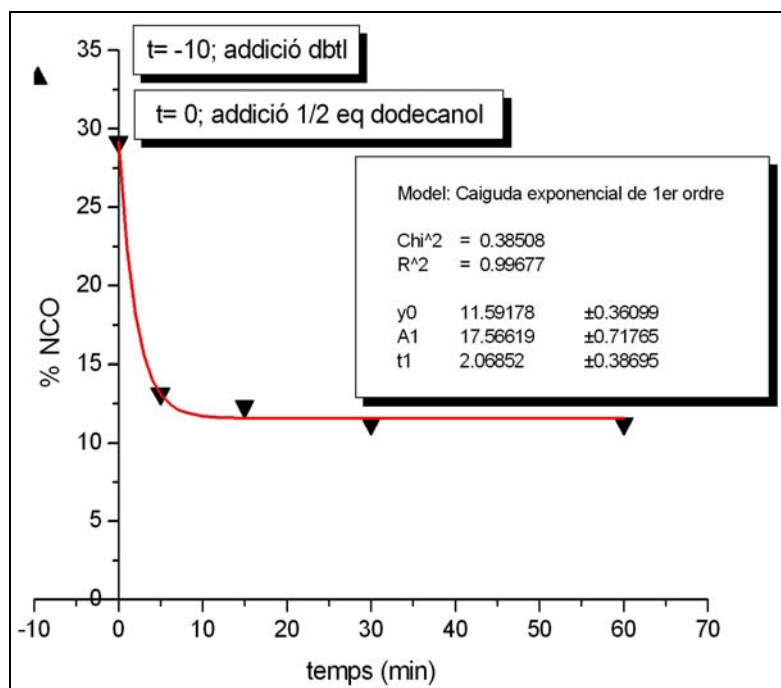


Figura 10-27: Cinètica de la reacció del MDI amb dodecanol i estabilitat del producte resultant envers l'autocondensació.

Observant la Figura 10-27 es pot corroborar l'elevada cinètica de reacció del MDI amb el dodecanol. També es pot apreciar la bona estabilitat del producte resultant. Així mateix, cal assenyalar la reducció de %NCO que s'observa al addicionar el catalitzador a la solució de MDI. Aquesta disminució pot atribuir-se a un deficient assecat del solvent i/o a la reacció amb grups Si-OH presents en la superfície dels recipients de vidre utilitzats.

10.4.3 Caracterització del MDI i derivats

10.4.3.1 Espectroscòpia infraroja (FTIR)

En l'espectre FTIR del MDI destaca el senyal característic del grup isocianat, que apareix a 2250-2270 cm^{-1} . Resulta especialment destacable per tractar-se d'un senyal d'intensitat molt elevada que apareix en una zona espectral poc poblada. Aquestes característiques permeten utilitzar la seva desaparició com a prova de l'assoliment d'una conversió completa en la síntesi de derivats.

Un altre pic que cal tenir present és el senyal corresponent a la tensió $C_{ar}=C_{ar}$ dels anells aromàtics apareix intensa a 1598 cm^{-1} , mentre que la flexió dels enllaços $C_{ar}-H$ ho fan a 1519 cm^{-1} . Així mateix convé ressaltar la absència d'absorcions entre 1600 i 1800 cm^{-1} .

Els espectres FTIR dels productes de reacció del MDI amb alcohols alquilics primaris no mostren diferències remarcables entre ells. (Figura 10-28) Destaca l'aparició d'un pic molt intens a $1698\text{-}1702\text{ cm}^{-1}$, corresponent a la tensió d'un grup carbonílic. La formació de l'enllaç uretà queda confirmat per l'aparició dels senyals a 3325 (N-H) i 1535 cm^{-1} (enllaç amida).

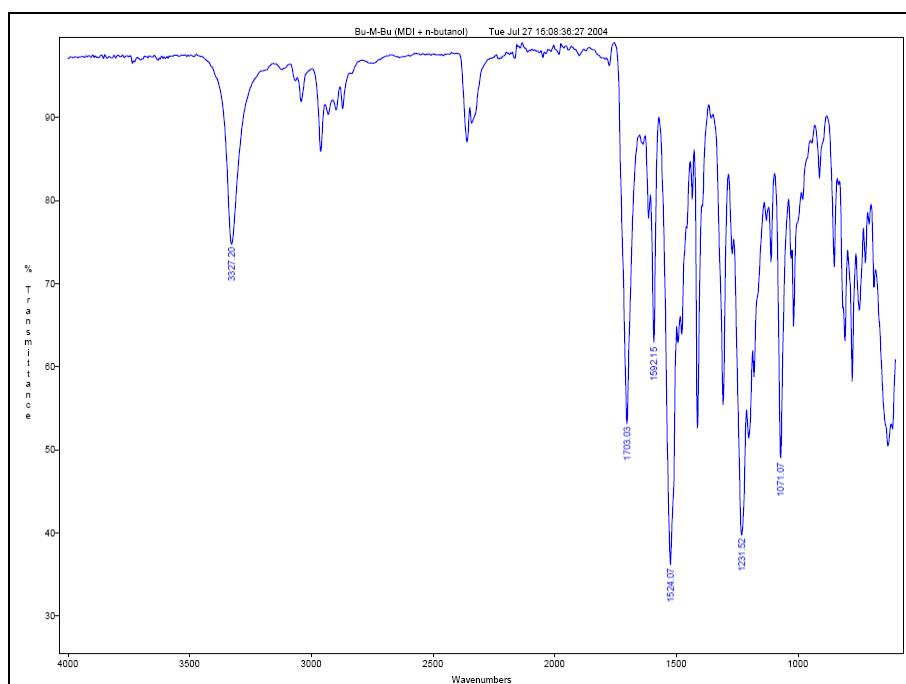


Figura 10-28: Espectre FTIR del Producte de síntesi Bu-M-Bu

Si bé la longitud de la cadena del grup alquílic no afecta la freqüència d'absorció del grup carbonil, la seva substitució per un grup arílic causa un desplaçament cap a nombres d'ona majors. En l'espectre del compost resultant de la reacció del MDI amb fenol (Ph-M-Ph), mostrat en la Figura 10-29, es pot observar la presència de l'absorció corresponent al grup carbonil a 1720 cm^{-1} .

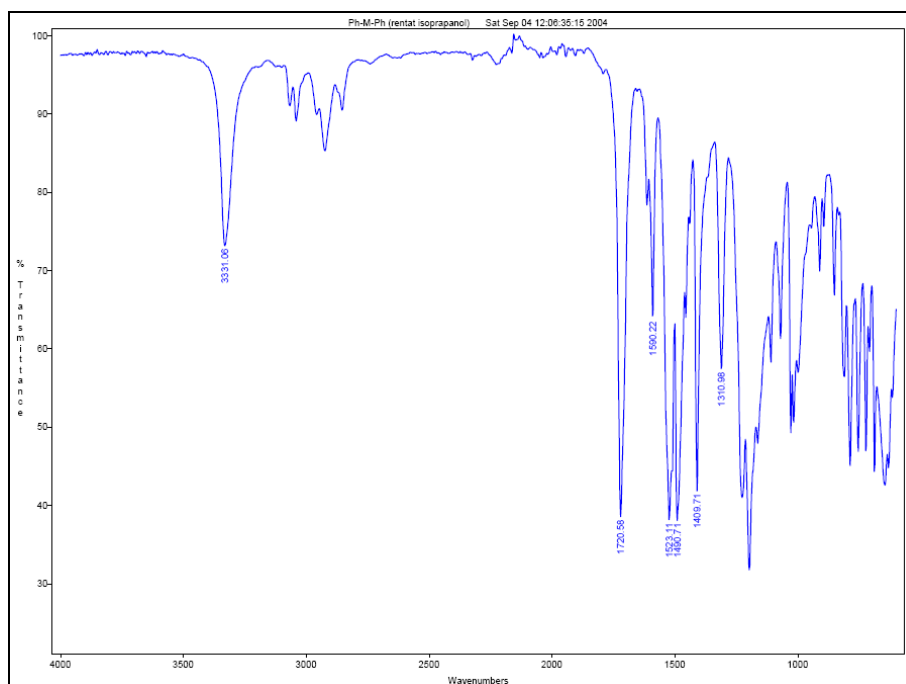


Figura 10-29: Espectre FTIR del producte de síntesi Ph-M-Ph

Els espectres dels derivats mixtes del MDI (substituïts amb un grup alquil i un aril), mostren ambdós senyals a 1695-1702 i 1720-1725 cm^{-1} .

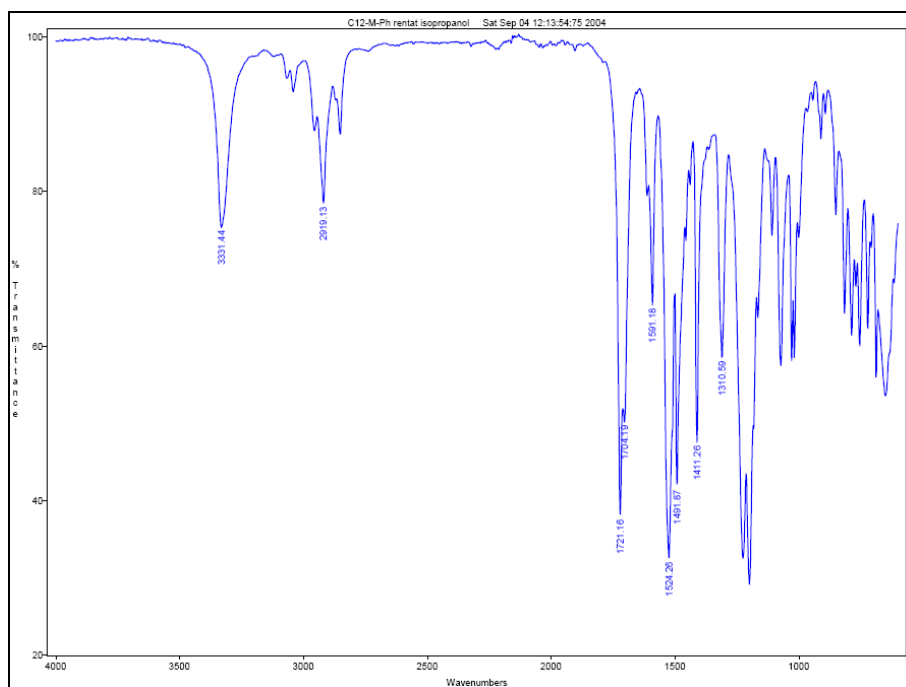


Figura 10-30: Espectre FTIR del producte de síntesi C₁₂-M-Ph

10.4.3.2 Ressonància magnètica nuclear ($^1\text{H-NMR}$)

La Figura 10-31 representa l'espectre $^1\text{H-NMR}$ del diuretà Bu-M-Bu obtingut per reacció de MDI amb butanol en acetat de butil a 55°C . El senyal corresponent al protó del grup uretà hi apareix en forma de singlet a 9,5 ppm (1H). El multiplet aparegut entre 7,5 i 6,8 ppm (4H) correspon als protons dels grups aromàtics, mentre que el senyal a 3,8 ppm és degut al grup CH_2 que uneix els dos grups benzílics. Els protons del grup butanol apareixen a: 4,0 ppm (t, 2H); 1,6 ppm (q, 2H); 1,4 ppm (m, 2H), 0,8 ppm (t, 3H).

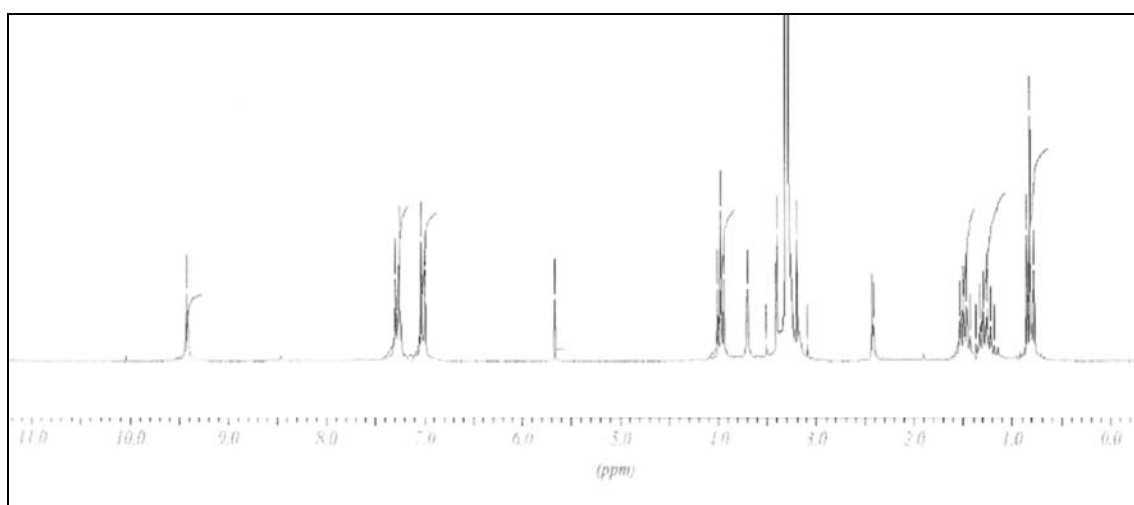


Figura 10-31: $^1\text{H-RMN}$ del Bu-M-Bu

Respecte al pic que apareix en l'espectre $^1\text{H-RMN}$ del Bu-M-Bu, l'espectre del derivat Ph-M-Ph (Figura 10-32) mostra el senyal corresponent al protó del grup uretà desplaçat a un camp lleugerament més alt (9,3 ppm). Així mateix, es pot observar la presència d'un nou pic a 8,5 ppm que s'assigna a la difenilurea. Aquest compost és el fruit de la reacció del MDI amb la amina producte de la seva hidròlisi. La seva formació s'atribueix a la presència de traces d'aigua en el fenol, altament higroscòpic.

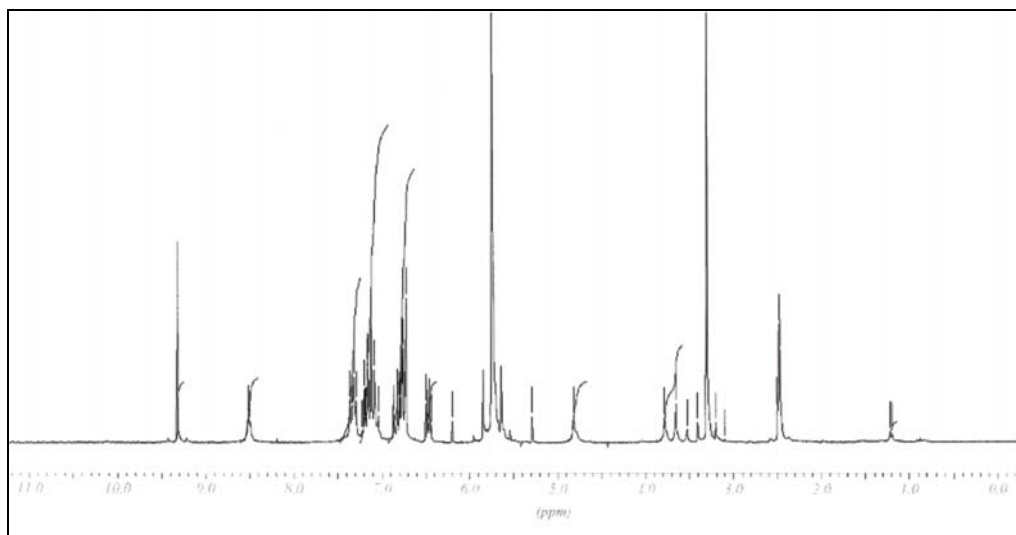


Figura 10-32: ^1H -RMN del Ph-M-PH

A més dels senyals indicats anteriorment, l'espectre ^1H -RMN del Me-M-Ph presenta un nou pic a 10,1 ppm. (Figura 10-33). Un augment de la temperatura de reacció ha demostrat tenir un efecte important sobre aquest senyal, que es veu clarament incrementat. L'escalfament del producte de síntesi Me-M-Ph fins a 120°C provoca la desaparició del senyal a 9,3 ppm i l'augment del senyal a 10,1.

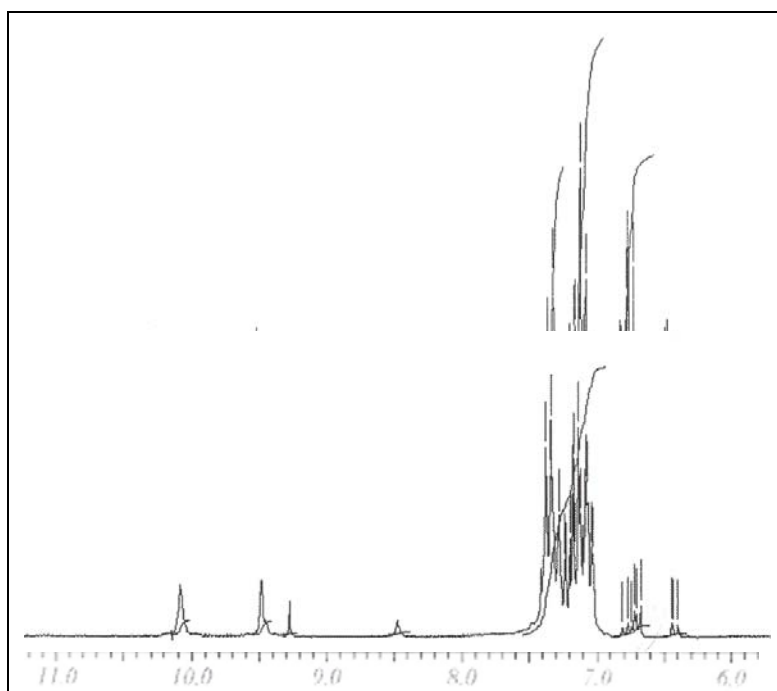


Figura 10-33: ^1H -NMR del Me-M-Ph obtingut a: a) 55°C; b) 70°C; c) recristal·litzat en acetat de butil (B.P. 124°C)

L'augment de la intensitat del pic a 10,1 ppm es correspon a més amb una disminució de la relació entre els senyals assignables a grups N-H respecte als protons aromàtics. Aquest fet ha permès assignar aquesta ressonància a estructures de tipus allofanat

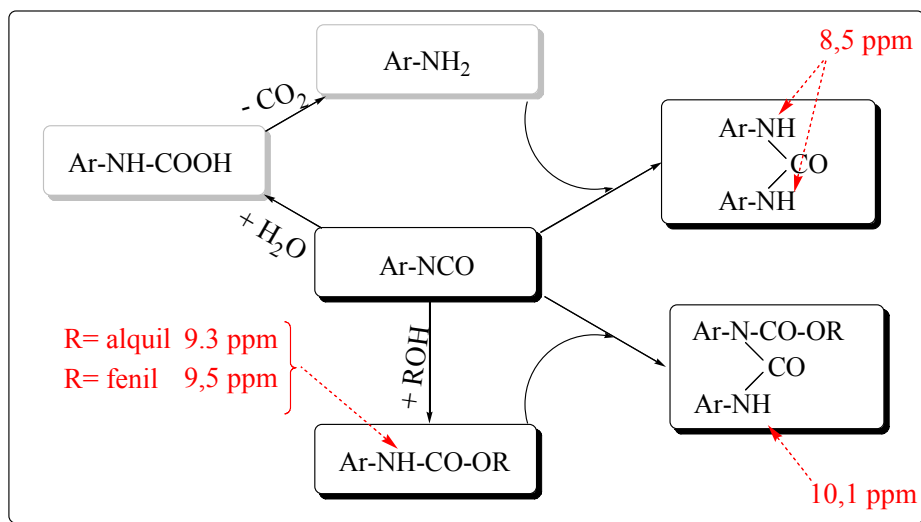


Figura 10-34: Assignació dels senyals ^1H -RMN dels diferents productes i subproductes obtinguts.

Per tal d'evitar la formació d'aquest subproductes de reacció, la síntesi de la resta de productes s'ha dut a terme a 55°C. En aquestes condicions de treball els espectres dels compostos R-M-Ph sintetitzats no han mostrat senyals indicatius de la formació d'allofanats.

10.4.3.3 Termogravimetria (TGA)

En l'espectre termogravimètric del producte de la derivatització del MDI amb fenol (Figura 10-35) es pot observar que la pèrdua de massa es produeix en dues etapes. Assumint la caracterització realitzada per ^1H -RMN, on es detecta la presència de Ph-M-Ph i difenilurea en proporcions similars es pot assignar cada etapa de degradació a una d'aquestes espècies.

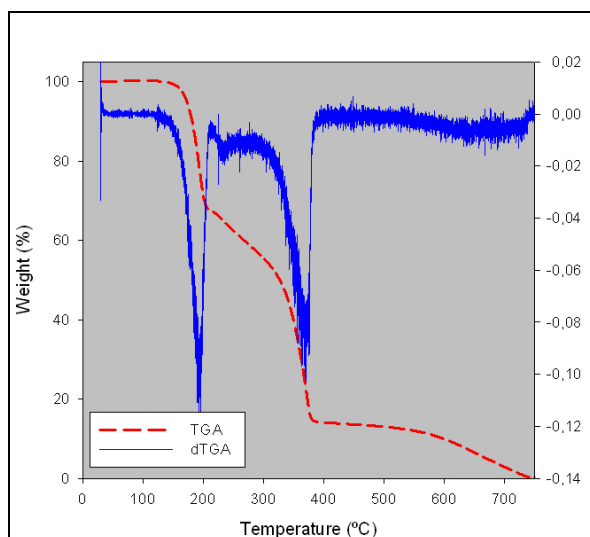


Figura 10-35: Espectre TGA i dTGA del Ph-M-Ph

Considerant la reversibilitat de l'enllaç carbamat, el primer salt màssic (produït aproximadament a 180°C) es pot atribuir a la eliminació del grup fenil del Ph-M-Ph amb la consegüent regeneració del grup isocianat. La segona etapa de degradació, a 360-370°C, s'assigna al MDI desbloquejat i a la difenilurea, mentre que la massa residual estable a 450°C correspon a espècies de tipus allofanat.

La Figura 10-36 mostra la degradació tèrmica del producte de síntesi Bu-M-Bu, observant-se dues etapes de degradació a 312 i 373°C. La segona etapa s'assigna a la presència de difeniurea mentre que la primera correspondria a la degradació de l'enllaç carbamat entre MDI i butanol i a l'eliminació d'ambdós compostos.

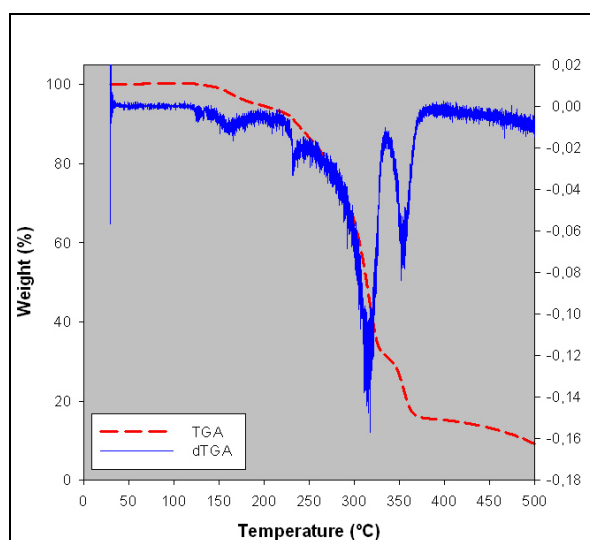


Figura 10-36: TGA i dTGA del producte de reacció de n-butanol i MDI

La naturalesa del grup que bloqueja el grup isocianat té doncs un impacte molt considerable sobre la temperatura a la qual té lloc la reversió de l'enllaç carbamat. Mentre que el grup fenil s'elimina a partir de 170-180°C, la pèrdua del butil no té lloc fins a temperatures molt superiors (pic màxima pèrdua de massa a 310°C aprox.)

Aquest fet queda palès al observar el comportament tèrmic del compost Bu-M-Ph i la resta de compostos mixtes alquil/aril sintetitzats (Figura 10-37). Pot apreciar-se com les etapes de degradació d'aquest compost coincideixen amb les temperatures a les quals s'ha descrit l'eliminació dels grups fenil i butil.

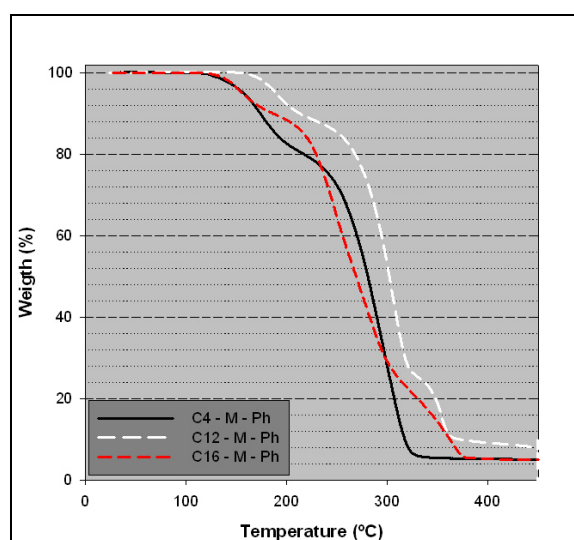


Figura 10-37: TGA de diversos derivats del MDI amb grups isocianat bloquejats amb fenol

	Bu-M-Bu	Ph-M-Ph	Bu-M-Ph	C12-M-Ph	C16-M-Ph
Ar-M	--	188	175	191	183
R-M	312	--	296	304	301
M-CO-M (difenilurea)	352	361	--	353	359

Taula 10-21: pics apareguts en el dTGA de diversos derivats del MDI sintetitzats

L'eliminació del grup alquílic té lloc aproximadament a la mateixa temperatura, indistintament del pes molecular del grup alquílic. Es pot concloure doncs que dins del

rang d'estudi analitzat (butil-hexadecil) l'estabilitat del grup carbamat no es veu influït significativament per l'alcohol en ell condensat.

La temperatura d'eliminació del grup fenil (170-180°C) se situa dins del rang de treball habitual per a matrius termoplàstiques com el poliestirè i el polipropilè. Aquest fet ha de permetre utilitzar el bloqueig amb fenol com a mecanisme de protecció dels grups isocianat envers la hidròlisi. La desprotecció tèrmica a la temperatura de processament ha de permetre regenerar els grups isocianats i la seva reactivitat envers els hidroxils superficials de la cel·lulosa.

La diferència entre la temperatura d'eliminació del grup fenil (180°C) i els grups alquílics (300-310°C) permet una desprotecció tèrmica selectiva. D'aquesta manera es podrà avaluar l'efecte del grup alquílic introduït sobre la capacitat dels agents d'acoblament sintetitzats per a estabilitzar la interfase fibra–matriu.

10.4.4 Reactivitat dels grups isocianat bloquejats

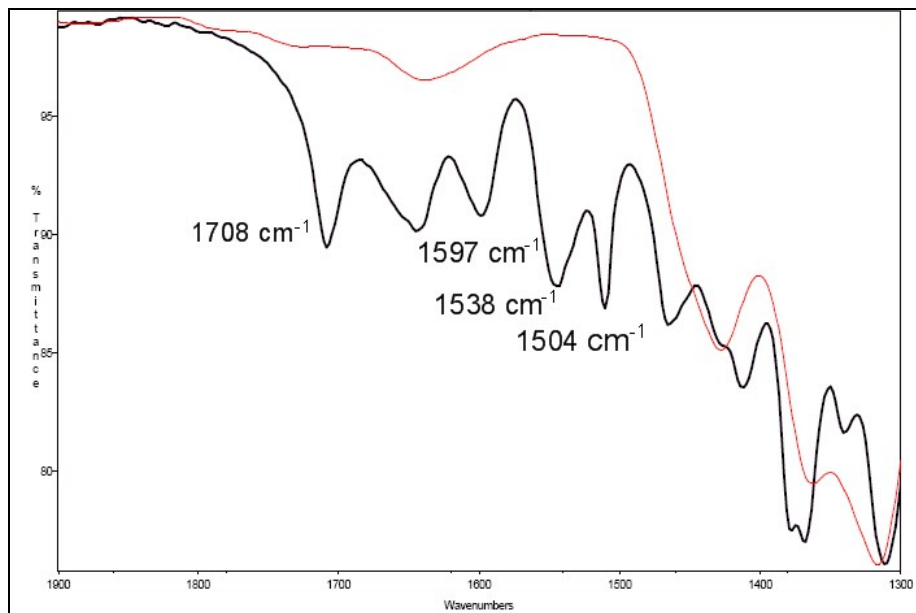
Per tal de determinar la reactivitat dels derivats del MDI amb els grups isocianat bloquejats, una suspensió en toluè de cel·lulosa microcristal·lina (Avicel[®]) i Ph-M-Ph s'ha sotmès a dues hores de reflux (punt d'ebullició del toluè: 136-140°C).

L'anàlisi elemental del material cel·lulòsic recuperat (després de sotmetre'l a l'oportú procés de purificació i rentat) ha indicat la presència d'una quantitat considerable de nitrogen (Taula 10-22). Aquest contingut en nitrogen cal assignar-lo a la persistència d'un derivat del MDI en l'estructura de la cel·lulosa.

Material	Agent modificant	%C	%H	%N	%S
Avicel	-	44,40	8,30	0,00	0,00
Avicel	MDI	45,25	6,49	1,16	0,00
Avicel	Ph-M-Ph	44,24	6,60	0,54	0,00

Taula 10-22: Anàlisi elemental de mostres d'Avicel[®] després de ser sotmeses a un reflux de toluè en presència d'un 5% en pes de l'agent modificant indicat.

L'anàlisi per FTIR de la mostra recuperada (Espectre 10-7) mostra la presència d'una absorció a 1708 cm^{-1} , un nombre d'ona que es correspon amb la zona d'aparició de senyals característics d'uretans alquílics. L'absència d'altres grups hidroxils apart d'aquells propis de la cel·lulosa permet assignar aquest senyal a la formació de nous enllaços carbamat entre la cel·lulosa i grups isocianats regenerats durant el reflux. La presència del senyal a 1538 cm^{-1} , atribuïble a la tensió simètrica del grup amida, dona suport a aquesta assignació. Els anells aromàtics del MDI apareixen reflectits en l'espectre FTIR a 1504 i 1597 cm^{-1} .



Espectre 10-7: Espectre FTIR de l'Avicel[®] abans i després del tractament amb Ph-M-Ph.

10.5 Aplicació d'isocianats en materials compòsits

La presència d'anells aromàtics en l'estructura del MDI i del poliestirè permeten pensar que presenten una estructura electrònica anàloga. Per aquest s'ha cregut oportú realitzar un estudi sobre l'aplicació dels compostos sintetitzats en aquesta matriu. La possibilitat d'establir interaccions de tipus π entre els grups benzílics presents en ambdós compostos hauria d'originar una bona compatibilitat entre ells.

Rowland et al.¹⁹⁷ han realitzat nombrosos estudis per tal de determinar el nombre de grups hidroxils superficials de fibres naturals. Segons els seus càlculs, la quantitat de grups hidroxil superficial accessibles oscil·la entre un 0,1 i un 2% del nombre total d'enllaços O-H. Considerant la superfície específica de la cel·lulosa pura ($1,6 \text{ m}^2/\text{g}$)¹⁹⁸ i el tamany de la unitat de glucopiranososa (entre 31 i 52 Å² segons l'autor)^{18,199} és possible determinar que el nombre de grups hidroxils superficials representa entre el 0,14 i el 0,083% del total.

Assumint aquests valors, s'ha optat per aplicar els agents d'acoblament en una proporció del 5% respecte del pes de fibra (1,5% en pes respecte a la massa total de compòsit). Aquesta quantitat suposa en qualsevol cas un ampli excés respecte al nombre d'hidroxils superficials.

De fet, per a una ampli ventall de compòsits i agents d'acoblament, existeixen nombrosos estudis que indiquen que la quantitat òptima d'aquests es situa entorn del 3%, sense que la utilització de majors quantitats tingui efectes adversos.^{114,200,201}

10.5.1 Propietats mecàniques en compòsits de poliestirè (PS)

Per tal d'avaluar l'eficiència com a agents d'acoblament dels diferents derivats del MDI sintetitzats, aquest han estat adicionats a compòsits de poliestirè reforçats amb fibra de pi. Per tal d'assegurar la homogeneïtat en la proporció de fibra en els compòsits s'ha realitzat una etapa de pre-mescla de les fibres de pi i el PP en una mescladora Brabender[®] (Condicions: temps de mescla 4 minuts; T^a 180°C; 80 rpm; reforç 30% en pes)

Un cop obtinguda la quantitat de compost necessari per a totes les proves subsequents, aquesta ha estat triturada en un molí amb un sedit de 10mm. Finalment ha estat sotmesa a una segona etapa de mescla en la qual s'ha incorporat l'agent d'acoblament seleccionat. (Condicions: temps de mescla 5 minuts; T^a 180°C; 80 rpm)

El percentatge d'agent d'acoblament utilitzat ha estat en tots els casos del 5% respecte al pes de fibra.

La Taula 10-23 relaciona les propietats mecàniques a tracció i a flexió dels materials composts de PS reforçats amb fibres de pi i l'efecte causat per l'addició de diversos derivats del MDI incorporats durant l'etapa de mescla.

Composite	Coupling agent	Tensile Strength (MPa)	Strain (%)	Young Modulus (GPa)	Flexural Strength (MPa)	Flexural Modulus (GPa)
PS	-	41,4 ± 0,8	2,05	2,3 ± 0.1	79,9 ± 1,2	3,0 ± 0.1
PS – Pi	-	47,1 ± 0,3	1,63	3,5 ± 0.4	83,3 ± 1,1	5,2 ± 0.1
PS – Pi	Bu-M-Bu	47,4 ± 1,1	1,76	3,5 ± 0.3	83,4 ± 2,1	5,1 ± 0.2
PS – Pi	Ph-M-Ph	49,1 ± 0,8	1,75	3,6 ± 0.2	86,9 ± 3,4	5,2 ± 0.2
PS – Pi	MDI	49,3 ± 0,8	1,77	3,6 ± 0.2	87,9 ± 1,2	5,1 ± 0.2

Taula 10-23: Propietats mecàniques de composts de PS reforçats amb fibra de pi (30% en pes) i amb diversos agents d'acoblament (5% en pes de fibra)

Tal i com succeeix en els materials composts preparats amb polipropilè l'addició de fibra de pi a la matriu de poliestirè n'incrementa els mòduls elàstics. L'elevada rigidesa i baixa tenacitat del PS propicia que la disminució de la capacitat de deformació del material al incorporar-hi el reforç sigui molt menor al observat en composts de PP. Contràriament a l'apreciat en aquests darrers, resulta remarcable que en els composts de PS les fibres actuen com a reforç efectiu fins i tot en absència d'agents d'acoblament.

Els valors experimentals de les propietats a tracció d'aquests composts es troben representats gràficament en la Figura 10-38. Si bé en valor absolut el impacte sobre les

propietats mecàniques dels compòsits de PS causat pels derivats del MDI és petit, aquest resulta significatiu.

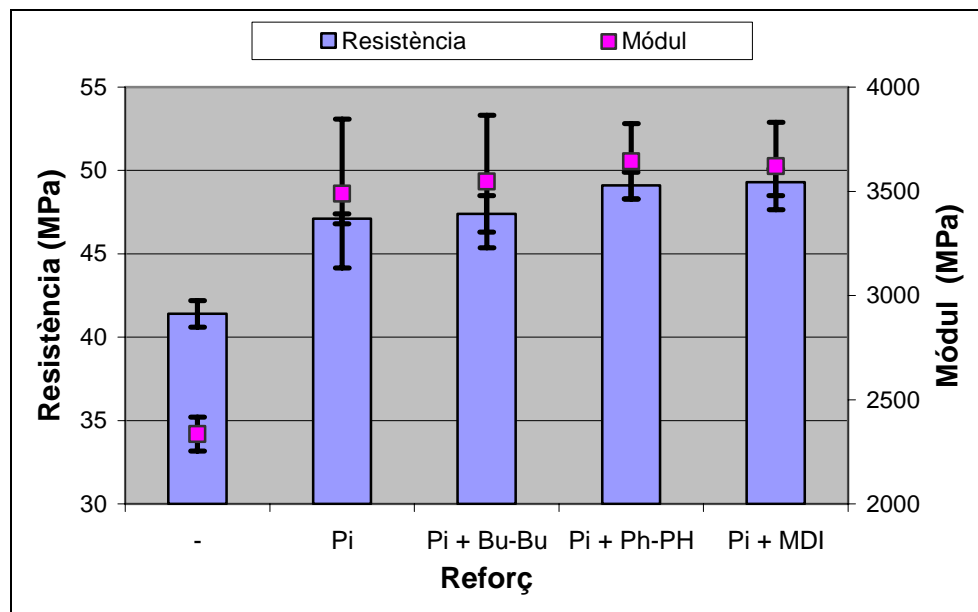


Figura 10-38: Efecte de diversos agents d'acoblament (5% en pes de reforç) sobre les propietats mecàniques de compòsits de poliestirè reforçat amb fibra de pi (30% en pes)

L'addició del compost Bu-M-Bu no suposa l'aparició de cap canvi en les propietats mecàniques del compòsit. L'estabilitat de l'enllaç carbamat d'aquest compost a la temperatura de processament (180-200°C) impedeix la desprotecció dels grups isocianat. En aquestes condicions, el Bu-M-Bu no presenta cap grup reactiu i consegüentment no pot actuar de forma activa com a agent compatibilitzant.

Contràriament, si bé la millora no és molt notable, la utilització del derivat fenílic (Ph-M-Ph) suposa una millora, tan a tracció com a flexió, de la capacitat de resistència del compòsit. Aquest fet s'assigna a la desprotecció del grup carbamat (a partir de 170°C) que suposa la recuperació de la capacitat reactiva dels grups isocianat. De fet, les propietats mecàniques que presenta el compòsit al qual s'ha addicionat un 5% de Ph-M-Ph són pràcticament les mateixes que les del material tractat amb MDI sense bloquejar.

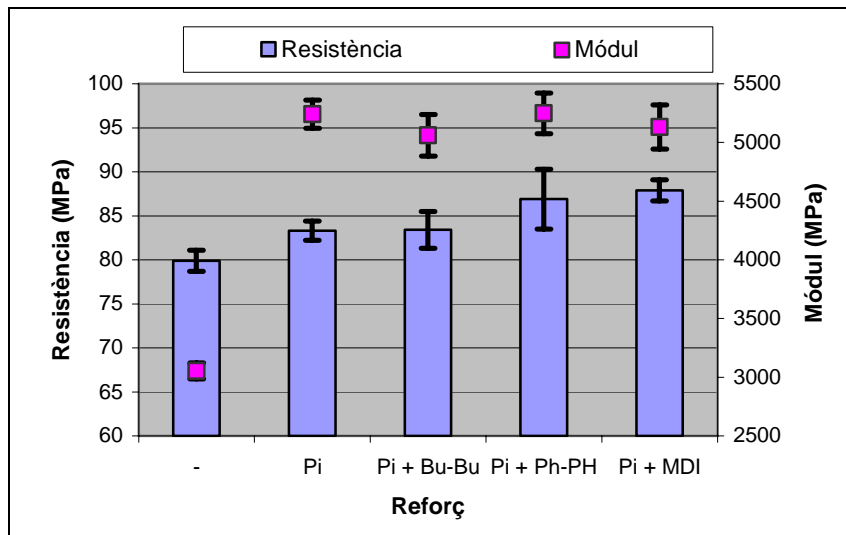


Figura 10-39: Efecte de diversos agents d'acoblament (5% en pes de reforç) sobre les propietats a flexió de compòsits de poliestirè reforçat amb fibra de pi (30% en pes)

Tot i que la millora en la capacitat de resistència del compòsits produïda per ambdós compostos (MDI i Ph-M-Ph) és petita, el fet de ser anàloga indica que, en les condicions de treball, el procés de desprotecció dels grups isocianats té lloc de forma efectiva i que això suposa la recuperació de la seva capacitat reactiva envers els grups hidroxils superficials de les fibres cel·lulòsiques.

10.5.2 Propietats mecàniques en compòsits de polipropilè

Un cop corroborada l'aptitud dels compostos amb grups isocianat bloquejats com a agents d'acoblament en compòsits de PS, aquests han estat aplicats a materials amb matriu polipropilè. El procediment utilitzat per a la preparació dels compòsits ha estat el mateix que el descrit en l'apartat anterior (Capítol 10.5.1).

10.5.2.1 Propietats mecàniques a tracció

La Taula 10-24 mostra el mòdul de Young dels compòsits de PP/pi tractats amb diferents agents d'acoblament. Es pot apreciar que l'addició de qualsevol dels diferents agents estudiats causa un augment del mòdul de Young. Aquest augment es podria

atribuir a una millora de la dispersió de les fibres en la matriu. No obstant, la millora produïda per l'addició de C_{12} -M- C_{12} és inferior al causat per la resta d'agents.

	PP		Compòsits PP- Pi			
	-	-	C_{12} -M- C_{12}	C_4 -M-Ph	C_{12} -M-Ph	PhNCO
Mòdul de Young (GPa)	1,27	1,89	2,03	2,30	2,14	2,36
Int. Conf. 95%	0,03	0,08	0,08	0,08	0,08	0,13

Taula 10-24: Mòdul de Young a tracció de compòsits de PP reforçats amb un 30% de fibra de pi amb diversos agents d'acoblament (5% en pes de fibra)

D'acord amb els anàlisis de TGA realitzats, la temperatura de processament utilitzada, entre 180 i 200°C, resulta insuficient per alliberar un nombre significatiu de grups isocianat del compost C_{12} -M- C_{12} . Tot i que alguns estudis han detectat la dissociació tèrmica dels enllaços uretans a partir de 150-160°C,¹³⁸ seria d'esperar que aquest derivat no presentés capacitat reactiva i que per tant actués tan sols com a agent dispersant.

Les imatges obtingudes per SEM de la superfície de ruptura de les provetes (Figura 10-40) no mostra diferències apreciables entre els compòsits de pi sense tractar i els acoblats amb C_{12} -M- C_{12} . En ambdós casos s'observen un gran nombre de cavitats en la matriu i fibres que n'han estat parcialment arrencades. Els buits presents al voltant de les fibres són indicatius de la mala interacció fibra – matriu.

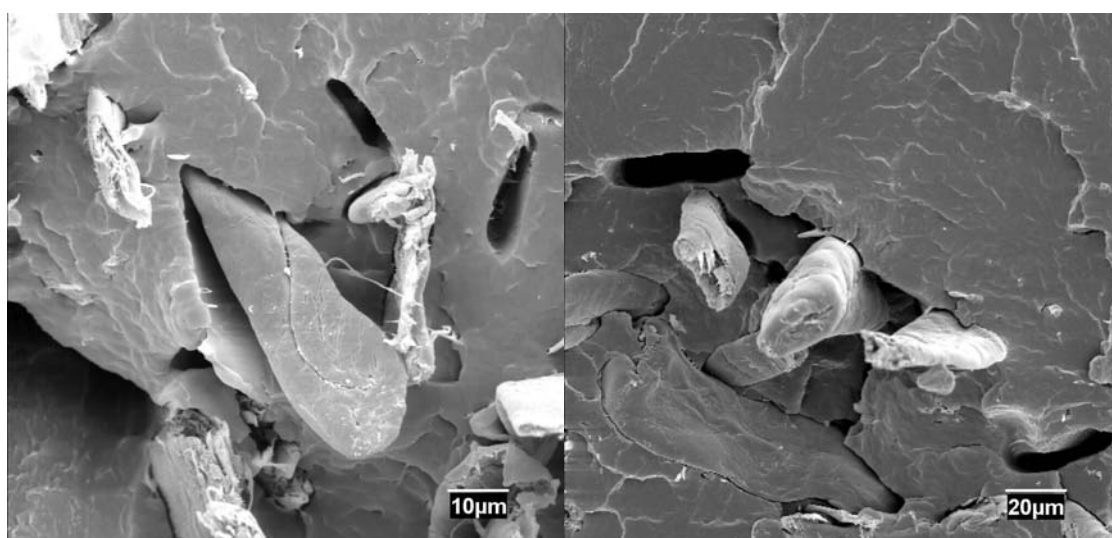


Figura 10-40: Fotografies SEM de compòsit PP-Pi: a) sense tractar; b) tractat amb C_{12} -M- C_{12}

Per contra, tal i com s'ha estudiat en solució i en compòsits de PS, a la temperatura de mescla (180°C) la desprotecció dels derivats Ph-M-R hauria de tenir lloc ràpidament i eficaç. La reacció entre els grups isocianat alliberats i els grups hidroxil de la fibra podria dotar d'una major hidrofòbia a les fibres cel·lulòsiques i augmentar-ne la compatibilitat amb la matriu. Aquesta major interacció es podria relacionar amb la millora de la dispersió de les fibres, fet que es veuria reflectit en l'increment observat en el mòdul de Young dels materials tractats amb aquests agents d'acoblament.

Els valors experimentals de resistència a tracció (Taula 10-25) mostren un comportament anàleg al del mòdul elàstic. Novament la millora propiciada pel tractament amb C₁₂-M-C₁₂ resulta inferior al de la resta d'agents d'acoblament.

	PP		Compòsits PP- Pi			
	-	-	C ₁₂ -M-C ₁₂	C ₄ -M-Ph	C ₁₂ -M-Ph	PhNCO
Resistència a tracció (MPa)	29,1	28,9	30,2	32,0	31,4	32,3
Int. Conf. 95%	0,2	0,7	0,5	0,2	0,3	0,5

Taula 10-25: Resistència a tracció de compòsits de PP reforçats amb un 30% de fibra de pi tractats amb diversos agents d'acoblament (5% en pes de fibra)

D'altra banda, no s'aprecien canvis significatius entre els diferents agents d'acoblament amb grups isocianat reactius, ja estiguin en forma lliure o inicialment bloquejats.

L'evolució dels valors de resistència a tracció obtinguts sembla indicar que la millora en les propietats mecàniques no es veu afectada per la compatibilitat entre la matriu i l'estructura química dels agents d'acoblament. A priori, seria d'esperar que la millor compatibilitat fos originada pels agents d'acoblament amb una cadena alifàtica més llarga. Conseqüentment l'efecte produït sobre la resistència a tracció hauria de seguir la tendència C₁₂-M-Ph > C₄-M-Ph > Ph-NCO. No obstant, tot i que tant en mòdul com en resistència a tracció les diferències són poc apreciables, la seqüència observada segueix l'ordre Ph-NCO > C₄-M-Ph > C₁₂-M-Ph >> C₁₂-M-C₁₂.

Malgrat que la proporció d'agent d'acoblament utilitzada representa en tots els casos un llarg excés sobre la quantitat estequiomètricament necessària, aquesta seqüència sembla indicar que el grau de millora depèn del nombre de grups isocianat introduïts en el sistema.

Una deficient desprotecció del grup isocianat podria explicar aquest fet. En aquest supòsit la quantitat de grups reactius alliberats podria ser molt inferior a la teòrica i per tant el grau de modificació superficial de les fibres també ho seria. No obstant, aquesta deficiència no ha estat detectada en els compòsits de poliestirè.

L'estructura química del grup fenol protector, polar i rica en electrons, resulta molt diferent a les característiques pròpies de la matriu de PP, contràriament al que succeïa en els compòsits de PS. Durant l'etapa de mescla reactiva, aquest fet pot dificultar l'evacuació del fenol de la superfície de les fibres i la seva posterior difusió i eliminació. Es crearia així un sistema complex en el qual la reacció dels grups isocianat amb els hidroxils de les fibres, competiria amb la seva degradació tèrmica i la regeneració de l'enllaç carbamat fenòlic.

Per tal de corroborar aquest punt s'han preparat materials compòsits tractats amb MDI i amb el seu derivat amb tots els grups isocianat bloquejats amb fenol (Ph-M-Ph). Els resultats obtinguts es mostren en la Taula 10-26.

Compòsit	Additiu	Resistència a tracció (MPa)	Deformació (%)	Mòdul de Young (GPa)
PP	-	29,1 ± 0,2	>20	1,27 ± 0,03
PP – Pi	-	28,9 ± 0,7	3,4 ± 0,4	1,89 ± 0,08
PP – Pi	Ph-M-Ph	33,1 ± 0,4	3,8 ± 0,3	2,28 ± 0,06
PP – Pi	MDI	38,2 ± 0,7	3,8 ± 0,3	2,24 ± 0,08

Taula 10-26: Propietats mecàniques a tracció de compòsits de PP reforçats amb fibra de pi (30% en pes) tractats amb agents d'acoblament diisocianats (5% en pes de fibra).

Es pot apreciar que malgrat assolir valors similars en mòdul i capacitat de deformació, el tractament amb Ph-M-Ph ofereix unes prestacions en resistència molt inferiors a les

del MDI sense bloquejar. Aquest fet confirma la deficient reactivitat del Ph-M-Ph i/o la mala eliminació del fenol de l'interior del compòsit.

Deixant de banda, els problemes detectats en l'alliberament dels grups isocianats bloquejats, cal destacar les propietats mecàniques proporcionades pel tractament amb MDI. La millora de la resistència a tracció presentada pel material tractat amb aquest compost duplica l'obtinguda amb la resta d'agents d'acoblament. Comparada amb la resistència del compòsit sense tractar, la incorporació de MDI proporciona un increment superior al 35%.

Les imatges obtingudes per SEM fan palesa una important millora en la interacció fibra–matriu al utilitzar MDI com a agent d'acoblament. (Figura 10-41).

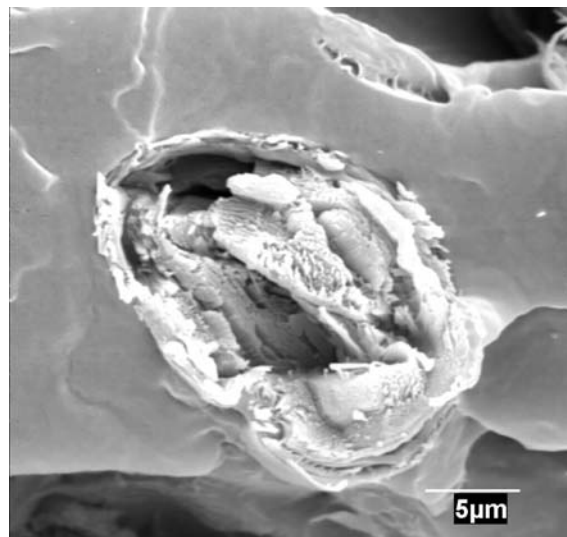


Figura 10-41: Fotografia SEM de compòsit PP–Pi tractat amb MDI.

Contràriament al que succeeix en la resta de materials produïts no s'observa l'extracció de les fibres al sotmetre aquest compòsit a esforços de tracció. Els esforços als quals es sotmet el compòsit durant els assaigs a tracció deuen propagar de forma més efectiva de la matriu cap a les fibres.

Les fibres actuarien així com a material de reforç, acumulant els esforços realitzats fins assolir el seu límit, punt en què es produiria el trencament. L'absència de buits en el

contorn de la fibra evidencia també la bona adhesió entre aquesta i la matriu que l'envolta.

10.5.2.2 Propietats mecàniques a flexió

Les tendències observades en l'anàlisi de les propietats mecàniques a tracció es corroboren a l'analitzar els valors obtinguts en els assaigs a flexió (Taula 10-27).

Compòsit	Additiu	Resistència a flexió (MPa)	Deformació (%)	Mòdul de flexió (GPa)
PP	-	45,2 ± 0,8	9,3	1,32 ± 0,04
PP – Pi	-	51,4 ± 0,8	6,8	2,26 ± 0,07
PP – Pi	C ₁₂ -M-C ₁₂	51,7 ± 0,9	6,9	2,45 ± 0,03
PP – Pi	C ₄ -M-Ph	53,8 ± 0,6	6,9	2,54 ± 0,04
PP – Pi	C ₁₂ -M-Ph	53,5 ± 0,6	6,9	2,49 ± 0,07
PP – Pi	Ph-NCO	55,7 ± 0,5	6,7	2,68 ± 0,05
PP – Pi	Ph-M-Ph	55,6 ± 0,4	6,6	2,55 ± 0,02
PP – Pi	MDI	62,8 ± 1,1	7,2	2,47 ± 0,04

Taula 10-27: Propietats a flexió de compòsits de PP070 reforçats amb fibra de pi (30% en pes) i diversos agents d'acoblament (5% en pes de fibra)

No s'observen diferències significatives en el mòdul a flexió entre els materials tractats amb els diversos agents d'acoblament. Comparat amb els valors corresponents al compòsit sense tractar, el tractament amb cadascun d'ells produeix un augment similar (9-12%) llevat del Ph-NCO que presenta un augment proper al 20%.

La capacitat de deformació dels materials tampoc es veu afectada per la presència dels agents d'acoblament. Sí s'aprecia, en canvi, una variació important en la seva capacitat de resistència. Tal i com succeeix en la resistència a tracció, l'addició de compostos isocianat monoreactius suposa una millora de la resistència a flexió que oscil·la entre un 4 i un 8% respecte al valor corresponent al compòsit sense tractar. Novament, en el cas

del tractament amb MDI aquest increment resulta molt superior, fins a un 22%. Aquest augment suposa una millora propera al 40% en la resistència a tracció respecte a la matriu de PP sense reforçar.

10.5.2.3 Absorció d'aigua

Un dels problemes recurrents dels materials reforçats amb fibres naturals rau en la seva elevada sensibilitat a la humitat. L'absorció d'humitat per part d'aquests materials causa una pèrdua de propietats mecàniques degut al deteriorament de l'estabilitat dimensional.

L'evolució de l'absorció d'aigua en els materials compòsits preparats a partir de polipropilè i fibra de pi es troba representada en la Figura 10-42 en funció del temps d'immersió i de l'agent d'acoblament addicionat.

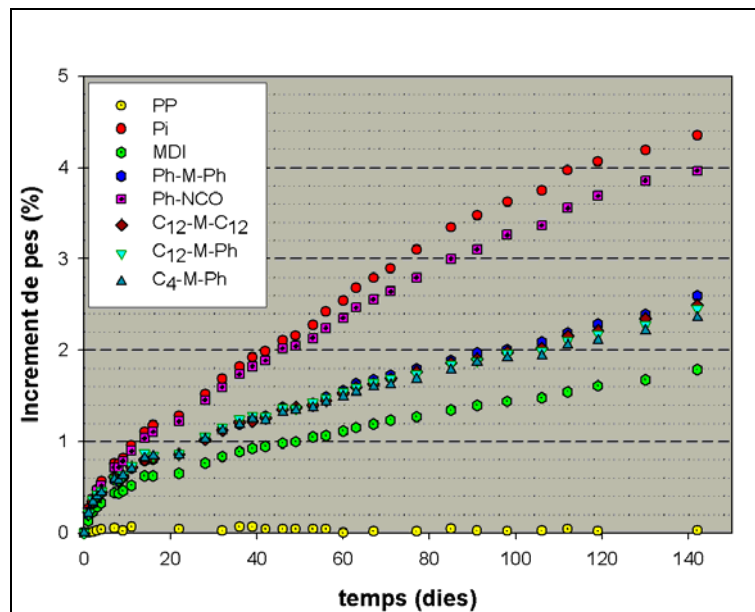


Figura 10-42: Absorció d'humitat en compòsits de PP/Pi tractat amb diferents agents d'acoblament

El comportament més habitualment descrit en la bibliografia, indica un increment de la massa dels espècimens analitzats fins a assolir un valor màxim estable.⁵¹ Naturalment, el cas del PP sense reforçar és una excepció a aquest comportament ja que, degut a la seva naturalesa hidròfoba, la seva absorció d'aigua resulta insignificant.

Els resultats obtinguts experimentalment no mostren l'assoliment d'aquest punt de saturació al llarg del període de temps analitzat. Aquest fet pot ser degut a la metodologia utilitzada per a l'assaig, que es realitza sobre provetes d'injecció senceres. Tot i que aquest fet que no hauria de modificar la cinètica d'absorció, el fet de treballar amb mostres més grans retarda l'assoliment del punt de saturació.

Els resultats obtinguts mostren que per als compòsits reforçats la cinètica del procés i la quantitat d'aigua absorbida total depenen del tractament aplicat. En els materials compòsits acoblats amb MDI s'ha observat una reducció especialment important en la cinètica d'absorció d'aigua. Aquest fet pot ser atribuït a una important millora de l'adhesió interfacial en aquest cas. L'absència d'espais buits al voltant de les fibres, corroborat per les observacions realitzades per SEM (apartat 10.5.2.1), dificulta la difusió de les molècules d'aigua⁵² i evita la seva penetració en el lumen de les fibres. Així mateix, el caràcter hidròfob de les molècules de MDI presents en superfície de les fibres tractades pot disminuir encara més la tendència natural d'aquestes a absorbir aigua.

D'altra banda, resulta destacable el ràpid i important guany de massa que assoleixen els compòsits tractats amb PhNCO. Malgrat que aquest compost presenta una estructura química anàloga a la del MDI, la incidència de la seva aplicació sobre el comportament envers l'absorció d'humitat dels compòsits resulta sorprenentment baixa.

Probablement la incompatibilitat electrònica entre els grups fenil acoblats a les fibres i la matriu de PP afavoreix la presència d'espais buits al voltant de les fibres. Uns espais que les molècules d'aigua poden aprofitar per a difondre fins a l'interior de les fibres.

10.5.2.4 Distribució de longitud de fibres en el reforç

De forma similar al que s'ha comentat a l'analitzar els resultats corresponents a compòsits preparats a partir de fibres tractades amb silans (capítol 10.3.4) l'addició d'agents d'acoblament causa una important disminució de la longitud mitjana final de les fibres utilitzades com a reforç.

A partir de les dades obtingudes sobre el seu comportament tèrmic, el compost C₁₂-M-C₁₂ no podria interaccionar covalentment amb les fibres i per tant la seva funció seria la d'actuar com a dispersant. Aquest fet explicaria la major longitud promig de les fibres tractades amb aquest compost.

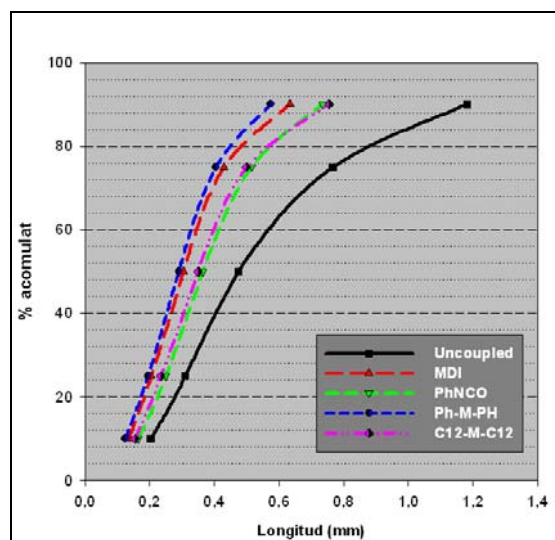


Figura 10-43: Distribució de longitud de les fibres en materials composts en funció de l'agent d'acoblament utilitzat.

Per la seva banda, el Ph-NCO és un compost capaç d'unir-se covalentment a les fibres. Una reacció que dificulta la formació d'enllaços d'hidrogen intermoleculars, tot propiciant una bona dispersió de les fibres. No obstant, la seva estructura electrònica rica en electrons no hauria de permetre una bona interacció amb la matriu.

Considerant únicament la seva reactivitat i estructura electrònica, caldria esperar per als composts acoblats amb MDI una longitud mitjana similar a la determinada en materials tractats amb Ph-NCO. Els resultats obtinguts indiquen però un major escurçament de la longitud mitjana de les fibres extretes de composts tractats amb MDI.

Agent d'acoblament	C ₁₂ -M-C ₁₂	Ph-NCO	Ph-M-Ph	MDI
Longitud mitjana (µm)	410	420	335	350
Diàmetre (µm)	36 ± 2	36 ± 2	36 ± 2	36 ± 2
Aspect ratio (l/φ)	11,3	11,6	9,3	9,7

Taula 10-28: Longitud mitjana i relació d'aspecte de fibres extretes de diversos composts de pi

Els compòsits tractats amb Ph-M-Ph mostren distribucions de longitud de fibra anàlegs als corresponents a materials als quals s'ha addicionat MDI. Aquest fet es pot assignar a una millor interacció amb la matriu en els compòsits tractats amb diisocianats, fet que avalaria les observacions realitzades en l'estudi de les propietats mecàniques.

10.5.3 Propietats termomecàniques en compòsits de PP

10.5.3.1 Anàlisi termogravimètric (TGA)

La Figura 10-44 mostra els termogrames generats durant el tractament tèrmic de les fibres de pi i el polipropilè. Així mateix, es mostra el termograma corresponent al material compòsit PP-Pi (PP reforçat amb un 30% de fibra de pi). Les respectives corbes de DTGA es mostren en la Figura 10-45.

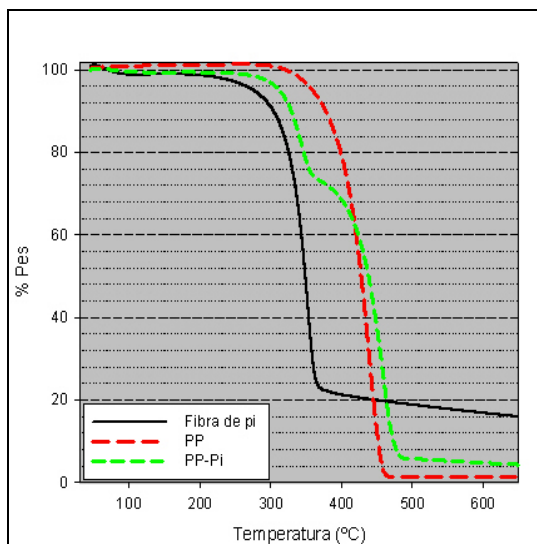


Figura 10-44: TGA de fibra de pi, PP i compòsit de PP reforçat amb 30% fibra de Pi

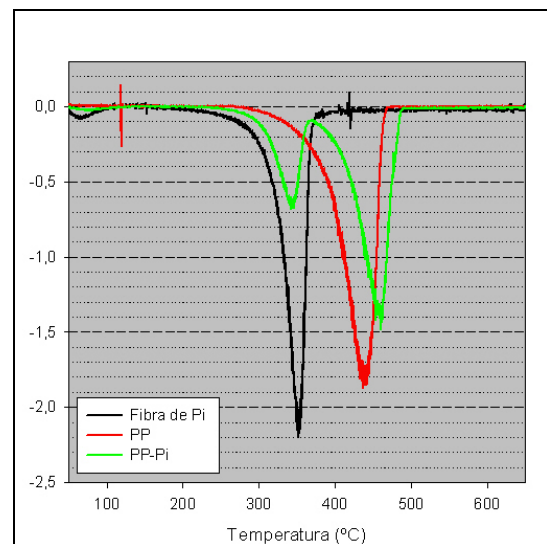


Figura 10-45: dTGA de fibra de pi, PP i compòsit de PP reforçat amb 30% fibra de Pi

El termograma corresponent a la fibra de pi mostra un lleu procés de deshidratació entre 40 i 100°C que suposa la pèrdua aproximada d'un 2-3% de massa. La puresa en cel·lulosa de la fibra utilitzada queda palesa en la estabilitat de la mostra, la qual no presenta cap signe de degradació fins a partir de 250°C, si bé el pic de descomposició no s'assoleix fins als 350°C.

La descomposició del PP té lloc en una única etapa que s'inicia a partir de 350°C amb una intensitat màxima de degradació a 440°C. A partir de 460°C la descomposició resulta pràcticament completa, restant únicament un residu inferior al 2%. Així doncs, el rang de descomposició del PP resulta considerablement superior al de les fibres de pi.

En els termogrames del compost de PP reforçat amb fibra de pi, el pic de descomposició inicial, que apareix entre 250 i 360°C amb el màxim a 340°C suposa una pèrdua de massa aproximada del 26%. Aquest valor coincideix bastant acuradament amb el contingut teòric de fibra de pi en el compost (30%) considerant la massa inicial d'humitat de la fibra i que aquesta manté un residu sec pròxim al 15%.

La segona etapa de descomposició (entre 360 i 480°C amb màxim a 460°C) suposa una pèrdua de massa aproximada del 68% és degut a degradació del PP. El residu sec final (5-6%) coincideix amb el valor esperat per la presència de fibres en el compost.

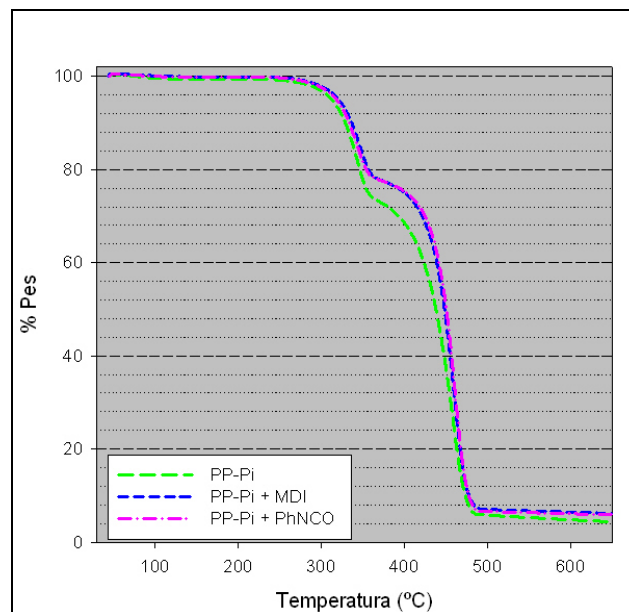


Figura 10-46: Anàlisi termogravimètric de diversos materials

Pel que fa referència a l'efecte causat pels agents d'acoblament d'estructura isocianat sobre la estabilitat tèrmica dels composts PP-Pi, la Figura 10-46 mostra alguns dels termogrames obtinguts per aquests materials.

Es pot observar una lleu disminució de la pèrdua de massa produïda en la primera etapa de degradació (entre el 22 i el 26%). Cal tenir present que la introducció dels agents d'acoblament es du a terme en una etapa posterior a la incorporació de les fibres. Per tant, resulta lògic que la seva addició suposi una lleu disminució del percentatge en pes de fibra en el compòsit.

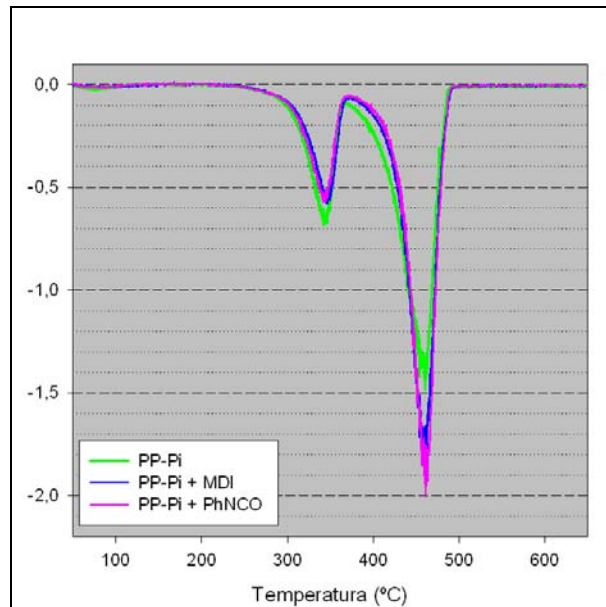


Figura 10-47: Corba dTGA de compòsits PP/Pi acoblats amb diferents agents isocianat.

Destacar així mateix l'absència de pèrdues de massa fora de les establertes inicialment. En cap dels casos analitzats s'ha observat la presència d'etapes de pèrdua de massa assignables a la eliminació de molècules dels agents d'acoblament en estat lliure. El punt d'ebullició del PhNCO és de 162-163°C, mentre que l'estudi per TGA del MDI mostra el pic màxim de degradació a 255°C, amb una degradació completa a 260°C.

La igualtat dels termogrames dels compòsits acoblats amb MDI i PhNCO resulta així mateix remarcable. L'absència de canvis significatius entre ambdues corbes demostra que la consecució de les reaccions d'acoblament s'ha assolit en igual mesura al utilitzar els diferents agents d'acoblament.

10.5.3.2 Estudis per Calorimetria Diferencial de Rastreig (DSC)

10.5.3.2.1 Estudi del procés de fusió

La temperatura de fusió, obtinguda per DSC, per als materials compòsits de PP reforçats amb fibra de pi tractat amb diversos agents d'acoblament de tipus isocianat es mostra en la Taula 10-29. El grau de cristal·linitat (X_c) calculat a partir de la calor de fusió per gram de matriu (ΔH_m) també s'hi troba indicat.

Material	Coupling Agent	T ^a fusió (T _m)	ΔH_m (J/g)	X _c (%)
PP	-	169,2	50,4	29,5
PP – Pi	-	166,8	85,2	50,1
PP – Pi	MDI	166,8	88,4	52,0
PP – Pi	Ph-M-Ph	165,9	80,1	47,1
PP – Pi	Ph-NCO	167,0	88,5	52,1

Taula 10-29: Temperatura de fusió (T_m) i grau de cristal·linitat (X_c) de materials compòsits de PP reforçats amb fibra de pi. (Valors obtinguts per DSC)

Tal i com ja s'ha descrit anteriorment (veure apartat 10.3.5.1), l'addició de les fibres de pi a la matriu termoplàstica causa una lleu disminució de la temperatura de fusió del material i un augment en el grau de cristal·linitat, degut a la seva capacitat d'actuar com a punts de nucleació.

Pel que fa referència als agents d'acoblament isocianat, dels resultats obtinguts es desprèn que la seva presència no altera el comportament tèrmic a fusió dels materials estudiats. Així, independentment de l'agent utilitzat, el grau de cristal·linitat dels compòsits de PP reforçats amb fibra de pi oscil·la al voltant del 50%.

10.5.3.2.2 Estudi del procés de cristal·lització

Els resultats extrets de l'anàlisi dels assaigs realitzats mitjançant DSC sobre el comportament dels materials compòsits durant el procés de cristal·lització no-isoterma es troben representats en la Taula 10-30.

Material	Coupling Agent	T _c (°C)	X _c (%)	T _m - T _c
PP	-	113,7	61,3	55,5
PP - Pi	-	124,6	63,2	42,2
PP - Pi	MDI	119,4	61,8	47,4
PP - Pi	Ph-M-Ph	124,0	62,1	41,9
PP - Pi	Ph-NCO	123,0	65,4	44,0

Taula 10-30: Propietats tèrmiques del PP i de compòsits reforçats amb fibra de pi.

La consecució del refredament del material de forma lenta i controlada permet assolir graus de cristal·linitat superiors als generats durant el procés d'injecció, en el qual el refredament té lloc de forma molt ràpida.

Tal i com ja s'ha descrit en l'apartat corresponent a l'anàlisi tèrmic dels compòsits reforçats amb fibres tractades amb silans (capítol 10.3.5.1), la lentitud en el refredament proporciona el temps suficient a les cadenes de matriu per a orientar-se i cristal·litzar adequadament. En aquestes condicions l'efecte nuclearitzant de les fibres queda minimitzat i tots els materials assoleixen valors similars de cristal·linitat entre el 60% i el 65%.

Si bé l'efecte nuclearitzant de les fibres no es veu reflectit en el grau de cristal·linitat assolit, si queda palès en la temperatura de cristal·lització i en grau de "supercooling" (ΔT_{α}).

En el cas dels compòsits tractats amb compostos isocianat, resulta molt destacable l'evolució de la temperatura de cristal·lització particularment en cas del material tractat amb MDI.

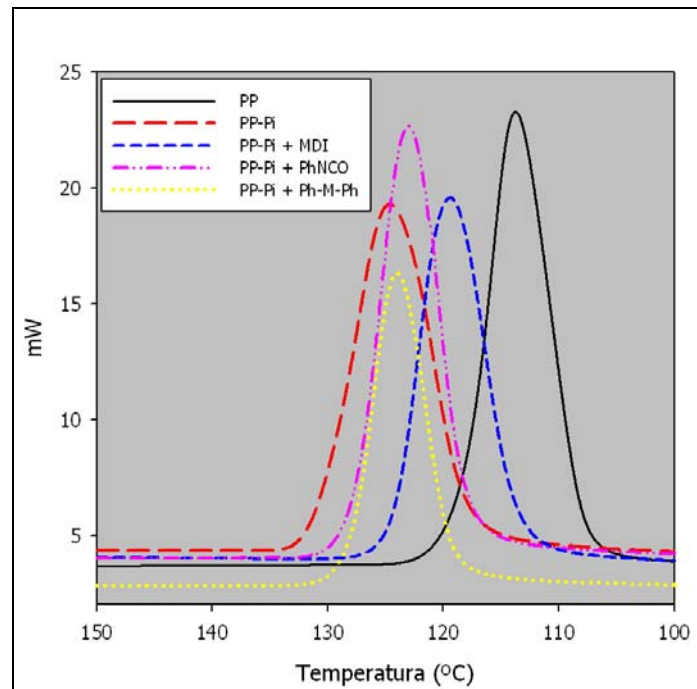


Figura 10-48: Termograma DSC obtingut durant el refredament de diversos materials.

Diversos articles han publicat estudis en els quals es descriu un augment de la temperatura de cristallització al incorporar agents d'acoblament a un material compost. ^{202,203}

Els resultats obtinguts mostren com la addició d'un agent d'acoblament com el MDI no tan sols no causa un augment de la T_c sinó que en provoca un descens bastant significatiu.

La disminució observada en la cinètica de cristallització de la matriu de PP al afegir un agent d'acoblament al material compost es pot atribuir a la reducció de la eficiència nuclearitzant de les fibres de pi. ²⁰⁴ No obstant, l'absència d'aquesta reducció en els composts tractats amb la resta d'agents modificants utilitzats sembla desmentir-ho. Així doncs, la disminució causada pel MDI sobre la cinètica de cristallització caldria assignar-la a un altre factor.

L'ancoratge, ja sigui químic o bé mecànic, de les cadenes de polipropilè sobre la superfície de les fibres podria explicar adequadament els resultats obtinguts. La superfície de les fibres naturals són altament rugoses i irregulars, presentant un gran

nombre de valls i cavitats. De fet, la inclusió de les macromolècules de la matriu en aquestes irregularitats és la raó més àmpliament acceptada per a atribuir les millores en les propietats mecàniques propiciades pel reforç amb aquest tipus de fibres.²⁰⁵

L'ordenació espacial dels grups reactius isocianat del 4,4'-MDI dificulta la seva reacció amb una molècula lineal ideal de cel·lulosa. Si bé les dimensions del MDI semblen insuficients per a unir dues fibres, la separació entre els seus grups reactius sí és suficient per a permetre la unió de dues fibril·les de cel·lulosa que conformen un dels solcs presents en la superfície fibril·lar.

En el supòsit que aquest solc estigués anteriorment ocupat total o parcialment per la matriu de PP, el MDI la reclouria en el seu interior reduint-ne en gran mesura la seva mobilitat. Conseqüentment, la cinètica de cristal·lització de la matriu es veuria afectada.

La formació d'aquest tipus d'estructures amb molècules de matriu fermament ancorades en la superfície de les fibres podria així mateix explicar l'important augment observat en les propietats mecàniques dels compòsits.

En el supòsit de produir-se l'ancoratge mecànic de la matriu, les cadenes de PP recloses actuarien com una interfase amb mobilitat reduïda que permetria una transmissió més eficaç dels esforços mecànics. La impossibilitat de formar estructures similars per part dels agents d'acoblament monoreactius podria explicar la baixa influència que la seva presència exerceix sobre les propietats mecàniques dels compòsits.

10.5.4 Conclusions preliminars

Considerant l'estructura molecular i electrònica, així com a la seva reactivitat envers els alcohols, seria d'esperar que les propietats proporcionades pel Ph-NCO no diferissin en excés de les del MDI. A més, el menor impediment estèric del primer hauria de permetre l'assoliment d'un major grau de substitució. No obstant, els valors experimentals mostren una diferència molt gran entre les propietats dels materials tractats amb aquests compostos.

Aquest fet, unit a que malgrat el deficient procés de desprotecció que sofreix, les propietats mecàniques obtingudes amb el tractament amb Ph-M-Ph siguin similars, o fins i tot superiors, a les originades pel fenilisocianat suggereix una gran rellevància a polifuncionalitat de l'agent d'acoblament sobre la seva eficiència.

Els additius que han demostrat proporcionar millors prestacions en compòsits són polifuncionals. Per contra, els compostos monofuncionals com les cetenes (capítol 10.2.4), els silans (capítol 10.3.5) i els monoisocianats, malgrat adequar les propietats superficials de les fibres i millorar la seva compatibilitat amb la matriu, han proporcionat limitades millores en la resistència dels compòsits.

10.6 Modificació amb MAPP

10.6.1 Avaluació qualitativa de la modificació

La utilització com a agent d'acoblament del polipropilè modificat amb anhídrid malèic (MAPP) és un camp profusament estudiat en l'actualitat. Això és degut a les bones propietats mecàniques que aquest compost ha demostrat proporcionar a diversos compòsits reforçats amb fibres naturals.

En aquest apartat es pretén determinar la naturalesa de la interacció entre les fibres naturals i el MAPP. Diversos autors han publicat estudis consignant la millora en les propietats mecàniques dels compòsits a la formació d'enllaços covalents de tipus ester entre els grups anhídrid del MAPP i els hidroxils superficials de les fibres. No obstant, són pocs els estudis que, amb més o menys èxit, intenten presentar evidències d'aquesta unió.^{206,207,208}

Per tal d'analitzar la possible reacció del MAPP amb substrats de cel·lulosa, mostres seques de fibra de pi han estat refruïdes en toluè en presència d'Epolene G-3015 (5% en pes respecte a la massa de fibra de pi). Després de successius rentats amb toluè, les fibres han estat sotmeses a una extracció Soxhlet en xilè durant 8 hores, per tal d'eliminar possibles restes d'Epolene G-3015 no-covalentment adherides a la seva superfície.

La Figura 10-49 mostra una ampliació de l'espectre FTIR de fibra de pi abans i després de ser tractada amb Epolene G-3015 en toluè. Per tal de facilitar-ne la interpretació s'ha representat també l'espectre resultant de la seva sostracció digital i l'espectre del Epolene G-3015.

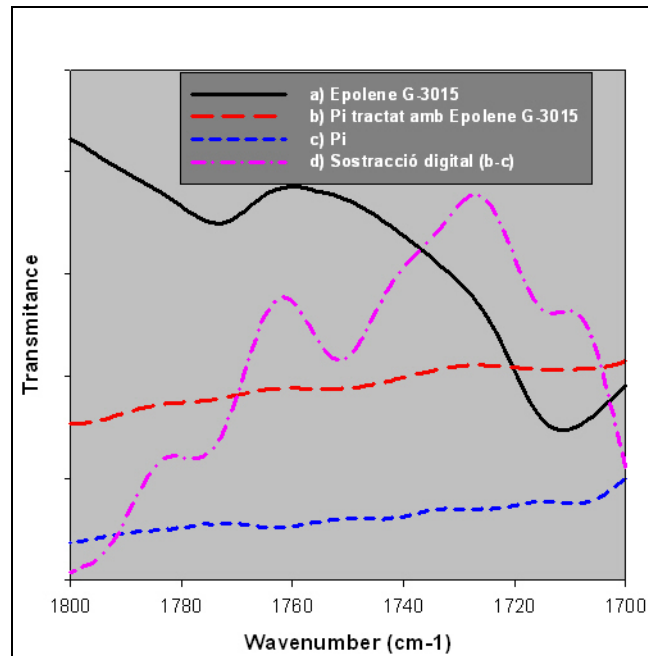


Figura 10-49: Espectre FTIR de fibres de pi abans i després de ser tractades amb MAPP en toluè.

En la zona espectral mostrada, l'espectre corresponent al MAPP mostra dos nítids senyals a 1775 i 1713 cm^{-1} . El primer d'aquests pics està associat amb la vibració de l'enllaç carbonílic del grup anhídrid, mentre que el segon senyal, més dèbil correspon a la vibració de grups carboxílics presents en el MAPP degut a la hidròlisi dels grups anhídrid.

En l'espectre obtingut per sostracció digital es pot apreciar la presència de bandes d'absorció a 1717 i 1776 cm^{-1} , suggerint la presència de MAPP hidrolitzat i/o sense reaccionar en la superfície de les fibres. S'observa a més l'aparició d'una nova banda d'absorció centrada a 1752 cm^{-1} que pot ser assignada a un grup ester. De fet, Felix i Gatenholm²⁰⁹ han publicat que la esterificació de fibres de cel·lulosa amb alguns compostos de MAPP pot ésser detectada per l'aparició de senyals en l'espectre FTIR en aquestes freqüències.

10.6.2 Avaluació propietats mecàniques en composts de PP

En aquest capítol es relacionen les propietats mecàniques i dinamo–mecàniques de composts de PP reforçats amb fibra de pi als quals s’ha addicionat MAPP com a agent d’acoblament.

Per tal de realitzar un estudi comparatiu amb els agents d’acoblament amb grups reactius isocianat estudiats, el MAPP s’ha addicionat en una proporció del 5% en pes de fibra.

Coupling agent	Propietats a tracció			Propietats a flexió	
	Resistència (MPa)	Deformació (%)	Mòdul de Young (GPa)	Resistència (MPa)	Mòdul elàstic (GPa)
-	28,9 ± 0,7	3,4 ± 0,3	1,9 ± 0.1	51,4 ± 0,8	2,26 ± 0,07
Ph-NCO	32,3 ± 0,5	4,0 ± 0,3	2,3 ± 0.1	55,7 ± 0,5	2,68 ± 0,05
MDI	38,2 ± 0,7	3,8 ± 0,3	2,2 ± 0.1	62,8 ± 1,1	2,47 ± 0,04
MAPP	42,9 ± 1,0	5,5 ± 0,7	2,3 ± 0.1	66,1 ± 1,9	2,45 ± 0,05

Taula 10-31: Propietats mecàniques de composts de PP reforçats amb un 30% de fibra de pi tractats amb diversos agents d’acoblament (5% en pes de fibra).

L’anàlisi dels mòduls elàstics dels materials preparats corroboren l’eficiència del MAPP en la millora en la dispersió i ordenació de les fibres en la matriu. L’addició de l’agent d’acoblament causa un augment en els mòdul tan a flexió com a tracció, anàleg al obtingut mitjançant l’aplicació de MDI.

Les imatges obtingudes per SEM de la zona de fractura de les provetes assajades a esforços a tracció confirmen la qualitat de la interfase fibra–matriu. En la imatge mostrada en la Figura 10-50 resulta difícil la observació de la paret primària de la fibra i la exacta delimitació del seu contorn. El PP recobreix completament la fibra i no s’observa l’aparició d’espais en la zona interfacial degut a les tensions sofertes. La transmissió dels esforços a les fibres de reforç es veu corroborada pel trencament d’aquestes.

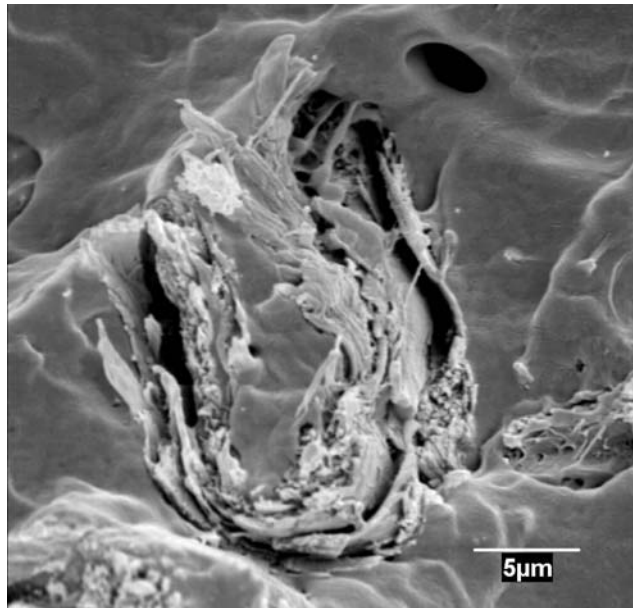


Figura 10-50: Fotografia SEM de la zona de fractura d'una proveta a tracció d'un compost de PP reforçat amb fibra de pi acoblat amb MAPP.

Pel que fa referència a l'anàlisi de la capacitat de resistència dels materials composts, cal remarcar que els valors corresponents a les provetes que contenen un 5% de MAPP resulten molt superiors als de la resta.

Una part d'aquesta diferència cal atribuir-la a la millora en la qualitat de la interfase. No obstant, els composts tractats amb MDI mostren també bones característiques interfacials i el rang de comportament lineal elàstic que presenten ambdós materials no difereix gaire. En aquest cas, la major capacitat de resistència cal relacionar-la amb la capacitat de deformació a ruptura dels composts als quals s'ha addicionat MAPP.

Possiblement la longitud de les cadenes de l'agent d'acoblament proporcionen una major mobilitat a les macromolècules de matriu recloses en la superfície de les fibres. La distància entre els diferents grups reactius que conté l'agent d'acoblament proporcionen una certa mobilitat a les cadenes de PP.

De fet, el nombre, espaiament i orientació dels grups anhídrid en les cadenes de MAPP permet suposar que únicament una part d'aquests reaccionen amb la fibra de pi. Conseqüentment és d'esperar que les cadenes de MAPP s'uneixin a la fibra a través únicament d'algun dels grups anhídrid que conté.

Degut a la seva compatibilitat electrònica, la resta de la molècula de MAPP s'estendria i inclouria en el sí de la matriu termoplàstica. D'aquesta manera es produiria un augment del grau d'interacció entre les dues fases que conformen el compòsit a través d'un ancoratge de tipus mecànic.

D'altra banda, cal considerar que aquestes cadenes a la temperatura de treball, superiors a la T_g del MAPP, sofreixen constant moviments rotacionals. Al ser sotmeses a esforços mecànics, degut a aquests moviments, els punts d'ancoratge mecànic poden cedir de forma progressiva, dissipant els esforços i permetent una major deformació.

10.6.3 Propietats termomecàniques

10.6.3.1 Estudi dels processos de fusió i cristal·lització

Les propietats tèrmiques, obtingudes mitjançant anàlisi per DSC, del compòsit de PP reforçat amb fibra de pi i tractat amb MAPP es mostren en la Taula 10-32 juntament amb els valors obtinguts per a d'altres materials i tractaments.

Material	Coupling agent	T_m	X_c (%)	T_c	$T_m - T_c$
PP	-	169,2	29,5	113,7	55,5
PP-Pi	-	166,8	50,1	124,6	42,2
PP-Pi	MDI	166,8	52,0	119,4	47,4
PP-Pi	MAPP	167,4	55,9	123,5	43,9

Taula 10-32: Propietats tèrmiques obtingudes per DSC de diferents materials compòsits.

Es pot observar que el material tractat amb MAPP presenta una temperatura de cristal·lització que se situa entre aquella pròpia del material sense tractar i la tractada amb MDI. Aquest comportament es veu corroborat pels resultats obtinguts en els estudis de cristal·lització isoterma, mostrats en la Figura 10-51.

Tot i assolir graus de cristal·linitat similars la cinètica del procés de cristal·lització varia en funció del tractament al qual han estat sotmesos. Al observar la Figura 10-51,

s'observa clarament que els materials tractats amb MDI presenten un procés de cristal·lització considerablement més lent que els materials sense acoblar. En els materials tractats amb MDI el límit del pic de cristal·lització a 140°C no s'assoleix fins passats 53,3 minuts. Per contra, els materials reforçats amb pi finalitzen aquest procés en tan sols 21,9 min. Per la seva banda, els materials als quals s'ha addicionat MAPP requereixen 32,5 min per a completar el procés.

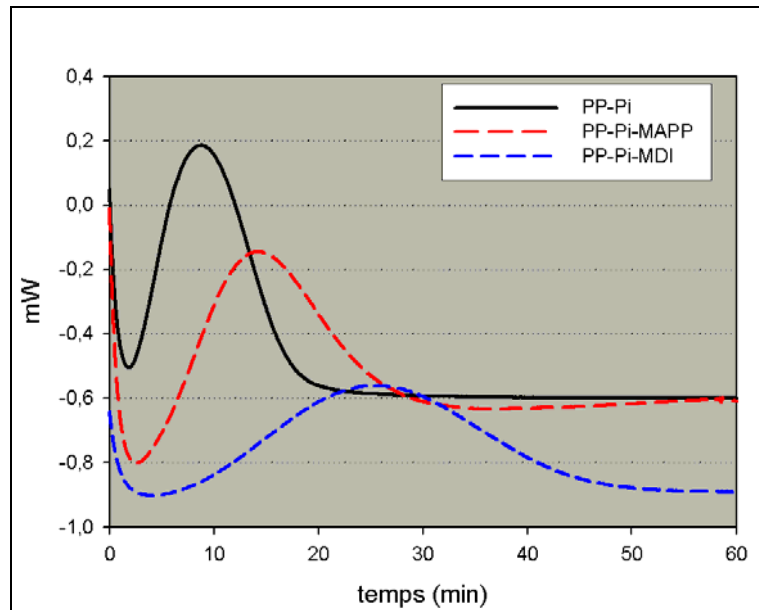


Figura 10-51: Termograma obtingut per cristal·lització isoterma a 140°C de PP reforçat amb un 30% de fibra de pi i diferentment acoblat

Aquests resultats posen de manifest que el material tractat amb MAPP presenta una cinètica de cristal·lització major que la corresponent al compost acoblat amb MDI però inferior a la del material reforçat sense tractar.

Aquest fet podria indicar que, contràriament al que succeeix al addicionar MDI, el tractament amb MAPP no inhibeix les habilitats nucleants de les fibres de pi. No obstant, s'ha descrit que el MAPP presenta per si mateix un important efecte nucleant.^{202,210} Aquest fet podria contrarestar l'efecte perniciosos de l'ancorament mecànic de les molècules de PP sobre la superfície de les fibres i la conseqüent limitació de mobilitat que s'ha assignat com a responsable de la disminució de la cinètica de reacció observada en els materials tractats amb MDI (veure apartat 10.5.3.2).

10.6.3.2 Estudis de DMTA

L'espectre de propietats dinamo-mecàniques (mòdul d'emmagatzematge i factor de pèrdua en funció de la temperatura) del polipropilè sense reforçar i reforçat amb un 30% de fibra de pi es mostren en la Figura 10-52.

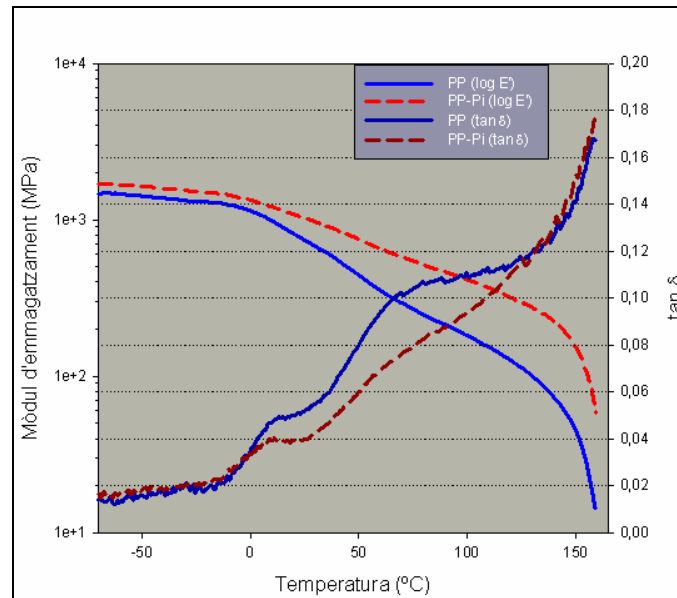


Figura 10-52: Corbes de DMTA de PP reforçat amb un 30% de fibra de pi i sense reforçar.

La gràfica de la $\tan \delta$ corresponent al PP pur mostra dos pics al voltant de 8 i 70°C respectivament. El pic de relaxació dominant, que apareix a 8°C és degut a la transició vítria de la fracció amorfa del polipropilè (T_g). En l'espectre del PP pur, l'àrea sota la corba d'aquest pic, resulta superior que en els materials reforçats, confirmant el major grau de cristal·linitat d'aquests últims.

A aquesta mateixa temperatura s'observa una davallada considerable en el mòdul d'emmagatzematge (E') que és menys pronunciat en els materials compòsits. En general els materials reforçats mostren un mòdul d'emmagatzematge superior, confirmant la seva major rigidesa.

Pel que fa referència a l'espatlla que apareix a 70°C en la gràfica de $\tan \delta$, aquesta es correspon amb una transició secundària (T_{α^*}) característica del polipropilè.¹⁶⁶ Aquest senyal es sol associar amb el lliscament de cristal·lits i a la rotació de la fase

crystal·lina.²¹¹ En els materials compòsits, aquest senyal resulta molt poc destacable, fet que pot atribuir-se a les dificultats que produeixen les fibres sobre la mobilitat de la matriu. A 160°C la rigidesa del material es col·lapsa degut a la fusió del material.

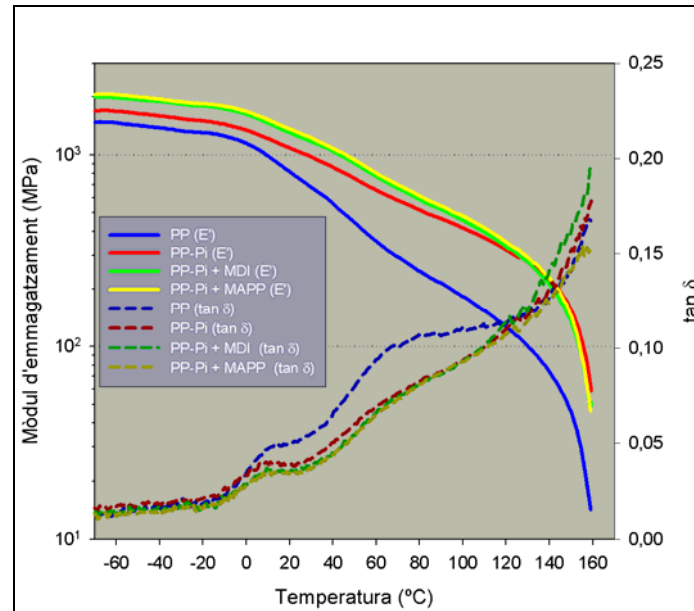


Figura 10-53: Corbes de DMTA de compòsits de PP reforçats amb 30% de fibra de pi acoblats amb MDI i MAPP (5% en pes de fibra)

L'addició dels agents d'acoblament sembla no produir cap afecte significatiu sobre la forma de les corbes de DMTA (Figura 10-53). No obstant, en els materials acoblats s'aprecia un augment del mòdul d'emmagatzematge i una disminució de tan δ (Taula 10-33).

Material	PP	PP – Pi	PP – Pi + MDI	PP – Pi + MAPP
E' (GPa)	0,81	1,08	1,29	1,36
Tan δ	0,050	0,039	0,035	0,035

Taula 10-33: Mòdul d'emmagatzematge (E') a 20°C per a diferents materials

Les variacions observades en els anàlisis per DMTA confirmen que el tractament del compòsit de PP-Pi amb MDI i MAPP causa un augment de la rigidesa del material, tal i com ja s'ha observat en els resultats obtinguts en els assaigs mecànics a tracció i flexió (veure apartat 10.5.2)

11 RESUM GENERAL i CONCLUSIONS

En la bibliografia és possible trobar multitud d'articles sobre la modificació química de la cel·lulosa i de fibres lignocel·lulòsiques. No obstant, la majoria d'aquests es centra tan sols en un únic tractament. Així mateix, existeix un molt l'ampli ventall de fibres cel·lulòsiques disponibles. A més, cal considerar que la composició de les fibres pot variar de forma molt ostensible en funció de les condicions de cultiu, recollida, triatge, emmagatzematge, etc. Així doncs, els resultats publicats per diferents autors són difícilment comparables entre si.

Aquest fet esdevé encara més important quan s'analitzen els resultats mecànics. Malgrat els procediments estàndards establerts, els valors obtinguts en aquest tipus d'assaigs solen diferir en gran mesura d'un laboratori a un altre. Conseqüentment, resulta sovint poc representatiu comparar els resultats publicats per diferents grups d'investigació.

En el present treball s'ha intentat dur a terme un estudi de diferents tractaments de modificació superficial d'un únic tipus de fibra, fibra de pi blanquejada, per tal de poder realitzar una comparativa simple de l'efecte dels diferents agents d'acoblament.

A continuació es resumeixen els principals treballs desenvolupats en aquesta tesi i les conclusions que d'elles es poden derivar.

- *Tractament amb AKD:*

El tractament de fibres lignocel·lulòsiques amb AKD en suspensió aquosa a pH lleugerament bàsic modifica les propietats superficials d'aquestes. Les mesures de demanda catiònica han mostrat una reducció en la polaritat de les fibres, mentre que els estudis d'angle de contacte suggereixen un menor caràcter hidròfil.

Les probes d'espectroscòpia FTIR mostren la presència d'enllaços β -cetoèster en les fibres tractades, fet que s'assigna a la formació d'aquestes unions per reacció de molècules d'AKD amb grups hidroxils superficials de les fibres cel·lulòsiques.

Els compòsits de PP reforçats amb fibres tractades amb AKD presenten propietats mecàniques lleugerament superiors als reforçats amb fibres sense tractar. Aquest fet s'atribueix a una millora en la dispersió i orientació de les fibres de reforç en el material.

- *Tractament amb compostos organosilans:*

No ha estat possible evidenciar mitjançant FTIR la unió covalent dels agents d'acoblament organosilà en les fibres de pi. No obstant, la presència de restes d'aquests compostos en la seva superfície s'ha posat de manifest mitjançant mesures SEM-EDX.

La quantificació del percentatge d'agent organosilà retingut en les fibres s'ha dut a terme mitjançant diverses tècniques. No obstant, tan sols l'espectroscòpia d'absorció atòmica (AAS-ICP) i l'espectroscòpia fotoelectrònica de raigs X (XPS) han permès obtenir una quantificació reproducible per a tots els agents estudiats.

El tractament de fibres de pi amb agents d'acoblament organosilà en solució alcohol:aigua modifica les propietats superficials de les fibres, reduint-ne la hidrofília, segons s'ha pogut corroborar mitjançant mesures d'angle de contacte.

El tractament de les fibres de pi amb organosilans causa un augment en el grau de ruptura d'aquestes durant en el procés de mesclat amb la matriu. La relació d'aspecte promig de les fibres en el sí del material compòsit resulta inferior en el cas de les fibres tractades. Aquest fet resulta especialment significatiu en el cas de les fibres tractades amb MTMO. Aquesta reducció es pot relacionar amb la millora de la compatibilitat entre les fibres i la matriu, que propicia la reducció de l'efecte lubricant durant el procés de mescla, i/o a la formació d'una capa de siloxans al voltant de les fibres que n'augmenta la rigidesa i la fragilitat.

Els compòsits reforçats amb fibres tractades amb organosilans presenten majors mòduls de Young superiors als proporcionats per fibres sense tractar. Aquest fet s'assigna a un augment del grau d'orientació i de dispersió de les fibres.

En general, no s'aprecien diferències importants en la resistència, tan a tracció com a flexió, entre els materials preparats a partir de fibres tractades i sense tractar. Aquest fet que suggereix que no es produeix una millora important de la interfase fibra-matriu. Els compòsits reforçats amb fibres tractades amb AMMO són una excepció i mostren un

molt lleuger increment en la seva capacitat de resistència. Aquest fet s'assigna a la reactivitat del grup amino primari d'aquest silà.

Els materials compòsits reforçats amb fibres de pi presenten un major grau de cristal·linitat. Aquest fet s'assigna a la capacitat de les fibres per actuar com a agents iniciadors del procés de nucleació. El tractament amb agents organosilans no altera aquesta capacitat.

- *Preparació i caracterització de derivats del MDI per a ser utilitzats com a agents d'acoblament reactius en materials compòsits.*

S'han sintetitzat i caracteritzat per FTIR i $^1\text{H-NMR}$ diversos derivats del MDI amb una estructura química bàsica R-M-R i R-M-R', amb R i R' = metil, butil, octil, dodecil, hexadecil i/o fenil.

L'anàlisi tèrmic dels compostos obtinguts ha mostrat que la descomposició d'aquests té lloc a diferent temperatura en funció de la naturalesa de l'alcohol introduït. Mentre que els alcohols alquílics descomponen per sobre de 270°C, el derivat fenòlic mostra una considerable pèrdua de massa a 180°C, essent aquesta la temperatura de processat del PP. Aquest fet permet concebre la possibilitat d'utilitzar els derivats fenílics del MDI directament durant el procés de mescla fibra-matriu, evitant així la utilització de dissolvents.

A alta temperatura, la eliminació del grup fenol dels compostos Ph-M-Ph i Ph-M-R origina la reaparició de grups isocianat. La reactivitat d'aquests grups envers les fibres cel·lulòsiques ha estat corroborada utilitzant com a material de referència cel·lulosa microcristal·lina.

- *Aplicació de derivats del MDI en compòsits de PS reforçats amb pi.*

L'addició durant el procés de mescla d'un 5% en pes de Ph-M-Ph a un material compòsit de PS reforçat amb fibra de pi, causa un augment en el mòdul i en la

resistència, tan a tracció com a flexió del material. Per contra, l'addició de C₁₂-M-C₁₂ no modifica les propietats mecàniques dels compòsits. Aquest fet sembla indicar que la modificació de les propietats mecàniques és deguda a la millora de la compatibilitat fibra – matriu originada pels grups isocianat alliberats.

El grau de millora originat pel Ph-M-Ph resulta anàleg al causat pel MDI. Aquest fet corrobora la reactivitat dels grups isocianat del Ph-M-Ph alliberats tèrmicament. Així mateix, permet preveure la viabilitat del mecanisme de bloqueig de grups isocianat per a la síntesi d'agents d'acoblament amb característiques específiques segons la matriu termoplàstica a utilitzar.

- *Aplicació de derivats del MDI en compòsits de PP reforçats amb pi.*

L'addició del C₁₂-M-C₁₂ no modifica de forma apreciable les propietats mecàniques del material compòsit de PP-Pi. Per contra, l'addició de compostos amb grups isocianats reactius, estiguin o no bloquejats, millora la resistència del material en aproximadament un 10% a tracció i un 5% a flexió. Els mòduls d'elasticitat també es veuen lleugerament incrementats pel tractament amb aquests compostos.

Els resultats de les proves mecàniques no han mostrat diferències apreciables entre els materials tractats amb C₁₂-M-Ph, C₄-M-Ph i PhNCO. Aparentment, la longitud del substituent R en els compostos R-M-NCO no afecta a les propietats mecàniques. No obstant, aquest fet podria ser degut a una deficient desprotecció del grup isocianat.

S'ha investigat l'eficiència del procés de desprotecció del grup isocianat tractant material compòsit PP-Pi amb MDI sense bloquejar i completament bloquejat (Ph-M-Ph). La resistència, tan a tracció com a flexió, del compòsit tractat amb MDI és molt superior a la corresponent al material tractat amb Ph-M-Ph. Aquest fet assenyala una deficient reactivitat dels grups isocianat bloquejats atribuïble a la mala difusivitat del fenol en el PP.

Malgrat presentar estructures electròniques i reactivitats anàlogues, l'efecte del MDI sobre la resistència mecànica dels compòsits resulta molt superior al produït pel

PhNCO. Aquest fet s'assigna a la naturalesa bi-reactiva del MDI que li permet recloure les cadenes de PP presents en les estructures rugoses de les fibres i/o establir unions covalents entre fibres adjacents.

La utilització de MDI com a agent d'acoblament en compòsits de PP-Pi disminueix la cinètica del procés de cristal·lització. Aquest fet s'assigna a la limitació causada sobre la mobilitat de les cadenes de PP.

- Tractament amb polipropilè modificat amb anhídrid maleic (MAPP):

S'ha observat mitjançant espectroscòpia FTIR la formació d'enllaços ester al adicionar MAPP a materials compòsits reforçats amb fibres de pi. Aquest fet s'assigna a la reacció dels grups anhídrid del MAPP amb els hidroxils superficials de les fibres.

L'addició d'un 5% de MAPP a compòsits de PP reforçats amb pi incrementa de forma molt notable la resistència mecànica d'aquests materials. Aquesta millora cal atribuir-la a la millora de la interfase fibra-matriu propiciada per la unió covalent de les molècules de MAPP a les fibres i la seva difusió en la matriu de PP. Així mateix, l'addició d'aquest compost proporciona una major capacitat de deformació fet que s'assigna a l'ancoratge mecànic de les cadenes de MAPP difoses en la matriu de PP.

La presència de MAPP en el material compòsit disminueix la cinètica del procés de cristal·lització del PP, però ho fa en menor mesura que el MDI. Aquest fet s'atribueix a la menor limitació de la mobilitat de la matriu la qual es pot relacionar amb l'espaiament entre els grups reactius anhídrid en les cadenes de MAPP i amb l'actuació del propi MAPP com a agent nucleant.

- Conclusions globals finals

S'ha evidenciat mitjançant mesures d'angle de contacte i de demanda catiònica, la modificació de les propietats químiques superficials de les fibres de pi al ésser tractades amb AKD i silans, assimilant-les a les corresponents a una matriu polimèrica com el PP.

No obstant, la modificació de les característiques superficials de les fibres no es veu reflectida en una modificació important de les propietats mecàniques dels compòsits amb elles reforçades. De fet, els increments observats en la resistència i el mòdul elàstic dels compòsits són atribuïdes a una millor dispersió i orientació de les fibres.

S'ha constatat la viabilitat de la reacció amb fenol com a mecanisme de protecció dels grups isocianat en la modificació d'agents d'acoblament amb grups reactius de tipus isocianat. La desprotecció dels enllaços carbamat dels derivats fenílics del MDI té lloc a una temperatura inferior a la temperatura habitual de processat del PP i el PS. Per aquest motiu, aquests compostos es podrien utilitzar com a agents d'acoblament reactius, addicionant-los durant el procés de mescla/extrusió. Els assaigs realitzats en compòsits de PS han mostrat resultats satisfactoris. Per contra, en compòsits de PP aquests agents han mostrat una reactivitat limitada que s'assigna a la mala difusió del fenol en aquest material.

Les propietats mecàniques dels compòsits tractats amb compostos monoisocianat són equiparables a les obtingudes al utilitzar fibres tractades amb AKD. Per contra, el tractament amb MDI proporciona un increment en la resistència, tan a tracció com a flexió, molt superior a la originada per qualsevol altre agent. Aquest fet s'atribueix a la seva estructura bi-reactiva, concretament a la seva capacitat per a recloure molècules de PP en els solcs de les fibres i/o de formar unions covalents entre dues fibres. Les limitacions en la mobilitat de les cadenes de PP que aquest fet suposaria, es veuen reflectides en la clara desacceleració del procés de cristallització del PP observada en els compòsits tractats amb MDI.

L'addició de petites quantitats de MAPP suposa una important millora de les propietats mecàniques dels compòsits. El MAPP és el compost estudiat que ha aportat un major increment sobre la resistència mecànica dels materials.

12 ABREVIACIONES UTILITZADES

Materials i reactius

BKP	Pasta kraft blanquejada (“Bleached Kraft Pulp”)
AKD	Dímers d’alquil cetena (“Alkyl Ketene Dimer”)
Diglyme	Èter dimetílic del dietelenglicol
Dynasylan 9116[®]	Hexadeciltrimetoxisilà
Dynasylan AMMO[®]	γ -Aminopropiltrimetoxisilà
Dynasylan MEMO[®]	γ -Metacriloxipropiltrimetoxisilà
Dynasylan MTMO[®]	γ -Mercaptopropiltrimetoxisilà
MDI	Difenilmetà-diisocianat (“methylenebis(phenyl isocyanate)”)
MDA	“4,4’-diaminodiphenylmetane”
TDI	Diisocianat de toluè (“toluene diisocyanate”)
PMPPIC	Poli[metilè(polifenil isocianat)]
MAPP	Polipropilè modificat amb anhídrid malèic
PP	Polipropilè
PS	Poliestirè
BPO	Peròxid de benzoil
DBTL	Dilaurat de dibutil estany (IV)
DADMAC	“Diallyldimethylammonium chloride”
PES-Na	Poliètilenesulfonat sòdic
DMSO	Dimetilsulfòxid
DEA	Dietilamina
NMMO	“ <i>N</i> -methylmorpholine- <i>N</i> -oxide”
AcOBu	Acetat de butil
DMAc	Dimetilacetamida
MGCh	Metil glicol quitosà (“Methyl glycol chitosan”)
DP	Grau de polimerització (“Degree of polymerization”)
DS	Grau de substitució (“Degree of substitution”)
MW	Pes molecular (“Molecular Weight”)
%WRV	Índex de retenció d’aigua (“Water Retention Value”)
ρ	Densitat
ν	Freqüència
l_c	Longitud crítica

l/d	Relació d'aspecte (longitud/diàmetre)
σ	Límit de resistència a tracció
τ	Esforç màxim a tracció
η	Viscositat
T_c	Temperatura de cristal·lització
T_m	Temperatura de fusió
X_c	% de cristal·lització
ΔH_m	Entalpia de fusió
μeq	Microequivalent-gram
Pa	Pascal

Abreviacions utilitzades en IR

δ	Vibració de flexió (“bending”)
St	Vibració de tensió (“stretching”)
γ	Vibració esquelètica
As	Vibració asimètrica
Si	Vibració simètrica
Ip	Vibració en el pla (“in plane”)
Oop	Vibració fora del pla (“Out of plane”)
i	Senyal d'intensitat elevada
m	Senyal d'intensitat mitjana
b	Senyal d'intensitat baixa
Var	Senyal d'intensitat variable

Abreviacions utilitzades en RMN

δ	Desplaçament químic
s	Singlet
d	Doblet
t	Triplet
q	Quadruplet
TMS	Tetrametilsilà

Acrònims

OIML	Organisation Internationale de Métrologie Légale
SWST	Society of Wood Science and Technology
ASTM	American Society for Testing and Materials
ISO	International Organization for Standardization
NIST	National Institute of Standards and Technology
UNE	Una Norma Española

13 BIBLIOGRAFIA

-
- ¹ Haldenwagner, H.G.; Wollrath, L., en “*Plastics in Automotive Engineering: materials, components, systems*”; Hanser/Gardner: Munich (Germany); **1994**.
- ² Quadrant Natural Fiber Composites, Plant Lambrecht (Germany)
- ³ Diener, J.; Siehler, U., *Angew. Makromol. Chem.*, **1999**, 272, 1-4.
- ⁴ Klason, C.; Kubat, J.; Strömvall, H.E., *Int. J. Polym. Mater.*, **1984**, 10, 159-187.
- ⁵ Royo, J., en “*Manual de Tecnologia del Caucho*”, 2^a edició, Consorcio Nacional de Industriales del Caucho, Madrid, **1989**
- ⁶ Nowacki, R.; Monasse, B.; Piorkowska, E.; Galeski, A.; Haudin, J.M., *Polymer*, **2004**, 45, 4877-4892,
- ⁷ Heinze, T.; Liebert, T., *Progr. Polym. Sci.*, **2001**, 26, 1689-1762.
- ⁸ Mohanty, A.K., Misra, M.; Hinrichsen, G., *Macromol. Mat. Eng.*, **2000**, 276/277, 1-24.
- ⁹ Bledzki, A.K.; Reihmane, S.; Gassan, J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1996**, 59, 1329-1336.
- ¹⁰ Bledzki, A.K.; Gassan, J., *Prog. Polym. Sci.*, **1999**, 24, 221-274.
- ¹¹ Coultate, T.P., en “*Food: The chemistry of its components*”, Royal Society of Chemistry: Cambridge (UK); 4th edition, **2002**, pp. 61-68
- ¹² Adler, E., *Wood Sci. Technol.*, **1977**, 11, 169-218.
- ¹³ Brett, C.; Waldron, K., en “*Physiology and biochemistry of plant cell walls*”, 2nd Ed, Chapman & Hall, Londres, **1996**.
- ¹⁴ Page, D.H.; El-Hosseiny, F.; Winkler, K.; Bain, R., *Pulp Pap. – Can.*, **1972**, 73, 72-77.
- ¹⁵ Society of Wood Science and Technology, Madison (USA).
- ¹⁶ Page, D.H.; El-Hosseiny, F.; Winkler, K.; Lancaster, A.P.S., *Tappi J.*, **1977**, 60, 114-117.
- ¹⁷ Reiterer, A.; Lichtenegger, H.; Tschegg, S.; Frantzl, P., *Philos. Mag. A*, **1999**, 79, 2173-2184.
- ¹⁸ Corrales, F., “*Modificació de fibres de jute per l’elaboració de plàstics reforçats reciclables*”, Tesi doctoral, Universitat de Girona, Girona, **2002**.

- ¹⁹ Garnier, G.; Bertin, M.; Smrckova, M. *Langmuir*, **1999**, *15*, 7863-7869.
- ²⁰ Knowles, R. L. *For. Ecol. Manage.* **1991**, *45*, 251-267.
- ²¹ Toro, J.; Gessel, S.P., *New For.* **1999**, *18*, 33-44.
- ²² Forest Products Commission, Government of West Australia, 2006.
- ²³ Dans, F.; Fernández, F.J.; Romero, A., en “*Manual de Silvicultura del Pino Radiata en Galicia*”.
- ²⁴ Inventario Forestal del País Vasco, Consejería de Agricultura. Gobierno Vasco, **1996**.
- ²⁵ Galicki, J.; Czech, M. *Mech. Mater.* **2005**, *37*, 677-686.
- ²⁶ Jayaraman, K.; Bhattacharyya, D. *Resour. Conserv. Recy.* **2004**, *41*, 307-319
- ²⁷ Kölln, K.; Grotkopp, I.; Burghammer, M.; Roth, S.V.; Funari, S.S.; Dommach, M.; Müller, M., *J. Synchrotron Rad.*, **2005**, *12*, 739-744.
- ²⁸ Michell, A.J.; Willis, D., *Appita J.*, **1978**, *31*, 347-354.
- ²⁹ Neagu, R.C.; Gamstedt, E.K.; Lindström, M., *Wood Fiber Sci.*, **2006**, *38*, 95-111
- ³⁰ Neagu, R.C.; Gamstedt, E.K.; Berthold, F., *J. Compos. Mater.*, **2006**, *40*, 663-699.
- ³¹ Saheb, D.N.; Jog, J.P., *Adv. Polym. Tech.* **1999**, *18*, 351-363.
- ³² Nguyen, T.; Zavarin, E.; Barral, E.M. *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **1981**, *C20*, 1-65.
- ³³ Nguyen, T.; Zavarin, E.; Barral, E.M. *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **1981**, *C21*, 1-60.
- ³⁴ Hornsby, P.R.; Hinrichsen, E.; Tarverdi, K., *J. Mater. Sci.*, **1997**, *32*, 1009-1015.
- ³⁵ Wambua, P.; Ivens, J.; Verpoest, I. *Compos. Sci. Technol.* **2003**, *63*, 1259-1264.
- ³⁶ Hamada, H.; Fujihara, K.; Harada, A. *Compos. Pt. A-Appl. Sci. Manuf.* **2000**, *31*, 979-990.
- ³⁷ Karmaker, A.C.; Youngquist, J.A.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **1996**, *62*, 1147-1151
- ³⁸ Doan, T.T.L.; Gao, S.L.; Mäder, E., *Compos. Sci. Technol.*, **2006**, *66*, 952-963.
- ³⁹ Bledzki, A. K.; Reimane, S.; Gassan, J., *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, **1998**, *37*, 451.

- ⁴⁰ Vlasveld, D.P.N.; Parlevliet, P.P.; Bersee, H.E.N.; Picken, S.J., *Compos. Pt. A- Appl. Sci. Manuf.*, **2005**, *36*, 1-11.
- ⁴¹ Baiardo, M.; Zini, E.; Scandola, M., *Compos. Pt. A- Appl. Sci. Manuf.*, **2004**, *35*, 703-710.
- ⁴² Thomason, J.L.; Groenewoud, W.M., *Compos. Pt. A- Appl. Sci. Manuf.*, **1996**, *27*, 555-565.
- ⁴³ a) Thomason, J.L.; Vlug, M.A., *Compos. Pt. A- Appl. Sci. Manuf.*, **1996**, *27A*, 477-484. b) Thomason, J.L.; Vlug, M.A.; Schipper, G.; Krikor, H.G.L.T., *Compos. Pt. A- Appl. Sci. Manuf.*, **2004**, *35*, 1267-1276. c) Thomason, J.L. *Compos. Pt. A- Appl. Sci. Manuf.*, **2005**, *36*, 995-1003.
- ⁴⁴ Fu, S.-Y.; Lauke, B., *Compos. Sci. Technol.*, **1996**, *56*, 1179-1190.
- ⁴⁵ Aziz, S.H.; Ansell, M.P., *Compos. Sci. Technol.*, **2004**, *64*, 1219-1230.
- ⁴⁶ Bledzki, A.K.; Letman, M.; Viksne, A.; Rence, L., *Compos. Pt. A- Appl. Sci. Manuf.*, **2005**, *36*, 789-797.
- ⁴⁷ Takase, S.; Shiraishi, N., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1989**, *37*, 645-659.
- ⁴⁸ Barbosa, S.E.; Kenny, J.M., *Polym. Eng. Sci.*, **2000**, *40*, 11-22.
- ⁴⁹ Ali, R.; Iannace, S.; Nicolais, L., *Compos. Sci. Technol.*, **2003**, *63*, 2217-2222.
- ⁵⁰ Michell, A.J.; Willis, D., *Appita J.*, **1978**, *31*, 347-354.
- ⁵¹ Arbelaiz, A.; Fernandez, B.; Ramos, J.A.; Retegi, A.; Llano-Ponte, R.; Mondragon, I., *Compos. Sci. Technol.*, **2005**, *65*, 1582-1592.
- ⁵² Espert, A.; Vilaplana, F.; Karlsson, S., *Compos. Pt. A- Appl. Sci. Manuf.*, **2004**, *35*, 1267-1276.
- ⁵³ Stamboulis, A.; Baillie, C.A.; Garkhail, S.K.; Van Melik, H.G.H.; Peijs, T., *Appl. Compos. Mater.*, **2000**, *7*, 273-294.
- ⁵⁴ Gauthier, R.; Joly, C.; Coupas, A.C.; Gauthier, H.; Escoubes, M., *Polymer Compos.*, **1998**, *19*, 287-300.
- ⁵⁵ Caulfield, D.F.; Feng, D.; Prabawa, S.; Young, R.A.; Sanadi, A.R., *Angew. Makromol. Chem.*, **1999**, *272*, 57-64.
- ⁵⁶ Nishino, T.; Matsuda, I.; Hirao, K. *Macromolecules* **2004**, *37*, 7683-7687.
- ⁵⁷ Nakagaito, A. N.; Yano, H. *Appl. Phys. A - Mater. Sci. Process.*, **2004**, *78*, 547-552.

- ⁵⁸ Van de Weyenberg, I.; Ivens, J.; De Coster, A.; Kino, B.; Baetens, E.; Verpoest, I. *Compos. Sci. Technol.*, **2003**, *63*, 1241-1246
- ⁵⁹ Hamad, W. Y., *Cellulose*, **1997**, *4*, 51-56.
- ⁶⁰ Carrasco, F.; Mutje, P.; Pelach, M.A., *Wood Sci. Technol.* **1996**, *30*, 227-236.
- ⁶¹ Nakagaito A.N., Yano H., *Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process.*, **2004**, *78*, 547-552.
- ⁶² Sakata, I.; Morita, M.; Tsuruta, N.; Morita, K., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1993**, *49*, 1251-1258.
- ⁶³ Belgacem, M.N.; Bataille, P.; Sapieha, S., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1994**, *53*, 379-385.
- ⁶⁴ Bataille, P.; Dufourd, M.; Saphieha, S., *Polym. Int.* **1994**, *34*, 387-391.
- ⁶⁵ Gassan, J.; Gutowski, V.S.; Bledzki, A.K., *Macromol. Mater. Eng.*, **2000**, *283*, 132-139.
- ⁶⁶ Benerito, R.R.; Ward, T.L.; Soignet, D.M.; Hinojosa, O., *Text. Res. J.*, **1981**, *51*, 224-232.
- ⁶⁷ Westwrlind, B.; Larsson, A.; Rigdahl, M., *Int. J. Adhes. Adhes.*, **1987**, *7*, 141-146.
- ⁶⁸ Sahin, H.T.; Manolache, S.; Young, R.A.; Denes, F., *Cellulose*, **2002**, *9*, 171-181.
- ⁶⁹ Navarro, F.; Dávalos, F.; Denes, F.; Cruz, L.E.; Young, R.A.; Ramos, J., *Cellulose*, **2003**, *10*, 411-424.
- ⁷⁰ Carlsson, C.M.G.; Ström, G., *Langmuir*, **1991**, *7*, 2492-2497.
- ⁷¹ Kolar, J.; Strlic, M.; Müller-Hess, D.; Gruber, A.; Troschke, K.; Pentzien, S.; Kautek, W., *J. Cult. Heritage*, **2000**, *1*, S221-S224.
- ⁷² Strlic, M.; Kolar, J.; Vid-Simon, S.; Marincek, M., *Applied Surface Sci.*, **2003**, *207*, 236-245.
- ⁷³ Mizoguchi, K.; Ishikawa, M.; Ohkubo, S.; Yamamoto, A.; Ouchi, A.; Sakuragi, M.; Ito, T.; Sugiyama, O., *Compos. Interfaces*, **2001**, *7*, 497-509.
- ⁷⁴ Takács, E.; Wojnárovits, L.; Borsa, J.; Földváry, C.; Hargittai, P.; Zöld, O., *Rad. Phys. Chem.*, **1999**, *55*, 663-666.
- ⁷⁵ Tóth, T.; Borsa, J.; Takács, E., *Rad. Phys. Chem.*, **2003**, *67*, 513-515.
- ⁷⁶ Skurat, V.E.; Dorofeev, Y.I., *Angew. Makromol. Chem.*, **1994**, *216*, 205-224.

- ⁷⁷ Hollander, A.; Klemberg-Sapieha, J.E.; Wertheuner, M.R., *Macromolecules*, **1994**, *27*, 2893-2895.
- ⁷⁸ Kato, K.; Vasilets, V.N.; Fursa, M.N.; Meguro, M.; Ikada, Y.; Nakamae, K., *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, **1999**, *37*, 357-361.
- ⁷⁹ Petrier, C.; Jiang, Y.; Lamy, M.-F., *Environ. Sci. Technol.*, **1998**, *32*, 1316-1318
- ⁸⁰ Gadhe, J.B.; Gupta, R.B.; Elder, T., *Cellulose*, **2006**, *13*, 9-22.
- ⁸¹ Mwaikambo, L.Y.; Ansell, M.P., *Angew. Makromol. Chem.*, **1999**, *272*, 108-116.
- ⁸² Joseph, K.; Thomas, S.; Pavithran, C., *Polymer*, **1996**, *37*, 5139-5149.
- ⁸³ Bisanda, E.T.N.; Ansell, M.P., *Compos. Sci. Technol.*, **1991**, *41*, 167-178
- ⁸⁴ Vazquez, A.; Dominguez, V. A.; Kenny, J. M. *J. Thermoplast. Compos. Mater.* **1999**, *12*, 477-497.
- ⁸⁵ Mondal, M.I.H.; Farouqui, F.I.; Kabir, F.M.E., *Cell. Chem. Technol.*, **2002**, *36*, 471-482.
- ⁸⁶ Chauhan, G.S.; Kaur, I.; Misra, B.N.; Singha, A.S.; Kaith, B.S., *Indian J. Fibre Text. Tes.*, **1999**, *24*, 269-275.
- ⁸⁷ Ghosh, P.; Ganguly, P.K.; Bhaduri, S.K., *Eur. Polym. J.*, **1994**, *30*, 749-756.
- ⁸⁸ Maldas, D.; Kokta, B.V.; Daneault, C., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1989**, *37*, 751-775.
- ⁸⁹ Maldas, D.; Kokta, B.V., *J. Reinf. Plast. Comp.*, **1990**, *9*, 2-12.
- ⁹⁰ Bascom, W.D., *J. Colloid Inter. Sci.*, **1968**, *27*, 789.
- ⁹¹ Herrera-Franco, P.J.; Valadez-Gonzalez, A., *Compos. Pt. A-Appl. Sci. Manuf*, **2004**, *35*, 339-345.
- ⁹² Underhill, P.R.; Goring, G.; Duquesnay, D.L., *Int. J. Adhes Adhes*, **2000**, *20*, 195-199.
- ⁹³ Mieck, K.-P.; Nechwatal, A.; Knobelsdorf, C., *Angew. Mackromol. Chem.*, **1995**, *224*, 73-88.
- ⁹⁴ Krysztafkiewicz, A.; Rager, B.; Jesionowski, T., *J. Mater. Sci.*, **1997**, *32*, 1333-1339.
- ⁹⁵ Dalvag, H.; Klason, C.; Strömvall, H.E., *Int. J. Polym. Mater.*, **1985**, *11*, 9-38.
- ⁹⁶ Shepard, M.J.; Comer, J.R.; Young, T.L.; McNatt, J.S.; Espe, M.P.; Ramsier, R.D.; Robinson, T.R.; Nelso, L.Y., *Organophosphate adsorption on metal oxide surfaces*,

Mittal, K.L., Ed.; En “*Silanes and other coupling agents – Volume 3*”, VSP, Leiden The Netherlands, **2004**, pp. 225-239.

⁹⁷ Fuad, M.Y.A.; Ismail, Z.; Ishak, Z.A.M.; Omar, A.K.M., *Eur. Polym. J.*, **1995**, *31*, 885-893 .

⁹⁸ Rozman, H.D. ; Banks, W.B.; Lawther, M.L., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1994**, *54*, 191-200.

⁹⁹ Sain, M.M.; Kokta, B.V., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1994**, *54*, 1545-1559.

¹⁰⁰ Chtourou, H.; Riedl, B.; Aitkadi, A., *J. Reinf. Plast. Comp.*, **1992**, *11*, 372-394.

¹⁰¹ Maldas, D.; Kokta, B.V., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1990**, *41*, 185-194.

¹⁰² Maldas, D.; Kokta, B.V., *Polym. Eng. Sci.*, **1991**, *31*, 1351-1357.

¹⁰³ Zadorecki, P.; Flodin, P., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1985**, *30*, 3971-3983.

¹⁰⁴ Van Dyke, J.D.; Gnatowski, M.; Burczyk, A., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2002**, *83*, 2562-2578.

¹⁰⁵ Rowell, R.M.; Moisuk, R.; Meyer, J.A., *Wood Sci.*, **1982**, *15*, 90-96.

¹⁰⁶ Qiu, W. L.; Zhang, F. R.; Endo, T.; Hirotsu, T., *J. Mater. Sci.*, **2005**, *40*, 3607-3614.

¹⁰⁷ Nair, K.C.M.; Thomas, S., *Polymer Compos.*, **2003**, *24*, 332-343.

¹⁰⁸ Joly, C.; Gauthier, R.; Chabert, B., *Compos. Sci. Technol.*, **1996**, *56*, 761-765.

¹⁰⁹ Kokta, B.V.; Maldas, D.; Daneault, C.; Béland, P., *Polym. Comp.*, **1990**, *11*, 84-89.

¹¹⁰ Raj, R.G.; Kokta, B.V.; Dembele, F.; Sanschagrain, B., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1989**, *38*, 1987-1996.

¹¹¹ Liang, B.H.; Mott, L.; Shaler, S.M.; Caneba, G.T., *Wood Fiber Sci.*, **1994**, *26*, 392-389.

¹¹² Demir, H.; Atikler, U.; Balkose, D.; Tihminlioglu, F., *Compos. Pt. A-Appl. Sci. Manuf.*, **2006**, *37*, 447-456.

¹¹³ Simonsen, J. ; Jacobsen. R. ; Rowell, R., *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *68*, 1567-1573.

¹¹⁴ Rozman, H.D.; Lai, C.Y.; Ismail, H.; Mohd Ishak, Z.A., *Polym. Int.*, **2000**, *49*, 1273-1278.

¹¹⁵ Chu, L.; Daniels, M.W.; Francis, L.F., *Chem. Mater.*, **1997**, *9*, 2577-2582.

¹¹⁶ Plueddemann, E.P., *J. Adhes.*, **1970**, *2*, 184-201.

- ¹¹⁷ Sterman, S.; Marsden, J.G., *Ind. Eng. Chem.*, **1966**, 58, 33-37.
- ¹¹⁸ Daniels, M.W.; Francis, L.F., *J. Colloid Interf. Sci.*, **1998**, 205, 191-200.
- ¹¹⁹ Koenig, J.L., en “Silanes, Surfaces and Interfaces: Proceedings of the Silanes, Surfaces and Interfaces Symposium”. Leyden, D.E., Ed; Gordon & Breach Science Publishers: New York (USA), 1986.
- ¹²⁰ Bascom, W.D., *J. Adhes.*, **1970**, 2, 161-184.
- ¹²¹ Bascom, W.D., *Macromolecules*, **1972**, 5, 792-798.
- ¹²² De Dani, A., En “Glass fibre reinforced plastics”, Interscience: New York, **1960**.
- ¹²³ Borges, J.P.; Godinho, M.H.; Martins, A.F.; Trindade, A.C.; Belgacem, M.N., *Mech. Compos. Mater.*, **2001**, 37, 257-264.
- ¹²⁴ Johns, W.E., *J. Adhes.* 1982, 15, 59-67.
- ¹²⁵ Kokta, B.V.; Maldas, D.; Daneault, C.; Beland, P., *Polym. - Plast. Technol. Eng.*, **1990**, 29, 87-118.
- ¹²⁶ Maldas, D.; Kokta, B.V.; Daneault, C., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1989**, 38, 413-439.
- ¹²⁷ von Bahr, M.; Seppanen, R.; Tiberg, F.; Zhmud, B. *J. Pulp Pap. Sci.* **2004**, 30, 74-81.
- ¹²⁸ Roberts, J.C., *Neutral and alkaline sizing*; Roberts J.C., Ed.; En “Paper Chemistry”; Blacklie A&P: Glasgow (UK), **1996**, pp. 140-159.
- ¹²⁹ Sithole, B.B.; Nyarku, S.; Allen, L.H., *Analyst*, **1995**, 120, 1163-1169.
- ¹³⁰ Lindstrom, T.; Soderberg, G., *Nordic Pulp and Paper Rs. J.*, **1986**, 1, 31-38.
- ¹³¹ Bartz, W.J.; Darroch, W.E.; Kurrle, F.L., *Tappi J.*, **1994**, 12, 139-148.
- ¹³² Karademir, A., *Turk. J. Agric. For.*, **2002**, 26, 253-260.
- ¹³³ Lorencak, P., *International Paper Technology Seminar*, Ludwigshafen, **2000**.
- ¹³⁴ Marton, J., *Tappi J.*, **1990**, 73(11), 139-143.
- ¹³⁵ Fèlix, J.M.; Gatenholm, P.; Schreiber, H.P., *Polym. Compos.*, **1993**, 14, 449-457.
- ¹³⁶ Beari, F.; Brand, M.; Jenkner, P.; Lehnert, R.; Metternich, H.J.; Monkiewicz, J.; Siesler, H.W., *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 625, 208-216.

- ¹³⁷ Allport, D.C.; Gilbert, D.S.; Outterside, S.M., in “*MDI and TDI: Safety, Health and the Environment*”. John Wiley & Sons, Ltd: London, **2003**.
- ¹³⁸ Joel, D.; Hauser, A., *Angew. Makromol. Chem.*, **1994**, 217, 191-199.
- ¹³⁹ a) Wicks, D. A.; Wicks Jr, Z. W. *Prog. Org. Coat.* **1999**, 36, 148-172; b) Wicks, D. A.; Wicks Jr, Z. W. *Prog. Org. Coat.* **2001**, 41, 1-83.
- ¹⁴⁰ Chandrasekhar, S.; Hota, R. *Tetrahedron: Asymmetry* **2005**, 16, 751-754.
- ¹⁴¹ Zhu, H.J.; Pittman, C.U., *Synth. Commun.* **2003**, 33, 1733-1750
- ¹⁴² Yousef, R. I.; Walfort, B.; Ruffer, T.; Wagner, C.; Schmidt, H.; Herzog, R.; Steinborn, D. *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 1178-1191
- ¹⁴³ Ikegami, R.; Koresawa, A.; Shibata, T.; Takagi, K. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 2195-2199.
- ¹⁴⁴ Evans, R.; Wearne, R.H.; Wallis, A.F.A., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1991**, 42, 821-827
- ¹⁴⁵ Crouse, B.W.; Wimer, D.G., Tappi, J., **1991**, 74, 152-159.
- ¹⁴⁶ Cooper, C.; Dart, P.; Nicholass, J.; Thorn, I., *Paper Tech.* **1995**, 36, 30-34.
- ¹⁴⁷ Mendes, P.; Xiao, H.; Costa, C.A.V.; Belgacem, M.N.; Roberts, J.C., *Tappi J.*, **2003**, 2, 25-29
- ¹⁴⁸ Pohl, E.R.; Osterholtz, F.D., *Kinetics and mechanism of aqueous hydrolysis and condensation of alkyltrialkoxysilanes*; Ishida, H., Kumar, G., Eds.; En “Molecular Characterization of Composite Interfaces”; Plenum Press: New York, **1985**, Vol.27, pp 157-170.
- ¹⁴⁹ Luo, S.G.; Tan, H.M.; Zhang, J.G.; Wu, Y.J.; Pei, F.K.; Meng, X.H., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1997**, 65, 1217-1225
- ¹⁵⁰ Houghton, R.P.; Mulvaney, A.W., *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 518, 21-27.
- ¹⁵¹ Majumdar, K.K.; Kundu, A.; Das, I.; Roy, S., *Appl. Organomet. Chem.*, **2000**, 14, 79-85
- ¹⁵² Lu, Q.W.; Hoye, T.R.; Macosko, C.W., *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, **2002**, 40, 2310-2328.
- ¹⁵³ Lapprand, A.; Boisson, F.; Delolme, F.; Mechin, F.; Pascault, J. P. *Polym. Degrad. Stab.* **2005**, 90, 363-373.
- ¹⁵⁴ Kogon, I.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, 78, 4911-4914..

- ¹⁵⁵ Nadal, J., “*Noves aproximacions a la síntesi i caracterització de poliglicols al·lilics, polihidrosiloxans i surfactants copolimèrics. Avaluació d’aquests surfactants en formulacions de poliuretà*”, Tesis doctoral, Universitat de Girona, Girona, **2002**.
- ¹⁵⁶ Wallis, A.F.A.; Wearne, R.H., *Eur. Polym. J.*, **1990**, *26*, 1217-1220.
- ¹⁵⁷ Singh, B.; Gupta, M.; Verma, A.; Tyagi, O.S., *Polym. Int.*, **2000**, *49*, 1444-1451.
- ¹⁵⁸ Zamechek, W., En “*Determination of the elemental composition of zeolitic materials*”; Robson, H., Ed.; “*Verified synthesis of zeolitic materials*”; Elsevier Science Ltd.; Amsterdam, **2001**; pp 51-54.
- ¹⁵⁹ UK Surface Analysis Forum, (UK)
- ¹⁶⁰ Watts, J.F.; Wolstenholme, J., en “*An introduction to surface analysis by XPS and AES*”, J. Wiley & Sons: West Sussex (UK); **2003**.
- ¹⁶¹ Young, J.F., *Russ. J. Appl. Chem.*, **1967**, *17*, 241-245.
- ¹⁶² Greenspan, L., *J. Res., National Bureau of Standards*, **1977**, *81A*, 89-96.
- ¹⁶³ Terayama, H., *J. Polym. Sci.*, **1952**, *8*, 243-253
- ¹⁶⁴ Rouger, J.; Mutjé, P., *Brit. Polym. J.*, **1984**, *16*, 83-86.
- ¹⁶⁵ Carrasco F.; Mutjé, P.; Pélach, M.A., *Wood Sci. Technol.*, **1998**, *32*, 145-155.
- ¹⁶⁶ Menard, K.P., en “*Dynamic mechanical analysis: A practical introduction*”, CRC Press, Boca Raton (USA), **1999**.
- ¹⁶⁷ Hill, C.A.S.; Ormondroyd, G. A., *Holzforschung*, **2004**, *58*, 544-547.
- ¹⁶⁸ Eichorn, S. J.; Baillie, C. A.; Zafeiropoulos, N.; Mwaikambo, L. Y.; Ansell, M. P.; Dufresne, A.; Entwistle, K. M.; Herrera-Franco, P. J.; Escamilla, G. C.; Groom, L.; Hugues, M.; Hill, C.; Rials, T. G.; Wild, P. M., *J. Mater. Sci.* **2001**, *36*, 2107-2131.
- ¹⁶⁹ Decoux, V.; Varcin, E.; Leban, J.M., *Ann. For. Sci.*, **2004**, *61*, 251-262.
- ¹⁷⁰ Mwaikambo, L. Y.; Ansell, M. P. *J. Mater. Sci. Lett.* **2001**, *20*, 2095-2096.
- ¹⁷¹ Bhattacharyya, D.; Bowis, M.; Jayaraman, K., *Compos. Sci. Technol.*, **2003**, *63*, 353-365.
- ¹⁷² Pickering, K.L.; Abdalla, A.; Ji, C.; McDonald, A.G.; Franich, R.A., *Compos. Pt. A - Appl. Sci. Manuf.* **2003**, *34*, 915-926.
- ¹⁷³ Wiley, T., *J. Pulp Paper*, **1989**, *12*, 43

- ¹⁷⁴ Isogai, A., *J. Pulp Paper Sci.*, **2000**, 26, 330-334.
- ¹⁷⁵ Lazghab, M.; Saleh, K.; Pezron, I.; Guigon, P.; Komunjer, L., *Powder Technol.*, **2005**, 157, 79-91.
- ¹⁷⁶ Martic, G.; de Conninck, J.; Blake, T.D., *J. Colloid Interface Sci.*, **2003**, 263, 213-216.
- ¹⁷⁷ Tavisto, M.; Kuisma, R.; Pasila, A.; Hautala, M., *Ind. Crop. Prod.*, **2003**, 18, 25-35.
- ¹⁷⁸ Singh, B.; Gupta, M.; Verma, A.; Tyagi, O.S., *Polym. Int.*, **2000**, 49, 1444-1451.
- ¹⁷⁹ Abdelmouleh, M.; Boufi, S.; Belgacem, M.N.; Duarte, A.P.; Ben Salah, A.; Gandini, A., *Int. J. Adhes. Adhes.*, **2004**, 24, 43-54.
- ¹⁸⁰ Valadez-Gonzalez, A.; Cervantes-Uc, J.M.; R. Olayo, R.; Herrera-Franco, P.J., *Compos. Pt .B- Engineering*, **1999**, 30, 321-331.
- ¹⁸¹ Pretsch, E.; Clerc, T.; Seibl, J.; Simon, W., en “*Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos*”, Alhambra Longman: Madrid; **1989**.
- ¹⁸² Cantero, G.; Arbelaiz, A.; Llano-Ponte, R.; Mondragon, I., *Compos. Sci. Technol.*, **2003**, 63, 1247-1254.
- ¹⁸³ March, J., en “*Advanced Organic Chemistry: Reactions, mechanisms and structure*”; John Wiley & Sons, **1992**.
- ¹⁸⁴ Fournier, J.; Bruneau, C.; Dixneuf, P.H.; Lecolier, S., *J. Org. Chem.*, **1991**, 56, 4456-4458.
- ¹⁸⁵ Vogel, A.I., en “*Vogel's textbook of practical organic chemistry*”; Longman: London, UK; **1989**.
- ¹⁸⁶ De la Orden, M.U.; Matias, M.C.; Sanchez, C.G.; Urreaga, J.M., *Spectr. Lett.*, **1999**, 32, 993-1003.
- ¹⁸⁷ Dorris, G.M.; Gray, D.G., *Cell. Chem. Technol.*, **1978**, 12, 9.
- ¹⁸⁸ Dorris, G.M.; Gray, D.G., *Cell. Chem. Technol.*, **1978**, 12, 721-734.
- ¹⁸⁹ Johansson, L.-S.; Campbell, J.M., *Surf. Interface Anal.*, **2004**, 36, 1018-1022.
- ¹⁹⁰ Zafeiropoulos, N.E.; Vickers, P.E.; Baillie, C.A.; Watts, J.F., *J. Mater. Sci.*, **2003**, 38, 3903-3914.
- ¹⁹¹ Matinlinna, J.P.; Laajalehto, K.; Lassila, L.V.J.; Yli-Urpo, A.; Vallittu, P.K., *FT-IR and XPS surface characterization of allyltrimethoxysilane and 3-methacryloxypropil*

trimethoxysilane mixture adsorbed onto titanium substrate, Mittal, K.L., Ed.; En “*Silanes and other coupling agents - Volume 3*”, VSP, Leiden (The Netherlands), **2004**, pp. 21-37.

¹⁹² Burgueño, R.; Quagliata, M.J.; Mohanty, A.K.; Mehta, G.; Drzal, L.T.; Misra, M., *Compos. Pt. A - Appl. Sci. Manuf.*, **2005**, *36*, 581-593.

¹⁹³ Piggott, M.R., en “*Load Bearing Fibre Composites*”, Kluwer Academic Publishers, Boston, **2002**

¹⁹⁴ Vallejos, M.E., “*Aprovechamiento integral del Cannabis Sativa como material de refuerzo/carga del polipropileno*”, Tesis doctoral, Universitat de Girona, Girona, **2006**.

¹⁹⁵ Draye, A.-C.; Tondeur, J.-J., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1999**, *138*, 135-144.

¹⁹⁶ Hostetler, F.; Cox, E.F., *Ind. Eng. Chem.*, **1960**, *52*, 609-610.

¹⁹⁷ Rowland, S.P.; Roberts, E.J., *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, **1972**, *10*, 2447-2461.

¹⁹⁸ Chtourou, Riedl, B.; Kokta, B.V., *J. Adh. Sci. Technol.*, **1995**, *9*, 551-574.

¹⁹⁹ Colombo, E.A.; Immergut, E.H., *J. Polym. Sci. Pol. Sym.*, **1970**, *31*, 137.

²⁰⁰ Maldas, D.; Kokta, B.V.; Raj, R.G.; Daneault, C., *Polymer*, **1988**, *29*, 1255-1265.

²⁰¹ Pickering, K.L.; Ji, C., *J. Reinf. Plast. Compos.*, **2004**, *23*, 2011-2024

²⁰² Qiu, W.; Zhang, F.; Endo, T.; Hirotsu, T. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *87*, 337-345

²⁰³ Joseph, P.V.; Joseph, K.; Thomas, S.; Pillai, C.K.S.; Prasad, V.S.; Groeninckx, G.; Sarkissova, M., *Compos. Pt. A-Appl. Sci. Manuf*, **2003**, *34*, 253-266.

²⁰⁴ Quillin, D.T.; Yin, M.; Koutsky, J.A.; Caulfield, D.F., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1994**, *52*, 605-615.

²⁰⁵ Mutjé, P.; Gironès, J.; Lopez, A.; Llop, M. F.; Vilaseca, F., *J. Reinf. Plast. Compos.* **2006**, *25*, 313-327.

²⁰⁶ Kazayawoko, M.; Balatinez, J. J.; Matuana, L. M. *J. Mater. Sci.* **1999**, *34*, 6189-6199.

²⁰⁷ Matias, M. C.; de la Orden, M.U.; Gonzalez Sanchez, C.; Martinez Urreaga, J. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *75*, 256-266

²⁰⁸ Mohanty, S.; Verma, S. K.; Nayak, S. K. *Compos. Sci. Technol.* **2006**, *66*, 538-547.

²⁰⁹ Felix, J.M; Gatenholm, P., *J. Appl. Polym. Sci.* **1991**, *42*, 609-620.

²¹⁰ Seo, Y.; Kim, J.; Kim, K. U.; Kim, Y. C. *Polymer* **2000**, *41*, 2639-2646

²¹¹ Amash, A.; Zugenmaier, P., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1997**, *63*, 1143-1154.