

**EFFECTO DEL TRATAMIENTO
SUPERFICIAL DE FIBRAS DE
HENEQUÉN SOBRE LA RESISTENCIA
INTERFACIAL FIBRA- MATRIZ Y EN
LAS PROPIEDADES EFECTIVAS DE
MATERIALES COMPUESTOS
TERMOPLÁSTICOS.**

T E S I S

Que para obtener el grado de

Doctor en Ciencias

p r e s e n t a

el M.C. Alex Valadez González

Universidad Autónoma Metropolitana

Unidad Iztapalapa División de Ciencias Básicas e Ingeniería

México, D.F.

Diciembre de 1999

A Samantha,

Abraham y;

Abigail.

por quienes, cualquier cosa
que realice será poca.

A Ana Polanco

por quién realizo cualquier cosa.

A mis papás

José A. y Candelaria

gracias a ellos realizo las
cosas.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mis asesores, Dr. **Roberto Olayo González** y Dr. **Pedro J. Herrera Franco**, su generosidad, su amistad y su invaluable apoyo académico sin el cual no hubiese sido posible la realización de este trabajo.

Agradezco al Dr. **Humberto Vázquez Torres** por su ayuda desinteresada y sus valiosos consejos, académicos y técnicos, durante una parte del desarrollo de este trabajo.

Agradezco al Q.I **José Manuel Cervantes Uc** por su apoyo incondicional, por las innumerables e interesantes charlas técnicas que sostuvimos y, sobre todo, por su amistad.

Y en general, agradezco al personal del CICY, en especial al personal del departamento de Materiales, y del laboratorio de polímeros de la UAM-Ixtapalapa por todo el apoyo que me brindaron.

Agradezco al **Consejo Nacional de Ciencias y Tecnología** por haberme favorecido con una beca-crédito Académica.

Agradezco al **Consejo Nacional de Ciencias y Tecnología** por haberme apoyado en la realización de este trabajo a través del proyecto 5116-A9406.

Este trabajo fue realizado en los laboratorios de la Unidad de Materiales del **Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.** y en los laboratorios del Área de Polímeros del Departamento de Física de la División de Ciencias Básicas e Ingeniería de la Unidad Ixtapalapa de la **Universidad Autónoma Metropolitana**. Por tal motivo quiero **agradecer** a estas dos instituciones por haberme facilitado lo necesario para llevar a cabo todo el trabajo experimental.

CONTENIDO

Introducción	1
Capítulo 1. Antecedentes	8
1.1 Materiales compuestos con fibras naturales	8
1.2 La interface fibra-matriz	12
Caracterización micromecánica	14
La técnica del desprendimiento de una fibra a tensión	15
La técnica de fragmentación de una fibra	16
1.3 Tratamientos superficiales	19
Agentes de acoplamiento	21
El método de impregnación	27
Copolimerización por injerto	27
Tratamiento por plasma	28
1.4 Técnicas para caracterizar las propiedades superficiales	29
Isotermas de adsorción	30
1.5 Determinación de las propiedades efectivas en materiales compuestos	32
Determinación de la resistencia a cortante por el método de losipescu	33
Capítulo 2. Materiales y Métodos	35
2.1 Materiales	35
2.2 Tratamientos superficiales a las fibras	35
Tratamiento alcalino	36
Tratamiento con silano	36
Impregnación de la fibra	36
2.3 Caracterización de las fibras tratadas	37
Espectroscopía de infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)	38
Espectroscopía de electrón para análisis químicos (ESCA)	40
Microscopía electrónica de barrido (SEM)	44
Estudio de Adsorción del silano	44
2.4 Caracterización micromecánica de la interface fibra-matriz	49

La técnica del desprendimiento de una fibra a tensión	49
La técnica de Fragmentación de una fibra	49
2.5 Determinación de las propiedades efectivas del material compuesto	50
Ensayos a tensión	51
Ensayos a flexión	51
Ensayos a cortante (Método de losipescu)	52
Capítulo 3. Resultados y discusiones	53
3.1 Determinación de los parametros geométricos de las fibras de henequén	53
3.2 Tratamientos superficiales a las fibras	55
Tratamiento alcalino	55
Tratamiento con silano	59
Tratamiento de impregnación	71
3.3 Caracterización micromecánica de la interface fibra-matriz	72
Determinacion de la resistencia cortante interfacial por la técnica de desprendimiento a tensión de la fibra	72
Determinacion de la resistencia cortante interfacial por la técnica de fragmentación de una fibra	77
3.4 Propiedades efectivas del material compuesto	80
Resistencia a cortante por el método de losipescu	80
Resistencia a tensión del material compuesto	82
Resistencia a flexión del material compuesto	84
3.5 Influencia de la eficiencia del depósito del silano sobre las propiedades micromecanicas y efectivas del material compuesto	87
Capítulo 4. Conclusiones y perspectivas	89
Referencias	95
ANEXO	104
Artículo 1.- Effect of fiber surface treatment on the fiber-matrix bond strength of natural fiber reinforced composites, 1999, Composites Part B: 30, 309-320.	105
Artículo 2.- Chemical modification of henequén fibers with an organosilane coupling agent, 1999, Composites Part B: 30, 321-331	107

INTRODUCCION

El interés de sectores estratégicos como la industria aeroespacial, automotriz, de la construcción y otras, por el desarrollo de materiales compuestos poliméricos continúa en franco ascenso debido principalmente a la variedad de propiedades con la que estos se pueden fabricar y al alto costo de los materiales tradicionales. Es en los países más desarrollados donde la demanda está más acentuada, ya que hasta un 50% de los polímeros producidos se emplean para la fabricación de materiales compuestos.

Los materiales compuestos poliméricos tienen principalmente dos componentes, una matriz polimérica (fase continua) y una inclusión en forma de partícula ó bien de fibra (fase dispersa). El principal criterio que se utiliza para evaluar la bondad y/o el potencial de un material compuesto es, sin duda alguna, sus propiedades mecánicas. Estas dependen de las propiedades de cada uno de los componentes del material y de las propiedades de la región que se forma en las inmediaciones de la matriz y la inclusión, conocida como la interfase (1-4).

La región interfacial, cuyas propiedades son consecuencia de las interacciones fisicoquímicas que se establecen entre los constituyentes, juega un papel muy importante en la conformación de las propiedades mecánicas finales del material compuesto, ya que es la responsable del proceso de la transferencia primaria de esfuerzos desde la matriz hacia las fibras (5-9).

En el diseño de un nuevo material compuesto reforzados con fibras cortas el proceso de selección del refuerzo es parte fundamental debido a que la condición de la interfase controla el modo de propagación de las microgrietas en los extremos de las fibras, que actúan como centros concentradores de esfuerzos.

Así, cuando existe una buena adherencia entre las fibras y la matriz, la falla no se propaga a lo largo de la longitud de la fibra y permanece la efectividad del reforzamiento de la fibra, no obstante ésta se haya roto en varios puntos, es decir que se haya fragmentado. Por otra parte, altos niveles de adherencia pueden dar lugar a una disminución en la energía de fractura, es decir el material se vuelve más frágil. Es por ello que para lograr un mejor aprovechamiento de las

características del refuerzo se requiere de un adecuado control de la interfase fibra-matriz. (3,4,6,9)

La idea de utilizar fibras naturales en la elaboración de materiales compuestos poliméricos no es reciente (10-16). Sin embargo en los últimos años el interés a nivel mundial por incorporar fibras celulósicas, como sisal, jute, henequén, celulosa, fibras de madera, etc., en los materiales compuestos termoplásticos ha venido incrementándose continuamente, ya que éstas han demostrado tener propiedades aceptables para actuar como un refuerzo mecánico en matrices poliméricas termoplásticas (13-23). Las fibras naturales le imparten a los materiales compuestos termoplásticos ciertos beneficios; como una menor densidad, un cierto grado de biodegradabilidad, una menor abrasividad durante su procesamiento, la posibilidad de ser reciclados, una excelente relación de propiedades mecánicas por unidad de peso y, por último, un menor costo por unidad de volumen (16,17-23).

A pesar de estos beneficios, las fibras naturales no han desarrollado todo su potencial como elementos de refuerzo mecánico, ya que su alto contenido de celulosa les confiere propiedades hidrofílicas, mientras que la gran mayoría de las matrices poliméricas termoplásticas existentes en el mercado, polietileno, polipropileno, poliestireno, etc., son hidrofóbicas. Esta diferencia en propiedades fisicoquímicas da como consecuencia una incompatibilidad entre la fibra natural y la matriz termoplástica y esto se refleja en una deficiente transferencia de esfuerzos de la matriz a la fibra, por lo que las propiedades mecánicas efectivas del material compuesto son deficientes (14,17, 20-22).

Por lo tanto, es de primordial importancia el asegurar que exista una buena interacción entre las fibras naturales y la matriz polimérica si se quiere aprovechar al máximo su capacidad de reforzamiento. Esta necesidad ha propiciado que se destine una gran cantidad de esfuerzos y recursos orientados a “compatibilizar” a las fibras celulósicas con las resinas termoplásticas. Dos alternativas que pueden ser utilizadas para mejorar la afinidad de las fibras naturales con diversas matrices termoplásticas son:

a) la modificación de las propiedades fisicoquímicas de la matriz polimérica

mediante su funcionalización. Esta funcionalización puede lograrse procesando la resina usando extrusión reactiva (25), mediante la injercción de nuevos grupos funcionales (26) o utilizando tratamientos con plasmas (27,28);

b) la modificación de las propiedades fisicoquímicas superficiales de la fibra usando agentes de acoplamiento (15,17, 21-22,29-32), por medio de una copolimerización por injerto de monómeros compatibles con la matriz (33,34,35) o sometiendo a la fibra a tratamientos con plasma (36-38).

Entre ambas alternativas, la segunda es por mucho la más utilizada y, de ésta las formas más utilizadas para incrementar la interacción fibra natural-matriz polimérica es el tratamiento de las fibras con agentes promotores de adhesión ó agentes de acoplamiento. La incorporación de estos agentes de acoplamiento modifica la naturaleza de la interface fibra-matriz, y ello se refleja en un cambio en las propiedades mecánicas, reológicas y fisicoquímicas del material compuesto. En la actualidad existe una gran variedad de agentes de acoplamiento disponibles comercialmente, silanos, titanatos, fosfatos, etc. y la elección de cual utilizar depende en gran medida de las propiedades de los constituyentes del material compuesto.

De entre ellos los silanos son, sin duda alguna, los que se han empleado con mayor éxito en la fabricación de materiales compuestos reforzados tanto con fibras tradicionales, carbón, vidrio, Kevlar, etc., (39-41), como con fibras no convencionales como, lo son las fibras celulósicas (17,29,30,42-44).

Estudios reportados en la literatura indican que la cantidad de agente de acoplamiento depositado sobre el sustrato depende en gran parte de las condiciones experimentales bajo las cuales se hace la modificación, es decir del solvente utilizado, tiempo de hidrólisis, pH de la solución, concentración del agente de acoplamiento y condiciones de curado (45-48). El mecanismo de hidrólisis y condensación de los silanos sobre el sustrato se ha estudiado utilizando varias técnicas experimentales, como son Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopía de Electrón para Análisis Químico (ESCA) o XPS, Cromatografía de Gases (GC), Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) , Espectroscopía Ultravioleta y Cromatografía de Gas Inversa (IGC) (20,45-59). La

inmensa mayoría de estos trabajos se han realizado con fibras de ingeniería y son muy escasos los trabajos donde se utilizan fibras naturales (20, 52,55,56-59)

Estos estudios han sido enfocados más bien como desarrollos tecnológicos, es decir que han estado mas orientados hacia el desarrollo de nuevos materiales y por lo tanto el conocimiento básico de cómo se depositan estos agentes de acoplamiento sobre la superficie de las fibras naturales, que tipo de interacción se establece entre el agente de acoplamiento y las fibras, como modifican las propiedades superficiales, como afectan la naturaleza de la región interfacial fibra-matriz y como se reflejan estos cambios en las propiedades efectivas del material compuesto es aún muy limitado.

Existen varios métodos bien establecidos para determinar las propiedades mecánicas de la región interfacial y con ello estimar el nivel de adherencia fibra-matriz. En el caso de modelos simples de una sola fibra las técnicas micromecánicas del desprendimiento de la fibra a tensión o zafado de una fibra y la de fragmentación de una fibra son usadas comúnmente en materiales compuestos de ingeniería para caracterizar la resistencia cortante interfacial en resinas termofijas y termoplásticas reforzadas con fibras rígidas, de diámetro constante y de superficie lisa, tal como las fibras de carbón, vidrio y Kevlar (3,7-9,60,61). Recientemente se han realizado intentos de usar estas técnicas, para determinar las propiedades interfaciales, en materiales con refuerzos no convencionales, como las fibras naturales (62-64) que son flexibles, con un diámetro que varía a lo largo de la fibra y que poseen una rugosidad apreciable (65-67).

Con la ayuda de estas técnicas micromecánicas uno puede llegar a estimar la resistencia cortante interfacial (RCI), que es una medida indirecta del grado de adhesión entre la fibra y la matriz, y obtener una idea acerca de la naturaleza de la región interfacial, es decir, si es rígida, dúctil, fuerte, débil, etc. (68-70).

Por otra parte, las fibras duras naturales, como el sisal, ixtle, henequén y coco, están siendo utilizadas cada vez en mayor proporción como agente de refuerzo mecánico en matrices termoplásticas (12,13,17,23).

Las fibras de henequén (*Agave fourcroydes*) se utilizan generalmente en la

manufactura de productos textiles como empaques y alfombras (71). Durante el proceso de obtención de las fibras a partir de las hojas de la planta (desfibrado) y durante la elaboración de los hilos y cordeles se produce como subproducto un 10% w/w aproximadamente de fibras cortas. Estas fibras cortas que se consideran como un desperdicio, sin prácticamente ningún valor agregado, bien pudieran recibir un tratamiento adicional que les imparta un valor comercial y de esa manera aprovechar de una forma más integral este cultivo.

Las fibras cortas de henequén pueden emplearse como materia prima para obtener celulosa (72,73), o bien podrían ser utilizadas en la elaboración de materiales compuestos, termofijos ó termoplásticos, reforzados con fibras cortas (17,74).

Las fibras de henequén tienen una composición en peso aproximada de 60% de celulosa, 25 % de hemicelulosas, 8 % de lignina y un 2% de ceras (75,76) y poseen propiedades físicas y mecánicas que las hacen un candidato ideal para reforzar resinas termoplásticas (65).

Herrera-Franco et al. (17) modificaron las propiedades superficiales de fibras cortas de henequén, en primera instancia con un tratamiento alcalino y posteriormente con un agente de acoplamiento del tipo silano, y señalan que el grado de adherencia entre estas fibras naturales y una matriz termoplástica juega un papel importante en las propiedades mecánicas finales del material compuesto. Estos autores reportan también que las fibras duras como el sisal y el henequén poseen ciertas características topográficas, como son la rugosidad de su superficie y la presencia de cavidades que, en principio, pueden ser aprovechadas para mejorar la interacción fibra-matriz promoviendo el amarre mecánico de las cadenas sobre las fibras, es decir, propiciar la adhesión fibra-matriz mediante el aumento de la adsorción del polímero sobre la superficie de la fibra.

Puesto que la región interfacial fibra-matriz juega un papel muy importante en las propiedades finales del material compuesto, es de primordial importancia contar con una metodología que nos permita caracterizar las propiedades de la región interfacial y el grado de adherencia para entender en forma adecuada el comportamiento de los materiales compuestos y tener así, la posibilidad de

optimizar su desempeño como producto terminado.

En este trabajo se estudió la posibilidad de mejorar las interacciones fisicoquímicas que se desarrollan en la región interfacial entre una fibra corta de henequén y una matriz termoplástica con la idea de mejorar las propiedades mecánicas efectivas de un material compuesto termoplástico reforzado con dichas fibras naturales.

El objetivo principal de este trabajo es obtener un conocimiento fundamental del papel que desempeñan los tratamientos superficiales sobre las propiedades fisicoquímicas de las fibras de henequén, sobre las propiedades micromecánicas de la región interfacial fibra-matriz y sobre las propiedades mecánicas efectivas del material compuesto termoplástico.

La estrategia experimental que se empleó en este trabajo fue la siguiente:

- i) Caracterización de las propiedades físicas, químicas y mecánicas de las fibras cortas de henequén sin tratamiento y tratadas con una solución alcalina.
- ii) Modificación de las propiedades superficiales de las fibras de henequén mediante la incorporación de un agente de acoplamiento del tipo silano y, alternativamente, mediante la impregnación de las fibras con la matriz.
- iii) Determinación del mecanismo de depósito del silano sobre las fibras de henequén por medio de isotermas de adsorción.
- iv) Caracterización de la naturaleza de la interacción silano-fibra de henequén por métodos espectroscópicos FTIR y ESCA.
- v) Caracterización de las propiedades micromecánicas de la región interfacial fibra-matriz por medio de las técnicas micromecánicas de jalado de una fibra y fragmentación de una fibra.
- vi) Determinación de las propiedades mecánicas efectivas, a tensión, a flexión y a cortante, de un material compuesto termoplástico reforzado con un 20% v/v de fibras cortas de henequén.
- vii) Análisis y discusión de los resultados encontrados.

La realización de este trabajo ha permitido contribuir al conocimiento básico de las relaciones que existen entre los tratamientos superficiales y las propiedades

efectivas del material compuesto. Para ello fué necesario determinar el tipo de interacción que prevalece en las fibras como consecuencia de los tratamientos superficiales, cómo se reflejan estas interacciones en las propiedades locales fibra- matriz y cómo inciden en las propiedades efectivas del material compuesto.

Esto, sin duda alguna, nos permite contar con herramientas más fundamentadas para el diseño de nuevos materiales.

En el capítulo 1 se revisan los antecedentes relacionados con el presente trabajo, como son algunas maneras de promover la interacción fibra-matriz en un material compuesto y la medición de ese grado de interacción. En el capítulo 2 se describe la metodología experimental y los fundamentos básicos de las técnicas empleadas en este trabajo. En el capítulo 3 se presentan los resultados encontrados y su discusión. Por último, en el capítulo 4 se mencionan las principales contribuciones de este trabajo y sus perspectivas.

CAPITULO 1.- ANTECEDENTES

En este capítulo se presentan los antecedentes de este trabajo y su motivación. En primera instancia se presenta una revisión de la literatura relacionada con los materiales compuestos con fibras naturales. A continuación se presenta la definición e importancia de la interfase fibra-matriz y como evaluar sus propiedades. Posteriormente se describen las principales alternativas existentes para promover la interacción fibra natural-matriz polimérica y para medir el grado de interacción. Por último, se describen los tratamientos superficiales empleados en este trabajo.

1.1 Materiales compuestos con fibras naturales

Durante los últimos 30 años, los materiales compuestos han encontrado aplicación en una amplia variedad de áreas como en el hogar, en los medios de transporte, en los deportes, etc. Los materiales compuestos consisten de una o más fases discontinuas embebidas en una fase continua. La fase discontinua es por lo general mas fuerte y rígida que la fase continua y es llamada inclusión o material reforzante, mientras que la fase continua es denominada la matriz. La excepción más notable a esta regla es la de los materiales denominados polímeros modificados con hule que consisten de una matriz polimérica rígida cargada con partículas hulosas.

Los polímeros sintéticos, termoplásticos, termofijos y elastómeros, pueden ser usados como matrices en la elaboración de materiales compuestos. En la elaboración de los materiales compuestos, además de los rellenos inorgánicos tradicionalmente usados (arenas sílicas, carbonato de calcio, dióxido de titanio, etc.) se utilizan fibras inorgánicas (vidrio y de carburo de silicio) y orgánicas (carbón, aramida), ya sean éstas en forma de fibras continuas, fibras cortas, en forma de colchonetas o en forma de telas entretejidas. Exceptuando a las fibras de vidrio, todas estas fibras de refuerzo son costosas.

La mayoría de los materiales compuestos han sido diseñados para mejorar principalmente propiedades mecánicas como resistencia, rigidez, tenacidad (toughness), moldeabilidad y para mantener un buen rendimiento a altas temperaturas.

Las propiedades de los materiales compuestos están fuertemente influenciadas por las propiedades de sus constituyentes, de su distribución y la interacción entre ellos.

El tamaño, la distribución de tamaños, la forma de la fase dispersa y sus propiedades fisicoquímicas juegan un papel importante en determinar el grado de interacción entre la inclusión y la matriz.

El mecanismo de reforzamiento depende fuertemente de la geometría del refuerzo. Una fibra es caracterizada porque su longitud es mucho mayor comparada con su sección transversal. Las fibras, debido a su pequeña sección transversal, no se emplean directamente sino que son embebidas en una matriz para formar los compuestos fibrosos. La matriz sirve de aglomerante para mantener unidas a las fibras, protegerlas contra el deterioro ambiental, el daño durante su manejo y transfiere los esfuerzos a las fibras a través de la interfase.

En los materiales compuestos continuos puede suponerse que la carga es aplicada directamente a las fibras y que aquellas que están alineadas en la dirección de la carga son las que soportan los esfuerzos. Esta última suposición es particularmente válida cuando se usan fibras de muy alto módulo en grandes concentraciones. Así, la principal tarea de la matriz no es soportar los esfuerzos aplicados, sino mantener unidas a las fibras.

En los materiales compuestos reforzados con fibras cortas, denominados así aquellos en los cuales la longitud de las fibras afecta las propiedades del compuesto, la función de transferencia de carga de la matriz a la fibra es más crítica que en el caso de los materiales compuestos con fibras continuas.

En los últimos 15 a 20 años se ha dedicado mucho esfuerzo y recursos para incorporar a las fibras naturales en las matrices poliméricas (10-24,29-38,42-44,50,53,55-57,62-67,71-77). Moharana et al. (33) modificaron químicamente fibras de jute mediante una injercción de metacrilato de metilo sobre las fibras; Samal et al. (34) injertaron monómero de acrilonitrilo en fibras provenientes de la hoja de la piña y caracterizaron los cambios en su funcionalidad, Karmaker (78) reporta que el tratamiento de fibras de jute con un polipropileno funcionalizado con anhídrido maleico mejora la resistencia al impacto IZOD y disminuyó la capacidad de absorción de agua de un material compuesto jute-polipropileno. Felix y Gatenholm (20) modificaron las

propiedades superficiales de fibras de celulosa (celulosa (Nymolla AB)) usando también un polipropileno funcionalizado con anhídrido maléico; y utilizaron espectroscopía electrónica de rayos X (XPS,ESCA) y FTIR para determinar los cambios en la superficie de las fibras y encontraron que el agente de acoplamiento se localizaba en la superficie de las mismas; también encontraron que los materiales compuestos polipropileno-celulosa tratada mejoraron sus propiedades mecánicas con respecto a los materiales con fibra no tratada. Zadorecki y Flodin (32,53) y Zadorecki y Ronnhult (52) usaron derivados de triazina con dobles ligaduras para modificar pulpa de papel, y usaron FTIR y XPS para caracterizar los productos de las reacciones entre los grupos hidroxilo de la celulosa y las especies reactivas del agente de acoplamiento Ellos encontraron que los agentes de acoplamiento eran capaces de reaccionar con las fibras de celulosa y que estos agentes de acoplamiento se concentraban en la superficie de las fibras. También señalan que el uso de estos derivados de la triazinas como agente de acoplamiento mejoraron la resistencia al deterioro ambiental de los materiales compuestos de celulosa -poliéster y que estos compuestos forman enlaces covalentes entre la matriz de poliéster y las fibras de celulosa, es decir actúan como un puente químico

En los últimos años el interés a nivel mundial por incorporar fibras celulósicas, como sisal, jute, henequén, celulosa, fibras de madera, etc., en los materiales compuestos termoplásticos ha venido incrementándose continuamente, ya que éstas han demostrado tener propiedades aceptables para actuar como un refuerzo mecánico en matrices poliméricas termoplásticas(13-23).

Las fibras naturales le imparten a los materiales compuestos termoplásticos ciertos beneficios; como una menor densidad, un cierto grado de biodegradabilidad, una menor abrasividad durante su procesamiento, la posibilidad de ser reciclados, una excelente relación de propiedades mecánicas por unidad de peso y, por último, un menor costo por unidad de volumen (16,17-23).

Por otra parte, las fibras duras naturales, como el sisal, ixtle, henequén y coco, están siendo utilizadas cada vez en mayor proporción como agente de refuerzo mecánico en matrices termoplásticas(12-3,17,23).

El henequén (*Agave Fourcroydes*) pertenece al género de los agaves que

comprende 274 especies conocidas, siendo las más importantes, desde el punto de vista económico, el henequén, el sisal (*Agave Sisalana*) y el agave americano o pita (71). El henequén es originario de México y las regiones más importantes de cultivo están localizadas en los estados de Yucatán, Campeche y Tamaulipas. Durante décadas ha sido usado para la fabricación de diversos productos de la industria cordelera o manufacturera de hilos, sacos, jarcias, etc. Sin embargo la entrada al mercado de las fibras sintéticas las fueron desplazando (71). Recientemente el henequén, así como otros agaves, ha recobrado su posición en el mercado de fibras debido a que es un recurso natural renovable y “amigable” al ambiente .

Durante el proceso de obtención de las fibras a partir de las hojas de la planta (desfibrado) y durante la elaboración de los hilos y cordeles se produce como subproducto un 10% en peso aproximadamente de fibras cortas. Estas fibras cortas se consideran como un desperdicio sin prácticamente ningún valor agregado y bien pudieran recibir un tratamiento adicional que les imparta un valor comercial y de esa manera aprovechar de una forma más integral este cultivo.

Las fibras cortas de henequén pueden emplearse como materia prima para obtener celulosa (72-73) o bien podrían ser utilizadas en la elaboración de materiales compuestos, termofijos o termoplásticos, reforzados con fibras cortas (17,74).

Las fibras de henequén tienen una composición en peso aproximada de 60% de celulosa, 25 % de hemicelulosas, 8 % de lignina y un 2% de ceras (75,76).

Cazaurang et al. (65) reportan que estas fibras duras poseen propiedades mecánicas que las hacen buenos candidatos para reforzar resinas termoplásticas. Joseph et al. (23) reportan que las fibras duras han sido incorporadas exitosamente tanto en matrices termoplásticas. Padilla y Sánchez (13) utilizaron colchonetas de fibras de henequén para reforzar las propiedades mecánicas de un polietileno de baja densidad reciclado. Herrera-Franco et al. (17) modificaron las propiedades superficiales de fibras cortas de henequén, en primera instancia con un tratamiento alcalino y posteriormente con un agente de acoplamiento del tipo silano y señalan que el grado de adherencia entre estas fibras naturales y una matriz termoplástica juega un papel importante en las propiedades mecánicas finales del material compuesto. Estos autores reportan también que las fibras duras como el sisal y el henequén poseen

ciertas características topográficas, como son la rugosidad de su superficie y la presencia de cavidades que en principio pueden ser aprovechadas para mejorar la interacción fibra-matriz promoviendo el amarre mecánico de las cadenas poliméricas sobre las fibras, es decir propiciar la adhesión fibra-matriz aumentando la adsorción del polímero sobre la superficie de la fibra. Singh et al (29) también reportan haber mejorado las propiedades mecánicas de un material compuesto poliéster-sisal mediante el tratamiento de las fibras con un agente de acoplamiento del tipo silano.

No obstante que hay una cantidad apreciable de trabajos que involucran un tratamiento superficial de las fibras naturales para compatibilizarlas con resinas termofijas y termoplásticas, existe escasos trabajos dirigidos a explorar como se da la interacción entre el agente de acoplamiento y la fibra natural (52) y como repercute estos tratamientos sobre las propiedades micromecánicas del material compuesto (20,63-64)

1.2.- La interface fibra-matriz

Los materiales compuestos poliméricos están constituidos por una fase continua llamada matriz polimérica, una discontinua denominada inclusión y una región que se genera entre éstas que es conocida con el nombre de región interfacial. La inclusión en un material compuesto es por lo general en forma de fibra y se selecciona con el fin de reforzar a la matriz polimérica, que puede ser de naturaleza termofija o termoplástica.

Las propiedades y el volumen de la región interfacial dependen en gran medida de las propiedades de los constituyentes del material, de su fracción volumétrica y del proceso tecnológico involucrado en la manufactura del material compuesto.

Las propiedades de los materiales compuestos son determinadas por el tipo y la cantidad proporcional de los materiales constituyentes, así como por la compatibilidad (grado de adhesión) entre éstos.

En la figura 1.1 se muestran las distintas fases existentes en un material compuesto

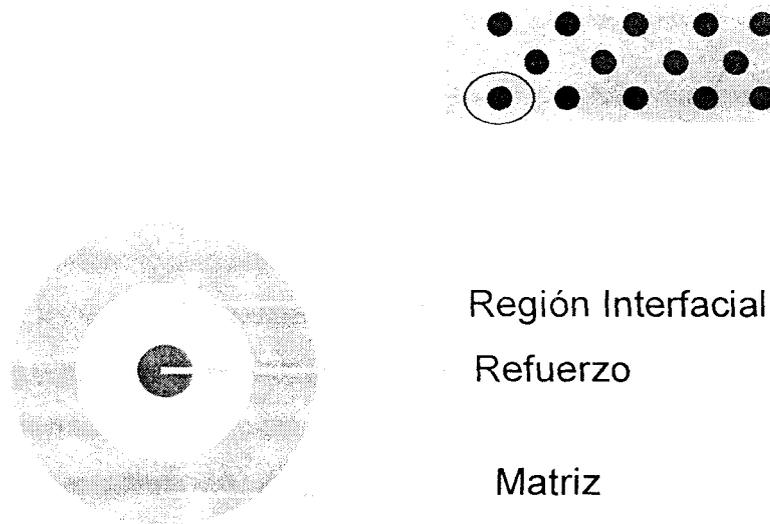


Figura 1.1. Esquema de la Región Interfacial.

Las propiedades de la región interfacial son diferentes a la de la matriz y del refuerzo, y ésta aparece como resultado de las interacciones de los rellenos o refuerzos con la matriz. Es generalmente aceptado que la naturaleza de las interacciones matriz-refuerzo juega un papel muy importante en el funcionamiento de los materiales compuestos. Entre las interacciones que pueden darse entre la matriz polimérica y la inclusión, y que brindan al material compuesto un buen grado de adherencia, se encuentran las siguientes:

a) Interacciones físicas:

Dipolo-Dipolo, Dipolo Inducido y Dispersión.

b) Interacciones Químicas:

Enlaces de hidrógeno y enlaces químicos.

c) Interacción mecánica.

Además de las interacciones que intervienen en las características de la región interfacial existen otros factores que la afectan, entre ellos podemos mencionar la morfología de la matriz y de la fibra, especies sin reaccionar (especialmente en resinas termofijas), impurezas, burbujas y la topografía de la fibra.

Importancia de la región interfacial

Una de las razones de la importancia de la región interfacial es que en ella se realiza la transferencia de esfuerzos de la matriz a la fibra en el material compuesto. La importancia de la naturaleza de la región interfacial se incrementa en los materiales a medida que el porcentaje de carga o de refuerzo se incrementa, ya que mientras mayor sean éstos (la carga o el refuerzo) mayor será el volumen de la región interfacial presente, es decir, la región interfacial que se forma alrededor del refuerzo. Una buena adhesión en la región interfacial da como resultado un esfuerzo interfacial alto y por consiguiente una eficiente transferencia de carga. Esto únicamente se logra si las fibras son finamente distribuidas y bien dispersadas en la matriz del polímero con lo cual existirá una firme adherencia entre fibra natural y matriz polimérica.

Caracterización micromecánica de la región interfacial

El grado de adhesión entre matriz y fibra en los materiales compuestos es actualmente una de las áreas más intensamente investigadas. La dependencia de las propiedades del material compuesto, tales como la resistencia y dureza, sobre el nivel de adhesión fibra-matriz ha incrementado el interés en la caracterización de la región interfacial en materiales compuestos. Debido a que la región interfacial es la responsable del proceso de transferencia de esfuerzos de la matriz a la fibra, es importante caracterizar la región interfacial y el nivel de adhesión.

Las técnicas micromecánicas han sido desarrolladas para investigar y/o conocer las características de la región interfacial en un material compuesto, o para tener una estimación de la calidad de la región interfacial de materiales procesados con tratamientos en las superficies de los materiales de relleno o empleando diversas formulaciones de compuestos.

Las técnicas micromecánicas más comúnmente utilizadas para estimar el esfuerzo o resistencia cortante interfacial (RCI), en materiales compuestos, incluye pruebas de desprendimiento a tensión de una fibra (zafado de una fibra), con sus variaciones tales como la técnica de la microgota, la técnica de fragmentación de una sola fibra y el método de indentación (7,60-61). Estas pruebas han sido empleadas principalmente para estudiar la adherencia fibra-matriz en resinas termofijas y, en menor grado,

utilizando matrices termoplásticas reforzadas con fibras de carbón y vidrio; sin embargo, su utilización con fibras naturales es muy escasa.

La técnica de desprendimiento a tensión de una fibra (zafado de una fibra)

En esta técnica, una pequeña longitud de la fibra es embebida en una matriz polimérica y la fuerza requerida para extraer la fibra de la resina es medida y usada para calcular la Resistencia Cortante Interfacial (RCI) (5) usando la ecuación :

$$\tau = \frac{F}{\pi dL} \quad (1.1)$$

Donde:

τ = Resistencia Cortante Interfacial.

F = Carga máxima medida antes del desprendimiento de la fibra.

d = Diámetro de la fibra empleada.

L = Longitud embebida de la fibra en la matriz.

En la figura 1.2 (a) se muestra el esquema de una prueba de desprendimiento de una fibra a tensión, y en la figura 1.2(b) una curva carga – desplazamiento típica al efectuarse esta prueba. Durante el ensayo el extremo libre de la fibra es cargada a tensión y la parte inferior de la probeta es sujeta firmemente. La fuerza aplicada sobre la fibra se registra en función del tiempo o del desplazamiento del cabezal hasta alcanzar la carga máxima de desprendimiento y durante la extracción de la fibra. En esta curva carga desplazamiento se pueden identificar la fuerza de desprendimiento inicial σ_0 , la fuerza máxima de desprendimiento, σ_d y la resistencia a fricción que se opone a la extracción de la fibra, σ_{fr} . En el cálculo de la RCI con la ec. (1.1) se utiliza convencionalmente σ_d .

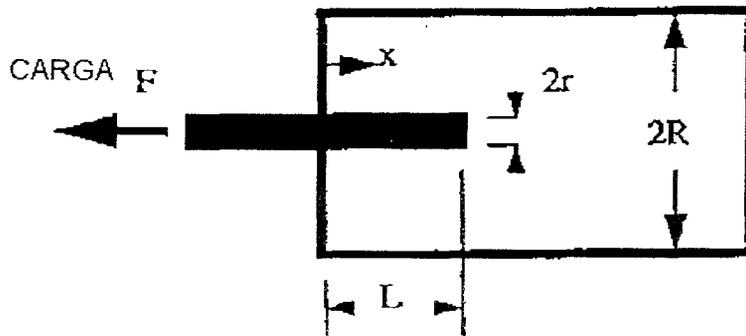


Figura 1.2 (a) Esquema de la prueba de desprendimiento de una fibra a tensión.

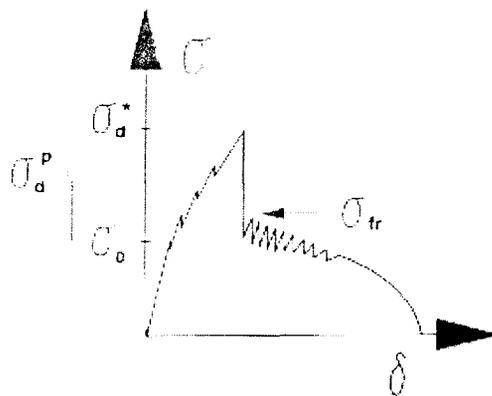


Figura 1.2 (b) Esquema de una curva típica carga-desplazamiento en la prueba de desprendimiento de una fibra a tensión.

Una variante de la prueba anteriormente mencionada es la llamada técnica de la microgota (Miller et al (79)), en la cual una "gota" de resina es depositada sobre la fibra y se mide la fuerza necesaria para desprender la gota de la resina. La ecuación para calcular τ es idéntica a la ec. (1.1).

La técnica de fragmentación de una fibra

Un segundo método empleado para la determinación de la fuerza interfacial en materiales compuestos es la técnica de fragmentación de una fibra, en donde una fibra es embebida en una probeta a tensión de la matriz de interés, figura 1.3. La probeta es sometida a tensión en dirección de la fibra hasta que ésta se fractura y da

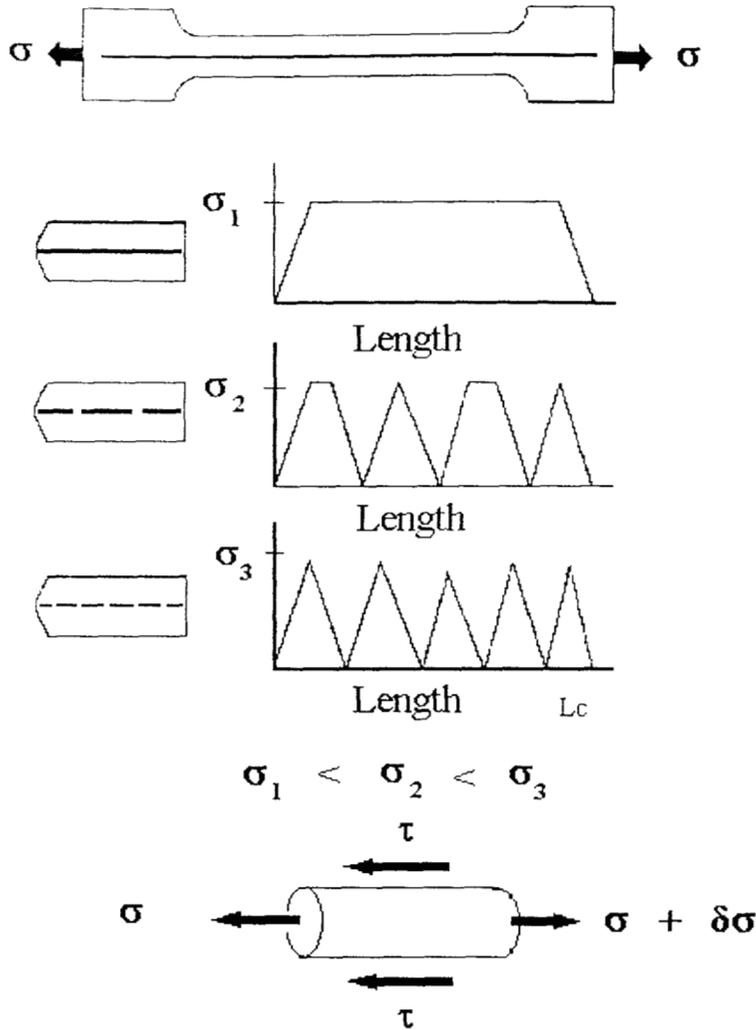


Figura 1.3. Esquema de la prueba de Fragmentación de una sola fibra.

lugar a una distribución de fragmentos de una determinada longitud. Kelly & Tyson (80) fueron los primeros en analizar la fractura de la fibra, la cual ocurre a través de transferencia de esfuerzos de carga de la matriz a la fibra, a través de esfuerzos de corte en la región interfacial fibra-matriz. Conforme se eleva la carga sobre la probeta, el esfuerzo a tensión en la fibra se incrementa hasta alcanzar el esfuerzo máximo a tensión que es capaz de soportar la fibra y esta entonces se fractura.

Este proceso continúa hasta que los fragmentos de la fibra son tan cortos que no permiten alcanzar el esfuerzo máximo de ruptura y por lo tanto el proceso de

rompimiento ó fragmentación se detiene. La distribución de fragmentos que se forma no es uniforme debido a que en ocasiones la fibra se fractura en puntos donde posee imperfecciones o defectos. Cuando la fibra se ha dejado de romper se dice que ha alcanzado su longitud crítica de transferencia l_c , la cual es una medida de la resistencia cortante interfacial (RCI).

La RCI puede ser calculada según usando la ecuación de Kelly & Tyson (80):

$$\tau = \left(\frac{\sigma_f}{2} \right) \left(\frac{d_f}{l_c} \right) \quad (1.2)$$

Donde:

σ_f = esfuerzo máximo de ruptura a tensión de la fibra, a una longitud inicial igual a la longitud crítica de la fibra.

d_f = diámetro de la sección transversal de la fibra empleada.

l_c = longitud crítica de la fibra.

En la práctica, las longitudes de fragmentos no tienen un valor único y poseen una distribución de valores que van desde $l_c/2$ hasta l_c . Esta distribución es debido principalmente al azar de las imperfecciones o defectos de la fibra y se ajusta a una distribución de Weibull de dos parámetros. Con base en lo anterior Drzal, et al (87) propusieron la siguiente ecuación para calcular la RCI:

$$\tau = \left(\frac{\sigma_f}{2\beta} \right) \Gamma \left(1 - \frac{1}{\alpha} \right) \quad (1.3)$$

Donde:

α = Parámetro de forma de la distribución de Weibull.

β = Parámetro de escala de la distribución de Weibull.

Γ = Función gamma

Algunos autores (62,64,65) han modificado las ecuaciones (1) y (3) para usar el perímetro de la fibra, en vez del diámetro equivalente, cuando aplicaron estas técnicas micromecánicas al estudio de fibras de naturales, argumentando que la sección transversal de la fibra no era cilíndrica. En el caso de las fibras de henequén, también se ha reportado con anterioridad que su sección transversal no es circular (65-67). En vista de esto se procedió a modificar las ecuaciones (1) y 3) para usar el perímetro de la fibra en vez de un diámetro equivalente (62). Así, las ecuaciones para calcular la RCI por el método de desprendimiento de una fibra a tensión queda de la forma:

$$\tau = \frac{F_f}{l_e P_f} \quad (1.4)$$

donde F_f es la carga máxima de desprendimiento, l_e es la longitud embebida y P_f es el perímetro de la fibra.

En lo que respecta a la prueba de fragmentación, la ecuación (3) queda de la forma:

$$\tau = \frac{2F_f}{\beta \Gamma \left(1 + \frac{1}{\alpha}\right) P_f} \quad (1.5)$$

donde F_f es la carga máxima de ruptura de la fibra, P_f es el perímetro de la fibra, α, β son los parámetros de forma y escala de una distribución de Weibull y Γ es la función gamma.

1.3. Tratamientos superficiales

A pesar de los beneficios que las fibras naturales le imparten a los materiales compuestos, éstas no han desarrollado todo su potencial como elementos de refuerzo mecánico ya que su alto contenido de celulosa les confiere propiedades hidrofílicas (24), mientras que la gran mayoría de las matrices poliméricas termoplásticas existentes en el mercado, polietileno, polipropileno, poliestireno, etc., son hidrofóbicas. Esta diferencia en propiedades fisicoquímicas da como consecuencia una incompatibilidad entre la fibra natural y la matriz termoplástica, y esto se refleja en una ineficiente transferencia de esfuerzos de la matriz a la fibra, por lo que las

propiedades mecánicas efectivas del material compuesto son deficientes (14,17, 20-22). Por lo anterior, es de primordial importancia asegurar que exista una buena interacción entre las fibras naturales y la matriz polimérica, si se quiere aprovechar al máximo su capacidad de reforzamiento. Esta necesidad ha propiciado que muchas investigaciones y recursos se estén destinando a “compatibilizar” a las fibras celulósicas con las resinas termoplásticas.

Dos alternativas que pueden ser utilizadas para mejorar la afinidad de las fibras naturales con diversas matrices termoplásticas son:

- a) Funcionalización de la resina mediante extrusión reactiva (25), mediante la injercción de nuevos grupos funcionales (26) o utilizando tratamientos con plasmas (27,28);
- b) Modificación de las propiedades fisicoquímicas superficiales de la fibra usando agentes de acoplamiento (15,17,21,22,29-32), por medio de una copolimerización química por injerto de monómeros compatibles con la matriz (33,34,35) o injercción de monómeros sobre la fibra por tratamientos con plasma (36-38).

La segunda es la más utilizada y, de ésta, las formas más utilizadas para incrementar la interacción fibra natural-matriz polimérica es el tratamiento de las fibras con agentes promotores de adhesión ó agentes de acoplamiento. La incorporación de estos agentes de acoplamiento modifica la naturaleza de la interfase fibra-matriz y ello se refleja en un cambio en las propiedades mecánicas, reológicas y fisicoquímicas del material compuesto. En la actualidad existe una gran variedad de agentes de acoplamiento disponibles comercialmente: silanos, titanatos, fosfatos, etc.; y la elección del mismo depende en gran medida de las propiedades de los constituyentes del material compuesto.

De entre ellos los silanos son, sin duda alguna, los que se han empleado con mayor éxito en la fabricación de materiales compuestos reforzados tanto con fibras tradicionales, como vidrio, Kevlar, etc., (39-41), como con fibras no convencionales ,como las fibras celulósicas (17,29-30, 42-44).

Estudios reportados en la literatura indican que la cantidad de agente de acoplamiento depositado sobre el sustrato depende en gran parte de las condiciones experimentales bajo las cuales se hace la modificación, es decir del solvente utilizado, tiempo de hidrólisis, pH de la solución, concentración del agente de acoplamiento y

condiciones de curado (45-48). El efecto de los tratamientos superficiales sobre el sustrato se ha estudiado utilizando varias técnicas experimentales, como son Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopía Electrónica para Análisis Químico (ESCA), también conocida como XPS, Cromatografía de Gases (GC), Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) , Espectroscopía Ultravioleta y Cromatografía de Gas Inversa (IGC) (20,45-59). La inmensa mayoría de estos trabajos se han realizado con fibras de ingeniería y son muy escasos los trabajos donde se utilizan fibras naturales (20, 52,55, 56-58).

Estos estudios han sido enfocados más bien como desarrollos tecnológicos, es decir que han estado mas orientados hacia el desarrollo de nuevos materiales y, por lo tanto el conocimiento básico sobre diversos aspectos: a)cómo se depositan estos agentes de acoplamiento sobre la superficie de las fibras naturales, b) que tipo de interacción se establece entre el agente de acoplamiento y las fibras, c) como se modifican las propiedades superficiales, y como influyen sobre la naturaleza de la región interfacial fibra-matriz y como se reflejan estos cambios en las propiedades efectivas del material compuesto es aún muy limitado.

Agentes de acoplamiento.

Los agentes de acoplamiento son compuestos organometálicos que contienen grupos orgánicos e inorgánicos que son capaces de unir dos superficies diferentes mediante la formación de enlaces químicos. En la figura 1.4 se muestra un esquema de cómo un agente de acoplamiento actúa como puente entre una matriz polimérica y un refuerzo en forma de fibra.

La incorporación de estos aditivos modifica las propiedades fisicoquímicas y mecánicas de la región interfacial fibra-matriz pues incrementa el grado de adherencia entre ambos constituyentes y esto se traduce en una mejora en las propiedades mecánicas del material compuesto.

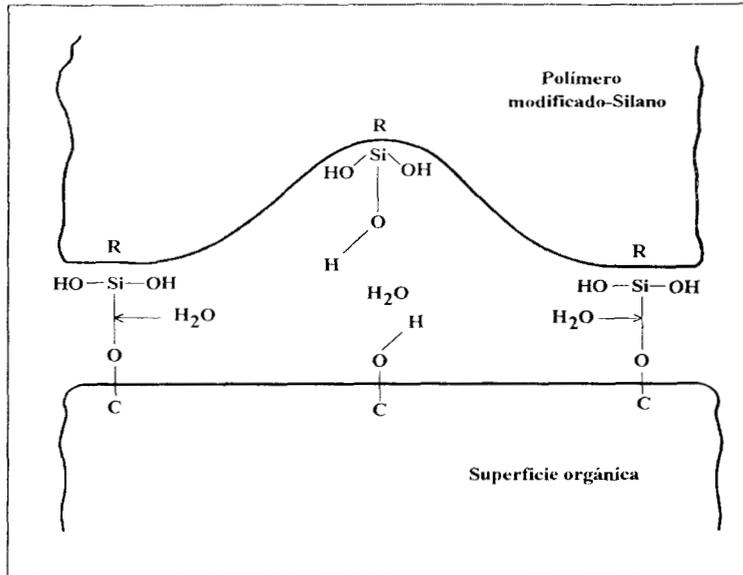


Fig. 1.4 Estructura idealizada de una interfase modificada con silano

Entre los agentes de acoplamiento disponibles comercialmente y más empleados se encuentran los silanos, los titanatos y los zirconatos.

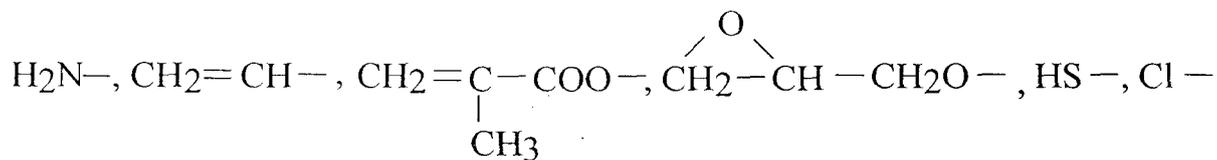
a) SILANOS

La estructura química de un silano organofuncional es:

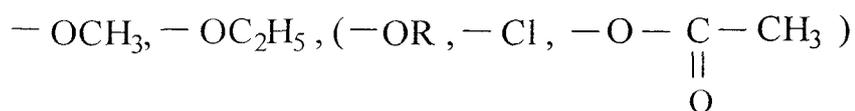


La unidad central del agente acoplante es un átomo de silicio combinado con 2 grupos funcionales diferentes:

El grupo organofuncional Y: El grupo organofuncional está fuertemente ligado al silicio por medio de una cadena de carbono no reactivo. La adhesión al polímero ocurre por este grupo organofuncional, que puede tener cualquiera de las siguientes estructuras:



El grupo Silicofuncional X: El grupo silicofuncional (generalmente grupos alcoxi, los cuales están directamente unidos al silicio) pueden reaccionar, después de la hidrólisis, con centros activos de substratos orgánicos ó inorgánicos o por condensación con otros compuestos de silicio y, de este modo, formar enlaces estables. Este grupo silicofuncional, puede tener cualquiera de las siguientes estructuras:



La manera como actúan los silanos organofuncionales es explicado en los siguientes pasos :

*Reacción del grupo silicofuncional

- i) Hidrólisis del grupo silicofuncional para formar silanoles
- ii) Enlace con la superficie inorgánica u orgánica del silanol
- iii) Condensación entre el silanol y los grupos OH de la superficie inorgánica u orgánica

*Reacción del grupo organofuncional

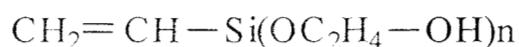
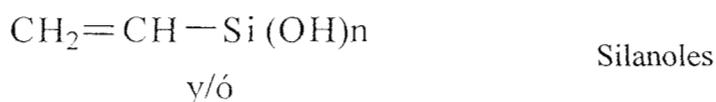
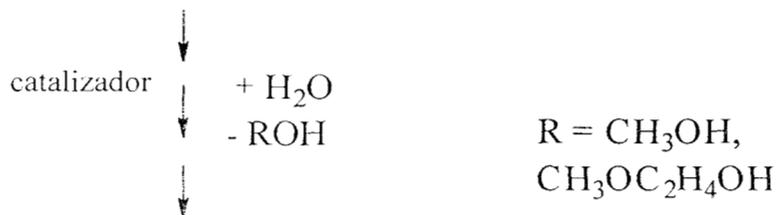
- i) Enlace con el polímero

En el esquema siguiente se presentan un esquema de las posibles reacciones que sufre el viniltris (2-etoxi-metoxi) silano (silano A-172 de Union Carbide) que se utilizó en este trabajo.

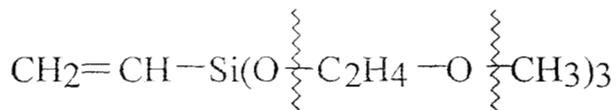
HIDRÓLISIS.

Los silanos del tipo A-172 reaccionan con agua en presencia de catalizadores (ácidos o bases), obteniéndose un silanol y su alcohol correspondiente

Donde : $n = 1 - 3$



Durante la hidrólisis se pueden formar varios productos ya que el átomo de silicio tiene 3 grupos etoxi-metoxi en su estructura, y cuya ruptura puede ocurrir en diferentes puntos y de diferente manera. A continuación se presenta una estructura en donde se pueden observar los posibles sitios donde puede suceder la ruptura:

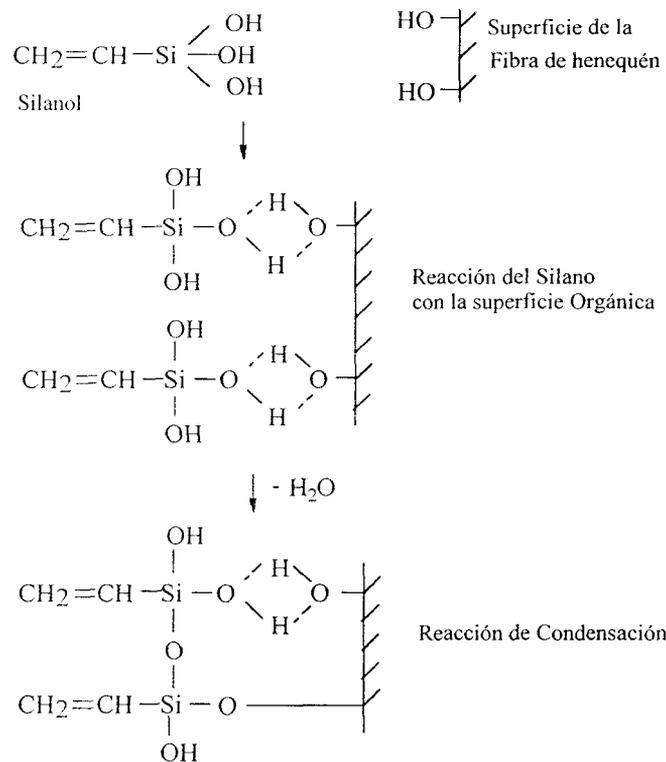


La velocidad de la reacción de la hidrólisis está determinada por:

- * Concentración
- * Valor de pH
- * Tipo y cantidad de catalizador
- * Grupo organofuncional
- * Grupo silicofuncional

ENLACE CON EL SUSTRATO

El enlace es debido particularmente a la formación de enlaces de hidrógeno y enlaces químicos entre el silanol y grupos OH de la superficie del sustrato. Para observar estos enlaces partiremos de $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OH})_3$, recordando que no solamente este silanol se forma durante la hidrólisis.



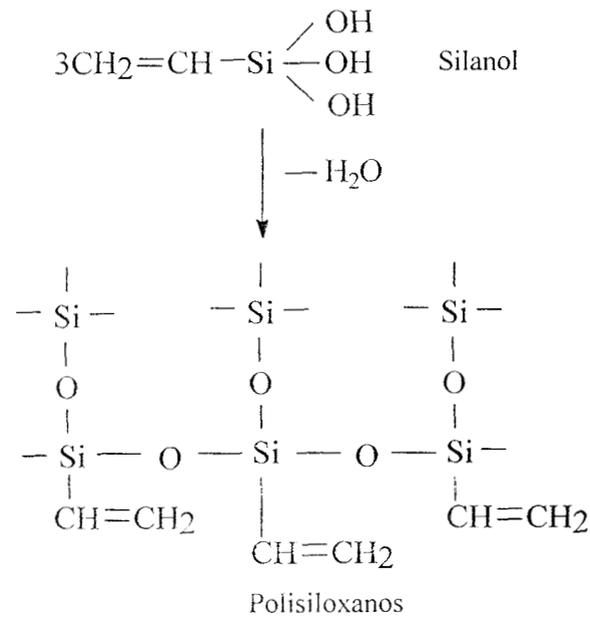
La formación del enlace del silano con el sustrato inorgánico está influenciada por:

- *El grupo siliconofuncional, que particularmente afecta las propiedades de mojado y la velocidad de reacción.
- *El grupo organofuncional, que afecta el mojado y las propiedades de formación de películas.
- *Los aditivos, solventes, películas formadas, catalizador (ácidos o bases), etc., afectan el enlace del silano y la velocidad de reacción.

Un proceso de secado ó curado después del tratamiento es necesario en la mayoría de las veces, ya que remueve el exceso del agua y completa la condensación de los grupos OH no enlazados de los silanoles. La película formada proporciona propiedades hidrofóbicas y protege la superficie inorgánica u orgánica.

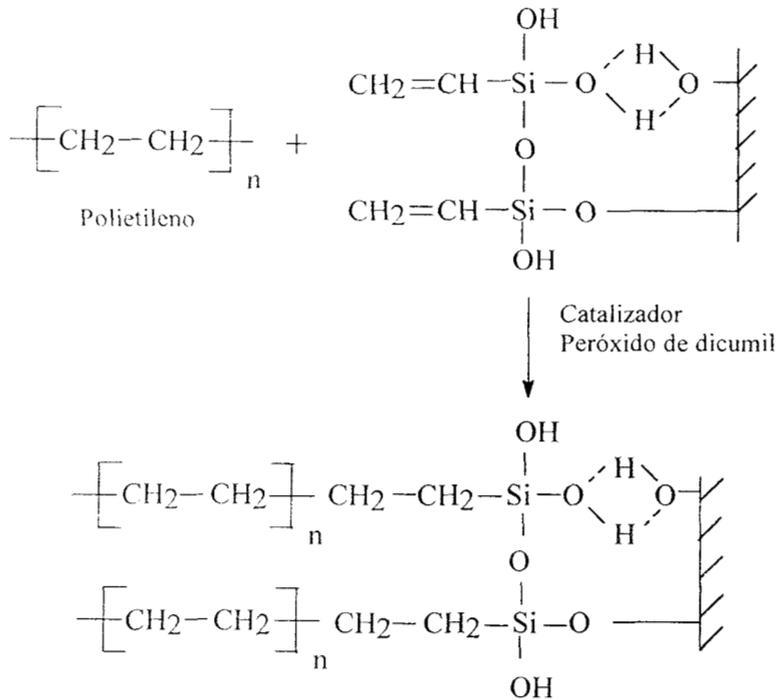
CONDENSACIÓN

Los silanoles pueden sufrir condensación. La velocidad de la reacción depende de la concentración de silano, tipo y cantidad de catalizador en la hidrólisis, valor del pH y aditivos presentes. Las soluciones acuosas hidrolizadas tienen un límite de vida en almacén, con la excepción de los aminosilanos, debido a que tienden a condensar entre sí, esto conduce a la formación de polisiloxanos insolubles en agua.



ENLACE CON EL POLIETILENO

Por medio de reacciones o interacciones del grupo organofuncional del silano con el grupo funcional de la resina o con un polímero es como se logra conectar al sustrato de la superficie inorgánica u orgánica via silano (actuando como un puente) con el polímero.



El método de impregnación

Otra manera de proveer una buena adherencia entre la fibra natural y la matriz polimérica es propiciar un buen mojado de la fibra natural con la matriz polimérica. Esto puede conseguirse, en el caso de matrices termoplásticas con una alta viscosidad en estado fundido, impregnando la fibra con una solución diluída de la matriz. Este procedimiento propicia que la matriz polimérica, al estar en solución pueda permear en las cavidades de la fibra natural y a su vez establecer un íntimo contacto con la superficie rugosa de la fibra. Con ello se logra un incremento en la adhesión del sistema al aumentarse el amarre mecánico entre la fibra y la matriz. La utilización del método de impregnación ha sido reportado por Rigdahl et al (81) quienes impregnaron fibras de celulosa con soluciones acuosas de poli(vinil alcohol) o soluciones de poli(vinil acetato) para propiciar una mejora de la adhesión en la región interfacial.

Copolimerización por injerto.

La copolimerización es usualmente definida como una polimerización en la cual dos

o más monómeros distintos estructuralmente son incorporados dentro de la misma cadena polimérica. La copolimerización por injerto de monómero sobre las fibras ha demostrado ser un método viable para modificar la adhesión entre la fibra y la matriz.

Este método ha sido muy usado en fibras de celulosa pero también ha sido usado en fibras como el henequén y el jute. Se han utilizado muchos métodos para el injerto de monómero sobre las fibras; quizá el más usado sea el método del ión cerio aunque también se han utilizado iniciadores como el KMnO_4 . La reacción del ión cerio con la celulosa, rompe la unidad de anhidroglucosa entre los C_2 y C_3 mediante la formación de un radical libre de vida corta sobre el carbono 2 y un grupo reductor en el C_3 . El injerto ocurre por la reacción entre el radical libre del C_2 con el monómero (figura 1.5)

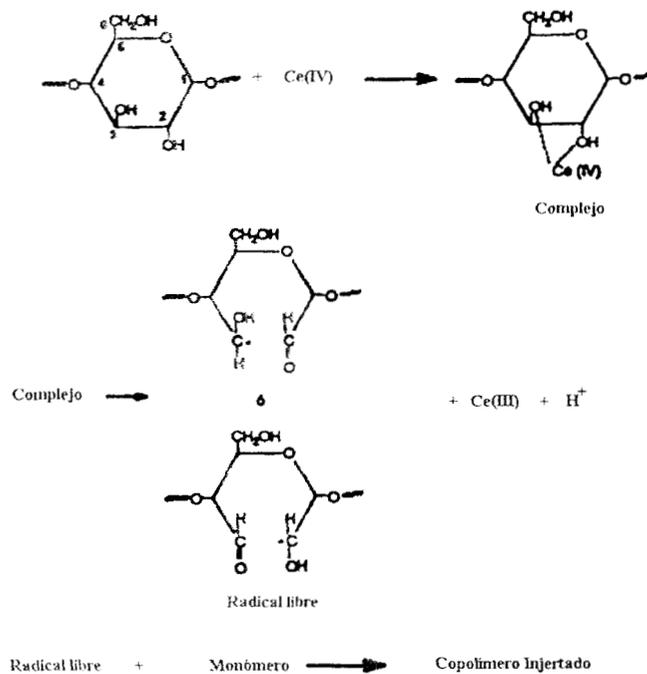


Figura 1.5. Esquema de coplimerización por injerto sobre celulosa.

Tratamiento por plasma.

Los tratamientos superficiales a las fibras por métodos físicos pueden ser divididos en dos categorías: la primera de ellas implica alterar químicamente la capa superficial del material y la segunda involucra el depósito de una capa de un material ajeno sobre la superficie de las fibras, generándose una interface aguda. Dada la naturaleza poco reactiva de la superficie de los polímeros, el primer método requiere de la generación de

de especies altamente energéticas, como radicales, iones, moléculas con excitación electrónica, etc.

Diversos métodos se utilizan con este fin, a saber corona y tratamientos con plasma. La aplicación de recubrimientos por métodos físicos involucra la generación de materia fundamental como átomos o moléculas (82).

Los tratamientos con plasma corona explotan el efecto corona: es decir la formación de campos electromagnéticos de alta energía cerca de alambres de cobre cargados, con la consecuente ionización en sus proximidades, incluso a presión atmosférica y bajas temperaturas (82,83). En la región ionizada se forman especies reactivas como iones, radicales, electrones, etc. y son los que se utilizan para la modificación superficial junto con especies que contengan átomos de oxígeno.

Los tratamientos por plasma pueden ser fríos o calientes. Los tratamientos de plasma fríos requieren de bajas presiones para mantenerse. Se forma una región ionizada cuya composición depende del gas de alimentación y siempre incluye especies de alta energía como fotones, electrones, iones, radicales, etc. Los plasmas de baja presión pueden ser usados para la activación de superficies mediante la incorporación de sustancias ricas en oxígeno, mediante el "grabado" de la superficie por la formación de especies gaseosas (óxidos de carbono o fluoruros en CF_4/O_2), o mediante el recubrimiento por depósito por medio de polimerización por plasma (82,83).

Estos métodos se han utilizado ya para modificar las propiedades superficiales de fibras naturales (36-38)

1.4. Técnicas para caracterizar las propiedades superficiales de las fibras.

Las fuerzas moleculares en la superficie de un líquido ó de un sólido no se encuentran en un estado de equilibrio ya que las moléculas o iones no tienen satisfechas todas las fuerzas de unión con otras partículas, por lo cual atraen hacia sí a las de los gases o a otras sustancias que se ponen en contacto con ellas, reteniéndolas en su superficie. A este fenómeno de retener una sustancia sobre la superficie de un sólido o líquido se le denomina adsorción. A la sustancia atraída y retenida en la superficie se llama fase adsorbida, mientras que aquella a la que se

adhiera se le denomina fase adsorbente. La adsorción es distinta de la absorción. En el proceso de absorción la sustancia no se retiene en la superficie, sino que penetra y se distribuye por todo el cuerpo del sólido o líquido. Cuando existe duda del proceso que tiene lugar, se emplea el término sorción.

El grado de adsorción puede incrementarse por activación de los adsorbentes de diferentes formas. La cantidad del soluto que es adsorbido por un sólido depende de la naturaleza y área del adsorbente y de la temperatura y concentración del soluto.

Isotermas de adsorción

Generalmente se reconocen dos tipos de adsorción: una física o de Van der Waals y otra química o activada. En general la adsorción química es más específica que la física y se presenta sólo cuando hay tendencia a la formación de un compuesto entre un gas (ó líquido) y el adsorbente e involucra la formación de enlaces químicos. Sin embargo, puesto que las fuerzas de Van der Waals no son de una naturaleza específica, es posible que una adsorción física sea enmascarada por la de tipo químico, que es más fuerte.

El proceso de adsorción siempre tiene lugar en superficies de separación de estas interfases:

Líquido-Vapor

Líquido-Líquido

Líquido-Sólido

Vapor-Sólido

En las dos primeras interfaces el proceso es simple ya que en este caso la fase adsorbente es normalmente pura y homogénea. Por otra parte, es reconocido que la mayoría de los sólidos usados como adsorbentes son marcadamente heterogéneos, con superficies pobremente caracterizadas. En la práctica, por su importancia a nivel industrial, se ha prestado mayor atención la interface sólido-líquido.

Para medir la adsorción de soluciones sobre sólidos es posible utilizar 3 tipos de experimentos. El primero, que es el más frecuentemente utilizado, se basa en conocer los pesos del sólido y de la solución al inicio del experimento, permitir que se

establezca el equilibrio termodinámico entre ambos a una determinada temperatura, y determinar el cambio de composición de la solución. El segundo tipo de experimento es cromatográfico y está basado en el procedimiento de análisis frontal de Tiselius. Es generalmente utilizado para soluciones diluidas. El tercer método es también cromatográfico y utiliza el principio de la ecuación de adsorción de Gibbs.

La relación entre la cantidad de sustancia adsorbida por un adsorbente y la presión o concentración de equilibrio a una temperatura constante se denomina isoterma de adsorción.

La adsorción a partir de las diluciones sigue en general los lineamientos establecidos para los gases y se halla sujeta a los mismos factores. Algunos adsorbentes son más específicos que otros al atraer sustancias en la superficie. También el aumento de la temperatura hace disminuir el grado de adsorción y viceversa. La adsorción de los gases, involucra el establecimiento de un equilibrio entre la cantidad adsorbida en la superficie y la concentración de sustancia en solución.

Uno de los primeros experimentos con soluciones fueron realizados por Freundlich, obteniendo diferentes isotermas de adsorción las cuales tienen diferentes formas como se puede observar en la figura 1.6. Estas isotermas son generalmente denominadas como (a) Tipo 1, (b) Tipo 2, (c) Tipo 3.

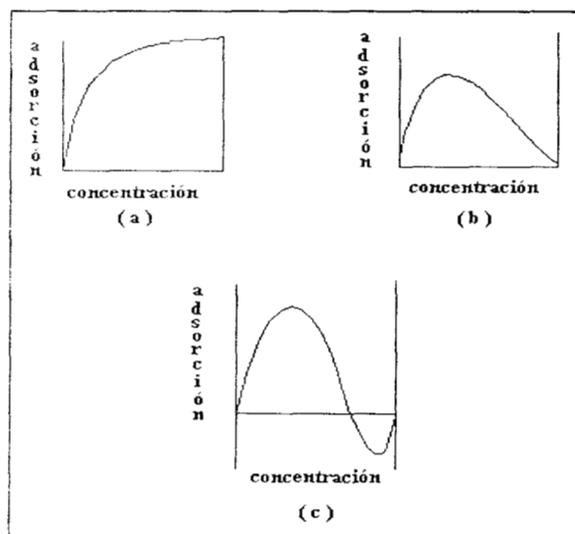


Figura 1.6 Tipos de isotermas de adsorción.

La variación del grado de adsorción con la concentración se encuentra establecido por la ecuación de Freundlich.

$$y = kC^{1/n} \quad (1.6)$$

donde “y” es la masa de sustancia adsorbida por unidad de la masa adsorbente, “C” es la concentración de soluto en el equilibrio, mientras que “k” y “n” son constantes empíricas. La ecuación de Freundlich también puede expresarse de la sig. forma:

$$(x/m) = a.C^{1/n} \quad (1.7)$$

donde “x” es la cantidad adsorbida de “m” peso original del sólido y “C” es la concentración de la solución en equilibrio; “a” y “n” son constantes.

Esta ecuación es aplicada indiscriminadamente para las isothermas, en las cuales todas son limitadas para la adsorción de soluciones diluidas, ya que estos límites son impuestos por la solubilidad de los sólidos. La ecuación de Freundlich también se puede utilizar para describir la isoterma de adsorción de gases por sólidos reemplazando la concentración con la presión. Aunque se ha demostrado que solo es aplicable para la adsorción de gases a rangos de presión limitados.

1.5 Determinación de las propiedades mecánicas efectivas de los materiales compuestos.

Es un hecho conocido que el comportamiento mecánico de los materiales compuestos poliméricos depende en gran medida de las propiedades de los materiales que componen al material. Asimismo, las propiedades mecánicas de los polímeros cargados dependen también de la fracción de volumen de los mismos, condiciones de proceso utilizadas en su fabricación, orientación de las fibras, etc. Incluso otros factores tales como el tamaño y las dimensiones de las partículas del relleno pueden ser de significancia en las propiedades finales del compuesto.

Las características y propiedades de los materiales compuestos se han podido

determinar a través de pruebas mecánicas. Las propiedades mecánicas que más se emplean para determinar las propiedades efectivas de los materiales compuestos son las pruebas estandarizadas por la ASTM: la resistencia a tensión (ASTM D-638) y la resistencia a Flexión (ASTM D-790) y la resistencia a cortante por el método de losipescu (ASTM D-5379).

Determinación de la resistencia cortante interfacial por el método de losipescu.

La técnica de losipescu (85) es empleada de manera cotidiana para determinación de la resistencia cortante en materiales compuestos ya que es un método relativamente simple de llevar a cabo y los especímenes requeridos pueden también ser preparados con facilidad (86-88). Por medio de esta técnica es posible medir de una manera confiable la resistencia y el módulo a cortante en materiales compuestos poliméricos.

En esta prueba se emplea una probeta que posee dos muescas encontradas y que se somete a dos momentos que actúan en forma opuesta de manera simultánea inducidos por un par de fuerzas arregladas como se muestra en la figura 1.7.

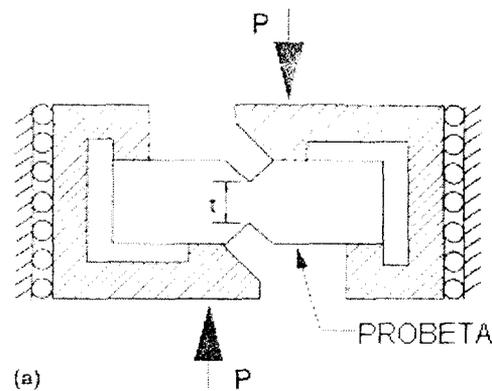


Figura 1.7 Esquema de la configuración experimental para la prueba de resistencia a cortante por el método de losipescu.

La profundidad de las muescas debe de ser del orden del 20 al 25% del espesor de la muestra para garantizar, en el caso de un material isotrópico, que el estado de

esfuerzos de la zona entre ambas muescas sea a cortante puro y uniforme.

El esfuerzo a cortante promedio en la sección media de un espécimen de ancho b es simplemente la carga aplicada P , dividida por el área neta de la sección transversal, es decir

$$\tau = \frac{P}{bt} \quad (1.8)$$

Para el cálculo del módulo a cortante se emplean galgas extensométricas para obtener las curvas esfuerzo-deformación.

CAPITULO 2.-MATERIALES Y METODOS

En este capítulo se detallan los materiales utilizados, los procedimientos experimentales seguidos y los métodos y técnicas analíticas empleados durante el desarrollo de este trabajo.

2.1. Materiales.

El polietileno empleado en este trabajo fue un polietileno de alta densidad (HDPE-PETROTHENE) grado extrusión, de la Quantum Chemical Co. con una densidad de 0.9435 g/cm^3 (ASTM D-792-86), un índice de fluidez de 0.33 g/10 min (ASTM D-1238, @ 190°C , 2160 g.) y un punto de fusión de 135°C obtenido por DSC. La fibra empleada fue fibra de henequén (*Agave fourcroydes*) obtenida de DESFIYUSA (Desfibradora Yucateca, S.A. de C.V.) en la ciudad de Mérida, Yucatán. Se usó la parte central de las fibras debido a la uniformidad que presenta en sus propiedades. Las fibras fueron lavadas con agua destilada durante 24 hrs @ 25°C y secadas en una estufa de convección forzada durante 24 hrs.

Para el estudio de adsorción se utilizó fibra que fué reducida de tamaño en un molino de cuchillas marca Brabender y tamizada para obtener una longitud aproximada de 0.3 mm .

El agente de acoplamiento utilizado fue el viniltris(2-etoxi-metoxi) silano (A-172) de la Union Carbide Corp. El silano fue utilizado tal como se recibió. Como catalizador se utilizó Peróxido de Dicumilo, Sigma-Aldrich, grado reactivo. Para los diversos tratamientos se usaron Hidróxido de Sodio y Xileno grado reactivo de Técnica Química. Para la obtención de espectros en el FTIR se utilizó KBr grado espectroscópico de Sigma-Aldrich Co.

2.2 Tratamientos superficiales de la fibra.

Con el fin de mejorar la adhesión entre la fibra y la matriz, las fibras fueron sometidas a uno o varios tratamientos superficiales antes de ser utilizadas en la elaboración del material compuesto.

Tratamiento alcalino.

Las fibras fueron tratadas con una solución de hidróxido de sodio (NaOH) al 2% p/v, durante una hora a 25 °C y lavadas finalmente con agua destilada para eliminar por completo el hidróxido de sodio. Este lavado se realiza hasta que el agua de lavado de las fibras no dé reacción alcalina. Posteriormente las fibras fueron secadas a 60°C durante 24 hr en una estufa de convección.

Este tratamiento se realizó con el fin de eliminar las ceras y hemicelulosas presentes en las fibras y en forma parcial la lignina. Las aguas madres de este tratamiento fueron analizadas para determinar que compuestos químicos se eliminaba de la fibra de henequén.

Tratamiento con silano

Para la impregnación del silano A-172 en la fibras de henequén se utilizó una solución acuosa al 0.033% w/w de silano, equivalentes a un 1% w/w de silano con respecto a la fibra de henequén y 0.5% de peroxido de dicumilo, también con respecto a las fibras. El silano fué hidrolizado en agua desionizada durante 2 horas, a la cuál previamente se le ajustó el pH a 3.5 con ácido acético al 50% (v/v). Después de transcurrido este tiempo, se agregó la fibra y se dejó en agitación durante 1 hora. Posteriormente se decantó y se sometieron las fibras a un proceso de secado durante 24 hrs. a 60 °C en una estufa de convección. Las fibras fueron sometidas posteriormente a un curado a 120°C durante dos horas para promover la reacción de condensación silano-fibra de henequén.

Impregnación de la fibra con la matriz.

Con el fin de facilitar la adhesión entre la fibra natural y la matriz, se modificó la superficie de la fibra al impregnarla con la matriz polimérica. El HDPE fue depositado en la superficie de las fibras a partir de una solución diluida de xileno/HDPE a 120°C y manteniéndola en agitación durante una hora. El tratamiento se realizó en un reactor Kettle. Posteriormente las fibras impregnadas se secaron a 60°C por 24 hr en una

estufa de convección y posteriormente en una estufa a vacío por otras 12 horas para eliminar por completo el solvente.

En la tabla 2.1. se presenta la nomenclatura usada para describir los tipos de fibras utilizadas en este trabajo.

Tabla 2.1. Nomenclatura utilizada en este estudio para las fibras tratadas.

CLAVE	DESCRIPCION DEL TRATAMIENTO
FIB	Fibra sin tratamiento
FIBNA	Fibra tratada con una solución de Hidróxido de Sodio (NaOH)
FIBSIL	Fibra tratada con silano
FIBNASIL	Fibra tratada con NaOH y silano
FIBNAPRE	Fibra tratada con NaOH y Pre-Impregnada.
FIBNASILPRE	Fibra tratada con NaOH, silano y Pre-Impregnada.

2.3. Caracterización de las fibras sometidas a los tratamientos superficiales.

La determinación de los parámetros geométricos de las fibras se realizó debido a que las fibras naturales, como el henequén, no presentan una sección transversal uniforme, sino que varía lo largo de la fibra (65); además de que en algunos casos la fibra no puede considerarse circular. Para lo anterior las fibras fueron embebidas en una resina acrílica (Araldite de Poliscience), se curó a temperatura ambiente y posteriormente las muestras fueron sometidas a un post-curado en una estufa a 60°C. Las muestras obtenidas fueron cortadas en un microtomo y las películas obtenidas fueron colocadas en un portaobjetos. Posteriormente las muestras se llevaron a un microscopio óptico Axioplan Zeiss para ser fotografiadas. Posteriormente el área de la sección transversal, el perímetro y el diámetro de cada fibra fueron calculadas usando

un analizador de imágenes comercial (Sigma Image Scan) .

Espectroscopía de infrarrojo con transformada de fourier (FTIR)

Esta técnica puede ser utilizada para obtener información de la estructura molecular y enlace químico de un compuesto. En algunos casos se utiliza para obtener información sobre la orientación de las moléculas relativas hacia el sustrato reflectivo.

En la figura 2.1 se muestra un diagrama de bloque de FTIR

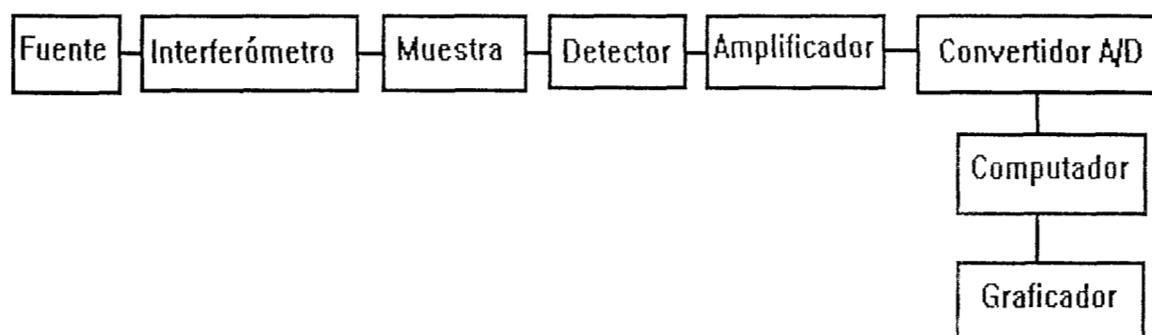


Figura 2.1. Diagrama en bloque del FTIR.

En un espectrómetro de dispersión convencional la fuente de radiación policromática es dispersada por un monocromador (prisma, rejilla de difracción). En la técnica de FTIR las ondas de luz que llegan de la fuente tienen que ser divididas en dos ondas parciales, éste procedimiento es realizado en el interferómetro de Michaelson (el más utilizado). Al pasar las ondas hacia la muestra estas sufren un cambio de intensidad las cuales son detectadas por el equipo. Al obtener la amplificación de la señal en la cuál las contribuciones de alta frecuencia han sido eliminadas por un filtro de banda de paso ancha, los datos son convertidos de forma digital en el convertidor análogo-digital (A/D) y es transferido a una computadora para la transformación de Fourier y los espectros obtenidos pueden ser grabados y graficados en una pantalla. Generalmente el interferograma de la referencia y la muestra son medidos separadamente y, después de la transformación de Fourier, puede ser calculado el espectro en transmitancia y

absorbancia.

Para realizar ciertos tipos de análisis, que en gran medida dependen de la forma y propiedades de la muestra a analizar, se hace necesario utilizar dos técnicas alternas del FTIR: el modo de reflectancia total atenuada (ATR) y el modo de reflectancia difusa (DRIFT).

Reflectancia difusa (DRIFT)

La reflectancia difusa ofrece muchas ventajas sobre el método tradicional para muestras sólidas utilizando pastillas de KBr ya que se requiere menos cantidad de muestra, se pueden analizar una gran variedad de muestras, y la técnica no es destructiva. Por todas las ventajas que ofrece la técnica, ésta ha llegado a ser muy utilizada en los análisis de FTIR de muestras sólidas. Esta técnica es frecuentemente utilizada para analizar polvos y superficies rugosas. Cuando la radiación infrarroja es dirigida a la superficie de la muestra sólida, pueden ocurrir dos tipos de reflexión de la energía. Una es reflectancia difusa y la otra es reflectancia especular. El componente especular es la radiación que se refleja directamente sobre la superficie de la muestra (esta es la energía absorbida por la muestra). La reflectancia difusa es la radiación que penetra dentro de la muestra y entonces emerge. Se ha diseñado un accesorio de reflectancia difusa para optimizar la energía de la reflectancia difusa y minimizar el componente especular. La muestra es usualmente molida y mezclada con un material como el KBr, que actúa como una matriz transparente al infrarrojo. Al ir diluyendo la muestra en una matriz permite que se obtengan espectros más nítidos.

El espectro obtenido por la técnica de reflectancia difusa a menudo aparece diferente al espectro de transmisión normal. Las intensidades de los picos a números de onda grandes tienden a tener una disminución de intensidades relativas comparada con el espectro de transmisión y los picos no son bien definidos. Por ésta razón, el espectro es usualmente transformado dentro de unidades Kubelka-Munk, la cuál compensa estas diferencias.

Para la caracterización de la fibra de henequén se utilizó un Espectrofotómetro de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) Nicolet, Protegé 460. El modo que se

utilizó reflectancia difusa (RD) y se utilizó un número de barridos de 400 y una resolución de 2 cm^{-1} . El rango de número de onda utilizado fue de 4000 a 650 cm^{-1} . Cada muestra se corrió con su respectiva referencia (KBr puro).

Para la utilización del modo de RD fue necesario moler las fibras de henequén y separar la fracción de tamaño de partícula con un tamaño de malla 100 y darle el tratamiento correspondiente; éstas se colocaron en un mortero de ágata, se homogeneizó con KBr grado FTIR y se colocó en el accesorio de Reflectancia Difusa del espectrofotómetro.

Espectroscopía electrónica para análisis químico (ESCA).

El ESCA proporciona una metodología única para estudios de superficies e identificación de elementos. Además de identificar los átomos, se pueden obtener composiciones elementales, información acerca de los enlaces químicos y también determinar la influencia de átomos vecinos.

Esta técnica se aplica a los polímeros para elucidar su estructura y enlaces. La resolución del ESCA es del orden de 0.5 eV y su sensibilidad es baja con respecto a Espectroscopía de Masas de Ión Secundario SIMS (donde pueden ser detectados concentraciones de 10^{-3}).

Pueden observarse todos los elementos excepto H y He. Por medio del espectro de fotoemisión se puede obtener información semicuantitativa (concentraciones aproximadas) y cualitativa (grupos funcionales).

Los principios básicos del ESCA son ilustrados en la figura 2.2(a). Los rayos-X de energía conocida golpean la superficie de la muestra. Si la energía de los rayos-X excede la energía de enlace E_R de un electrón de nivel externo, entonces éste puede ser excitado hasta un estado vacante arriba del nivel de Fermi. Además, si el electrón excitado tiene suficiente energía E_c para superar la superficie de la muestra que se está trabajando, entonces puede ser emitido al vacío con una energía característica.

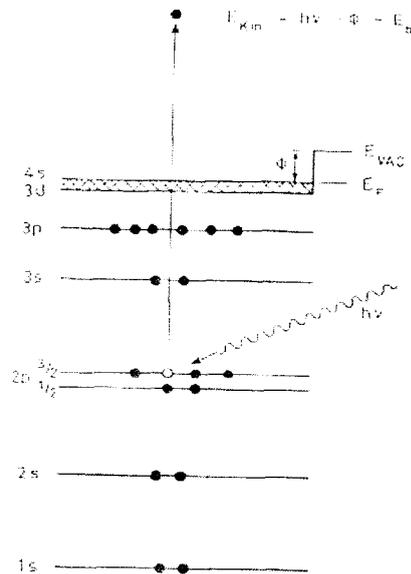


Figura 2.2(a). Interacción Básica involucrada en Espectrometría de Electrón para Análisis Químico (ESCA)

Las energías de enlace electrónico calculadas son características de un ambiente químico particular. Los orbitales externos tienen energías de enlaces característicos, lo cual nos indica que en ESCA se estudia la energía de los niveles externos. El ESCA es una técnica superficial ya que únicamente aquellos átomos localizados a un valor de 0.5-2.0 nm desde la superficie hacia el interior, generan fotoelectrones.

El ESCA es generalmente considerada una técnica no destructiva; sin embargo, se han publicado algunos cambios en el espectro inducidos por irradiación de rayos-X, y es menos destructiva comparada con el de bombardeo de electrones.

En la figura 2.2 (b) se muestra un esquema de las reacciones que se producen en ESCA y otras técnicas de análisis de superficies como espectroscopía electrónica Auger (AES), espectroscopía de iones secundarios (SIMS) y espectroscopía de dispersión de iones (ISS).

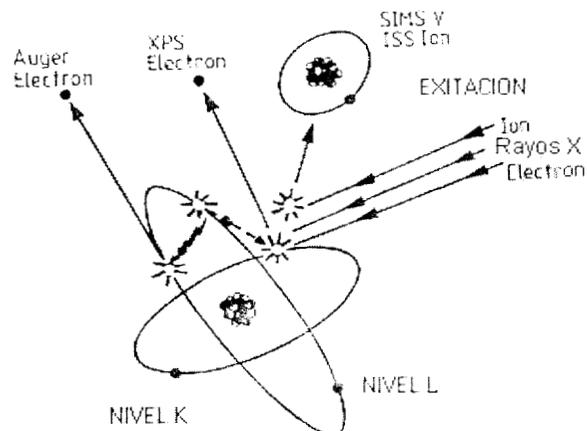


Figura 2.2 (b) Esquema comparativo de las reacciones para ESCA, SIMS, ISS y AES.

En la figura 2.3 se muestran los componentes básicos de un espectrómetro ESCA incluyendo la fuente de rayos-X, cámara de la muestra, un analizador de energía de electrones y un detector junto con un dispositivo de adquisición de datos.

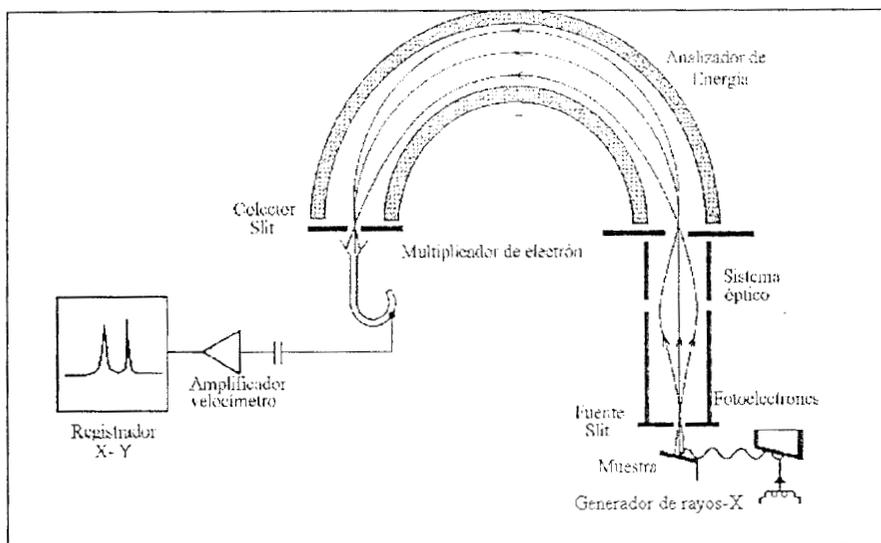


Figura 2.3. Componentes básicos de un Espectrómetro para Análisis Químico.

Cuando se elige radiación policromática, y esta consiste de fuertes picos característicos superpuestos en un espectro continuo esto nos indica que se necesita maximizar el flujo de rayos-X que incide sobre la muestra. Seleccionando el rayo

monocromático de rayos-X, se puede proporcionar una señal de una tasa de ruido menor en el espectro ESCA, pero el costo de intensidad es considerable e incrementa el tiempo de adquisición de datos. Sin embargo, si la resolución de energía máxima es requerida, pueden ser empleados sistemas que use una combinación de monocromador y analizador en direcciones iguales para obtener una mejor resolución que la anchura natural de la línea de fuente característica.

Las fuentes de rayos-X más utilizadas en ESCA son $AlK\alpha$ y $MgK\alpha_{1,2}$, con energías de fotón de 1486.6 y 1253.7 eV respectivamente, las cuales dan una buena resolución y sensibilidad. Otras líneas de radiación que también han sido utilizadas son $ZrK\alpha$ (2042.4 eV) y $TiK\alpha_{1,2}$ (4510.0 eV).

En la figura 2.4 se muestra un espectro típico obtenido por ESCA durante el análisis de un material polimérico.

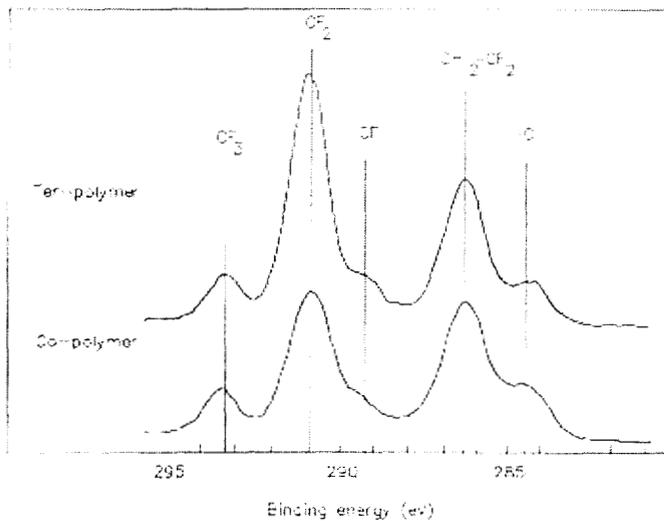


Figura 2.4 Espectro de emisión de ESCA para dos elastómeros: un copolímero y un terpolímero de polipropileno y vinilideno fluorados.

Las fibras usadas en este estudio fueron analizadas en un espectrómetro de electrón para análisis químico Perkin Elmer PHI modelo 550 ESCA/SAM. Las fibras se alinearon y se fijaron cuidadosamente en un portamuestras tratando de que la

separación entre las fibras fuera mínima. Posteriormente, se le aplicó presión a las fibras, con la finalidad de que éstas se acomodaran lo más regular posible. Se utilizó como fuente de emisión de rayos-X un ánodo de magnesio $MgK\alpha_{1,2}$. Las muestras fueron analizadas con una potencia de 600 W (10 Kv-60 ma) con un ángulo de incidencia de 50° . Los espectros de emisión se registraron con una precisión de 0.5 eV y fueron analizados con un software comercial.

Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Para observar los cambios ocasionados en la superficie de la fibra de henequén por los diversos tratamientos, así como, para observar las superficies de fractura de las probetas a tensión, a flexión y cortante de los materiales compuestos HDPE-fibras de henequén, se empleó un Microscopio Electrónico de Barrido JEOL SEM LV5400 operado a 20 keV. Las muestras fueron previamente recubiertas con oro.

Estudio de adsorción del silano.

Para generar las isotermas de adsorción, se determinó la cantidad de silano adsorbido en función de la concentración de la solución de silano.

Todo el material utilizado para este estudio fue tratado con una solución de silano al 1% durante 24 horas con el fin de que éstos no reaccionaran con las soluciones. Seguidamente se les dió un lavado con agua destilada y se procedió a secarla en una estufa de convección a 60°C .

La secuencia experimental utilizada para la obtención de las isotermas de adsorción fue la siguiente:

Estudio del tiempo de adsorción del silano sobre las fibras de henequén.

Se preparó una solución de 0.5 mg/ml de silano y se pesaron 30 gr de la solución anterior en un tubo de centrifuga. Se agregaron 1.5 grs de fibra al tubo de

centrífuga. Estos fueron colocados en un orbitador (agitación rotatoria) a una temperatura de 25°C. En el caso de FIB las fibras fueron dejadas durante 24, 48, 72, 96, 120 y 140 hrs; y para FIBNA, las fibras fueron dejadas durante 14, 24, 48, 96, 162 hrs. Se usaron referencias para cada muestra, preparadas con agua desionizada a un pH de 3.5. Las muestras retiradas del orbitador se centrifugaron 1 hr a 3000 RPM en una centrífuga marca IEC modelo HN-SII. Se decantó el líquido en los viales previamente tarados y éstos se dejaron enfriar, ya que al momento de someterlos a centrifugación éstos se calentaron y posteriormente se pesaron. Se pesan los tubos de centrífuga con la fibra húmeda y se procede a secarlos en una estufa de convección a 60°C. El líquido decantado se colocó en una jeringa de vidrio, la cual posee en su interior una membrana de microfiltración de tamaño de poro de 0.45 μm de diámetro; esto es con el fin de asegurar que las partículas que se encuentren suspendidas en la solución no interfieran con la respuesta del refractómetro. A la muestra y al blanco se le determinó el cambio de índice de refracción.

Estudio de Concentración.

Se prepararon soluciones de 0.00625, 0.0125, 0.025, 0.05, 0.1, 0.25 y 0.5 mg/ml de silano y se siguió un procedimiento similar al estudio de tiempo mencionado anteriormente, con la salvedad de que todas las muestras permanecieron 120 hrs en el orbitador. Posteriormente a las muestras filtradas se les determinó el cambio en el índice de refracción con respecto a su muestra de referencia respectiva.

Construcción de la isoterma de adsorción.

Una isoterma de adsorción representa la variación de la cantidad adsorbida del soluto, por unidad de masa del adsorbente, en función de la concentración en equilibrio de la solución a temperatura constante.

Para estimar la cantidad adsorbida del soluto sobre el adsorbente se necesita de una expresión que relacione el cambio en la concentración en equilibrio de la solución con la masa del adsorbente. Kipling, desarrolló la expresión siguiente con tal

fin.

Sea:

m = peso del adsorbente

n_o = moles iniciales del solvente (moles de soluto + moles de solvente)

Δx = decremento de la fracción molar del soluto

n_1^s = moles del componente 1 adsorbido en la superficie por unidad de peso del adsorbente

n_2^s = moles del componente 2 adsorbido en la superficie por unidad de peso de la fase

n_1 = moles del componente 1 en la fase líquida en equilibrio

n_2 = moles del componente 2 en la fase líquida en equilibrio

x = fracción molar del componente 1 a tiempo $t=t$

x_o = fracción molar inicial del componente 1 ($t=0$)

Entonces

$$n_o = n_1 + n_2 + n_1^s m + n_2^s m$$

y

$$x_o = \frac{n_1 + n_1^s m}{n_o}; x = \frac{n_1}{n_1 + n_2}; 1 - x = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

$$\therefore \Delta x = x_o - x$$

$$\Delta x = \frac{n_1 + n_1^s m}{n_1 + n_2 + n_1^s m + n_2^s m} - \frac{n_1}{n_1 + n_2}$$

$$\Delta x = \frac{n_1^2 + n_1 n_2 + n_1 n_1^s m + n_2 n_1^s m - n_1^2 - n_1 n_2 - n_1 n_1^s m - n_1 n_1^s m}{(n_1 + n_2)(n_1 + n_2 + n_1^s + n_2^s)}$$

$$\Delta x = \frac{n_2 n_1^s m - n_1 n_2^s m}{(n_1 + n_2) n_0}$$

$$\therefore \frac{n_0 \Delta x}{m} = n_1^s (1 - x) - n_2^s x \quad \text{ó} \quad \frac{n_0 \Delta x}{m} = n_1^s x_2 - n_2^s x_1 \quad (2.1)$$

al término: $\frac{n_0 \Delta x}{m}$, cuando “n” esta expresado en moles, “m” en gramos y “x” en

fracción molar se le denomina “adsorción”; sus unidades son moles de soluto adsorbidos por unidad de peso del adsorbente. Cuando se utiliza en vez de moles, el peso en gramos de la solución y en vez de la fracción molar, se usa la fracción en peso, se obtiene una expresión equivalente de la siguiente forma:

$$\frac{w_0 \Delta c}{m} = w_1^s (1 - C) - w_2^s C \quad (2.2)$$

donde w_0 es el peso inicial de la solución (soluto + solvente), Δc es el cambio en la fracción en peso del soluto y “m” es la masa del adsorbente en gramos. w_1^s es el peso del componente 1 adsorbido por la unidad en peso del adsorbente, w_2^s es el peso del componente 2 adsorbido por la unidad en peso del adsorbente. Las unidades de esta expresión de adsorción son: gramos de soluto adsorbido por gramo de adsorbente.

En este trabajo, es esta última expresión, la ecuación 2.2, la que se utilizó para la construcción de las isotermas de adsorción. Para ello se necesita determinar experimentalmente Δc , que representa el cambio de la fracción en peso de la solución al inicio del experimento menos la fracción en peso del soluto al alcanzarse el equilibrio termodinámico.

En nuestro caso el cambio en la concentración de la solución se hizo midiendo la variación en el índice de refracción para cada muestra, y, con la ayuda de la curva de calibración para el sistema silano-agua, se calculó Δc . Una vez determinado Δc , a través de la ecuación 2.2, el cálculo de la cantidad adsorbida es inmediato puesto que w_0 y m se determinan con la ayuda de una balanza analítica, al inicio del experimento.

Determinación del índice de refracción

El cambio en la concentración de una solución se puede determinar midiendo el cambio en el índice de refracción de las muestras. En este trabajo se utilizó un refractómetro diferencial modelo REFRACTOMONITOR IV, marca MILTON ROY, el cual es empleado normalmente como detector en un HPLC. Este detector tiene una sensibilidad que permite registrar cambios en el índice de refracción entre dos líquidos (Δn), que van desde 2×10^{-3} hasta 5×10^{-7} y tiene tres prismas que permiten la utilización de solventes que tengan los siguientes intervalos de índices de refracción (Δn):

- a) 1.31 - 1.44
- b) 1.40 - 1.54
- c) 1.25 - 1.39

El prisma utilizado fué el primero, ya que los reactivos utilizados tienen los siguientes índices de Refracción :

Agua desionizada	$n_D = 1.3330$
Silano A- 172	$n_D = 1.4000$

Para calibrar el equipo se preparó una solución estándar de sacarosa de índice de refracción conocida ($\Delta n = 1 \times 10^{-4}$, con respecto al agua desionizada).

2.4. Caracterización micromecánica de la interface fibra-matriz

Método del desprendimiento de una fibra a tensión.

Para determinar la Resistencia cortante interfacial (RCI) mediante la prueba del desprendimiento de una fibra a tensión (zafado de una fibra), las fibras de henequén fueron alineadas en un molde y colocadas entre dos láminas de polietileno. Luego se sometieron a un proceso de moldeo por compresión a una temperatura de 180°C en una prensa Carver de laboratorio. Obtenido el laminado, de 1 a 1.5 mm de espesor, éste se cortó de manera que en cada fragmento cortado quedara únicamente una fibra embebida. Posteriormente con una perforadora se realizaron orificios a las probetas de tal manera que la longitud de la fibra embebida en la muestra fuera la requerida.

A cada probeta se le determinó la longitud embebida de fibra, así como también el diámetro de cada una de ellas por medio de microscopía con un Specwell M820-SM. Posteriormente las probetas fueron sometidas a tensión en un microtensómetro utilizando una velocidad de cabezal de 1.2 mm/min. La celda utilizada fue de 18 Kgs.

Prueba de fragmentación de una sola fibra

La obtención de las probetas para la prueba de fragmentación fue de la siguiente manera: las fibras se alinearon en un molde, se colocaron entre dos láminas de polietileno y éstas se colocaron en una prensa Carver de laboratorio utilizando una temperatura de 180°C. A partir del laminado obtenido, de 1 a 1.5 mm de espesor se cortaron probetas tipo IV de la norma ASTM-D-638-82-a, con un suaje neumático de la CEAST Co. Las dimensiones de las probetas fueron de 65 mm x 10 mm x 1-1.5 mm de espesor.

Las probetas fueron sometidas a tensión en una Máquina de Pruebas Universales Instron modelo 1125 a 25°C. Para las pruebas se empleó una celda de carga de 50 kg y una velocidad de cabezal de 2 mm/min. La aplicación del esfuerzo a tensión se inició cuando las probetas fueron colocadas entre las mordazas de la máquina Instron y se detuvo antes de que la matriz de polietileno cediera. Durante este tiempo, la fibra de henequén embebida en la matriz sufre varias rupturas; el número de

éstas dependiente del tratamiento dado a la fibra.

Al retirar las muestras de la Máquina Instron, las probetas fueron llevadas a un microscopio óptico (American Optical One Twenty) acoplado a un monitor que posee una regleta graduada con la finalidad de determinar la longitud de los fragmentos formados.

Cabe aclarar que en los procedimientos para elaborar los especímenes para las pruebas micromecánicas de desprendimiento a tensión de una fibra y fragmentación, el enfriado de las muestras se hizo siempre de la misma manera y en forma lenta, buscando con ello no afectar la cristalinidad del polímero.

2.5. Determinación de las propiedades efectivas del material compuesto.

Se prepararon materiales compuestos con un contenido de fibra corta de henequén de un 20% en volumen. Para la incorporación de las fibras a la matriz polimérica se utilizó un mezclador Brabender (Plasticorder modelo PLE330) cuya cámara de mezclado tiene una capacidad de 45 cm³ de material; el proceso de mezclado se efectuó a una temperatura de 180°C.

La alimentación del polietileno se hizo a 30 rpm. Se mantuvo esta velocidad durante un minuto, al término del cual, se añadió la fibra y se incrementó la velocidad de los álabes a 60 rpm. El proceso de mezclado duró 10 minutos, tiempo suficiente para el mezclado de los materiales. Las muestras fueron guardadas en bolsas de polietileno hasta su utilización en la siguiente etapa.

Después de cada mezcla se agregaban aproximadamente 45 g de polietileno puro a la cámara, con el fin de limpiarla y evitar una posible mezcla entre formulaciones. El material resultante del proceso de mezclado fue laminado mediante temperatura y presión utilizando una prensa Carver de laboratorio.

Las medidas de los laminados fueron 15 cm x 15 cm y de 1-2 mm de grosor y se elaboraron de acuerdo al siguiente procedimiento: Se pre-calientan la prensa y el molde de los laminados y se espera a que adquieran la temperatura adecuada (180°C). Se regresa el molde a la prensa y se cierran las placas. Se mantiene así durante 5 minutos, sin presión. Transcurrido este tiempo se aplica una presión de

5000 lb/pulg² durante 3 min y al término de este tiempo, se apagan los calefactores y se deja enfriar el material.

Después de obtener los laminados correspondientes, éstos se guardan en bolsas de polietileno para su posterior caracterización.

Cabe aclarar que todas las condiciones, tanto para el proceso de mezclado como para el proceso de moldeo por compresión, se determinaron con base en resultados de experiencias previas.

Ensayos a Tensión.

La elaboración de probetas para realizar las pruebas de tensión se hicieron con base en el método ASTM-D-638. Los laminados obtenidos de la etapa anterior se cortaron a partir de un patrón fabricado en un suaje neumático de la CEAST Co. El tipo de probeta utilizada fue el tipo IV de la norma. Las probetas fueron identificadas y a cada una se le midió tanto el ancho como el grosor real en la región central antes de ser sometida a tensión. Las dimensiones de las probetas usadas fue de 65mm x 10mm x 1-2 mm de espesor

Las probetas elaboradas fueron sometidas a ensayos a tensión según la norma ASTM-D-638 en una Máquina Universal Instron modelo 1125 a 25 °C, empleando una celda de carga de 50 kg y una velocidad de cabezal de 10 mm/min. La distancia entre mordazas fue de 64 mm.

Ensayos a flexión

La elaboración de probetas para realizar las pruebas a flexión se hicieron en base al método ASTM-D-790 a partir de los laminados obtenidos de la etapa anterior. Las dimensiones de las probetas fueron de 50 mm X 25mm X 2 mm. Las probetas fueron identificadas y a cada una se le midió tanto el ancho como el espesor real en la región central antes de ser sometida a flexión.

Las probetas elaboradas fueron sometidas a ensayos a flexión según la norma

ASTM-D-790 en una Máquina Universal Instron modelo 1125 a 25 °C empleando una celda de carga de 500 kg, una velocidad de cabezal de 1 mm/min y siendo la distancia entre soportes de 32 mm.

Ensayos a cortante (Método de losipescu)

La prueba de cortante fue llevada a cabo siguiendo la norma ASTM D-5379 en un Wyoming Test Fixture adaptado a una Máquina de pruebas universales INSTRON modelo 1125 a 25 °C. Los especímenes fueron cortados de los laminados obtenidos previamente y las dimensiones de éstos fueron 76 mm de largo, 19 mm de ancho, 2 mm de espesor y la distancia entre las muescas fue determinada para cada probeta. La velocidad de cabezal utilizada fue de 0.5 mm/min.

CAPITULO 3.- RESULTADOS Y DISCUSIONES

En este capítulo se presentan los resultados encontrados a lo largo de este estudio y su discusión. En primera instancia se reportan los resultados concernientes a la determinación de los parámetros geométricos de las fibras, indispensables para poder calcular el esfuerzo máximo a la ruptura de las fibras de henequén. Posteriormente se abordan los tratamientos superficiales efectuados a las fibras, un tratamiento con una solución alcalina, el tratamiento con un agente de acoplamiento del tipo silano y la impregnación de las fibras con el polímero que se utilizó como matriz termoplástica (HDPE). A continuación se discuten los resultados concernientes a la caracterización micromecánica de la región interfacial fibra-matriz y por último se presentan los resultados de las propiedades mecánicas efectivas de los materiales compuestos

3.1. Determinación de los parámetros geométricos de las fibras de henequén.

En la figura 3.1 (a) se muestra una fotografía de la forma de la sección transversal de las fibras de henequén, en donde puede observarse que la sección transversal de estas fibras naturales no pueden ser consideradas como circulares y lisas sino rugosas e irregulares.

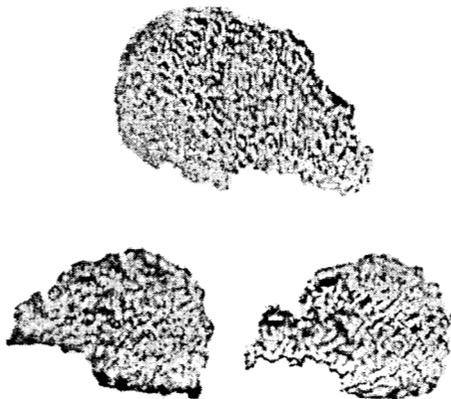


Figura 3.1 (a) Sección transversal típica de las fibras de henequén

En vista de esto, fue necesario determinar experimentalmente algunos parámetros geométricos de las fibras que se requieren para calcular su resistencia a tensión, principalmente el diámetro equivalente. Para medir el área promedio y el perímetro, las fibras fueron encapsuladas en una resina epóxica, que fué curada en una estufa de convección forzada. Entonces los cilindros fueron cortados en un microtomo en diferentes puntos a lo largo de la fibra. Estos cortes fueron fotografiados y los parámetros geométricos, tales como el perímetro, diámetro equivalente y el área de la sección transversal, fueron calculados usando un programa comercial de análisis de imágenes. Los parámetros geométricos encontrados para la sección transversal de las fibras de henequén usadas en este trabajo se muestra en la Figura 3.1 ((b)-(d)).

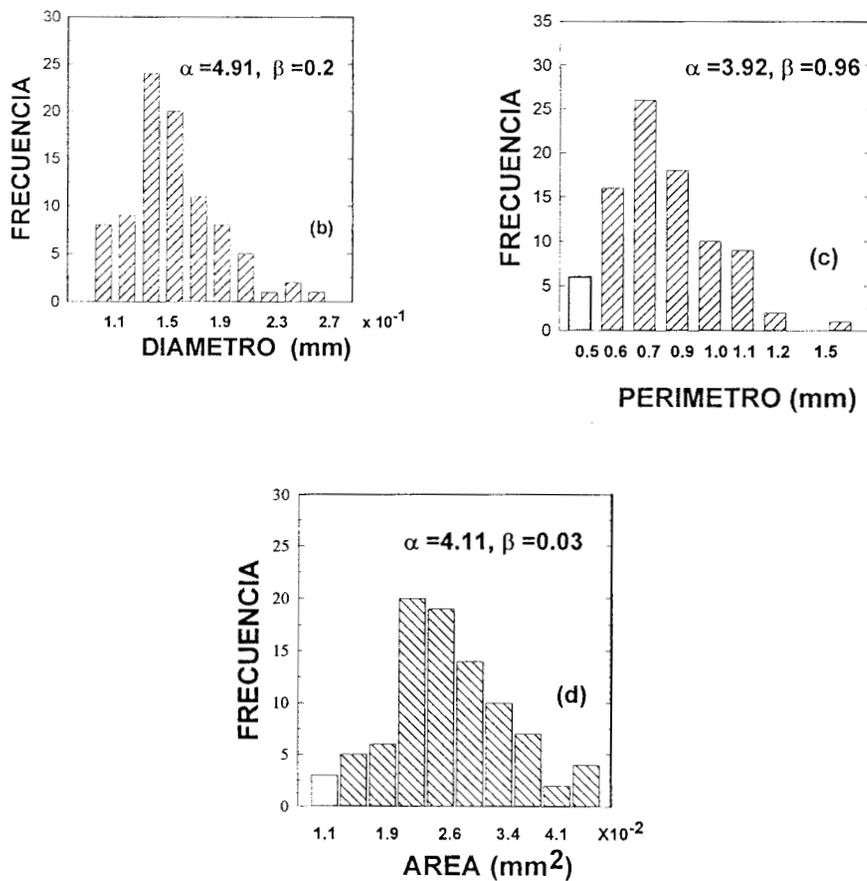


Figura 3.1 Parámetros geométricos de las fibras de henequén: (b) diámetro equivalente; (c) perímetro y (d) área.

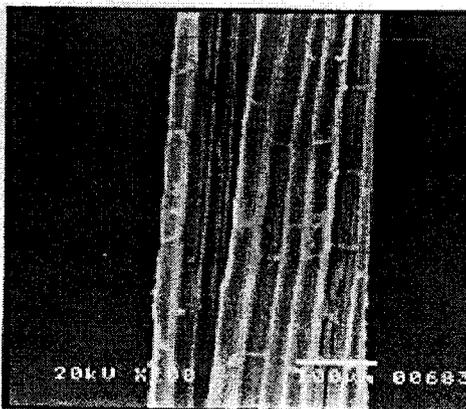
De estas figuras se puede observar que el perímetro de la sección transversal de la fibra muestra una dispersión más baja que la observada para el diámetro equivalente del área de sección transversal. La menor variabilidad del perímetro sugiere que este parámetro geométrico podría ser una buena alternativa para utilizar en el cálculo de la resistencia cortante interfacial.

3.2. Tratamientos superficiales de la fibra.

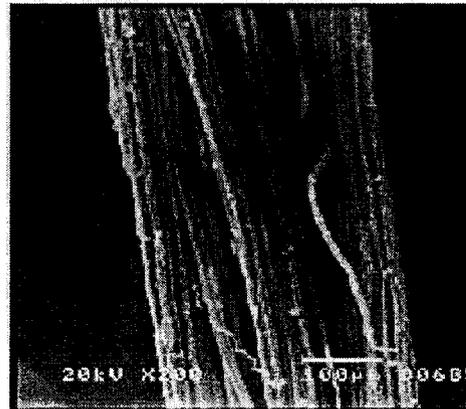
Las fibras de henequén fueron sometidas a los siguientes tratamientos:

Tratamiento alcalino

El cambio en la topografía de las fibras de henequén como consecuencia del tratamiento alcalino se estudió con un microscopio electrónico de barrido (SEM), mientras que los cambios en su composición química se analizaron por medio de DSC, ESCA (XPS) y por FTIR. Las fotografías obtenidas por SEM de las fibras de henequén sin tratamiento (FIB) y tratadas con una solución acuosa de NaOH (FIBNA) se muestran en las figuras 3.2 (a) y 3.2 (b) respectivamente.



a) FIB



b) FIBNA

Figura 3.2.- Fotografías de Microscopía Electrónica de Barrido para FIB y FIBNA.

Se puede ver que hay cambios en la topografía de la fibra tratada con respecto a la no tratada. La superficie de FIBNA es más rugosa, posee más imperfecciones y se distinguen un mayor número de cavidades, siendo incluso de mayor tamaño con respecto a las de FIB.

Los cambios en la composición química superficial de las fibras pueden ser apreciados en la diferencia entre los picos de emisión de los espectros de ESCA (XPS) y los espectros de infrarrojo (FTIR). En la figura 3.3 (a) y 3.3 (b) se presentan los picos de emisión correspondientes al átomo de carbono para FIB y FIBNA.

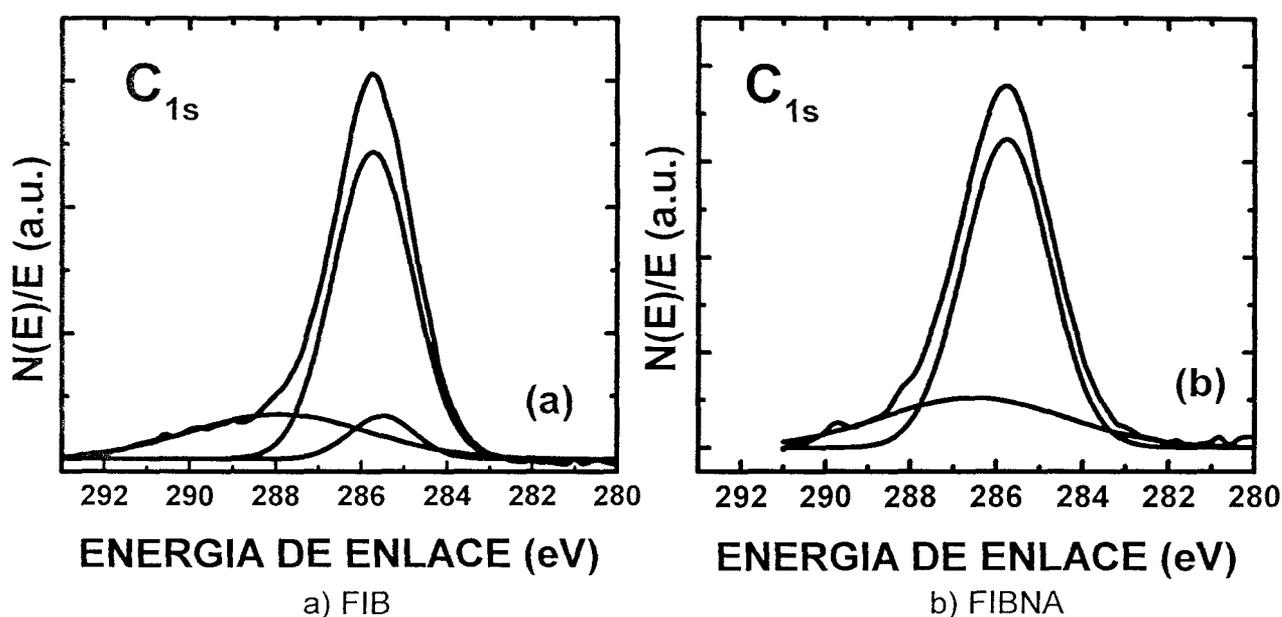


Figura 3.3.- Picos característicos de emisión de ESCA para el átomo de carbono para a) FIB y b) FIBNA

En el caso de FIB puede verse que existen picos de emisión a 287.9, 285.7 y 285.47 eV. La presencia de estos picos es indicativo de que existe más de un compuesto distinto en la superficie de la fibra sin tratamiento. Noah y Prud'Homme (55) y Barry et al (56), en un estudio de caracterización de una madera tropical (Frakké) y pulpa de papel (celulosa) utilizando ESCA, reportan la presencia de varios picos de emisión para el carbono y los atribuyen a los distintos tipos de enlace que existen en la superficie de la madera al estar presentes más de un componente.

En el caso de las fibras de henequén, estas contienen además de celulosa, lignina y ceras en su superficie, de ahí la aparición de múltiples picos de emisión del carbono. El tratamiento con el NaOH elimina las ceras y parte de la lignina de las fibras y es por ello que en la figura 3.3 (b) se ve un ligero desplazamiento de los picos y ya no se alcanza a percibir el más pequeño a 285.47 eV.

En los espectros de IR de la figura 3.4, puede verse claramente que hay una banda en FIB, alrededor de 1740 cm^{-1} (región de carbonilos), la cual no está presente en FIBNA.

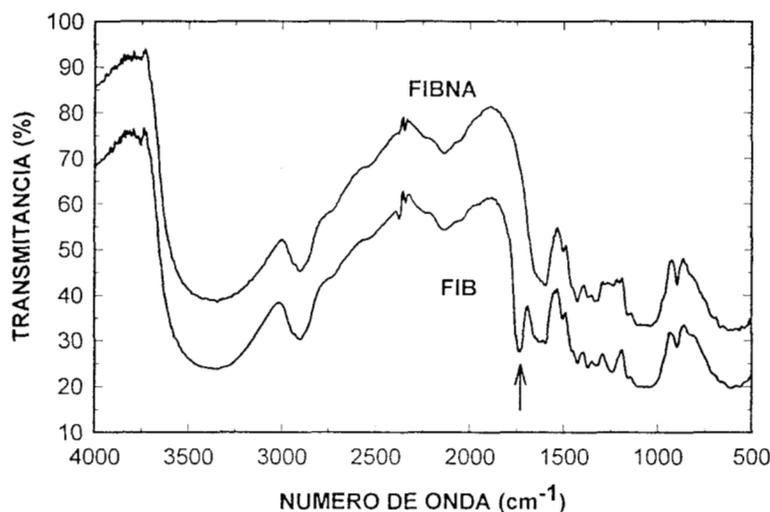


Figura 3.4 Espectro de Infrarrojo para FIB y FIBNA.

Varios autores (72,73,77) han reportado que las hemicelulosas contienen grupos que absorben en la región de carbonilos y son solubles en soluciones acuosas alcalinas. Incluso, si las aguas madres del lavado son acidificadas y se les adiciona etanol, precipitan las hemicelulosas removidas de las fibras de henequén (73). Este procedimiento fue llevado a cabo y se observó la formación de un precipitado. El espectro de infrarrojo de este precipitado presenta una banda muy intensa a 1740 cm^{-1} que corresponde al grupo carbonilo. Con el fin de corroborar estos resultados, se realizó un análisis termogravimétrico (TGA). La fig. 3.5 muestra el termograma para FIB y FIBNA, y se puede apreciar que ambas curvas presentan una pérdida de masa de aproximadamente un 10% a 100°C , correspondiente a la evaporación de agua,

mientras que a 250°C, donde comienza la descomposición de las fibras, hay de nuevo una pérdida apreciable de masa.

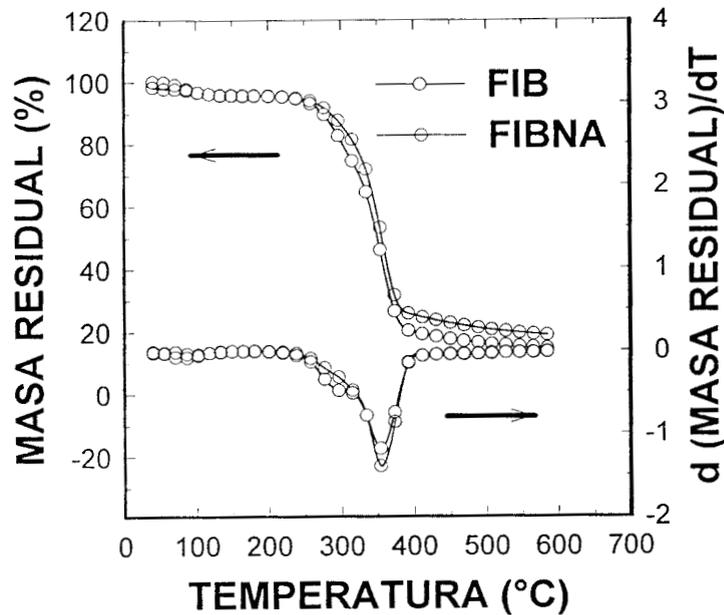


Figura 3.5 Termograma de TGA para FIB y FIBNA.

Puede verse que hay una inflexión en la curva de FIB que no está presente en la de FIBNA y que corresponde a una pérdida de peso aproximada del 20%. Este porcentaje es similar al contenido de hemicelulosas reportadas en las fibras de henequén (76).

Por otra parte, el tratamiento alcalino no remueve exclusivamente las hemicelulosas de las fibras de henequén sino también otros compuestos como ceras y disuelve parcialmente la lignina presente en la fibra de henequén, esto último fue verificado también por medio de FTIR analizando un concentrado de las aguas de lavado.

En la figura 3.6 se puede observar cómo varía la resistencia a tensión para FIB y FIBNA en función del tiempo de tratamiento y de la longitud de la fibra. En ella puede verse que el tratamiento alcalino disminuye la resistencia a tensión de las fibras de henequén y que, mientras más severo sea éste, mayor es la disminución en propiedades.

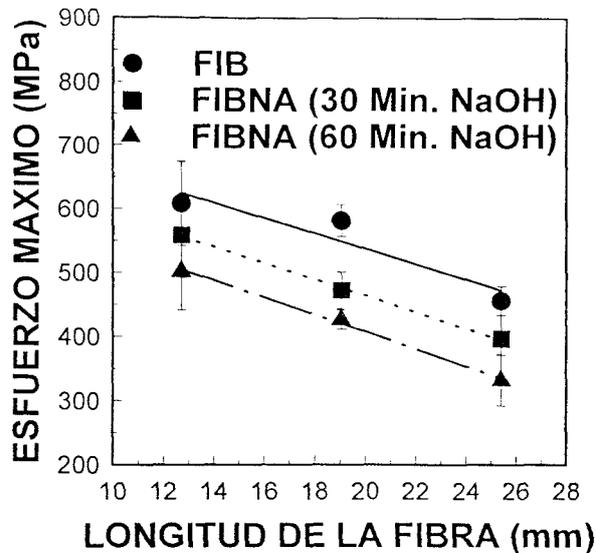


Figura 3.6 Resistencia a tensión para FIB y FIBNA.

Puede verse también en dicha figura que la resistencia a la ruptura de las fibras de henequén aumenta a medida que su longitud disminuye. Este comportamiento de la resistencia a tensión con la longitud ha sido reportado también para el caso de fibras de vidrio, carbón y aramida (Kevlar) (89-93)

Con base en estos resultados se puede establecer que el tratamiento de las fibras de henequén con una solución alcalina diluida promueve la remoción parcial de las hemicelulosas, ceras, y ligninas presentes sobre la superficie de las fibras, dando esto lugar a cambios en su topografía, en su composición química y en sus propiedades mecánicas.

Tratamiento con silano

Para determinar experimentalmente las isotermas de adsorción del silano A-172 sobre las fibras cortas de henequén, sin tratamiento (FIB) y tratadas con una solución diluida de NaOH (FIBNA), fué necesario realizar un estudio previo para determinar el tiempo de equilibrio termodinámico del proceso de adsorción. En la figura 3.7 (a) se presenta en forma gráfica la cantidad de silano adsorbido sobre las fibras de henequén

en función del tiempo de adsorción para una solución de silano inicial del 0.005 % w/w.

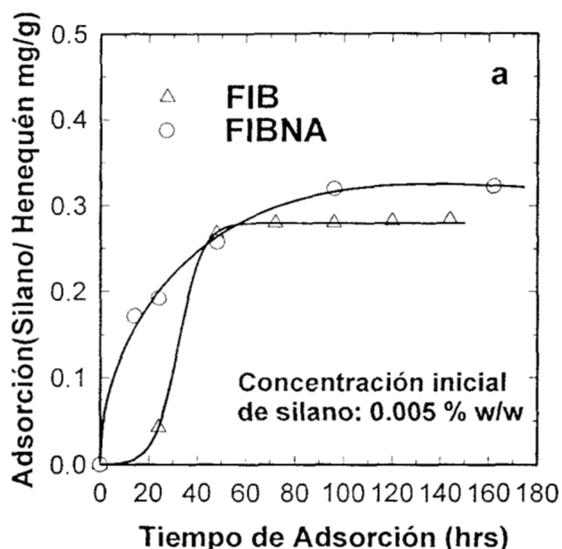


Figura 3.7.- a) Tiempo de Adsorción para FIB y FIBNA a 25°C.

Se puede observar que en el caso de FIB existe un tiempo de inducción de aproximadamente 12 horas en el cual el silano no se adsorbe sobre la fibra y una vez que la adsorción empieza, ésta alcanza el equilibrio a las 60 horas. En el caso de FIBNA, no se detectó un tiempo de inducción apreciable y la adsorción empezó prácticamente desde que se ponen en contacto la solución del silano hidrolizado y las fibras de henequén. El tiempo de equilibrio se alcanza a tiempos mayores que FIB, siendo de aproximadamente 100 horas, y la cantidad total de silano adsorbido fue mayor para FIBNA que para FIB. Estas diferencias entre las curvas de adsorción para las fibras, con y sin tratamiento, puede deberse a que las fibras tratadas con hidróxido de sodio tienen una mayor cantidad de celulosa expuesta en la superficie, y son los grupos hidroxilos de este compuesto los que interactúan con el silano hidrolizado.

En el caso de FIB el silano hidrolizado tiene que difundirse primero entre las cavidades de las fibras para poder interactuar con los grupos hidroxilo de la celulosa, ya que en la superficie externa de la fibra existen ceras y lignina en una mayor cantidad que en el caso de FIBNA. Para poder construir la isoterma de adsorción para cada tipo de fibra es necesario determinar la variación de la cantidad que se adsorbe de silano con la concentración de la solución. Con el fin de asegurar que las mediciones se

realizan cuando ya se ha alcanzado el equilibrio termodinámico, se seleccionó un tiempo de 120 horas para determinar el cambio en la concentración del silano. En la figura 3.7 (b) se muestran las isotermas de reacción para FIBNA y FIB a 25 °C.

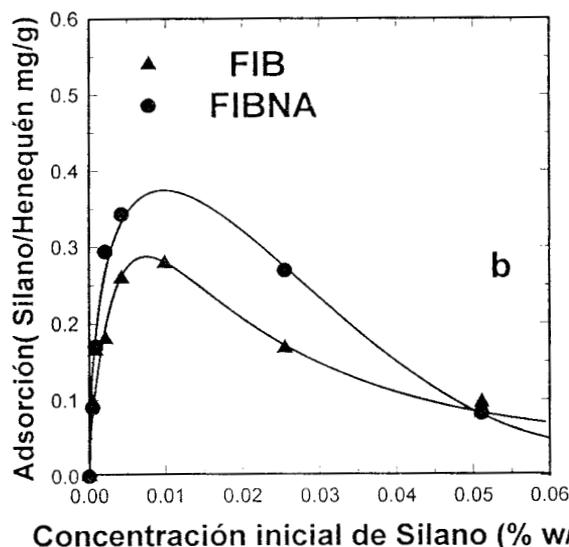


Figura 3.7 (b) Isotermas de adsorción para FIB y FIBNA a 25°C

De estas curvas puede observarse que el máximo de adsorción se obtiene al tratar las fibras con una solución al 0.0075% w/w, equivalentes a una proporción de 0.255 % w/w de silano con respecto a las fibras de henequén. Asimismo, puede verse que a altas concentraciones de silano la cantidad adsorbida disminuye apreciablemente. De hecho a concentraciones mayores a 0.05% (1.15 % en peso de silano con respecto a la fibra) la cantidad de silano adsorbido es baja. Este comportamiento podría deberse a que a medida que aumenta la concentración de la solución del silano, aumenta la probabilidad de que durante su hidrólisis el silano forme oligómeros, es decir, forme cadenas poliméricas cortas mediante reacciones de condensación. La formación de homopolímero de bajo peso molecular en soluciones acuosas de silanos y su dependencia con la concentración de la solución ha sido reportado en la literatura (45,47,94). La formación de estos oligómeros, por una parte, disminuye la concentración de grupos hidroxilo en las moléculas del silano y, por otra, al aumentar el tamaño de las moléculas, ya no puede acercarse con facilidad los grupos activos de la celulosa debido a impedimentos estéricos.

La isoterma de adsorción correspondiente a FIBNA es bastante similar a la de

FIB. Sin embargo puede verse que, para el caso de la fibra tratada, la cantidad de silano que se adsorbe es siempre mayor que en la fibra no tratada, es decir que el hecho de remover parcialmente las ceras, lignina y hemicelulosas de la fibra de henequén permite que haya más sitios disponibles para la interacción silano-celulosa. En el caso de FIBNA se observa que el punto máximo de adsorción se da aproximadamente a una concentración del 0.01% que corresponde a una proporción de 0.3% de silano con respecto a las fibras de henequén. Al igual que la isoterma de adsorción de FIB, la isoterma de adsorción de FIBNA también sufre una caída conforme aumenta la concentración inicial de la solución. La isoterma de FIBNA está siempre por arriba de FIB y se tienden a igualar a concentraciones del orden de 0.05% en peso (1.15 % en peso de silano con respecto a la fibra). Este comportamiento refuerza la idea de que la razón por la cual disminuye la adsorción del silano es por la formación de oligómeros de bajo peso molecular, ya que ha sido reportado que la concentración del silano en las inmediaciones del adsorbente es mucho mayor que en el seno de la solución (47)

En la figura 3.8 se muestran los espectros de FTIR de dos soluciones, recién hidrolizadas, del silano A-172. En ella puede observarse que los picos de absorción característicos de los polisiloxanos oligoméricos a 1115, 1061 y 1015 cm^{-1} son de mayor intensidad en la solución concentrada respecto a la diluida. Se observó también que la intensidad de estos picos aumentaba con el tiempo de envejecimiento y que la tasa de crecimiento es mayor para la solución concentrada.

De los resultados obtenidos al generar las isotermas de adsorción se puede concluir que, para las fibras de henequén, la concentración óptima para depositar el silano sobre su superficie es del orden del 0.2 al 0.3 % peso de silano con respecto a la fibra. Este valor es mucho menor al recomendado por los fabricantes de silanos y reportado constantemente en la literatura (42-44,94) para el tratamiento de fibras naturales, que es del orden del 1% en peso del agente de acoplamiento con respecto a la fibra.

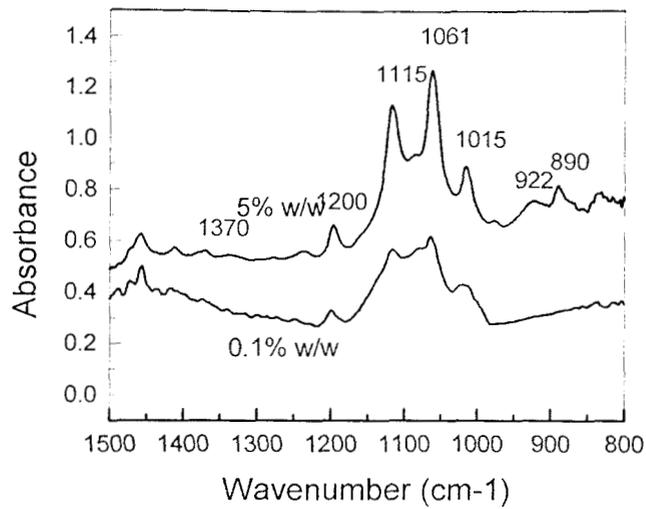


Figura 3.8 Espectro de IR para dos soluciones de silano hidrolizado

La figura 3.9 muestra las fotografías de SEM correspondientes a las fibras tratadas con silano (FIBNASIL). En ellas se puede observar que este tratamiento no cambia de manera apreciable la morfología superficial de la fibra de henequén.

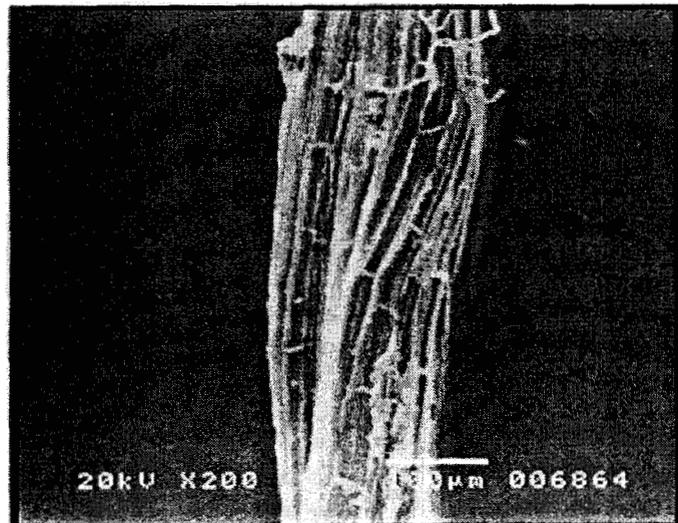


Figura 3.9 Fotografía de SEM para FIBNASIL

En la figura 3.10 se muestran los espectros ESCA obtenidos para FIB, FIBSIL y FIBNASIL respectivamente. En esta figura se pueden apreciar los picos de emisión correspondientes a los constituyentes principales en la superficie de las fibras de henequén que, al ser un producto natural predominan principalmente carbono y oxígeno. Así, en la región de 529-535 eV, se emiten los electrones 1s de oxígeno (O_{1s}) y en la región de 280-292 eV los electrones 1s del carbono (C_{1s}) (91). En lo que respecta al silicio, este presenta un pico de emisión entre 150-155 eV, correspondiente a los electrones 2s (Si_{2s}) y otro en la región 99-104 eV, correspondientes a los electrones 2p (Si_{2p}) (95).

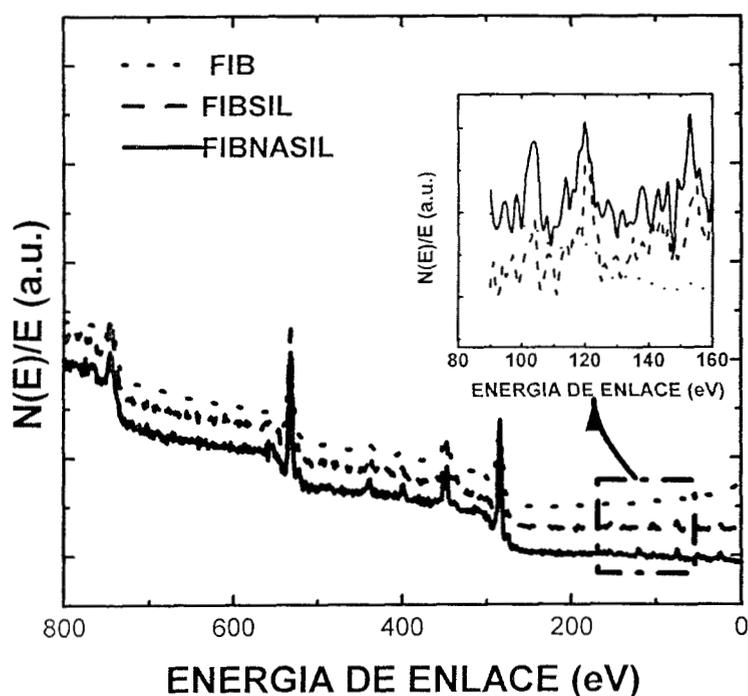


Figura 3.10 Espectro de emisión de ESCA para las fibras de henequén con y sin tratamiento superficial

En el recuadro de la figura 3.10 se presenta una ampliación de la región 90-160 eV con el fin de apreciar con más claridad estos picos de emisión en FIBSIL y FIBNASIL. Se detectaron también otras especies como Ca, Mg, y Cu. Las dos primeras debido probablemente a las características de dureza del agua empleada durante el

desfibrado de las hojas de henequén y el cobre metálico debido a que los extremos de las fibras se sujetaron al portamuestras del equipo con hilos de cobre.

En la figura 3.11 (a) y 3.11(b) se muestran los picos de carbono para FIBSIL y FIBNASIL. Puede verse en ambas gráficas que el efecto del tratamiento con silano se refleja en la picos de emisión del carbono tanto para FIBSIL como para FIBNASIL. El efecto es mayor en FIBNASIL en donde claramente se ve la presencia de un hombro alrededor de 288 eV. La presencia de este nuevo pico sugiere la formación de un nuevo tipo de enlace del carbono, posiblemente el enlace C-O-Si, en la superficie de la fibra y ello significa que las moléculas del silano hidrolizado se han condensado con los grupos hidroxilo de la celulosa presente en las fibras de henequén.

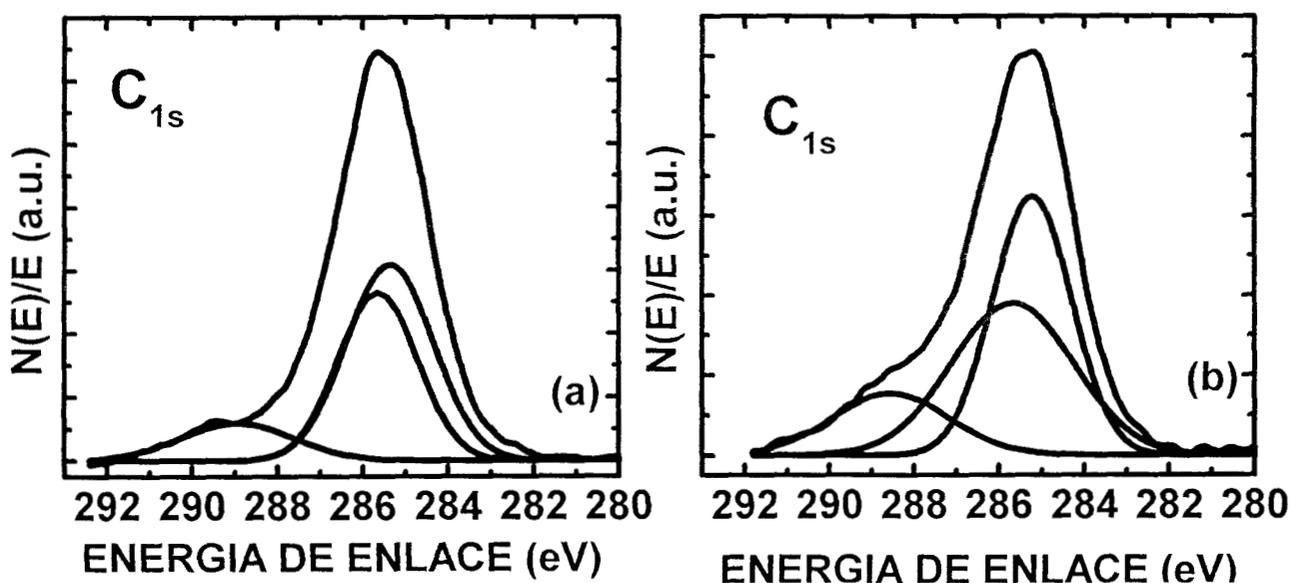


Figura 3.11 Picos de emisión del átomo de carbono para a) FIBSIL y b) FIBNASIL

La mayor intensidad de este hombro en FIBNASIL con respecto a FIBSIL concuerda con los resultados encontrados en el estudio de adsorción, en donde se encontró que la cantidad de silano adsorbido es mayor para la fibra tratada con la solución alcalina y, por lo tanto, es de esperarse que la eficiencia de la reacción de condensación sea mayor en FIBNASIL.

En la figura 3.12 (a) y 3.12 (b) se muestran los picos de emisión

correspondientes al silicio para FIBSIL y FIBNASIL. Puede verse en ambas figuras la presencia de los picos de emisión característicos del átomo de silicio tanto para los enlaces 2p como los 2s.

En FIBSIL se puede observar la presencia de un par de picos de emisión correspondientes a los electrones 2p, uno alrededor de 102 otro alrededor de 104 eV. Toth et al (54) y Morra et al (57) han señalado que la aparición de picos de emisión a energías de enlace mayores a 102 eV es indicativo de la unión del átomo de silicio con más de dos átomos de oxígeno. En nuestro caso el silano utilizado tiene tres grupos etoxi-metoxi unidos al átomo de silicio por lo que es de esperarse una emisión a energías mayores a 102 eV.

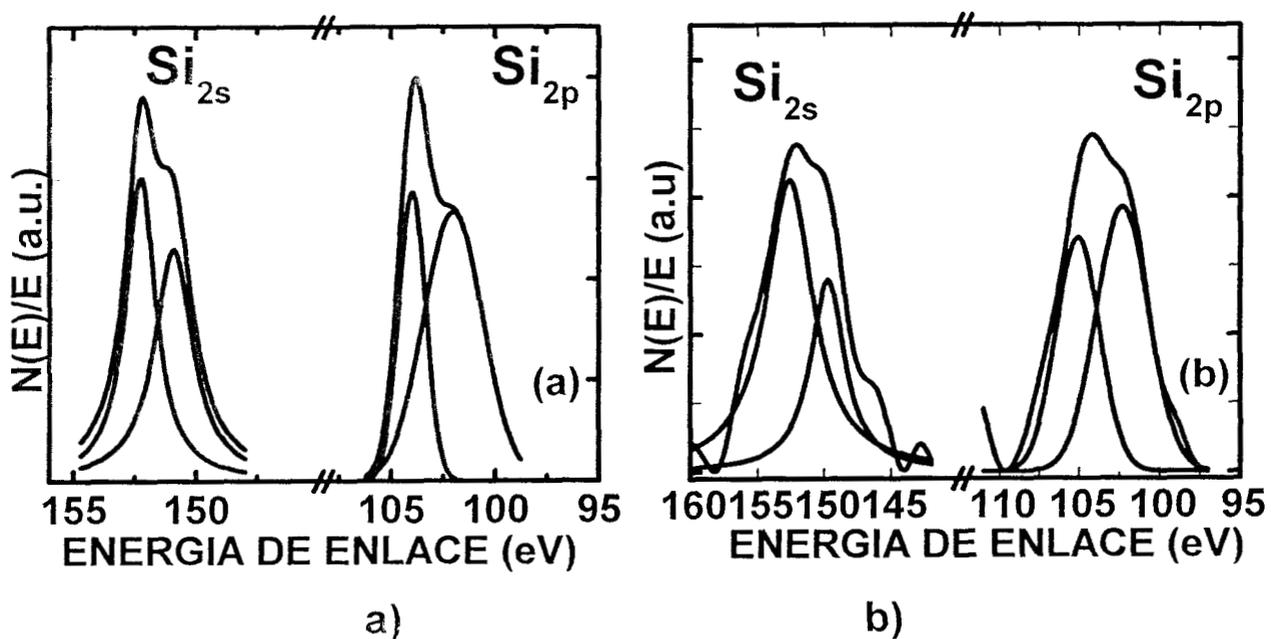


Figura 3.12 Picos de emisión del átomo de silicio para a) FIBSIL y b) FIBNASIL

En el caso de FIBNASIL aparece también un pico correspondiente a 2p a energías de enlace mayores a 102. De hecho el pico ubicado a 104 eV es de mayor intensidad en FIBNASIL que en FIBSIL lo cual es indicativo también de una mayor concentración de átomos de Si sobre la superficie de las fibras de henequén.

Estos resultados confirman la presencia del silano depositado sobre la superficie de las fibras de henequén FIBSIL y FIBNASIL y sugieren que se produjo una reacción

de condensación entre el silano hidrolizado y los grupos hidroxilo de la celulosa de las fibras, siendo la eficiencia de esta reacción mayor para FIBNASIL.

Con el propósito confirmar si el silano depositado sobre las fibras de henequén reaccionó con los grupos hidroxilos de la celulosa, se procedió a analizar las fibras de henequén con y sin tratamientos en un FTIR Nicolet Protégé 460.

En la figura 3.13 (a), se puede apreciar la porción del espectro de infrarrojo, que abarca de 1400 cm^{-1} a 600 cm^{-1} , para la fibra sin tratamiento (FIB) y la fibra tratada con silano (FIBSIL). En ella podemos ver que en general los espectros son muy semejantes; sin embargo, se puede apreciar en el espectro de FIBSIL un incremento de la banda que aparece a 1100 cm^{-1} y la aparición de pequeñas bandas a 765 cm^{-1} y a 698 cm^{-1} aproximadamente. La existencia de la banda a 1100 cm^{-1} , en el espectro de FIB se debe a la presencia del enlace -C-O presente en las fibras, debido a la celulosa.

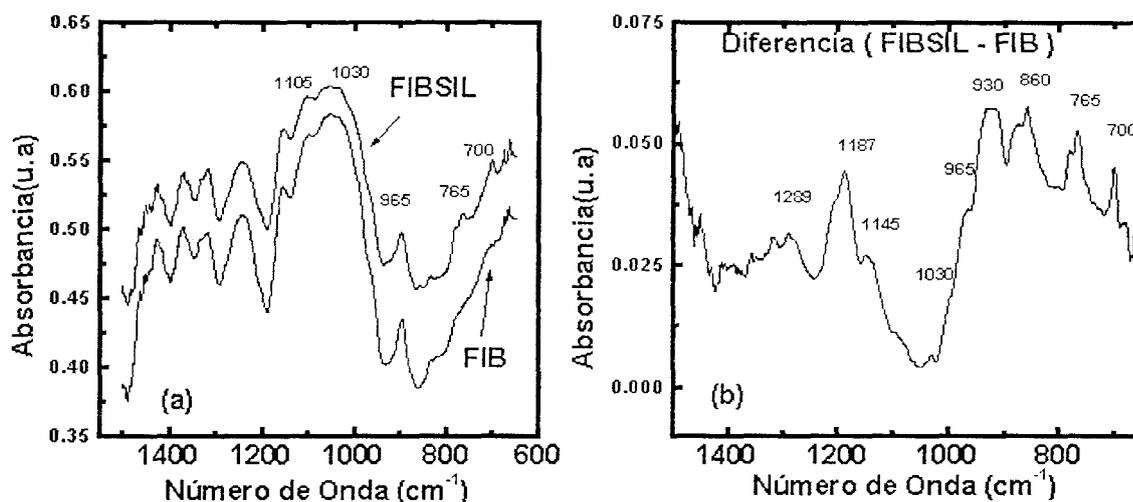


Figura 3.13 Espectro de IR para a) FIB y b)FIBSIL

Sin embargo, los estiramientos asimétricos de los enlaces -Si-O-Si- y -Si-O-C- presentan absorción en esta región (96-97); por lo tanto, el incremento de esta banda en FIBSIL nos indica la presencia de polisiloxanos (Si-O-Si) y/o la reacción entre el silano y la fibra (Si-O-C). La banda a 765 cm^{-1} es propia del estiramiento simétrico del enlace Si-C(45) y la de 700 cm^{-1} corresponde al estiramiento simétrico del enlace Si-O-Si . La aparición de la banda a 700 cm^{-1} comprueba la presencia de los enlaces Si-O-Si indicada por el incremento en la banda a 1100 cm^{-1} , por lo que podríamos decir que se

están formando polisiloxanos; a pesar de lo anterior, no se descarta la presencia a 1100 cm^{-1} del enlace Si-O-C. Cabe hacer notar que al someter a FIBSIL a una temperatura de 120°C durante 2 horas, la intensidad de las bandas a 700 cm^{-1} y a 765 cm^{-1} aumentó. Este fenómeno, ha sido reportado con anterioridad por Hansen et al. (98) y se debe a que al aumentar la temperatura, los silanoles aun presentes en la fibra se condensan para formar polisiloxanos.

Hansen et al (98) asignan la banda alrededor de 1150 cm^{-1} a un estiramiento asimétrico del enlace Si-O-Si, el cual sería una comprobación más de la presencia de polisiloxanos en la fibra. El estiramiento asimétrico probablemente se deba a que durante la hidrólisis del silano éste se puede hidrolizar en el grupo metoxi, en el grupo etoxi o bien, permanecer sin hidrolizar. En este estudio probablemente se estén sobreponiendo ambos efectos.

La diferencia de espectros FIBSIL-FIB se muestra en la Figura 3.13 (b). Las bandas características de absorción del enlace - Si-O-Si- a 700, 1030, 1145 y 1187 cm^{-1} confirman, sin lugar a dudas, la presencia de polisiloxanos (47,96) y los hombros a 965 y 1200 cm^{-1} , característicos del enlace - Si-O-C- (92) parecen confirmar también la reacción entre el silano hidrolizado y la fibra de henequén. Es interesante hacer notar que las bandas de absorción a 860 y 930 cm^{-1} correspondientes al enlace Si - OH (47) indican la presencia de silano hidrolizado residual en FIBSIL.

En la figura 3.14(a) se puede apreciar parte de los espectros infrarrojos (región de 1400 a 600 cm^{-1}) de la fibra tratada con NaOH (FIBNA), así como de la tratada con NaOH y silano (FIBNASIL).

Puede verse una banda de absorción a 1200 cm^{-1} y los hombros a 765 y 700 cm^{-1} en FIBNASIL. La banda de absorción bien definida a 1200 cm^{-1} corresponde al enlace Si-O-C (96) mientras que las bandas de absorción a 700 y a 765 cm^{-1} , mencionadas anteriormente, son características de los enlaces Si-O-Si y Si - C respectivamente. Así mismo, puede observarse un incremento en la intensidad de la banda ancha en la región de 950 - 1150 cm^{-1} banda ancha.

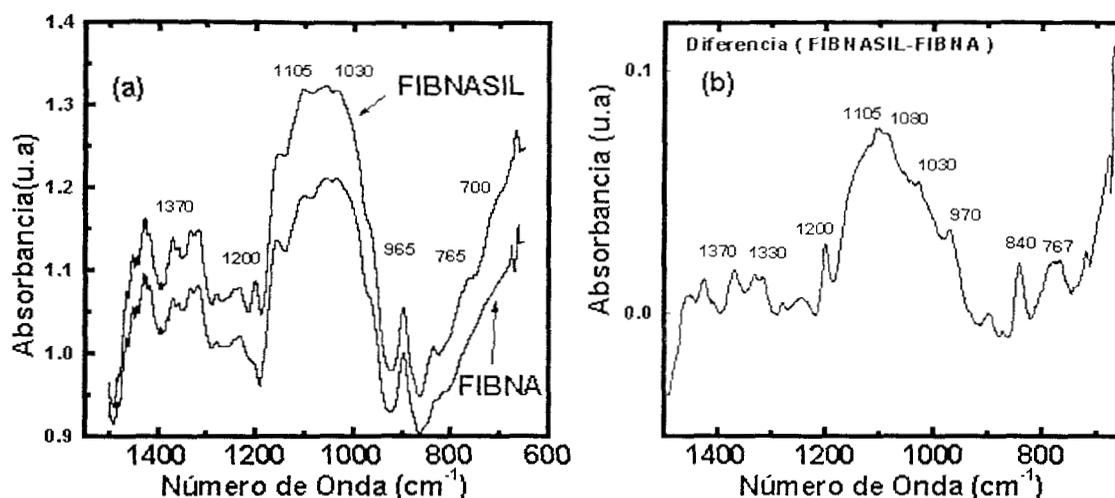


Figura 3.14 Espectros de IR para FIBNA y FIBNASIL (a) y la diferencia de ambos (b)

Este comportamiento, como en el caso de FIBSIL, se atribuye a la presencia de los enlaces -Si-O-Si- y / o Si-O-C- sobre la superficie de las fibras de henequén tratadas con silano. Cabe hacer notar que en FIBNASIL el crecimiento de la banda de 1100 cm^{-1} es independiente de la temperatura a la cual se postcura la fibra, además de que al incrementar la temperatura de curado las bandas de 765 cm^{-1} y 700 cm^{-1} van desapareciendo. Si tomamos en cuenta que la banda de 700 cm^{-1} (que confirma la presencia del enlace -Si-O-Si-) disminuye al curar la fibra a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, mientras que la absorción a 1100 cm^{-1} se mantiene, esto nos indica claramente que el incremento en la intensidad de esta banda se debe a la formación de enlaces -Si-O-C- , lo que evidentemente confirma la reacción entre el silano y la fibra.

Como en el caso anterior, otra de las bandas que se incrementa ligeramente es la que aparece a 1150 cm^{-1} , asociada a la presencia de polisiloxanos, la cual se confirma por la banda que aparece a 700 cm^{-1} .

En la Figura 3.14 (b) se muestra la diferencia en los espectros para FIBNASIL y FIBNA. La presencia de unas pequeñas bandas de absorción a 700 , y a 1030 cm^{-1} muestran la presencia de polisiloxanos en la superficie de las fibras, mientras que las bandas de absorción bien definidas a 965 , 1200 y 1370 cm^{-1} confirman la presencia del enlace -Si-O-C- en FIBNASIL y por lo tanto de que la reacción de condensación entre el silano hidrolizado y la fibra de henequén se llevó a cabo. La intensidad de estas

bandas aunado a la baja presencia de polisiloxanos y la ausencia de las bandas características del enlace Si-OH sugiere que la reacción de condensación se da en mayor proporción en FIBNASIL que en FIBSIL.

En FIBNASIL se aprecia mejor la evidencia de reacción entre el silano y la fibra de henequén que en FIBSIL, debido a que el tratamiento con el hidróxido de sodio elimina ciertos componentes de la fibra, y hace susceptible a la porción celulósica de reaccionar con el silano. Esto concuerda satisfactoriamente con los resultados encontrados en el estudio de adsorción, en donde se observó que las fibras tratadas con NaOH son capaces de adsorber una mayor cantidad de silano. Por lo mencionado anteriormente, se puede decir que tanto en FIBSIL como en FIBNASIL hay evidencia de la formación de homopolímero (polisiloxanos) y de reacción con el sustrato; sin embargo, en FIBSIL la formación de homopolímero es mucho mayor que en FIBNASIL, siendo en éste último más evidente la reacción entre el silano y la fibra que en el primero. Esto se ilustra en el esquema 3.15 para FIBSIL (en donde hay poca reacción con la fibra y mucha formación de polisiloxanos) y para FIBNASIL (en donde hay más reacción del silano con la fibra y poca formación de polisiloxanos).

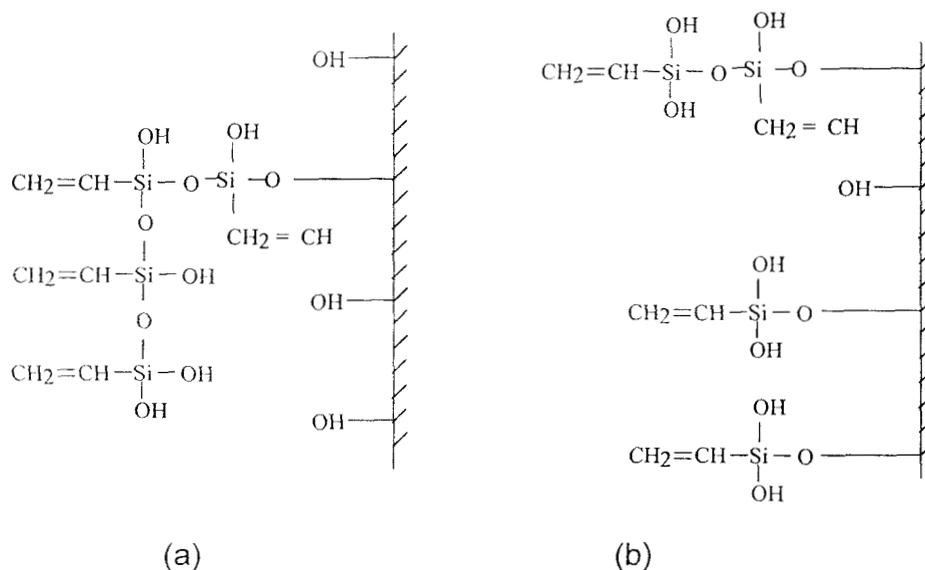


Figura 3.15 Esquema propuesto para representar los enlaces formados en a) FIBSIL y en b) FIBNASIL con el silano.

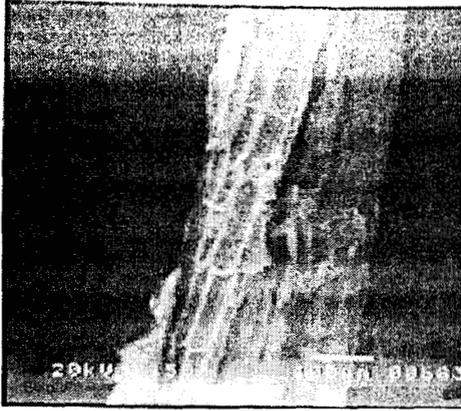
Estos resultados confirman la ocurrencia de la reacción de condensación entre el agente de acoplamiento silano A-172 y las fibras de henequén, y que la eficiencia de esta reacción es mayor para las fibras que recibieron el tratamiento alcalino (FIBNASIL) con respecto a las que no lo recibieron (FIBSIL).

Tratamiento de impregnación

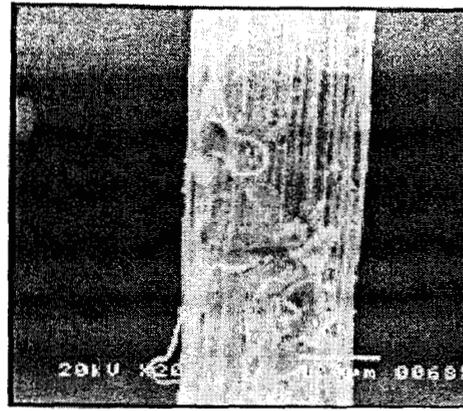
El objeto de impregnar primero las fibras con el polímero usado como matriz fue para que el polímero en solución penetrara en todas las imperfecciones de la fibra y propiciar un mejor mojado de las fibras por parte de la matriz polimérica. Lo anterior es un aspecto importante ya que durante el procesado del material compuesto, la viscosidad del polímero es tan alta que no es de esperarse un buen mojado.

El cambio en la morfología superficial de las fibras impregnadas se siguió con la ayuda de un microscopio electrónico de barrido. Las fibras impregnadas fueron sometidas a una extracción Soxlet con Xileno para determinar la cantidad de resina depositada en ellas. Esta determinación fue hecha por triplicado y aproximadamente un 5% (w/w) de HDPE, con respecto a la fibra, se encontró que se depositó en la superficie de la fibra.

En la figura 3.16 se observan las micrografías obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido tanto para las fibras impregnadas FIBPRE, como para las fibras tratadas con NaOH y luego impregnadas denominadas FIBNAPRE. En ambas fibras se alcanza a distinguir que existe presencia del polietileno sobre su superficie. Sin embargo, se observa que hay un mayor depósito del HDPE sobre FIBNAPRE, en comparación con FIBPRE, ya que la fibra está más recubierta con una película del HDPE. Lo anterior es fácilmente explicable si recordamos que en FIBNA existen más imperfecciones y cavidades en donde se puede alojar el polímero, en relación con FIB.



a)



b)

Figura 3.16. Fotografías de Microscopía Electrónica de Barrido para a) FIBPRE y b) FIBNAPRE.

3.3. Caracterización micromecánica de la interface fibra-matriz

Para evaluar la influencia de los distintos tratamientos realizados a las fibras de henequén sobre las propiedades de la región interfacial fibra-matriz, se procedió a evaluar las propiedades micromecánicas de materiales modelo de una sola fibra, por medio de las técnicas del desprendimiento de la fibra a tensión y la técnica de fragmentación de una fibra.

Determinación de la resistencia cortante interfacial (RCI) por el método de desprendimiento de la fibra a tensión ó zafado de una fibra.

Las curvas típicas de carga-desplazamiento para FIB, FIBNA, FIBNASIL y FIBNAPRE, correspondientes a la prueba de desprendimiento de la fibra a tensión, ó zafado de una fibra, se muestran en la fig. 3.17, en donde puede verse que todas las curvas muestran el comportamiento no lineal característico de una matriz dúctil (61,68-70).

Sin embargo, a valores de carga mayores hay diferencias significativas en la forma en que estas curvas se comportan. En FIB se puede notar que la carga aplicada aumenta en forma gradual y cuando alcanza un valor máximo hay una transición suave antes de comenzar a descender de una manera lineal hasta que la totalidad de la fibra

embebida es extraída de la matriz polimérica. Este comportamiento sugiere que la interface fibra-matriz es débil y que la adherencia es pobre como resultado de la incompatibilidad entre la fibra hidrofílica y la matriz hidrofóbica. El tratamiento alcalino de las fibras induce un ligero cambio en las propiedades de la interface. Esto puede apreciarse en la curva correspondiente a FIBNA, donde puede verse que la interface presenta una mayor resistencia a fallar, es decir la interacción fibra-matriz es mejor con respecto a FIB.

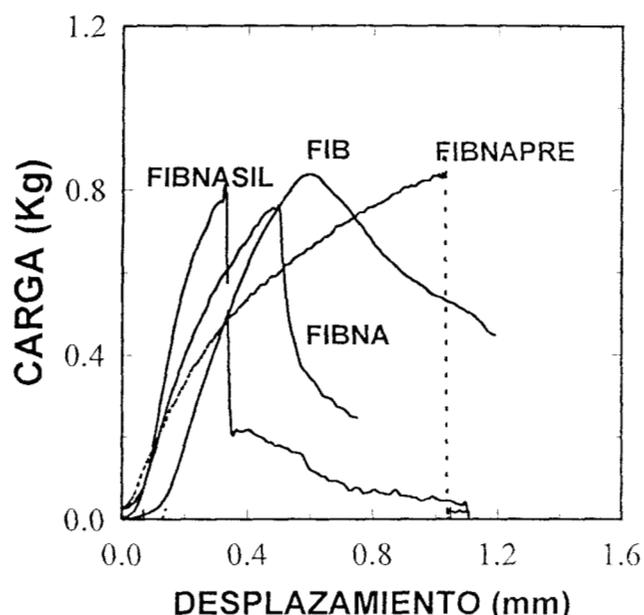


Figura 3.17. Curvas carga-desplazamiento para la prueba desprendimiento de la fibra a tensión

Este aumento en la interacción fibra-matriz es atribuible al incremento en la rugosidad de la fibra, lo cual propicia una mayor interacción de tipo mecánico entre las fibras y la matriz termoplástica. En el caso de la fibra tratada con el silano, FIBNASIL, la curva carga-desplazamiento presenta el comportamiento de una interfase moderadamente fuerte; es decir, después de que la interfase ha fallado, la fibra puede ser extraída de una manera controlada (68). En este caso se presenta un mecanismo distinto posiblemente controlado por fricción de tipo Coulomb entre la fibra y la matriz o por desgarramiento de la fibra. Por otra parte, en la curva correspondiente a FIBNAPRE es evidente que la interfase falla en forma catastrófica, pues

inmediatamente después del desprendimiento de la fibra, la carga aplicada cae hasta un valor de cero. Este comportamiento se atribuye al de una interfase con una fuerte adherencia (68).

Por otra parte, se puede ver en la figura 3.18 que la dependencia de la fuerza máxima de adherencia con la longitud embebida sigue un comportamiento lineal con una pendiente distinta para cada tratamiento. Esto parece indicar cierta ductilidad de la región interfacial (69,70) y que los tratamientos superficiales aumentan la interacción de la fibra matriz. Las pendientes de estas curvas indican que la interacción de la fibra matriz aumenta en el orden FIB < FIBNA < FIBNASIL < FIBNAPRE.

La resistencia cortante interfacial (RCI), calculada usando el diámetro equivalente (Ec. 1.1) y el perímetro medido (Ec. 1.4), de la fibra de henequén para la

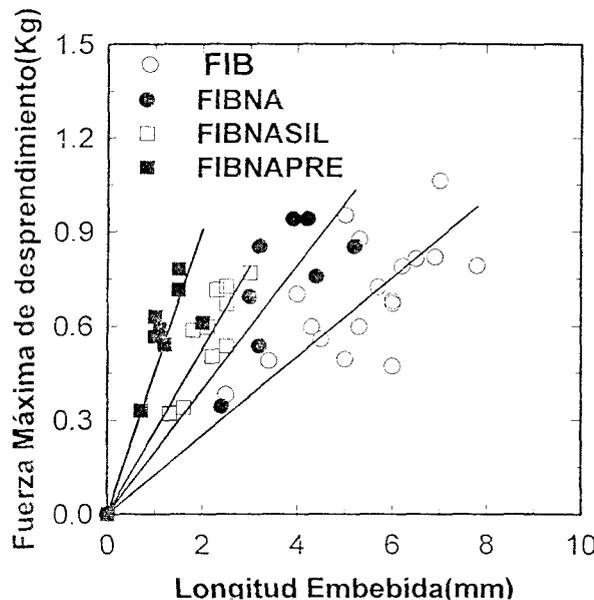


Figura 3.18. Curvas carga máxima-longitud embebida para distintos tratamientos en la prueba de desprendimiento de la fibra a tensión.

prueba de desprendimiento de la fibra a tensión, se presenta en la figura 3.19.

Se puede apreciar que el tratamiento superficial de la fibra aumenta la RCI en el orden FIB < FIBNA < FIBNASIL < FIBNAPRE. Como se puede apreciar el tratamiento alcalino muestra un ligero incremento en la interacción fibra-matriz principalmente debido a la superficie rugosa más elevada de la fibra que permita cierto amarre

mecánico. Sin embargo la fibra impregnada (FIBNAPRE) dio claramente mejores resultado que FIBNA, incluso que FIBNASIL. Esto indica que el mojado de la fibra por la matriz juega un papel clave en la adherencia fibra matriz.

También se puede inferir que es la alta viscosidad de la matriz en estado fundido la que no permite un mojado adecuado de la fibra, lo que explicaría el pequeño aumento en la RCI para FIBNA.

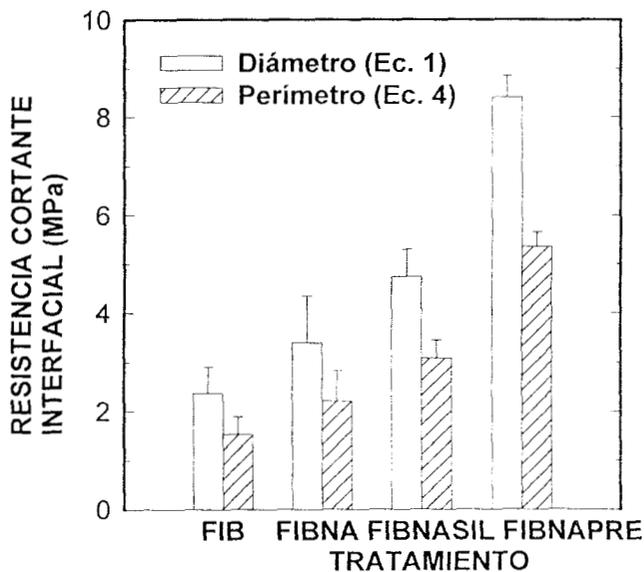


Figura 3.19 Efecto del tratamiento superficial en la RCI en la prueba de desprendimiento de la fibra a tensión.

El tratamiento superficial de las fibras con el silano también refuerza la interacción de la fibra con la matriz como se puede observar del aumento del RCI, aunque tal incremento es un poco menos que el observado para la fibra impregnada. Varios autores (17,29,30,78,99) han señalado que la silanización de fibras naturales modifica las propiedades de la superficie y que aumenta la interacción de la fibra matriz. El silano usado en este trabajo para modificar la fibra, tiene dos grupos funcionales: un grupo alcoxi hidrolizable, capaz de condensar con los grupos hidroxilos presentes en la superficie de las fibras, y un grupo organofuncional (vinil) capaz de interaccionar con la matriz termoplástica. Los silanos alcoxi hidrolizados pueden

experimental reacciones de condensación, catalizadas por medios ácidos ó básicos, para formar enlaces covalentes y promover una mejor adherencia fibra-matriz. Además de estas reacciones del silanol y los grupos hidroxilicos superficiales, puede ocurrir la formación de estructuras de polisiloxanos oligoméricos (47). Una figura esquemática de las interfases formadas por las fibras tratadas y no tratadas se muestra en la Figura 3.20, en donde las cadenas poliméricas del HDPE se muestran como líneas en zigzag.

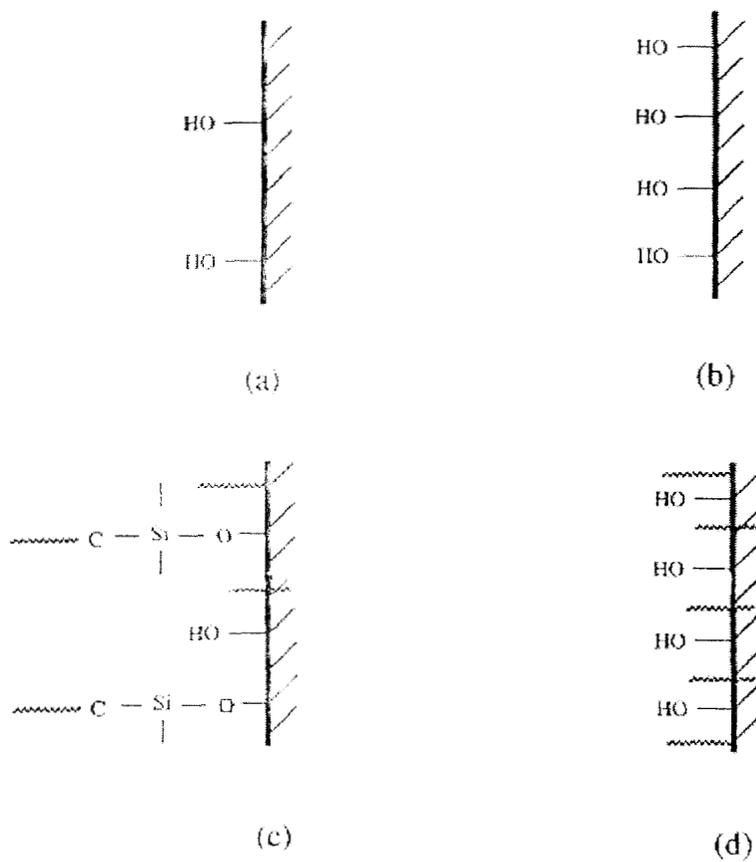


Figura 3.20 Esquema de las interfaces formadas para a) FIB, b) FIBNA, c) FIBNASIL y d) FIBNAPRE.

Determinación de la resistencia cortante interfacial (RCI) por el método de fragmentación de una sola fibra

La RCI calculada de los resultados de la prueba de fragmentación de una sola fibra usando el diámetro de fibra equivalente (Ec. 1.3) y el perímetro medido (Ec.1.5) se muestran en la figura 3.21.

Se puede ver que todos los tratamientos mejoran las interacciones de la fibra matriz, y se observa en este caso que las fibras tratadas con silano dieron los mejores resultados. Se debe hacer notar que la Ec. (1.5) sistemáticamente da lugar a valores más bajos que la Ec. (1.3) pero tienen la misma tendencia. Estos resultados pueden fácilmente ser explicados porque, como se mencionó antes, el tratamiento con NaOH removi6 parcialmente la lignina y hemicelulosas de la superficie de la fibra, así como al incrementar la rugosidad aumenta el 1rea superficial de la fibra.

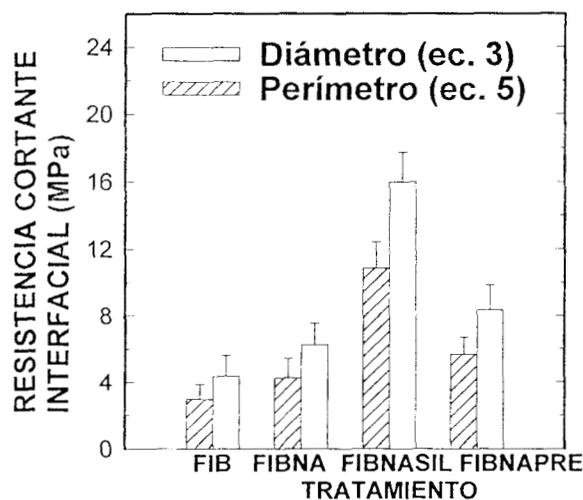


Figura 3.21 Efecto del tratamiento superficial en la resistencia cortante interfacial (RCI) en la prueba de fragmentación de una fibra.

Este aumento en el 1rea de contacto podr1a propiciar que los grupos hidroxilos que existen en la superficie de las fibras de celulosa tengan una mayor oportunidad de interactuar con las mol6culas del silano hidrolizado. Es interesante notar que en la prueba de zafado de una fibra se encontraron valores de la RCI menores que los

encontrados en la prueba de fragmentación. Esto ha sido reportado también en la literatura para materiales compuestos de ingeniería (7,60).

Es importante mencionar que en la prueba de desprendimiento de la fibra a tensión, la RCI es mayor para las fibras impregnadas con la matriz incluso que las fibras que han sido tratadas con el agente de acoplamiento del tipo silano. Sin embargo, en la prueba de fragmentación de una fibra, la RCI calculada es mayor para las fibras tratadas con el silano que las impregnadas con la matriz. Cabe señalar que hay diferencias entre ambas pruebas. En el primer caso, la fibra está sometida a una fuerza axial y ello da como resultado que la fibra se contraiga en la dirección radial y, por lo tanto, disminuya el esfuerzo radial resultante en la dirección normal a la fibra. Una consecuencia de esto es que hay una disminución en la componente friccionante en la interface fibra matriz. Asimismo se ha reportado en la literatura (7,68,69) que la componente radial de esfuerzo en el punto donde la fibra emerge de la matriz es positiva; esto es, que existe un esfuerzo de tensión que después cambia de signo en puntos más alejados de la superficie. Todo esto puede facilitar el comienzo y la propagación de la falla en la interface. Por otra parte, en la prueba de fragmentación de una fibra, la carga se aplica directamente a la matriz y los esfuerzos se transfieren a la fibra a través de la región interfacial. En este caso, las fuerzas de tensión aplicadas también inducen una reducción de la sección transversal y una contracción de la fibra y de la matriz por el efecto de Poisson. Tal reducción de la sección transversal induce una componente de esfuerzo radial a compresión sobre la fibra, y la componente friccional de adherencia debe aumentar dependiendo de la reducción neta de la sección transversal entre la fibra y la matriz.

En el caso de fibras impregnadas, la contracción de la sección transversal debido al efecto de Poisson estaría más restringida debido a que aquellas cadenas poliméricas que lograron penetrar en las cavidades de la fibra están ancladas o amarradas mecánicamente, y presentan una oposición a la contracción de la fibra. En el caso de la fibra tratada con silano, probablemente los enlaces covalentes formados entre la fibra y la matriz estén en una proporción menor que las cadenas poliméricas ancladas en la fibra y por tanto no contribuyen en forma significativa a impedir la contracción de la fibra. Asimismo, en la prueba de desprendimiento a tensión, la fibra

es completamente extraída de la matriz y, en el caso de la prueba de fragmentación, a fibra no es extraída sino solamente es fracturada adentro de la matriz. Así, para extraer completamente la fibra de la matriz es necesario aplicar una fuerza mayor sobre la fibra, ya que hay que vencer a ambos: la componente de fricción y el polímero que ha penetrado adentro de la fibra. Ambos tienen que fallar por completo, ya sea por esfuerzos a tensión o a cortante para que ocurra el zafado de la fibra. Cuando las fibras han sido tratadas con el silano, la adherencia resultante entre la fibra y la matriz será más eficiente, con respecto a las fibras impregnadas, si éstas no sufren una contracción considerable.

Con base en estos resultados, es de esperarse que si aplicamos ambos tratamientos a las fibras, la RCI debería ser mayor debido al efecto combinado de ambos tratamientos. Los resultados de estas pruebas se muestran en la Tabla 3.1, en donde puede verse que las fibras tratadas con el silano e impregnadas posteriormente con la matriz dan lugar a valores de la RCI mayores en ambas pruebas micromecánicas.

TABLA 3.1

Tratamiento	RCI (MPa)	
	Desprendimiento a tensión	Fragmentación
FIBNAPRE	8.0	9.0
FIBNASIL	5.0	16.0
FIBNASILPRE	9.0	20.0

3.4 Propiedades efectivas del material compuesto.

Con el fin de evaluar la influencia de los distintos tratamientos superficiales realizados a las fibras de henequén, se prepararon materiales compuestos con un 30 % en volumen de fibra. A estos materiales se les determinó su resistencia a cortante por método de losipescu, su resistencia a tensión y su resistencia a flexión.

Resistencia a cortante del material compuesto por el método de losipescu.

Los resultados de la resistencia a cortante de los materiales compuestos preparados se muestran en la figura 3.22. Como se puede apreciar claramente, todos los tratamientos realizados a las fibras de henequén aumentan la resistencia a cortante, sin embargo puede observarse que el incremento en esta propiedad es marginal para las fibras tratadas con la solución alcalina (FIBNA) y las fibras impregnadas con la matriz (FIBNAPRE) comparadas con las fibras sin ningún tratamiento (FIB). De hecho no existe diferencia significativa entre los valores promedio de la resistencia a cortante para estos tratamientos.

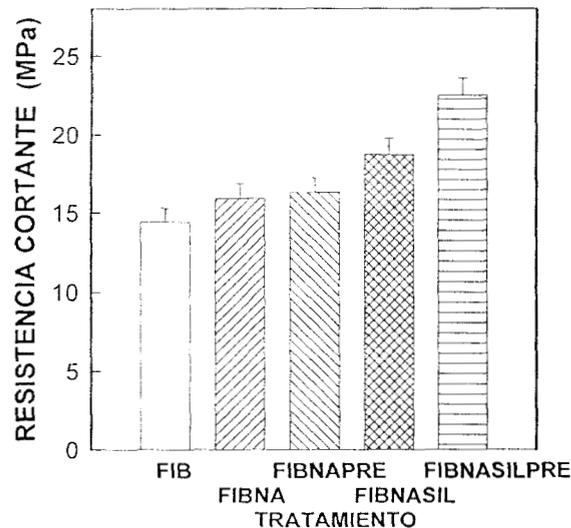


Figura 3.22 Resistencia a cortante del material compuesto HDPE-Henequén.

En lo que respecta a los materiales con las fibras silanizadas, el incremento en la resistencia es significativo, ya que aumenta en un 28%; lo cual nos indica que las propiedades del material están aumentando principalmente debido a la componente química de adherencia. Cabe hacer notar que si las fibras silanizadas son impregnadas con la matriz antes de preparar el material compuesto, se obtienen los valores más altos para la resistencia a cortante, pues se incrementa en un 55%. Resulta evidente de estos resultados que tanto la componente mecánica como la química son importantes para aumentar al máximo las propiedades del material compuesto.

En la figura 3.23 se muestran las superficies de fractura para las muestras ensayadas en la prueba de cortante (IOSIPESCU).

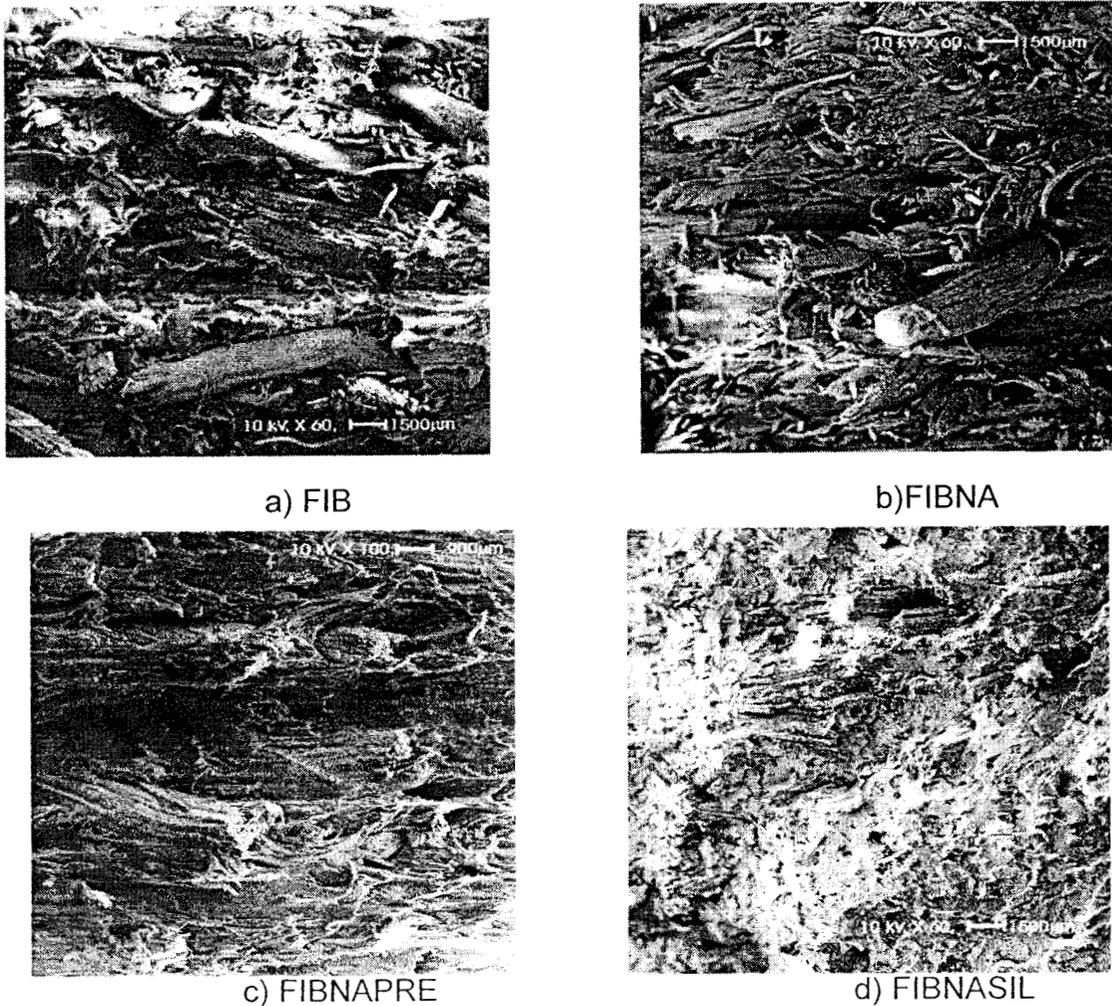


Figura 3.23 Superficies de fractura para la prueba de IOSIPESCU

En ellas puede verse que tanto la impregnación de la fibra como el tratamiento con el silano promueven una mayor interacción fibra-matriz, ya que se puede observar que las fibras están recubiertas de polímero; mientras que en FIB y FIBNA se puede ver claramente que no hay indicios de polímero sobre la superficie de la mayoría de las fibras. De hecho las fibras en FIBNAPRE se ven casi completamente recubiertas de polímero y en FIBNASIL las fibras están inmersas en la matriz, y es incluso mucho más difícil identificarlas como tales. Además, en FIBNASIL no hay indicios de cavidades que pudieron haber alojado alguna fibra, sino lo que se observa es que las fibras están rotas o se desgarraron.

Determinación de la resistencia a tensión del material compuesto.

La resistencia a tensión del material compuesto HDPE-fibras de henequén para los distintos tratamientos se muestran en la figura 3.24.

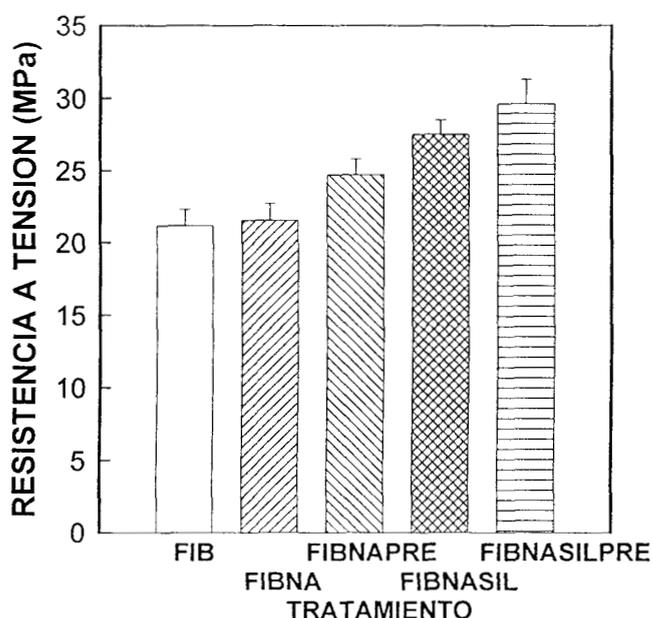
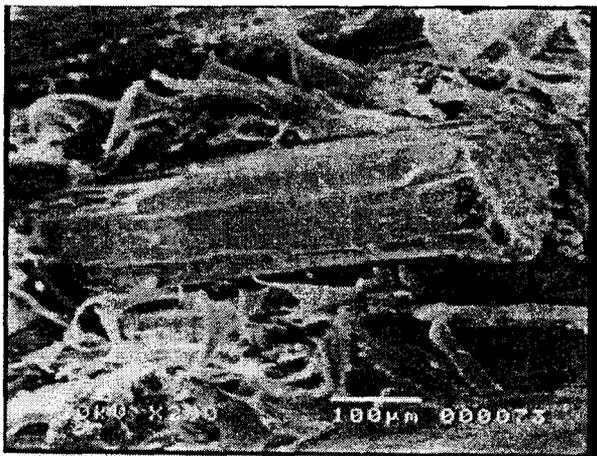


Figura 3.24 Resistencia a Tensión del Material Compuesto HDPE-fibras de henequén

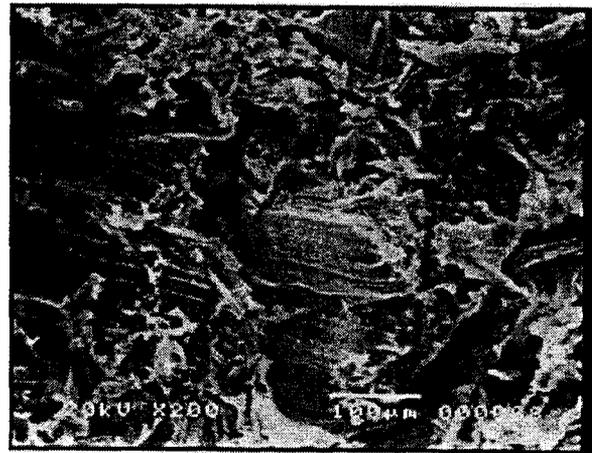
En esta figura puede verse que la resistencia a tensión del material compuesto es mayor para las fibras, tanto para las fibras impregnadas con la matriz (FIBNAPRE)

como para las fibras silanizadas (FIBNASIL) con respecto a las fibras sin tratamiento y las tratadas con la solución alcalina. Estos incrementos son del orden del 10 % y del 28% respectivamente. Es importante hacer notar que las fibras tratadas con silano, y posteriormente impregnadas con la matriz son las que dan los mejores resultados, ya que la resistencia a tensión se incrementa en un 42%. Esto, de nueva cuenta, nos indica que el procesamiento del material compuesto, al menos para el caso de matrices termoplásticas, juega un papel preponderante en sus propiedades finales.

La figura 3.25 muestra las micrografías de la superficie de fractura de especímenes sujetos a tensión. Se puede apreciar en la figura 3.25 (a) que las fibras sin tratamiento (FIB) sufren el fenómeno de "pull-out" en mayor proporción que las sujetas a los demás tratamientos; además de que la matriz tiende a desgarrarse. En la figura 3.25(b) se presentan las fibras que han sido tratadas con NaOH y se puede apreciar que las fibras también sufren el fenómeno de "pull-out", pero la longitud de las fibras extraídas es menor que en el caso de FIB. Además, algunas fibras sufren desgarramiento como consecuencia de un mejor "amarre" mecánico entre la fibra y la matriz inducido por la rugosidad de la fibra.



a) FIB

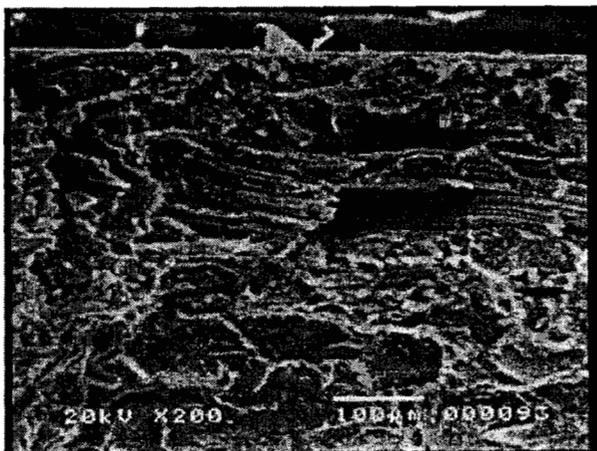


b) FIBNA

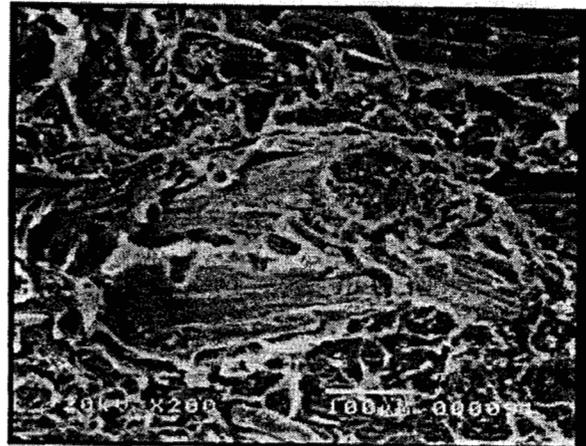
Figura 3.25 Superficies de fractura para la prueba a Tensión del Material Compuesto HDPE-fibras de henequén

En el caso de las fibras impregnadas, en la figura 3.26 (a) se puede apreciar que cuando las fibras han sido tratadas, primero con NaOH y luego con impregnación, se

aprecia un incremento en la interacción fibra-matriz, ya que la forma en que falla la matriz es diferente. No se aprecian muchas cavidades debidas al zafado de las fibras y hay evidencias de desgarramiento o desfibrilación de las fibras. En el caso de FIBNASIL las fibras están completamente recubiertas; se aprecia que fallaron por ruptura y también por desgarramiento y no se observa que fallen por desprendimiento como puede apreciarse en la figura 3.26(b).



a) FIBNAPRE



b) FIBNASIL

Figura 3.26 Superficies de fractura para la prueba a Tensión del Material Compuesto HDPE-fibras de henequén

Determinación de la resistencia a flexión del material compuesto.

La resistencia a flexión de los materiales compuestos obtenidos en este trabajo se presenta en la figura 3.27.

En esta gráfica se puede observar que la resistencia a flexión del material compuesto sigue una tendencia similar a la observada para la resistencia a cortante y la resistencia a tensión.

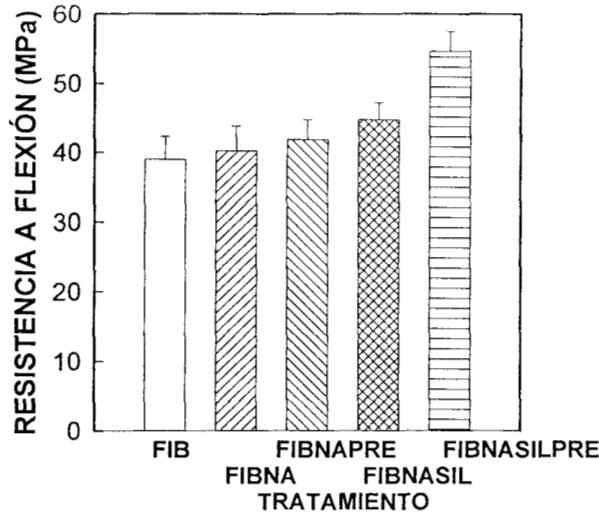


Figura 3.27 Resistencia a Flexión del Material Compuesto HDPE-fibras de henequén

Es decir, ni el tratamiento alcalino ni la impregnación de las fibras aumentan en forma significativa la resistencia a flexión del material. Incluso el tratamiento con silano no muestra un incremento apreciable como en las otras dos pruebas mecánicas, ya que el incremento es del orden del 12%. Una vez más el material preparado con las fibras silanizadas e impregnadas con la matriz (FIBNASILPRE) incrementaron en una mayor proporción la resistencia a la flexión, ya que esta se incrementó en un 35%.

En la figura 3.28 se muestran las micrografías de la superficie de fractura de especímenes sujetos a ensayos a flexión. Se puede apreciar en la figura 3.28 (a) y 3.28 (b) que las fibras sin tratamiento (FIB) y tratadas con la solución alcalina (FIBNA), pueden ser extraídas limpiamente de la matriz y que predominan en la superficie de fractura muchas fibras limpias sin evidencia de polímero depositado sobre ellas. Es decir que la interacción fibra matriz es muy pobre.

En el caso de FIBNAPRE, se puede ver que las fibras están casi completamente recubiertas de polímero y se alcanzan a distinguir algunas fibras que fallaron por desgarramiento. Esto es un indicio de una mejor interacción entre la fibra y la matriz. En el caso de FIBNASIL las fibras están completamente recubiertas, se aprecia que fallaron por ruptura y también por desgarramiento, y no se observa que fallen por desprendimiento como puede verse en las figuras 3.29 (a) y 3.29(b) respectivamente.



a) FIB

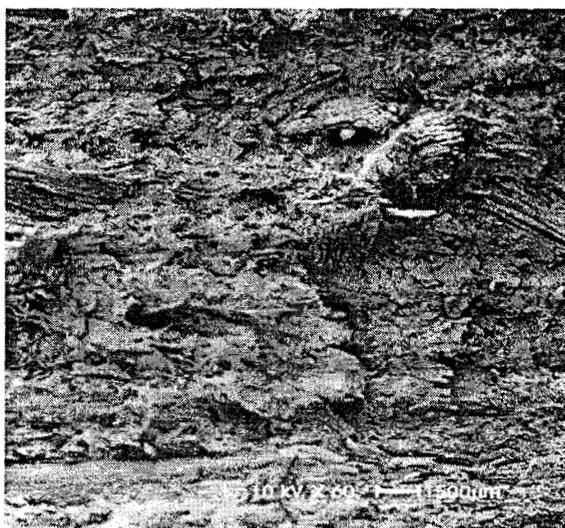


b) FIBNA

Figura 3.28 Superficies de fractura para la prueba a Flexión del Material Compuesto HDPE-fibras de henequén



a) FIBNAPRE



b) FIBNASIL

Figura 3.29 Superficies de fractura para la prueba a Flexión del Material Compuesto HDPE-fibras de henequén

3.5 Influencia de la eficiencia del depósito del agente de acoplamiento sobre las propiedades locales y efectivas del materia compuesto.

En este trabajo se ha implementado una metodología para diseñar materiales compuestos termoplásticos con fibras naturales, en donde se ha hecho énfasis en la caracterización de las propiedades físicas, químicas y mecánicas de las fibras naturales; en el proceso por medio del cual se deposita un agente de acoplamiento del tipo silano y como interacciona con las fibras; y como influye este tratamiento superficial sobre las propiedades locales y efectivas del material compuesto.

Por medio de la construcción de las isotermas de adsorción y de los análisis de FTIR y ESCA, se encontró que el silano se deposita principalmente por medio de un proceso de adsorción física, en donde las moléculas del silano hidrolizado interaccionan con los grupos hidroxilos de la celulosa de las fibras, y posteriormente, al ser sometida la fibra a un proceso de secado y postcurado, se produce una reacción de condensación entre ambos grupos funcionales. Asimismo, se encontró que existe una concentración óptima para depositar el silano sobre la superficie de las fibras de henequén, que en este caso es del orden del 0.2 al 0.3 % peso de silano con respecto a la fibra, el cual es mucho menor al 1% en peso recomendado por los fabricantes de silanos y reportado constantemente en la literatura para el tratamiento de fibras naturales. A concentraciones superiores al 1.5%, la eficiencia del tratamiento disminuye en forma dramática.

Con el fin de ver como influye la eficiencia del depósito del silano sobre las propiedades de la región interfacial y sobre las propiedades efectivas del material compuesto, las fibras de henequén se sometieron a un tratamiento con el silano en dos puntos adicionales de la isoterma de adsorción. Uno de ellos al inicio de la isoterma, cuando la cantidad de silano es baja, y el otro, después del máximo en la isoterma de adsorción. A continuación se prepararon especímenes para realizar las pruebas de fragmentación de una fibra y para ensayos de tensión.

En la figura 3.30 se grafican los resultados de ambas pruebas, incluyendo los realizados con anterioridad durante el desarrollo del trabajo.

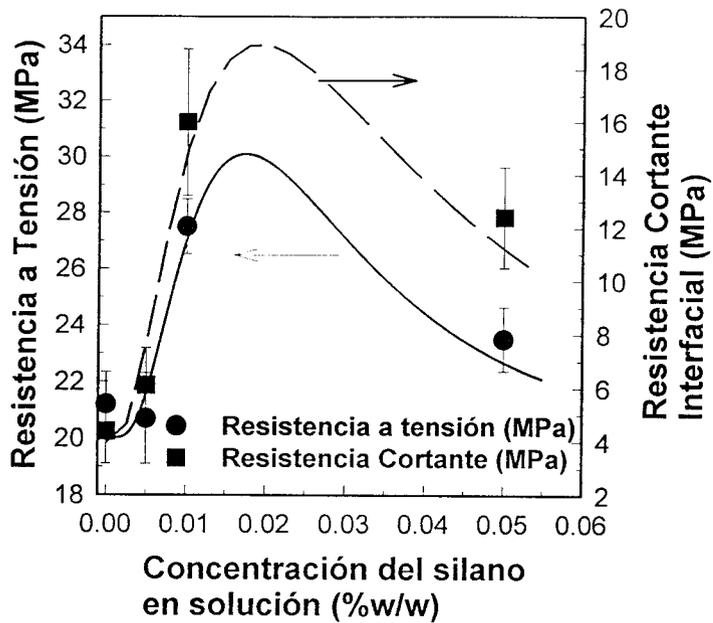


Figura 3.30. Efecto de la eficiencia del depósito de silano sobre las propiedades micromecánicas y efectivas del material compuesto HDPE-Henequén

Puede observarse en dicha gráfica como la tendencia que siguen las propiedades micromecánicas y las propiedades efectivas del material son similares a la isoterma de adsorción; es decir, cuando hay poca cantidad de silano depositado sobre las fibras las propiedades de la región interfacial disminuyen y en consecuencia las propiedades efectivas del material también. Este hecho resalta la importancia de usar las isotermas de adsorción como una herramienta del diseño de materiales compuestos.

CAPITULO 4.- CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

La elaboración de este trabajo nos ha permitido establecer una metodología experimental que será, sin duda alguna, una herramienta útil para todo aquél que este interesado en el diseño de materiales compuestos reforzados con fibras naturales, de una manera sistemática y aprovechando al máximo las propiedades de refuerzo de dichas fibras.

A través de los resultados de este estudio se identificaron de una manera clara aspectos cruciales para el diseño de estos materiales compuestos; a saber la interrelación de las características intrínsecas a las fibras naturales, como su topografía y sus propiedades fisicoquímicas, con:

- 1) los tratamientos superficiales a las que éstas son sometidas frecuentemente con el fin de mejorar su interacción con matrices poliméricas;
- 2) las propiedades micromecánicas de la región interfacial fibra-matriz; y,
- 3) las propiedades globales del material compuesto.

Por otra parte, también se hizo evidente un aspecto muy importante relacionado con la elaboración de materiales compuestos termoplásticos: la alta viscosidad que poseen las matrices en estado fundido puede restringir el mojado de la fibra por la matriz e impide así, que las interacciones en la región interfacial se incrementen, a pesar de los tratamientos químicos aplicados a las fibras. En otras palabras, no basta con modificar las propiedades fisicoquímicas de las fibras para hacerlas compatibles con las propiedades de la matriz si no se les permite a ambos constituyentes establecer un íntimo contacto, y así propiciar que se desarrollen en forma aceptable las interacciones fisicoquímicas en la región interfacial.

Con base en los resultados encontrados en este estudio podemos establecer las siguientes conclusiones:

- 1) El tratamiento de las fibras de henequén con una solución alcalina diluida es una etapa muy importante del proceso de preparación de la fibra, ya que promueve la

eliminación parcial de las hemicelulosas, ceras, y ligninas, presentes sobre su superficie. Esto conduce a cambios en su topografía, en su composición química y en sus propiedades mecánicas que potencian la capacidad de la fibra para aceptar tratamientos superficiales más específicos. Es decir las fibras tratadas con la solución alcalina poseen una mayor rugosidad, una mayor cantidad de celulosa expuesta en la superficie y una menor cantidad de ceras y lignina. Aunque su resistencia a la tensión disminuye levemente, comparada con las fibras no tratadas, este descenso no se reflejó ni en las propiedades locales de la región interfacial ni en las propiedades efectivas del material compuesto.

2) Utilizando la técnica experimental de isotermas de adsorción se identificó el mecanismo por medio del cual el agente de acoplamiento del tipo silano se deposita en las fibras de henequén. Se encontró que éste se deposita principalmente por medio de un proceso de adsorción física, en donde las moléculas del silano hidrolizado interaccionan con los grupos hidroxilos de la celulosa de las fibras y, posteriormente, al ser sometida la fibra a un proceso de secado y postcurado, se produce una reacción de condensación entre ambos grupos funcionales. De esta forma el silano queda unido a las fibras por medio de enlaces covalentes.

3) La eficiencia de este proceso de silanización de las fibras de henequén fué mayor para las fibras tratadas con la solución alcalina que para las fibras no tratadas, debido a que en las primeras existe un mayor número de sitios susceptibles de reaccionar con el silano, al haber una mayor cantidad de celulosa expuesta en la superficie.

4) Una de las grandes ventajas que representó la construcción de las isotermas de adsorción del silano sobre las fibras de henequén, fué que por medio de esta metodología experimental se determinó la concentración óptima para depositar el silano sobre la superficie de las fibras de henequén. En este caso la concentración óptima es del orden de 0.2 a 0.3 % peso de silano con respecto a la fibra, la cual es mucho menor al 1% en peso, recomendado por los fabricantes de silanos y reportado constantemente en la literatura para el tratamiento de fibras naturales.

5) La eficiencia del tratamiento de las fibras naturales con concentraciones superiores al 1.5% de silano disminuye dramáticamente con la consecuente disminución en las propiedades mecánicas locales de la región interfacial y en las propiedades efectivas del material compuesto. Estos resultados son particularmente importantes por cuestiones de economía y de protección ambiental ya que estos aditivos son por mucho más caros que los otros constituyentes del material compuesto y, el preparar soluciones más concentradas de las requeridas, no solamente implican un mayor costo sino que también la cantidad efectiva del silano depositado es menor lo que origina un desperdicio del reactivo.

6) El tratamiento con el silano mejora las interacciones fisicoquímicas fibra-matriz, ya que incrementa la resistencia cortante interfacial con respecto a las fibras no tratadas e incrementa también las propiedades efectivas del material compuesto.

7) La caracterización de la región interfacial fibra-matriz se realizó por medio de dos técnicas micromecánicas: la técnica del zafado de una fibra y la de fragmentación de una fibra, las cuales fueron modificadas mediante la incorporación del perímetro, en lugar del diámetro equivalente, para el cálculo de la resistencia cortante interfacial (RCI). Con las ecuaciones modificadas se obtuvieron resultados para la resistencia cortante interfacial consistentemente más bajos en ambas técnicas, sin embargo las tendencias encontradas con respecto a la influencia de los tratamientos superficiales sobre esta propiedad son similares.

8) En las pruebas de zafado de una fibra, las fibras impregnadas con la matriz resultaron ser el mejor tratamiento; es decir se obtuvieron los valores mas altos de la resistencia cortante interfacial, incluso por encima de las fibras tratadas con el silano. Por otra parte en las pruebas de fragmentación de una fibra, aunque las fibras impregnadas dan lugar a valores de RCI mayores que las fibras no tratadas, el tratamiento con el silano resultó ser el mejor ya que se obtuvieron los más altos valores de la RCI para las fibras silanizadas. Esta aparente discrepancia fué atribuida a las diferentes condiciones de exigencia mecánica a las que están sometidas las fibras,

como resultado de las configuraciones experimentales propias de cada prueba y a que el proceso de impregnación modifica el comportamiento mecánico de las fibras con respecto a las no impregnadas, lo cual se refleja con mayor claridad en la prueba de zafado de una fibra que en la de fragmentación. Estos resultados destacan el importante papel que juega el mojado de la fibra por la matriz en el grado de adherencia. Es decir, que al parecer, la alta viscosidad de la matriz en estado fundido puede restringir en forma apreciable el mojado de la fibra e impedir que se desarrolle una buena interacción entre la fibra y la matriz incluso cuando las fibras han recibido un tratamiento superficial. Esta suposición se corroboró aplicando ambas técnicas micromecánicas sobre especímenes preparados con fibras de henequén silanizadas y posteriormente impregnadas con el polímero usado como matriz. Los resultados de estas pruebas demostraron que efectivamente el mojado de las fibras juega un papel relevante en la adherencia fibra matriz ya que en ambas pruebas la RCI calculada fué la mayor que los otros tratamientos.

9) Se evaluaron las propiedades mecánicas efectivas a tensión, a flexión y a cortante de un polietileno de alta densidad (HDPE) cargado con un 20% en volumen de fibras cortas de henequén con distintos tratamientos superficiales. Los resultados muestran que, en las tres pruebas mecánicas, las fibras tratadas con el silano dan consistentemente valores más altos que las fibras no silanizadas. Esto nos indica claramente que la prueba de fragmentación de una fibra se correlaciona mejor con las propiedades efectivas del material compuesto.

Por otra parte, las mejores propiedades mecánicas se obtuvieron en aquellos materiales que fueron preparados con fibras silanizadas y posteriormente impregnadas con la matriz, antes de la elaboración del material compuesto. Estos resultados confirman los encontrados en las pruebas micromecánicas de que el mojado de las fibras juega un papel preponderante en las propiedades de un material compuesto termoplástico reforzado con fibras naturales y que el tratamiento superficial de las fibras puede no ser suficiente para aprovechar al máximo la capacidad de reforzamiento de dichas fibras, ya que la etapa de procesamiento del material es muy importante debido principalmente a la alta viscosidad de las matrices termoplásticas en estado fundido.

PERSPECTIVAS

El estudio de los materiales compuestos y de sus aplicaciones es un ejemplo claro de lo que es un trabajo interdisciplinario, ya que ha sido enriquecido por contribuciones de personas de distintas disciplinas, como la química, la física, la ciencia de materiales, de ingeniería mecánica e, incluso, de ingeniería de manufactura. El entendimiento de lo que es y representa la región interfacial en los materiales compuestos es el punto medular de este esfuerzo interdisciplinario. Desde que empezó a aparecer este tipo de materiales la optimización de la interface ha sido de primordial importancia, y esto se ha incrementado en gran medida debido al crecimiento exponencial que ha habido en la aplicación de los materiales compuestos reforzados con fibras.

Hoy en día es un hecho aceptado que es esencial conocer y entender cabalmente la relación estructura-propiedad en la región interfacial para poder diseñar y utilizar en forma exitosa los materiales compuestos. La relevancia de esto ha hecho que en forma gradual se vaya aceptando la incorporación de las propiedades interfaciales como variables de diseño en los materiales compuestos de alto rendimiento, es decir diseñar o construir interfaces de acuerdo a la aplicación particular del material compuesto.

Para el caso particular de los materiales compuestos con fibras naturales, la situación es distinta. En este campo han sido más bien desarrollos tecnológicos los que han dado origen a una serie de materiales disponibles comercialmente, que en número y calidad representan un porcentaje muy pequeño comparados con los alcanzados por los materiales compuestos de alto rendimiento.

Una de las posibles causas de esta sub-utilización de las fibras naturales para la fabricación de materiales compuestos, no obstante el gran potencial que tienen ya que qué son productos renovables, económicos y amigables al ambiente, es la falta de una metodología clara que permita conocer y entender las relaciones estructura-propiedad a nivel interfacial entre las fibras naturales y las matrices poliméricas; así como, la relación de los tratamientos superficiales con las propiedades efectivas de los

materiales, y así poder diseñar también los materiales compuestos de acuerdo a la aplicación requerida y abandonar la práctica cotidiana de hacer el material y averiguar después donde se puede utilizar.

El presentar una alternativa sistemática de estudio de las condiciones para diseñar materiales compuestos con fibras naturales es, sin duda alguna, la aportación más relevante de este trabajo.

Por último, se puede mencionar que una aplicación clara e inmediata que se vislumbra con los resultados de este trabajo es el mejor aprovechamiento de las fibras cortas de henequén para utilizarlas como refuerzo en materiales compuestos poliméricos. Sin embargo, los alcances de este trabajo van más allá, pues la metodología implementada puede, y debe usarse para el diseño de materiales con todo tipo de fibras naturales con matrices termoplásticas, termofijas y quizá con matrices elastoméricas.

REFERENCIAS

- 1) Jones R.M., 1975, "Mechanics of Composite Materials", McGraw hill, Kogakusha, Tokio,
- 2) Piggot M.R. 1987 The Effect of the Interface/Interphase on Fiber Composite Properties, *Polym. Comp.* , **8**, 291-297
- 3) Drzal L.T and Madhukar, M., 1993, Fiber-Matrix Adhesion and its relationship to composite mechanical properties, *J. Mater. Sci.*, **28**, 569-610
- 4) Chen X.B. and Wu X.S. 1992, The boundary layer and its influence on the mechanical behaviour of composites. *Journal of Applied Polymer*, **33**, 3639-3642
- 5) Piggot M.R. 1980, Load Bearing Fiber Composites, Pergamon Press, Oxford, Cap. 5.
- 6) Daabin A., Gamble A.J. and Summer N.D., 1992, The effect of the interphase and material properties on load transfer in fiber composites., *Composites*, **23**, 210-214.
- 7) Herrera-Franco P.J. and Drzal L.T., 1992, Comparison of Methods for the Measurement of Fiber/Matrix Adhesion in Composites, *Composites* , **23**, 2-27
- 8) Whitney, J.M. and Drzal, L.T., 1987, Axisymmetric stress distribution around an isolated fiber fragment, in Toughened Composites, ASTM STP 937, (N.J. Jhonson Ed.) ASTM Phil., PA., 179-196.
- 9) Drzal L.M, Rich M.J., Madhukar, M. and Herrera-Franco, P. 1990, Characterization of Fiber-Matrix Adhesion in Composite Materials. Conference Proceedings of The Sixth Annual ASM/ESD. Advanced Composites Conf. Detroit, Michigan, USA 8-11, October , 141-154 .
- 10) Zadorecki, P. and Michel A.J., 1985, Future prospects for wood cellulose as reinforcement in organic polymer composites., *Polym. Composites*, **10**, 66-77.
- 11) Salyer, I. and Usmani A.M., 1982, Utilization of Bagasse in new composite building material, *Ind. Eng. Chem., Prod. Des. Rev.*, **21**, 17-23

- 12) Belmares, H., Barrera A., Monjarás M., 1983, New composites materials from natural hard fibers. *Ind. Eng. Chem., Prod. Des. Rev.*, **22**, 643-652
- 13) Padilla R and Sanchez A., 1984, Development of a new composite material from waste polymers, natural fiber and mineral fillers. *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 2405-2412
- 14) Klason C. Kubat, J. and Stromvall H.E., 1984, The efficiency of cellulosic fillers in common thermoplastics. Part 1. Filling without processing aids or coupling agents., *Intern. J. Polymeric Mater.*, **10**, 159-187.
- 15) Dalvag H., Klason C. and Stromvall H.E., 1985, The efficiency of cellulosic fillers in common thermoplastics. Part 1. Filling with processing aids or coupling agents., *Intern. J. Polymeric Mater.*, **11**, 9-38.
- 16) Goettler L.A., 1983, The extrusion and performance of plasticized PVC hose reinforced with short cellulose fibers., **4**, 249-255.
- 17) Herrera-Franco P., Valadez-González A. and Cervantes-Uc, M., 1997, Development and Characterization of a HDPE-Sand-Natural Fiber Composite, *Composites Part B*, **28B**, 331-343.
- 18) Kokta, B.V. , Maldas, D., Daneault, C. and Béland, P., 1990, Composites of Poly(Vinyl Chloride) and Wood Fibers. Part II: Effect of Chemical Treatment. *Polym. Comp.*, **11**, 84-89.
- 19) Maldas, D. and Kokta, B.V., 1990, Effect of Recycling on the Mechanical Properties of Wood Fiber-Polystyrene Composites. Part I: Chemithermomechanical Pulp as a Reinforcing Filler. *Polym. Comp.* 1990, **11**, 77-83.
- 20) Felix, J.M. and Gatenholm, P., 1991, The Nature of Adhesion in Composites of Modified Cellulose Fibers and Polypropylene. *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 609-620.
- 21) Raj, R.G., Kokta, B.V., Maldas, D. and Daneault, C., 1988, Use of Wood Fiber in Thermoplastic Composites: IV. Isocyanate as a Bonding Agent for polyethylene-Wood Fiber Composites. *Polym. Comp.*, **9**, 404-411.
- 22) Herrera-Franco P, Aguilar-Vega M.J. 1997, Effect of fiber treatment on the

Mechanical properties of LDPE-Henequen Cellulosic fiber Composites.

J. Appl. Polymer Sci., **65**, 197-207

- 23) Joseph K., Thomas S., Pavithran C., and Brahmakumar, M., 1993, Tensile Properties of Short Sisal Fiber-Reinforced Polyethylene Composites, J. Appl. Polym. Sci., **47**, 1731-1739
- 24) Aguilar-Vega M. and Cruz-Ramos C. 1993, Properties of Henequén Fibers, Cellulosic J. Appl. Polym. Sci , **56**, 1245-1252.
- 25) Vermeesch I. and Groeninckx G., 1994, Chemical Modification of polystyrene co-Maleic Anhydride with primary N-alkylamines by reactive extrusión, J. Appl. Polym. Sci ., **53**, 1365-1373.
- 26) Wang X.C., Tzoganakis C. and Rempel G.L., 1994, Reactive Extrusión of Acrylic acid Grafted Polypropylene with Hexadecylamine, **34**, 1750-1757.
- 27) Hudis M., 1974, "Techniques and Applications of Plasma Chemistry", Eds. J.R. Hollahan and A.T. Bell, Cap. 3, Wiley, New York.
- 28) Yao Y., Liu X. and Zhu Y., 1993, Surface modification of HDPE by plasma treatment. J. Adhesion Sci. Technol., **7**, 63-75.
- 29) Singh B., M. Gupta, and Verma A., 1996, Influence of the Fiber Surface Treatment on the Properties of Sisal-Polyester Composites, Polym. Comp, **17**, 910-918
- 30) Gassan J. and Bledzki A.K., 1997, Effect of the Moisture Content on the Properties of Silanized Jute-Epoxy Composites, Polym. Comp., **18**, 179-184.
- 31) Monte, S. Ken-react. Reference manual titanate,zirconate and aluminate coupling agentes. Págs. 1-3,7.
- 32) Zadorecki, P. and Flodin, P., Surface Modification of Cellulose Fibers. I. Spectroscopic Characterization of Surface-Modified Cellulose Fibers and Their Copolymerization with Styrene, 1985, J. Appl. Polym. Sci., **30**, 2419-2429.
- 33) Moharana, S., Mishra, B. And Tripathy, S., 1990, Chemical Modification of Jute Fibers. I. Permanganate-Initiated Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate onto Jute Fibers. J. Appl. Polym. Sci., **40**, 354-357.
- 34) Samal, R. and Bhuyan, L., Chemical Modification of Lignocellulosic Fibers I.

- Functionality Changes and Graft Copolymerization of Acrylonitrile onto Pineapple Leaf Fibers; Their Characterization and Behavior, 1994, *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 1675-1685.
- 35) Patra, C; Singh B. Influence of N-Acetylglycine on the Kinetics of the Ceric Ion-Initiated Graft Copolymerization of Acrylonitrile and Methyl Methacrylate onto Fute Fibers. 1994, *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**,1557-1568.
 - 36) Belgacem M.N., Bataille P. and Sapieha S., 1994, Effect of Corona Modification on the Mechanical Properties of Polypropylene/Cellulose Composites, *J. Applied Polym. Sci.*, **53**, 379-385.
 - 37) Felix J., Gatenholm and Schreiber P., 1994, Plasma modification of Cellulose Fibers: Effects on Some Polymer Composite Properties, *J. Applied Polym. Sci.*, **51**, 285-295.
 - 38) Cho D.L. and Sjoblom E., plasma treatment of wood., 1990, *J. Applied Polym. Sci.: Applied Polymer Symposium*, **46**, 461-472
 - 39) Inagaki, N., Tasaka S., and Kawai H., 1992, Surface Modification of Kevlar 49 fiber by a combination of Plasma treatment and coupling agent treatment for silicon rubber composite., *J. Adhesion Sci., Technol.*, **6**, 279-291.
 - 40) Plueddeman E.P., 1988, *Silane Coupling Agents*, Plenum Press, New York.
 - 41) Ishida H. and Koenig J.L., 1979, An investigation of the coupling agent/matrix interface of fiberglass reinforced plastic by FTIR, *J. Polym.Sci. Part B. Polym. Phys. Ed.*, **17**, 615-626.
 - 42) Bataille, P. Richard, L. Sapieha, S. Effects of Cellulose Fiber in Polypropylene Composites, 1996, *Polymer Composites*, **10**, 103-108.
 - 43) Bataille, P. Allard P. Cousin, P. Sapieha, S. Interfacial Phenomena in Cellulose/Polyethylene Composites, 1990, *Polymer Composites*, **11**, 301- 304.
 - 44) Raj, R. Kokta, B. Grouleau, G. y Daneault C., 1990, The Influence of Coupling Agents on Mechanical Properties of Composites Containing Cellulosic Fillers. *Polym-Plast. Technol. Eng.*, **29**, 339-353.
 - 45) Miller, J. Hoh, K. Ishida H. Studies of the Simulation of Silane Coupling Agent Structures on Particulate Fillers; The pH Effect., 1984, *Polymer Composites*, **5**, 18-28.

- 46) Blanchard, L. Leonard, J. Prud'homme, R. The Formation of Coupling Agent Monolayers on the Surface of Mica, 1984, *Polymer Composites*, **5**, 11-17.
- 47) Ishida, H. and Suzuki, Y. Hydrolysis and Condensation of Aminosilane Coupling Agents in High Concentration Aqueous Solution: A Simulation of Silane Interphase, 1986, *Comp. Interfaces*, Elsevier Science Pub., H. Ishida y J.L. Koenig, Eds., 317-327.
- 48) Ishida, H. Koenig, J., 1976, Fourier Transform Infrared Study of the Glass Matrix Interface. 31st Annual Technical Conference, Reinforced Plastics/Composites Institute The Society of the Plastics Industry, Inc. Sección 6-C. Págs. 1-7.
- 49) Mark, F. Bikales, M. Overberg, G. Menges, G., 1985, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 4. Second Edition, Págs. 284-288.
- 50) Félix, J; Gatheholm P. Controlled, 1993, Interactions in Cellulose-Polymer Composites. I: Effect on Mechanical Properties, *Polymer Composites*, **14**, 449-457.
- 51) Fields, J. Garton, A. Fluoroalkylsilanos in Silica/Fluoropolymer, 1996, *Composites*, *Polymer Composites*, **17**, 242-250.
- 52) Zadorecki, P. and Rönnhult, T., An ESCA Study of Chemical Reaction on the Surfaces of Cellulose Fibers, 1986, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **24**, 737-745.
- 53) Zadorecki, P. and Flodin, P., 1986, Surface Modification of Cellulose Fibers. III. Durability of Cellulose-Polyester Composite Under Environmental Aging, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 1699-1707.
- 54) Toth, A., Bertóti, I., Blazso, M., Bánhegyi, G., Bogнар, A. and Szaplanczay, P., 1994, Oxidative Damage and Recovery of Silicone Rubber Surfaces. I. X-ray Photoelectron Spectroscopic Study., *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 1293-1307.
- 55) Noah, J. and Prud'home, R., 1994, Spectroscopic Analysis of Fraké Treated with Periodic Acid. I. Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA), *J. Appl. Polym. Sci.*, **53**, 763-768.
- 56) Barry, A.O. and Koran, Z. 1990, Surface Analysis by ESCA of Sulfite Post-

- Treated CTMP, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 31-42.
- 57) Morra, M. Ochiello, E. and Garbassi, F., 1993, The Effect of Plasma - Deposited Siloxane Coatings on the Barrier Properties of HDPE, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 1331-1340.
- 58). Stenius P and Laine J., 1994, Studies of Cellulose Surfaces by titration and ESCA, *Applied Surface Science*, **75**, 213-219.
- 59) Perry, S. and Somorjay G.A., 1994, Characterization of Organic Surface. *Analytical Chemistry*, **66**, 404-415.
- 60) Rao, V. Herrera-Franco P., Ozello A.D. and Drzal L.T. J., 1991, A Direct Comparison of the Fragmentation Test and the Microbond Pull-Out Test for Determining the Interfacial Shear Strength, *J. Adhesion*, **34**, 65-77
- 61) Pigott M.R., 1991, Failure Processes in the Fibre-Polymer Interphase, *Comp. Sci. Technol.*, **42**, 57-76
- 62) Valadez, A., Cervantes, M., Herrera, P., 1996, Fiber-Matrix Strength Measurements in Natural Fiber Reinforced Composites. ICCE/3 Third International Conference on Composites Engineering. New Orleans. July 21-26, 355-357.
- 63) Dong S. and Sapieha S., Characterization of Interfacial Adhesion in Cellulose Fiber Thermoplastic Systems, *Proceedings of Antec '91*, 1991, 1154-1156
- 64) Karlsson J.O., Blachot J.F., Peguy A. and Gatenholm., 1996, Improvement of adhesion Between Polyethylene and Regenerated Cellulose Fiber by Surface Fibrillation, *Polym. Comp*, **17**, 300-304.
- 65) Cazaurang-Martínez M., Herrera-Franco P., González-Chí I. and Aguilar,-Vega M., 1991, Physical and Mechanical Properties of Henequen Fibers, *J. of Appl. Polym. Sci*, **43**, 749-756.
- 66) Mukherjee P.S and Satyanarayana K.G., 1984, Structure and Properties of Some Vegetable Fibers, *J. Mat. Sci.*, **19**, 3925-3934.
- 67) Barkakaty B.C., 1976, Some Structural Aspects of Sisal fibers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 2921-2940
- 68) Désarmont G. and Favre J.P., 1991, Advances in Pull-Out Testing and Data

- Analysis, Comp. Sci. and Tech., **42**, 151-187.
- 69) Pigott M.R. and Dai S.R., 1991, Fiber Pull-Out Experiments with Thermoplastics, Polym. Eng. and Sci, **31**, 1246-1249
- 70) Jian-Xin Li., 1994, Analysis of the Pull-Out of Single Fiber from Low Density Polyethylene, J. of Appl. Polym. Sci., **53**, 225-237
- 71) Cruz-Ramos C.A., Orellana, R. and Robert M.L., 1985, Agave Research Progress in Yucatan, Desert Plants., **7**, 71-92.
- 72) Cazaurang M.N, Peraza S. and Cruz-Ramos C.A., 1990, Dissolving-grade Pulps from Henequen Fibers, Cellulose Chem Tech., **24**, 629-638.
- 73) Peraza Sánchez Sergio R., 1986, Obtención de Carboximetilcelulosa a partir de la celulosa que se extrae de la fibra de henequén. Tesis de licenciatura, UADY, Mérida, Yucatán, México,
- 74) Marchand R., 1985, Modificación Química de la fibra de Henequén para su aplicación en materiales Compuestos con Resina Poliester. Tesis de Licenciatura. UADY, Mérida, Yucatán, Mexico.
- 75) Tappan Martínez Luis E., 1985, Aprovechamiento de la fibra de henequén para la obtención de ésteres y éteres de celulosa. Tesis de Licenciatura. UADY, Mérida, Yucatán, México.
- 76) González Chí P., 1988, Determinación del peso molecular de la celulosa nativa de la fibra de henequén. Tesis de Licenciatura. UADY, Mérida, Yucatán, México
- 77) Monties B. Les Polymeres Vegetaux. Paris, France. 1980, 87-121
- 78) Karmaker, A.C., 1997, Effect of Water Absorption on Dimensional Stability and Impact Energy of Jute Fibre Reinforced Polypropylene. J. Mat. Sci. Lett., **16**, 462-464
- 79) Miller B., Muri P. and Rebenfeld I., 1987, A microbond method for determination of the shear strength of a fiber/resin interface, Composites Sci. Technol. **28**, 17-32.
- 80) Kelly A. and Tyson W.R., 1965, Tensile properties of fiber reinforced metals: Copper/Tungsten and Copper/Molybdenum, J. Mech. Phys. Solids, **13**, 329-350.
- 81) Rigdahl M, Westerlind B., Hollmark H. and De Ruvo A., 1983, Introduction of

- Polymers into Fibrous Structures by Solution Impregnation, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 1599-1611
- 82) Clark, D; Feast, W., 1978, *Polymer Surfaces*, John Wiley & Sons., Págs. 309-314, 220-221.
- 83) Garbassi, F; Morra, M; Occhiello, E., 1994, *Polymer Surfaces From Physics to Technology*, John Wiley & Sons.. Págs. 92-103.
- 84) Mark, H.; Othmer, D.; Overberger, C.; Seaborg, G., 1985, *Encyclopedia of Chemical Technology*. Vol. 2. Third edition, Págs. 674-677
- 85) Iosipescu N., 1967, New accurate procedure for single shear testing of metals, *J. Metal*, **2**, 537-566.
- 86) Adams D.F. and Walrath D.E., 1987, Current Status of the Iosipescu shear test method, *J. Compos. Mater.*, **21**, 494-507.
- 87) Adams D.F. and Walrath D.E., 1987, Further development of the Iosipescu shear test method., *Exper. Mech.*, **27**, 113-119.
- 88) Adams D.F. 1990, The Iosipescu shear test method as used for testing polymers and composite materials, *Polym. Comp.*, **11**, 286-290.
- 89) Curtin W.A., 1994, Determining Fiber Strength vs. Gage Length, *Polym. Comp.*, **15**, 474-478
- 90) Beetz C.P., 1982, The Analysis of Carbon Fibre Strength Distributions Exhibiting Multiple Modes of Failure, *Fibre Science Technol.*, **16**, 45-59.
- 91) Phoenix S.L., Schwartz P. and Robinson H.H, 1988, Statistics for the Strength and Lifetime in Creep-Rupture of Model Carbon/Epoxy Composites, *Comp. Sci. & Technol.*, **32**, 81-92.
- 92) Wagner H.D., Phoenix S.L and Schwartz P., 1984, A Study of Statistical Variability in the Strength of Single Aramid Filaments, *J. Comp. Mat.*, **18**, 312-338.
- 93) Moreton R., 1969, The effect of Gauge Length on the Tensile Strength of Carbon Fibres, *Fibre Science Technol.*, **1**, 273-279
- 94) Manual of reference. Applications of Organofunctional Silanes. Dynasylan. Págs. 4-16.
- 95) Wagner C.D., Riggs W.M. and Muilenberg G.E. (Ed)., 1978, *Handbook of X-ray*

Photoelectron Spectroscopy. Perkin Elmer Corp.

- 96) Britcher, L; Kehoe, D; Matisons, J; Swincer, G., 1995, Siloxane Coupling Agents, *Macromol.*, **28**, 3110-3118.
- 97) The Aldrich Library of Infrared spectra. Edition III. Charles J. Pouchert. Págs., 62,123,1535.
- 98) Hansen, J; Kugai, M; Ishida, H. Silane-modifies poly(vinylimidazole) corrosion inhibitors for copper, 1994, *Polymer*, **35**, 4780-4786.
- 99) Gassan J. and Bledzki A.K., 1997, Effect of the Moisture Content on the Properties of Silanized Jute-Epoxy Composites, *Polym. Comp*, **18**, 179-184.

ANEXO

Effect of fiber surface treatment on the fiber–matrix bond strength of natural fiber reinforced composites

A. Valadez-Gonzalez^a, J.M. Cervantes-Uc^a, R. Olayo^b, P.J. Herrera-Franco^{a,*}

^aCentro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., Apartado Postal 87, Cordemex, C.P. 97310, Mérida, Yucatán, México

^bUniversidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Departamento de Física, Apartado Postal 55-534, 09340 México City, México D.F.

Received 2 January 1998; accepted 28 May 1998

Abstract

The interfacial shear strength (IFSS) between natural fibers and a thermoplastic matrix has been improved by the morphological and silane chemical modification of the fiber surface. An alkaline treatment was used to enhance both the matrix fiber wetting and the chemical surface modification in order to improve the physicochemical interactions at the fiber–matrix interphase. For characterization of the mechanical properties of such interphase, a modification of the micromechanical techniques commonly used in the characterization of the IFSS for circular-cross-section smooth fibers is proposed. The relationships developed for circular fibers were modified to incorporate the natural fiber perimeter instead of an equivalent fiber diameter. From the micromechanical test's results it was found that both surface modifications, preimpregnation and chemical, improves the fiber–matrix IFSS. Finally, the results obtained from the single fiber fragmentation test seem to better agree with the effective mechanical properties measured for the laminated material than those obtained with the pull out test. © 1999 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

Keywords: A. Fibres; B. Mechanical properties; Interfacial shear strength

1. Introduction

The performance and properties of composite materials depend on the properties of the individual components and their interfacial compatibility. To ensure appropriate interfacial interactions their surface properties must be modified accordingly. Also, the use of thermoplastic polymers with particulate fillers or short-fiber reinforcements has grown rapidly because of their good processability and ability to be recycled. Fillers are added to the polymeric matrix with the aim of improving its thermal and mechanical properties. There are, however, some adverse effects, i.e. toughness, and ultimate elongation that polymers often suffer because of the addition of fillers. A properly selected interface has a significant effect on the dispersion quality and adhesion between the polymer and the filler.

Natural hard fibers are gaining attention as a reinforcing agent in thermoplastic matrices [1–3]. Low density and a highly reduced wear of the processing machinery may be mentioned as attractive properties, together with their abundance and low cost. Cazaurang et al. [1] pointed out that these hard fibers possess mechanical properties that make them a suitable candidate to reinforce thermoplastic resins.

Joseph et al. [2] reported that hard fibers have been successfully incorporated into elastomers and thermoplastics. Herrera-Franco et al. [3] deposited a silane coupling agent to henequén fibers and have shown that adhesion between the natural hard fibers and matrix plays an important role on the final mechanical properties of the composite. Since the interface plays a major role in transferring the stress from the matrix to the fiber, it is important to be able to characterize the interphase and the level of adhesion to properly understand the performance of the composite.

There are several methods available to quantify the interfacial adhesion in composite materials. In the case of single fiber model composites, techniques such as the pull-out test and the single-fiber fragmentation test (SFFT) are commonly used [4–8]. The SFFT test offers several important practical advantages such as simplicity in sample preparation and the possibility of obtaining a large number of fragments from a single specimen. Then, a statistically valid distribution can be obtained from a limited number of test samples. These methods have been successfully used to characterize the interfacial shear strength (IFSS) of both thermoplastic and thermosetting resins reinforced with a rigid, constant diameter and smooth surface fibers such as carbon, glass, kevlar etc. In the case of natural hard fibers such as henequén, sisal, coconut, etc., however, they can be

* Corresponding author. Fax: +00 52-99-81-3900.

Table 1
Chemical composition of the henequén fibers [18]

Component	Percent (w/w)	TAPPI ^a Standard
Cellulose	60	TAPPI T9 m-54
Hemicellulose	28	TAPPI T9 m-54
Lignin	8	TAPPI T9 m-54
Extractives	4	TAPPI T12 m-59
Ashes	0.5	TAPPI T15 m-58

^a Technical Association of pulp and paper industry.

considered to be flexible, they have a diameter that varies along their length and a rough surface [1,9–12].

The aim of this work was to explore the possibility of improving the effective mechanical properties of a thermo-plastic matrix reinforced with natural fibers enhancing the fiber–matrix interphase physicochemical interactions. The fiber surface area was increased by means of an alkaline treatment and then preimpregnated with a diluted matrix solution or treated with a silane coupling agent to promote a chemical interaction between the fiber and the matrix. Such interactions were characterized using two micro-mechanical methods, the single-fiber fragmentation test and the pull-out test. The results of the micromechanical characterization were compared with the effective mechanical properties of the natural-fiber reinforced composite.

2. Experimental

2.1. Materials

High density polyethylene (HDPE–Petrothene) extrusion grade, was supplied by Quantum Chemical Inc. with a melt flow index (MFI) of 0.33 g/10 min., a density of 0.96 g/cm³ and a melting point of 135°C. The MFI was determined following the ASTM standard D-1238-79 at 190°C with a weight of 2160 g. The ASTM standard D-792-86, with benzene as the immersion liquid, was used to determine the density. The melting point was determined in a DSC-7 Perkin Elmer calorimeter. The natural hard fiber used was henequén (*Agave fourcroydes*) supplied by DESFIYUSA. The chemical composition and mechanical properties of the henequén fibers are shown in Tables 1 and 2.

Sodium hydroxide and xylene, reactive grade from Técnica Química S.A., were used for the various surface treatments. As a coupling agent, the vinyltris (2-methoxyethoxy) silane (Silane A-172) from Union Carbide was used.

Table 2
Mechanical properties of the henequén fibers

Tensile strength (MPa)	500 ± 70
Strain at break (%)	4.8 ± 1.1
Tensile modulus (GPa)	13.2 ± 3.1

Table 3
Different fibers treatments applied to the henequén fibers

Keyword	Surface treatment
FIB	No treatment
FIBNA	Treated with an aqueous alkaline solution
FIBNASIL	Treated first with alkaline solution and then with a silane coupling agent
FIBNAPRE	Treated with alkali and then impregnated with a dilute matrix solution

2.2. Fiber surface treatments

In order to improve the adhesion between the fiber and the matrix, the fibers were subjected to one or several surface treatments (see Table 3) which are described hereafter.

2.2.1. Treatment with alkaline solution

The fibers were treated with a NaOH aqueous solution (2% w/v) for an hour at 25°C, then they were washed with distilled water until all the sodium hydroxide was eliminated, that is until the water used for washing the fibers no longer gave any alkalinity reaction. Subsequently, the fibers were dried to 60°C for 24 h.¹

2.2.2. Surface treatment with silane

For the surface treatment of the fiber, 1% silane and 0.5% dicumyl peroxide (Polyscience), weight percentage regarding the fiber, dissolved for their hydrolysis in a mixture of methanol–water (90/ 10 w/w) were used. The pH of the solution was adjusted to 3.5 with acetic acid and stirred continuously during 10 min. Then, the fibers were immersed in the solution and left for 1 h under agitation. At last, the fibers were dried at 60°C for 24 h.

2.2.3. Surface preimpregnation with polyethylene dilute solution

The henequén fibers were preimpregnated with a 1.5% w. w HDPE–Xylene solution as follows: HDPE in powder form was added to Xylene at 110°C in a Pyrex beaker and stirred continuously with a magnetic bar to dissolve the polyolefin. The natural fibers were put in a stainless-steel basket and carefully immersed in the hot solution and stirred continuously for 5 min. Then, the basket was removed and the lumps of fibers were transferred to a flat tray and kept in an oven at 60°C for 24 h to allow the solvent to evaporate. The lumps of impregnated fibers were dispersed before blending them with the matrix.

2.3. Micromechanical characterization

One of the techniques most frequently used to measure the interfacial shear strength (IFSS) is the so-called pull-out test. In this test, one end of the fiber is embedded in a block of a polymer matrix, Fig. 1(a), and a force is applied to the free end to pull it out off the matrix while the force is

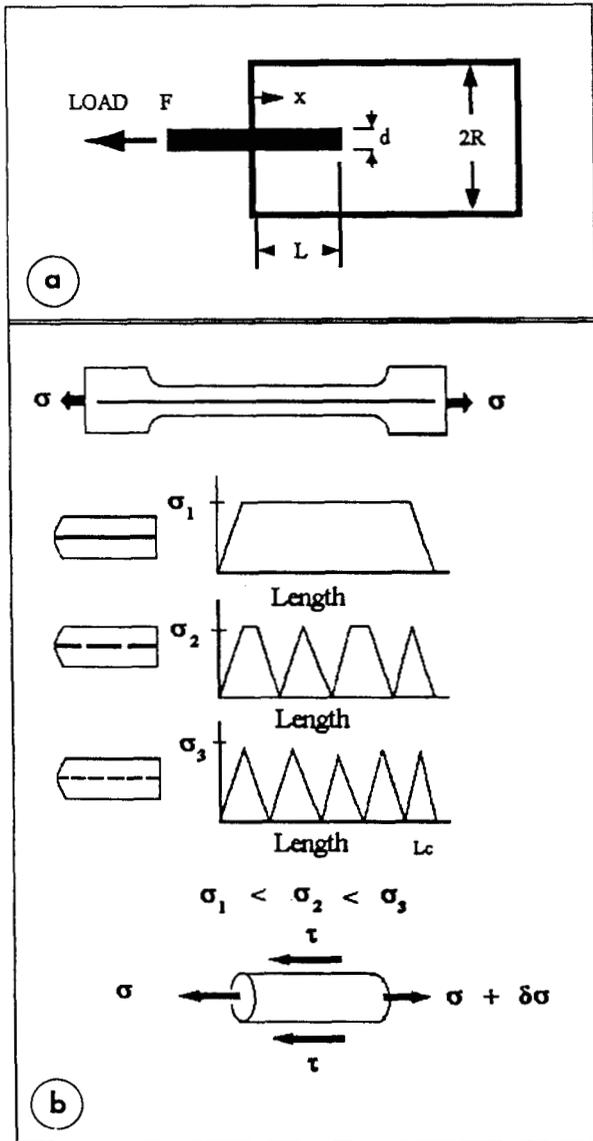


Fig. 1. Schematic representation of the micromechanical techniques. (a) pull-out test; and (b) single fiber fragmentation test.

continuously monitored and recorded. The average interfacial shear strength can be calculated from the force at which debonding occurs using the following equation:

$$\tau = \frac{F}{\pi dl} \tag{1}$$

where F is the maximum load measured prior to debonding of the fiber, d is the fiber diameter and l is the fiber embedded length.

Another well-established technique, also commonly used to calculate the IFSS, is the single fiber fragmentation test. In this test, a single fiber is embedded in a dumbbell shaped tensile coupon, which in turn is subjected to a tensile load, Fig. 1(b). Depending on the level of fiber–matrix adhesion, such tensile forces are transferred from the matrix to the fiber. These tensile stresses in the fiber continue to build

up until the fiber tensile strength is reached and the fiber fractures at some point where the stress concentration is high enough. This loading process continues until the fiber-fragment lengths are so small because the tensile stresses that are induced in the fiber can no longer reach the fiber tensile strength and the fiber fragmentation process ceases. This final fiber fragment length is referred to as the *fiber critical length*. It is now commonly accepted that this final fiber fragment length is a good indicator of the ability of the interphase to transmit loads between the two constituents and a measure of (l_c/d) can be used as an indicator of the fiber–matrix bond strength. From this value of the critical length, the IFSS is calculated according to the equation developed by Kelly and Tyson [4]

$$\tau = \frac{\sigma_f}{2} \left(\frac{d}{l_c} \right) \tag{2}$$

where d is the diameter of the fiber, l_c is the critical length of the fiber and σ_f is its maximum tensile strength. Drzal et al. [5] recognized that the distribution of fiber fragments fits well a two-parameter Weibull distribution and rearranged the Kelly and Tyson equation proposing the following modification to calculate the IFSS:

$$\tau = \frac{\sigma_f}{2\beta} \Gamma \left(1 - \frac{1}{\alpha} \right) \tag{3}$$

where α , β are the shape and scale parameters of the Weibull distribution, respectively, and Γ is the gamma function.

Several authors have reported on the physical and mechanical properties of natural hard fibers such as sisal (*Agave Sisalana*) and henequén (*Agave Fourcroydes*). Cazaurang et al. [1], Mukherjee et al. [10] and Barkakaty, [11] have shown that the cross-section and apparent diameter of these fibers vary considerably along their length. From photomicrographs of the cross-section of these natural hard fibers [1,10], it was shown that they are not circular. From these reports, it can be concluded that the cross-section of the natural fibers can not be considered as circular, smooth and rigid rods but like very flexible beams.

In order to measure the average area and perimeter of the henequén fibers they were embedded in an epoxy resin, cured in an air convection oven and then microtomed at several points along the fiber. The microtomed films were photographed and the geometrical parameters, such as perimeter and cross-sectional area were calculated using a standard image analysis software. The typical cross-section of the henequén fibers used in this study are shown in Fig. 2(a). It was observed that the variability of the perimeter, equivalent diameter and cross-section area of the henequén fibers, shown in Fig. 2((b)–(d)), fit well the two-parameter Weibull distribution

$$F(x) = 1 - \exp \left\{ - \left(\frac{x}{\beta} \right)^\alpha \right\} \quad x > 0$$

The maximum likelihood method was employed to estimate

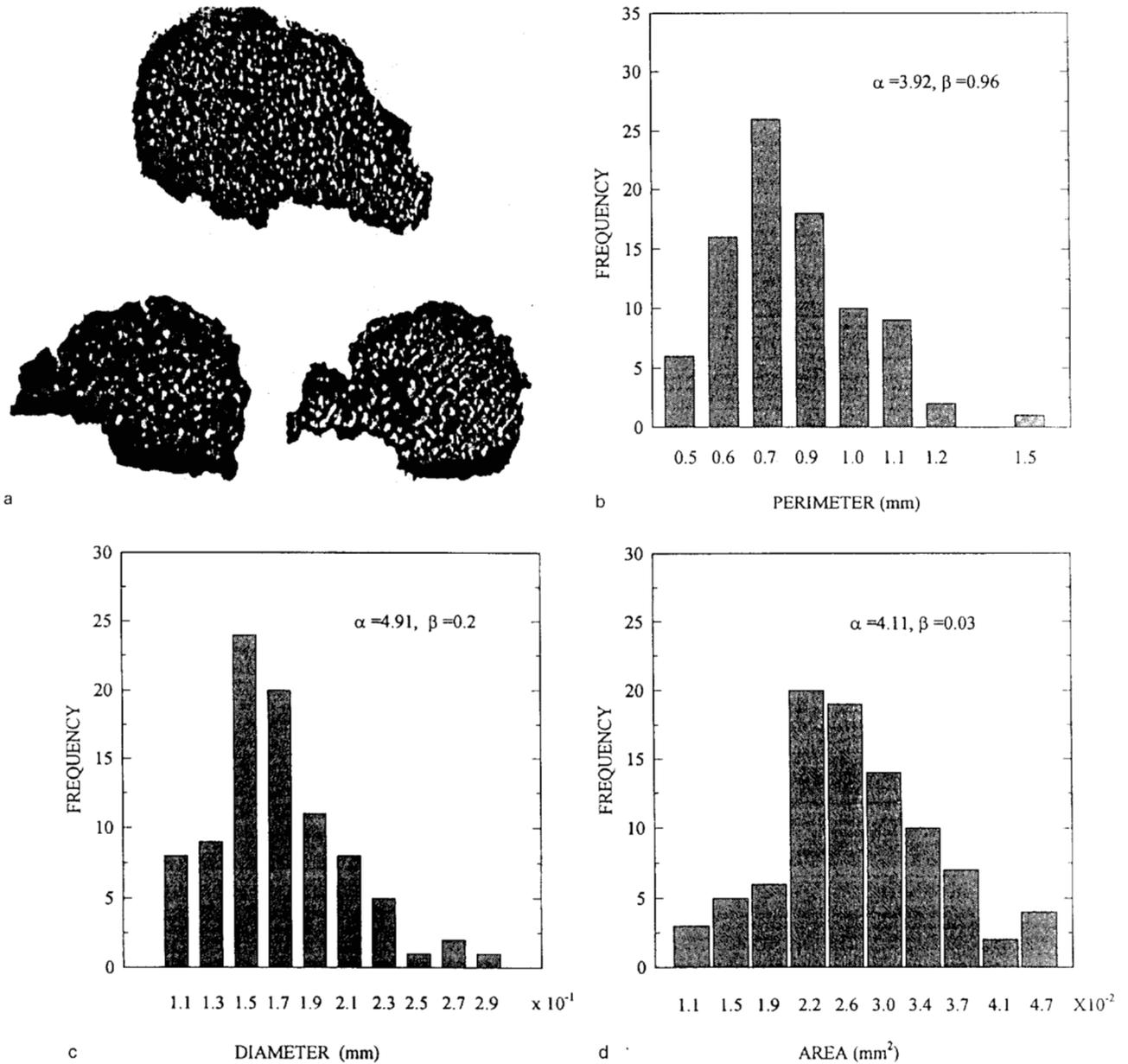


Fig. 2. (a) Typical cross-sections of henequén fibers at different points along their length; and histograms of the geometrical parameters (b) perimeter, (c) diameter, and (d) cross-sectional area.

the parameters of the Weibull distribution. These parameters are solutions to

$$\frac{\sum X_i^\alpha \ln X_i}{\sum X_i^\alpha} - \frac{1}{\alpha} - \frac{\sum \ln X_i}{n} = 0$$

$$\beta = \left\{ \frac{1}{n} \sum X_i^\alpha \right\}^{\frac{1}{\alpha}}$$

where α and β have the same meaning indicated earlier, that is, they are the shape and scale parameters of the Weibull distribution [5].

It is observed from these figures that the perimeter of the fiber cross-section shows a lower dispersion than that

observed for the equivalent diameter or the cross-section area. This suggests that the perimeter could be a better parameter for calculation of the interfacial shear strength. Dong and Sapiéha [12], in a study concerning the characterization of the interfacial adhesion between cellulose and a thermoplastic matrix composite, modified the Kelly and Tyson equation by using the ratio of the cross-section to perimeter of the fibers instead of the apparent diameter to calculate the interfacial shear strength, however, they did not report any of their geometrical parameters. Karlsson et al. [13] using the Wilhelmy plate method measured the apparent perimeter of regenerated cellulose and used this parameter to calculate the IFSS.

In order to take into account the inherent variability of the

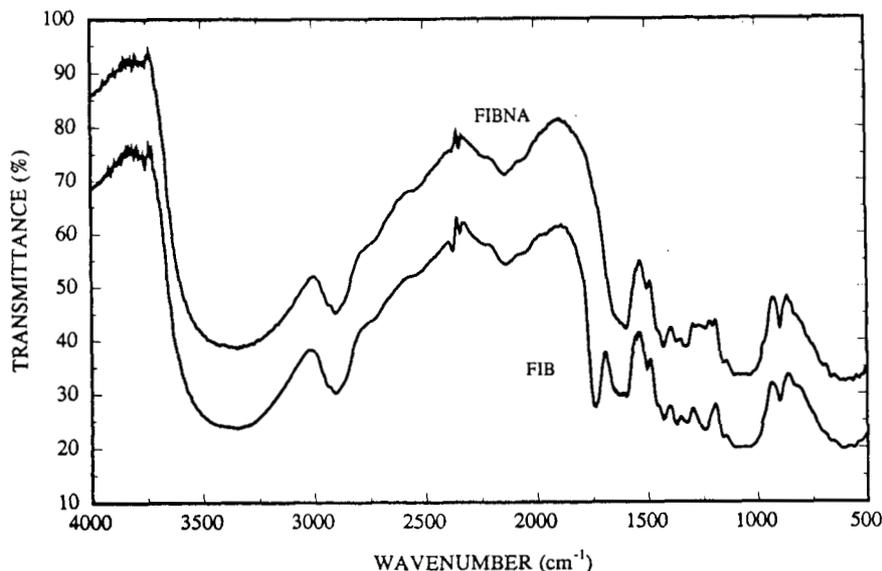


Fig. 4. Fourier transform infrared (FTIR) spectra for FIB and FIBNA.

3. Results

3.1. Surface treatments

3.1.1. Alkaline treatment

The treatment of the henequén fibers with a diluted alkaline solution promotes the partial removal of the hemicelluloses, waxes, and lignin present on the surface of the fiber, and leads to some changes in their morphology and chemical composition [11,14].

The change in the surface morphology of the treated fiber was studied by scanning electron microscopy (SEM). Fig. 3(a) and (b) show a fiber without treatment (FIB) and one that has been treated with the NaOH aqueous solution

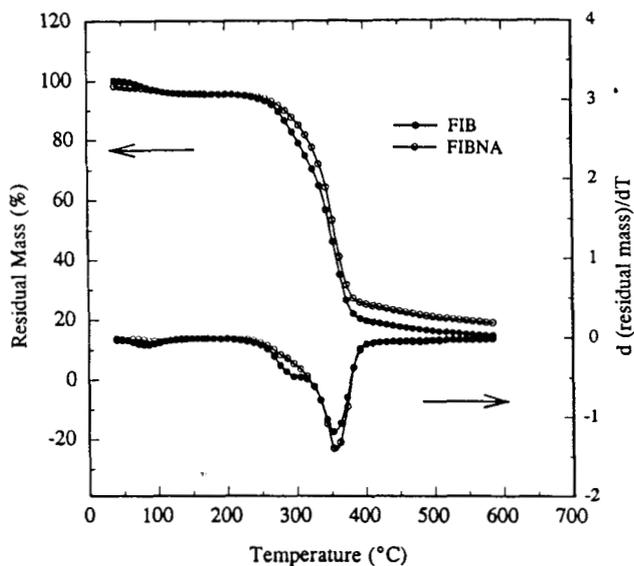


Fig. 5. Thermogravimetric analysis (TGA) decomposition thermograms for FIB and FIBNA.

(FIBNA), respectively; it can be seen that FIBNA possesses more imperfections on its surface than FIB. As a direct result, there are more crevices on the surface of FIBNA than on the surface of FIB. The change in the surface composition can be appreciated in the infrared spectra for FIB and FIBNA shown in Fig. 4. It can be noted that there is a strong absorption in FIB at 1750 cm^{-1} which no longer exists in FIBNA. Several authors [14–17] reported that hemicelluloses contain groups that absorb in the carbonyl region and that they are soluble in aqueous alkaline solutions. Furthermore, if these solutions are acidified and brought in contact with ethanol, the hemicelluloses precipitate [15]. This procedure was carried out and it was observed that a precipitate flocculated. The precipitate was analyzed in a FTIR spectrometer and a spectrum with a very intense band at 1750 cm^{-1} that corresponds to the carbonyl group was obtained. The alkaline treatment also removes other compounds like waxes and partially dissolves the lignin present in the henequén fiber. In addition, the removal of hemicelluloses with the alkaline treatment was corroborated using a thermogravimetric analysis (TGA). Fig. 5 shows the thermogram of FIB and FIBNA, and it can be appreciated that both curves suddenly decrease approximately a 10% at 100°C corresponding to water evaporation and also at 250°C where the decomposition of the fibers begins. However, there is an inflection in the FIB curve that is not present in FIBNA that corresponds to a weight loss of 20% approximately, which is similar to the hemicelluloses content in the henequén fibers as can be seen in Table 1 [18].

3.1.2. Silane treatment

Fig. 6(a) shows the SEM micro photographs corresponding to the silane treated fiber. It can be seen that there is no dramatic change in the surface morphology of FIBNASIL.



(a)



(b)

Fig. 3. SEM photomicrographs of henequén fibers for: (a) FIB; and (b) FIBNA, showing their surface features.

henequén fibers, eqns (2), (3) were rearranged to use the perimeter P_f instead of the diameter to calculate the IFSS. Following this approach the IFSS was calculated for the pull-out test with the expression:

$$\tau = \frac{F_f}{P_f l_e} \quad (4)$$

where F_f is the force of debonding, P_f is the measured perimeter of the henequén fiber and l_e is the fiber embedded length. In the case of the single fiber fragmentation test the IFSS was calculated with

$$\tau = \frac{2F_f}{\beta \Gamma \left(1 + \frac{1}{\alpha}\right) P_f} \quad (5)$$

where F_f is the tensile load at break for the henequén fiber, P_f is the perimeter; α , β are the shape and scale parameters of the fragment length Weibull distribution and Γ is the gamma function.

2.3.1. Sample preparation

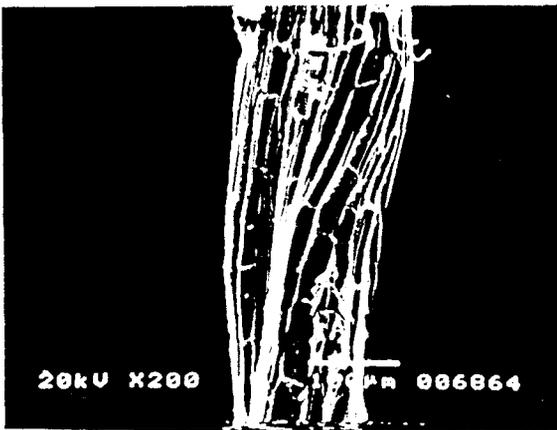
2.3.1.1. Pull-out test The pull-out specimens used to evaluate the IFSS were made using the following procedure: the henequén fibers were cut in 20 cm long fragments and attached to a frame using high temperature adhesive tape. Then, they were placed between two sheets of HDPE and the mold was subjected to a constant pressure (1 ton), at 180°C, in a Carver laboratory press for 10 min and then cooled to room temperature. The specimens were cut in rectangles of 3 × 1 cm in such a way that one fiber was embedded along the main axis of the rectangle. The sample was then perforated to produce the nominal fiber embedded length. The actual embedded length and the apparent diameter of the fiber of each probe were recorded with a Specwell M820-SM optical microscope.

The specimens were subjected to a tensile force using an universal testing machine equipped with a PC computer and the load–displacement curve was recorded. A cross-head speed of 1.2 mm/min was used in all the experiments.

2.3.1.2. The single fiber fragmentation test The coupons needed to carry out the single fiber fragmentation experiments were prepared according to the following procedure. The henequén fibers were carefully aligned and attached to a frame and then they were placed between two sheets of polyethylene and pressed at 180°C in a Carver laboratory press for 10 min and then cooled to room temperature. Type IV specimens were cut using a Ceast Co. pneumatic hollow die punch, according to the ASTM standard D-638, in such a way that one henequén fiber remained oriented along the central axis of the coupon. The coupons were subjected to a tensile load in an Instron 1125 Universal testing machine at 25°C and a cross-head speed of 2 mm/min. The application of load was stopped before yielding of the polyethylene matrix when the fragmentation process had ceased. The length of the formed fragments was recorded with an optical microscope coupled to a calibrated TV camera and monitor system.

2.4. Elaboration of the composite

A 20% in volume fiber composite was elaborated to determine the effect of the henequén fiber surface treatments on the tensile properties of the material. Henequén fibers (6 mm long) were incorporated to the polyethylene matrix using a BRABENDER intensive mixer at 180°C; the resulting material was laminated at a temperature of 180°C and a pressure of 1 ton using a Carver laboratory press. From these laminates, type IV tensile tests specimens were obtained according to the D638 ASTM standard. The tensile tests were carried out in an INSTRON Universal Testing machine model 1125 using a cross-head speed of 5 mm/min.



(a)



(b)

Fig. 6. SEM photomicrographs of henequén fibers for: (a) FIBNASIL; and (b) FIBNAPRE.

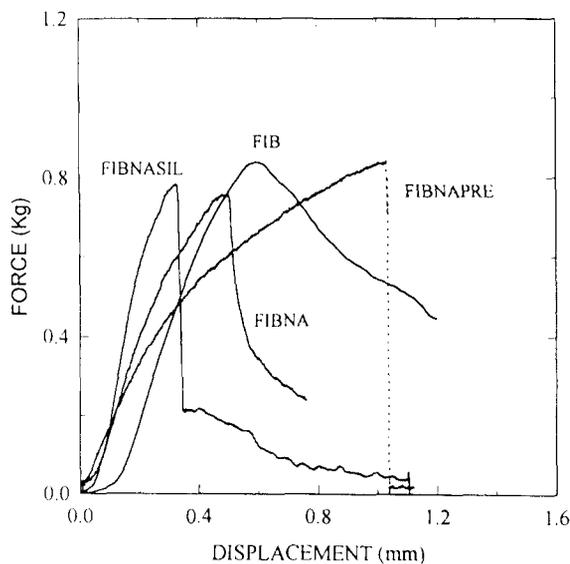


Fig. 7. Typical pull-out test load–displacement curves for HDPE and henequén fibers subjected to different surface treatments.

fiber as compared to FIBNA. However, these fibers were analyzed in a Nicolet FTIR spectrophotometer and in a Perkin Elmer X-ray photoelectron spectrometer with the aim of verifying the efficiency of the silane treatment. From these results, it could be seen that the silane was effectively deposited on the fiber surface and that the alkaline treatment enhanced the efficiency of deposition. Details of this study are described in a forthcoming paper [19].

3.1.3. Preimpregnation treatment

The change in the surface morphology of the preimpregnated fiber, FIBNAPRE, was followed by scanning electron microscopy (SEM) and it is shown in Fig. 6(b). It can be appreciated that there are lumps of the polyolefin deposited on the fiber. The preimpregnated fibers were subjected to a Soxhlet extraction with xylene to determine the amount of resin deposited on it. This determination was carried out by triplicate and approximately a 5% (w/w) of HDPE with respect to the fiber was found to be deposited on the fiber surface.

3.2. Interfacial shear strength measurement

3.2.1. Pull-out

The typical load–displacement curves for the native (FIB), alkali treated (FIBNA), silane treated (FIBNASIL) and preimpregnated henequén (FIBNAPRE) fibers from the pull-out test are shown in Fig. 7. It can be noted that all the curves exhibit the non-linear behavior characteristic of a ductile matrix [20–22]. However, once the load reaches its maximum value there are clearly significant differences in the way these curves drop. For the native henequén it can be seen that the load increases gradually and when it reaches a maximum value there is a smooth transition and it begins to decrease in a linear fashion until the total embedded length of the fiber is pulled-out. This behavior agrees well with the behavior of a poor interphase that results because of the incompatibility between the hydrophilic fiber and the hydrophobic matrix. This behavior shows a slight change in the case of FIBNA, because the higher the roughness of the alkali treated fiber, the better the fiber–matrix mechanical interlocking, i.e. the fiber–matrix interaction is improved. For the silane treated fiber, the load–displacement curve depicts a weakly bonded interphase: after the interphase has failed, the fiber can be extracted in a controlled way and friction was measured until the fiber was completely pulled-out [20]. The load displacement curve for FIBNAPRE resembles a very strongly bonded interphase: the interface fails immediately after fiber extraction, as reported by Désarmont et al. [20]

On the other hand, it can be seen in Fig. 8 that the dependence of the force of debonding with the embedded length follows linear behavior with a different slope for all treatments. This seems to indicate some bond ductility [21,22] and that the surface treatments increase the fiber–matrix interaction [20]. The slope of these curves indicates that

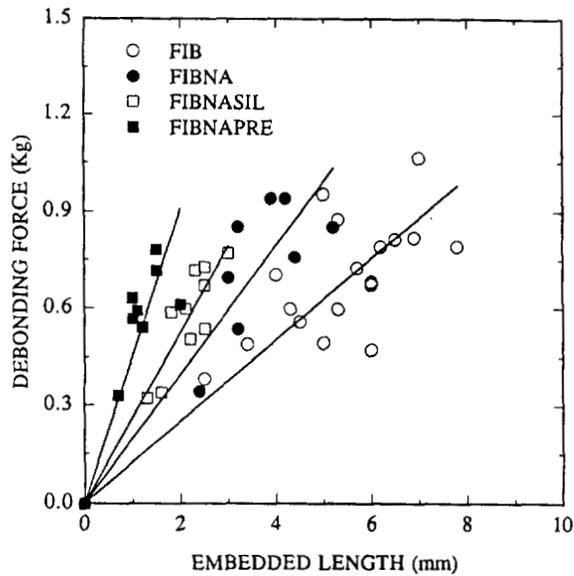


Fig. 8. Debonding force versus embedded length for non-treated and treated henequén fibers.

fiber matrix interaction increases in the order $FIB < FIBNA < FIBNASIL < FIBNAPRE$.

The IFSS calculated using the equivalent diameter (Eq. 1) and the measured perimeter (Eq. 4) of the henequén fiber for the pull out test is presented in Fig. 9. It can be appreciated that the fiber surface treatments increased the IFSS in the order $FIB < FIBNA < FIBNASIL < FIBNAPRE$. As can be seen, the alkali treatment shows a slight increment in the fiber–matrix interaction mainly due to the higher fiber surface roughness that allows certain

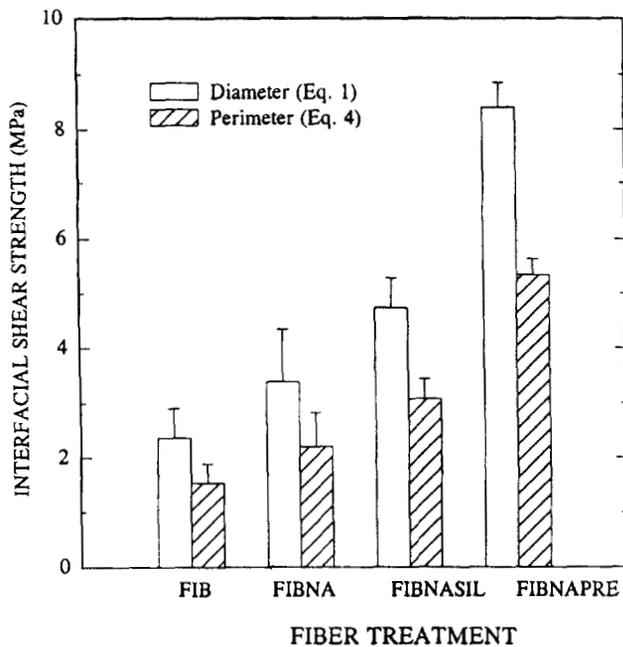


Fig. 9. Effect of the surface treatment on the Interfacial shear strength measured using the pull-out test.

mechanical interlocking. However, the preimpregnated fiber (FIBNAPRE) gave clearly better results than FIB and even FIBNASIL. This seems to indicate that the weight of the fiber plays a key role in the fiber–matrix adhesion because it increases the mechanical interlocking. Thus, the high viscosity of the matrix in the molten state that does not allow a proper fiber wetting could explain the small increment on the IFSS for FIBNA.

The silanization of the fiber surface also enhances fiber–matrix interaction as can be observed from the increment of the IFSS although such increment is somewhat lower than that observed for the preimpregnated fiber. Several authors [3,23–25] have pointed out that the silanization of natural fibers modifies the surface properties that it increases the fiber matrix interaction. The silane used in this work to modify the fiber, has two functional groups: a hydrolyzable alkoxy group able to condense with the hydroxyls of the henequén surface fiber and a organofunctional (vinyl) group capable of interacting with the thermoplastic matrix. The hydrolyzed alkoxy silanes can undergo condensation and the bond-formation stage under base- and acid-catalyzed mechanisms. Besides these reactions of the silane and the fiber surface hydroxylic groups, the formation of polysiloxanes structures can also occur [26]. A schematic picture of the various interphases formed for the non-treated and treated fibers are shown in Fig. 10. It can be seen in this figure that for FIBNAPRE the matrix penetrates into the fiber whereas in the case of FIBNASIL the silane groups are chemically attached to the fiber surface on one side and bonded with some chains of the matrix in the other one.

3.2.2. Single fragmentation test

The calculated IFSS from the SFFT test results using the equivalent fiber diameter (Eq. 3) and the measured perimeter (Eq. 5) are shown in Fig. 11. It can be seen that the treatments improve the fiber–matrix interactions, and it is observed in this case that the silane treated fibers yield better results. It should be noted that Eq. (5) always yields lower values than Eq. (3) but the same trend is observed. These results can easily be explained because as it was mentioned before, the treatment with NaOH removes some lignin and hemicelluloses from the surface of the fiber, thus, the fiber surface area also increased. Such fiber surface increase resulted in a larger area of contact between the fiber and the matrix. Therefore, the hydroxyl groups on the cellulose fibers were able to better interact with the silane-coupling agent because of the availability of a large number of possible reaction sites. It is interesting to note that the pull-out test also yielded values of IFSS lower than the fragmentation test as it has been observed from the literature for high performance fiber reinforced polymers [6,27].

3.3. Composite tensile strength measurement

The tensile strength of the composite HDPE–henequén

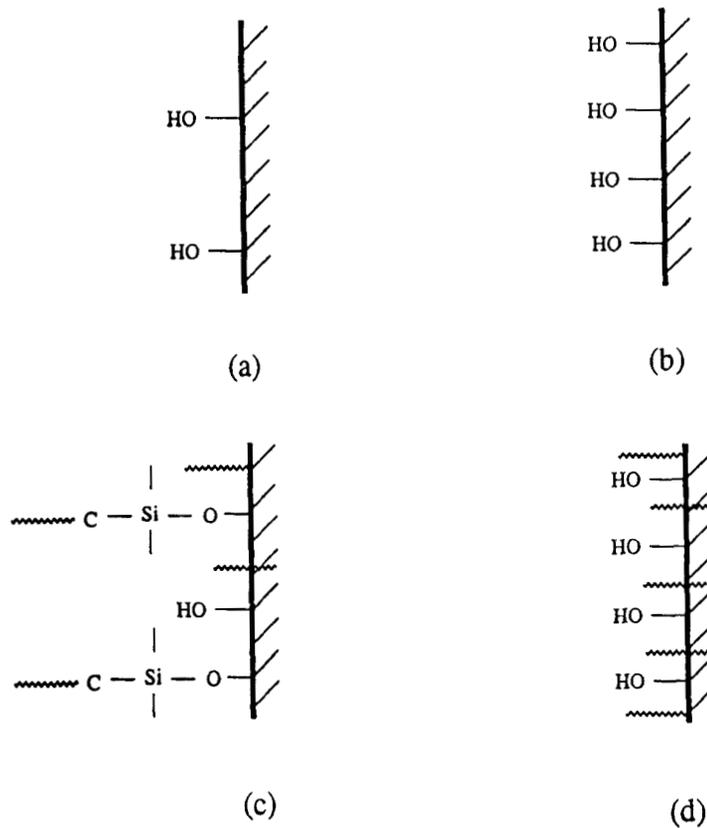


Fig. 10. Schematic representation of the interphases formed on the henequén fibers for: (a) FIB and fibers subjected to different surface treatments; (b) FIBNA; (c) FIBNASIL; and (d) FIBNAPRE.

fibers (80:20 v/v) is shown in Fig. 12. It should be noted that the only modification of the fiber surface with an aqueous solution of NaOH does not seem to be enough to improve the strength of the material. Either further treatment with a silane-coupling agent to promote the adhesion by chemical interactions or by enhancing the mechanical interlocking by a preimpregnation process clearly improves the mechanical properties of the composite.

The silane treatment of the fiber surface increases the tensile strength of the composite material from 21 to 27 MPa whereas the preimpregnation process yields 23 MPa. Figs. 12 and 13 show the fracture photomicrographs of the specimens subjected to tensile loads. It can be seen in Fig. 13(a) that for FIB fibers, the phenomenon of 'pull-out' occurred in a greater extent than FIBNASIL and FIBNAPRE.

In the picture corresponding to FIBNA, Fig. 13(b), it could be appreciated both fiber pull out and some tearing of the fibers as a consequence of a better mechanical interlocking induced by the greater roughness of the fiber. The effect of the coupling agent is shown in Fig. 14(a) where it can easily be seen that the fibers were broken and torn and there is no evidence of fiber pull out. In addition, it is interesting to note that the fibers are completely impregnated by the matrix. In the case of the preimpregnated fiber, Fig. 14(b), more tearing of the fibers could be observed together with some cavities left by pulled-out fibers.

4. Discussion

When the fiber is preimpregnated with the matrix the resulting IFSS seems to be higher than that obtained for fibers which are treated only with a silane coupling agent,

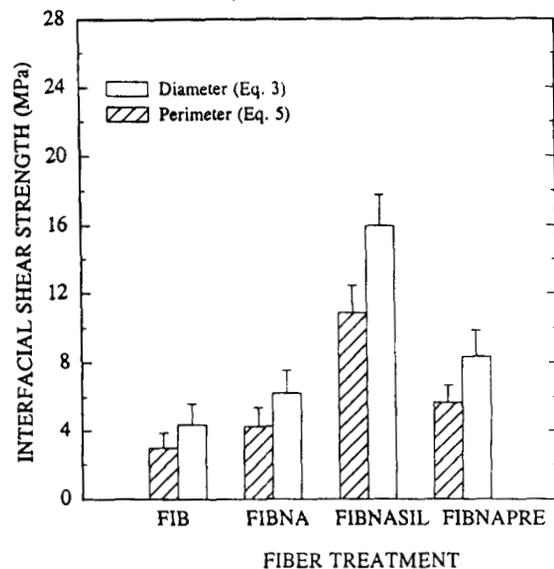


Fig. 11. Effect of the surface treatment on the interfacial shear strength measured using the single fiber fragmentation test.

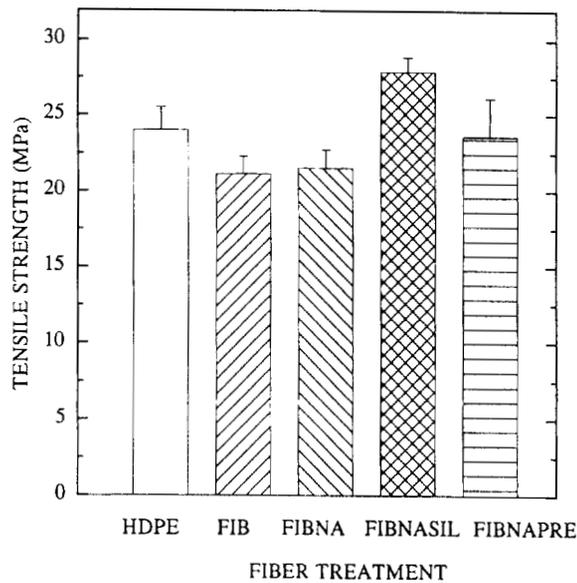
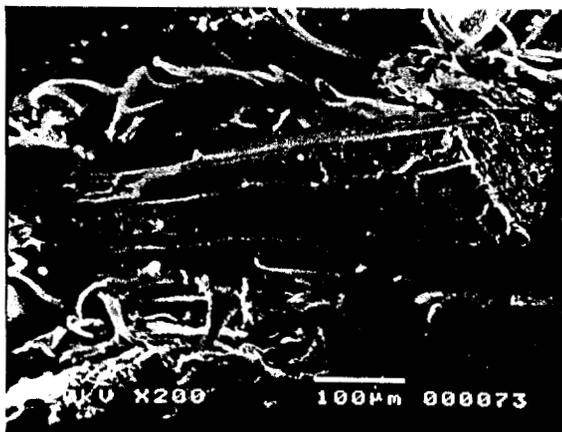
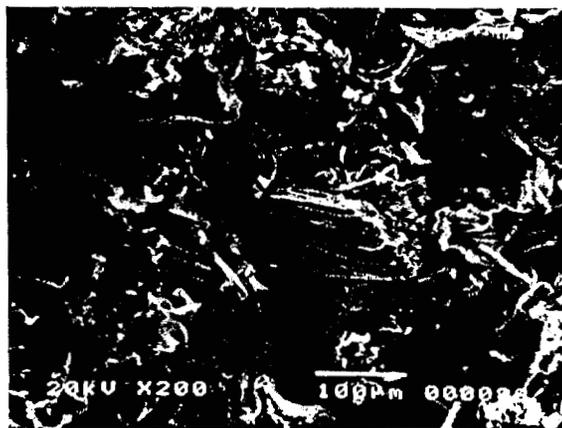


Fig. 12. Effect of the surface treatment on the tensile strength for HDPE-henequén fiber composites.

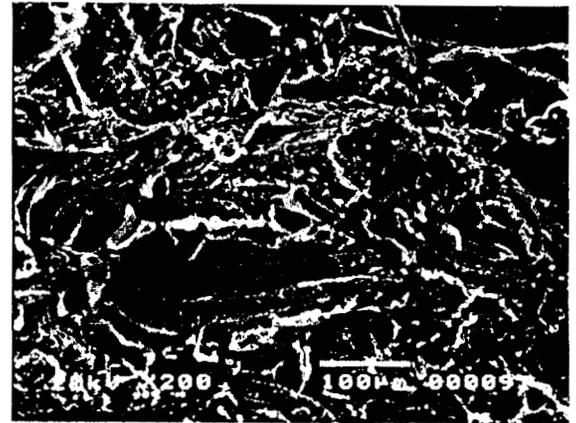


(a)

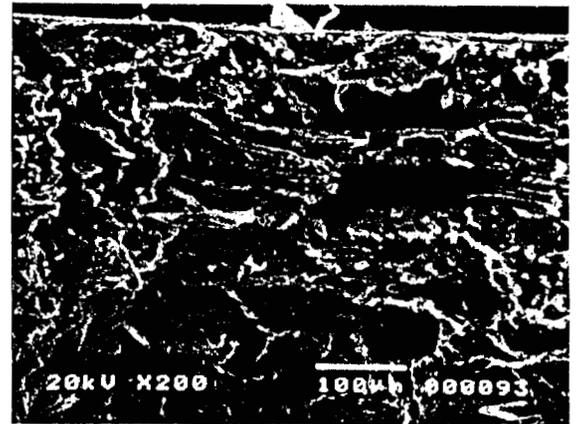


(b)

Fig. 13. Fracture surface SEM photomicrographs of: (a) FIB; and (b) FIBNA.



(a)



(b)

Fig. 14. Fracture surface SEM photomicrographs of: (a) FIBNASIL; and (b) FIBNAPRE.

when it is measured with the fiber pull-out test. However, when the single fiber fragmentation test is used, the silanization results in higher IFSS values.

It should be pointed out that there are differences between the mechanical solicitations on the specimens used for fiber pull-out and fiber fragmentation tests. In the first case, the fiber is subjected to an axial force and this results in a Poisson contraction in the radial direction and the normal radial stress on the fiber resulting from matrix shrinkage may be reduced. As a result a decrease in the frictional component of the interfacial strength is observed. This may facilitate the initiation and propagation of interfacial failure. In the fiber fragmentation test, the load is applied directly to the matrix and the load is transferred from the matrix to the fiber through the interphase. In this case, the tensile forces also produce a reduction of the cross section in both the fiber and the matrix because of the Poisson's effect. Such cross-sectional reduction induces a radial compressive stress component on the fiber, and the frictional component of the adhesion should increase depending on the net cross-sectional reduction between fiber and matrix.

In the case of preimpregnated fibers, such cross-sectiona

Table 4

A comparison of the interfacial shear strength (IFSS) obtained by pull-out and single fiber fragmentation test (SFFT) for several fiber treatments

Treatment	IFSS (MPa) pull-out	IFSS(MPa) SFFT
FIBNAPRE	8.0	9.0
FIBNASIL	5.0	16.0
FIBNASILPRE	9.0	20.0

contraction due to a Poisson effect will not take place as easily as in an untreated fiber because the polymeric matrix that has penetrated into the fiber will hinder such contraction. When the fiber is subjected to a silanization there is no impediment for such contraction and the adhesion between the fiber and the matrix is attributed to chemical bonds between the silane coupling agent present on the fiber surface and the matrix. Also, in the pull out experiment, the fiber is completely extracted off the matrix and in the case of the fragmentation the fiber is not extracted but broken inside the matrix. In order to completely extract the fiber off the matrix, it is necessary to apply a large force on the fiber, because, both the frictional component of adhesion has to be broken and the polymer that has penetrated into the fiber has to fail either under shear or tensile forces for fiber pull-out to occur. When the fibers have been treated with the silane coupling agent, the resulting adhesion between the fiber and matrix will be more efficient than for the preimpregnated fibers only if they do not suffer a considerable contraction upon load application. Then, if both fiber surface modification processes, namely the preimpregnation and the silanization processes are combined, it is expected that the IFSS will be higher because the load-transfer efficiency at such interphase will be further enhanced by a synergistic effect of both treatments. This is indicated by the results shown in Table 4 where both micromechanical tests result in higher IFSS values.

5. Conclusions

The interfacial shear strength between natural fibers and thermoplastic matrices has been improved by morphological modification of the fiber surface. The level of fiber-matrix adhesion is further enhanced by the presence of a silane-coupling agent. The alkaline treatment has two effects on the fiber: (1) it increases the surface roughness that results in a better mechanical interlocking; and (2) it increments the amount of cellulose exposed on the fiber surface, thus increasing the number of possible reaction sites. The fiber preimpregnation allows a better fiber wetting which in a normal fiber-polymer mixing procedure would not be possible because of the high polymer viscosity. Thus, the preimpregnation enhances the mechanical interlocking between fiber and matrix. The fiber-surface silanization results in a better interfacial load transfer efficiency but do not seem to improve the wetting of the fiber.

The mechanical characterization of such interphase was performed using micro mechanical techniques commonly used in the characterization of the interfacial shear strength of circular-cross-section, smooth fibers. The interfacial shear strength relationships developed for circular fibers were modified to incorporate the natural fiber perimeter instead of an equivalent fiber diameter. The use of the fiber critical aspect ratio (l_c/d) in the Weibull analysis resulted in higher values for IFSS, but the trends were the same as those obtained from the use of the fiber cross-section perimeter for both the fragmentation test and the pull-out test. The first technique, however, resulted consistently in higher values of IFSS than the second one.

Slight discrepancies were observed between the results obtained from the two micro-mechanical techniques for fibers that were subjected to a preimpregnation process. From the pull out experiment, higher interfacial shear strength values were obtained than those obtained with the single fiber fragmentation test. Such discrepancies were attributed to the differences in the experimental configurations and mechanical solicitations in both arrangements and to differences in the mechanical behavior of the fiber which had been impregnated with the matrix. The results obtained from the single fiber fragmentation test seem to be in better agreement with the effective mechanical properties measured for the laminated material.

Acknowledgements

This work was supported by the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología [Grant no. 5116-A9406]. The authors would like to thank Ms S.M. Arce for the SEM micrographs.

References

- [1] Cazaurang-Martínez M, Herrera-Franco P, González-Chí I, Aguilar-Vega M. Physically and mechanical properties of henqué fibers. *J Appl Polym Sci* 1991;43:749–756.
- [2] Joseph K, Thomas S, Pavithran C, Brahmakumar M. Tensile properties of short sisal fiber-reinforced polyethylene composites. *J Appl Polym Sci* 1993;47:1731–1739.
- [3] Herrera-Franco P, Valadez-González A, Cervantes-Uc M. Development and characterization of a HDPE-sand-natural fiber composite. *Comp Engng, Part B* 1997;28B:331–343.
- [4] Kelly A, Tyson WR. *J Mech Phys Sol* 1965;13:329.
- [5] Drzal LM, Rich MJ, Camping JD, Park WJ. Interfacial shear strength and failure mechanism in graphite fiber composite. *Proceeding of 35th Annual Technical Conference, Reinforced Plastics/Composites Institute, Section 20-C*. 1980. p. 1–7.
- [6] Herrera-Franco PJ, Drzal LT. Comparison of methods for the measurement of fiber/matrix adhesion in composites. *Composites* 1992;23:2–27.
- [7] Chua PS, Piggot MR. The glass fiber-polymer interface: theoretical considerations for single fibre pull-out test. *Comp Sci Technol* 1985;22:33–42.
- [8] Piggot MR. The effect of the interface/interphase on fiber composite properties. *Polym Compos* 1987;8:291–297.
- [9] Belmares H, Barrera A, Castillo E, Verheugen E, Monjarás M,

- Patfoort G, Bucquoye M. New composite materials from natural hard fibers. *Ind Engng Chem Prod Res Dev* 1981;20:55–561.
- [10] Mukherjee PS, Satyanarayana KG. Structure and properties of some vegetable fibers. *J Mater Sci* 1984;19:3925–3934.
- [11] Barkakaty BC. Some structural aspects of sisal fibers. *J Appl Polym Sci* 1976;20:2921–2940.
- [12] Dong S, Sapiha S. Characterization of interfacial adhesion in cellulose fiber thermoplastic systems. *Proceedings of Antec '91*. 1991. pp. 1154–1156.
- [13] Karlsson JO, Blachot JF, Peguy A, Gatenholm A. Improvement of adhesion between polyethylene and regenerated cellulose fiber by surface fibrillation. *Polym Compos* 1996;17:300–304.
- [14] Cazaurang MN, Peraza S, Cruz-Ramos CA. Dissolving-grade pulps from henequén fibers. *Cellulose Chem Technol* 1990;24:629–638.
- [15] Peraza Sánchez Sergio R. Obtención de Carboximetilcelulosa a partir de la celulosa que se extrae de la fibra de henequén. Tesis de licenciatura. UADY, Mérida, Yucatán, México, 1986.
- [16] Monties B. *Les polymeres vegetaux*. Paris, France. 1980. pp. 87–121.
- [17] Tappan Martínez Luis E. Aprovechamiento de la fibra de henequén para la obtención de ésteres y éteres de celulosa. Tesis de Licenciatura. UADY, Mérida, Yucatán, México, 1985.
- [18] González Chí PI. Determinación del peso molecular de la celulosa nativa de la fibra de henequén. Tesis de Licenciatura. UADY, Mérida, Yucatán, México, 1988.
- [19] Valadez-González A, Olayo-González R, Cervantes-Uc JM, Herrera-Franco PJ. Chemical modification of henequén fibers with an organosilane coupling agent. *Composites Part B*, in press.
- [20] Désarmont G, Favre JP. Advances in pull-out testing and data analysis. *Comp Sci Technol* 1991;42:151–187.
- [21] Pigott MR, Dai SR. Fiber pull-out experiments with thermoplastic polyethylene. *Polym Engng Sci* 1991;31:1246–1249.
- [22] Li J-X. Analysis of the pull-out of single fiber from low density polyethylene. *J Appl Polym Sci* 1994;53:225–237.
- [23] Gonon L, Momtaz A, Hoyweghen DV, Chabert B, Gérard JF, Verma R. Analysis of the pull-out of single fiber from low density polyethylene. *J Appl Polym Sci* 1994;53:225–237.
- [24] Singh B, Gupta M, Verma A. Influence of the fiber surface treatment on the properties of sisal–polyester composites. *Polym Compos* 1996;17:910–918.
- [25] Ishida H, Suzuki Y. Hydrolysis and condensation of amino silane coupling agents in high concentration aqueous solution: a study of silane interphase. *Comp. Interfaces* 1986;3:17–327.
- [26] Gassan J, Bledzki AK. Effect of the moisture content on the properties of silanized jute–epoxy composites. *Polym Compos* 1997;18:177–184.
- [27] Rao V, Herrera-Franco P, Ozello AD, Drzal LTJ. A direct comparison of the fragmentation test and the microbond pull-out test for determining the interfacial shear strength. *J Adhesion* 1991;34:65–75.

Chemical modification of henequén fibers with an organosilane coupling agent

A. Valadez-Gonzalez¹, J.M. Cervantes-Uc¹, R. Olayo², P.J. Herrera-Franco^{1,*}

^aCentro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., Apartado Postal 87, Cordemex, C.P. 97310; Mérida, Yucatán, Mexico

^bUniversidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Departamento de Física. Apartado Postal 55-534, 09340 México City, Mexico D.F.

Received 11 March 1998; accepted 28 May 1998

Abstract

Short henequén fibers were modified with a silane coupling agent in order to find out its deposition mechanism on the fiber surface and the influence of this chemical treatment on the mechanical properties of the composite. It was shown that the partial removal of lignin and other alkali soluble compounds from the fiber surface increases the adsorption of the silane coupling agent whereas the formation of polysiloxanes inhibits this process. The existence of a chemical bond between the coupling agent and the henequén fiber was confirmed by XPS and FTIR spectroscopy. It was further verified that the interaction between the fiber and the matrix is much stronger when the fiber surface topography is combined with the chemical modification of the fiber surface with a silane coupling agent. © 1999 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

Keywords: A. Fibres; Surface modification

1. Introduction

Vegetal fibers, like henequén, sisal, jute, coir, etc. are receiving attention as reinforcing materials for thermoplastic matrices [1–6]. Compared with the traditional reinforcements, e.g. glass and carbon fibers, these lignocellulosic fibers impart the composite certain benefits such as lower density and result in a highly reduced wear of the processing equipment in the elaboration of thermoplastic composites. Moreover, they are readily available from natural sources at a low price. Henequén (*Agave fourcroydes*), a close relative of the sisal plant (*Agave sisalana*), is commonly used in the manufacture of textile products [7,8]. During the leaf defibration and afterwards, during the transformation of the raw fibers into cordage, some waste, approximately 10%, is produced. These waste fibers could be further processed mainly to obtain cellulose pulps or used as reinforcement in the manufacture of short fiber reinforced thermoplastic and thermosetting composites. Earlier reports [9,10] on henequén show that these fibers have approximately a 60% cellulose, 25% hemicelluloses, 8% lignin and 2% waxes and that they possess physical and mechanical properties that make them suitable to reinforce plastics [8]. Due to

this high content of cellulosic components, the henequén fibers are of a hydrophilic nature and it would be necessary to modify their surface properties prior to using them as a reinforcement on most of the commercially available thermoplastic resins, that are of a hydrophobic nature. There are several reports concerning the surface modification of natural fibers, for their use as reinforcement of plastics. Moharana et al. [11] chemically modified jute fibers through the graft copolymerization of methyl methacrylate on the fiber surface. Samal et al. [12] grafted acrylonitrile onto pineapple leaf fibers and characterized their functionality changes. Karmaker [3] showed that in a jute filled polypropylene composite, water absorption and Izod impact strength of the composite were improved when the surface properties of the jute fibers were modified with a maleic-anhydride-grafted polypropylene. Felix and Gatenholm [13] modified the surface properties of α -cellulose (Nymolla AB) fibers using a polypropylene–maleic anhydride copolymer. They used X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) to identify the chemical structure and found that the coupling agent was localized at the surface of the fibers. They also reported that the mechanical properties of polypropylene–cellulose fibers composites were improved when the treated fibers were used. Zadorecki and Flodin [14–16] have reported the use of triazine derivatives containing double bonds for the

* Corresponding author. Tel.: +00 52 99-81-3914; fax.: +00 52 99-81-3900.

modification of bleached softwood kraft paper cellulosic fibers. They used FTIR to characterize the products of the reactions between the hydroxyl groups of cellulose and the reactive species of the coupling agent and XPS for the fiber surface characterization. They found that such coupling agents were able to react with the cellulosic fibers and that these coupling agents were concentrated on the surface rather than uniformly distributed throughout the fibers. These authors also pointed out that the use of triazine compounds as coupling agents with cellulosic fibers improved the environmental aging behavior of cellulose–polyester composites, since the triazine compounds acted as a chemical bridge between the polyester matrix and the cellulosic reinforcement.

Herrera-Franco et al. [2] used a silane coupling agent to promote adhesion between the henequén fibers and a high density polyethylene matrix and have also shown that the adhesion between the natural hard fiber and the matrix played an important role on the final mechanical properties of the composite. Singh et al. [17] also observed improved mechanical properties on treatment of a sisal–polyester composite. There is, however, little knowledge about how the organosilane coupling agent interacts with the lignocellulosic fibers since most of the work reported, so far, has been concerned with the measurement of the effects of this chemical treatment on the micromechanical and effective properties of the composites [1–6,17,18] rather than investigating the mechanisms by which these coupling agents interact with the natural fibers.

The aim of this work was to gain some knowledge about the deposition mechanisms of a silane coupling agent on the surface of short henequén fibers, the type of interactions that are established between this organosilane compound and the cellulose present on the fibers and the influence of this chemical treatment on the composite effective mechanical properties.

2. Experimental

2.1. Materials

The henequén fiber was supplied by DESFIYUSA (Desfibradora Yucateca, S.A.) of Mérida Yucatán, México. The fibers were washed with distilled water for 24 h at 25°C and dried at 60°C in a convection oven for 24 h. The physical and mechanical properties of the henequén fibers have been reported elsewhere [8].

As a coupling agent a vinyltris(2-methoxy-ethoxy) silane, Silane A-172, supplied by Union Carbide was used. Sodium hydroxide from Técnica Química S.A. was utilized for the alkaline surface treatment. A HDPE–Petrothene extrusion grade, supplied by Quantum Chemical Inc. with a melt flow index (M.F.I.) of 0.33 g/10 min, a density of 0.96 g/cm³ and a melting point of 135°C was used in the elaboration of the henequén fiber reinforced composite. The

M.F.I. was determined at 190°C with a weight of 210 following D-1238 ASTM standard. The ASTM standard 792-86, using benzene as the immersion liquid, was used to determine the density of HDPE. The melting temperature was determined using a DSC-7 Perkin Elmer differential scanning calorimeter.

2.2. Adsorption isotherm

The henequén fibers employed in the adsorption study were cut to a length of 2 mm and thoroughly washed with distilled water for 48 h at 25°C and then dried at 60°C. In a typical adsorption experiment, 1.5 g of henequén fibers and 30 g of a silane solution were weighted in a round bottom Oak Ridge Polypropylene tube. This tube was placed in an Orbital Shaker (New Brunswick Sci.), at room temperature (25°C), during the adsorption experiment. After a given time, the tube was taken from the shaker and the contents were centrifuged at 3000 rpm for 1 h in an IEC H centrifuge (International Equipment Co.). The solution was then decanted and filtered with a cellulose nitrate membrane having a 0.45 µm pore size. All the laboratory material was washed with a silane solution and cured in a convection oven prior to performing the adsorption experiments in order to minimize the adsorption of the silane on them. For measuring the change of silane concentration in the solution, a blank sample with no silane was simultaneously studied as a reference sample. A Milton Roy refracto-monitor IV differential refractive index detector thermally equilibrated at 25 ± 0.05°C was used to measure the change in concentration. Before obtaining a calibration curve for the silane solution, the refractive index detector was previously calibrated with a sucrose solution. This procedure allowed the measurement of concentration with a precision better than 1 ppm.

2.3. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

The XPS spectra of the untreated and silane-treated henequén fibers were recorded on a PERKIN ELMER model 550 ESCA/SAM spectrometer using MgKα (1253.6 eV) 600 W (10 Kv-60 ma) at an angle of 50°. Binding energies were registered with an accuracy of 0.5 eV and the analysis of the spectra was performed using a commercial software fitting software.

2.4. Infrared spectroscopy (FTIR)

The FTIR analysis was performed using a Nicolet Magna Protege 460 Magna IR spectrometer. Diffuse reflectance spectroscopy (DRIFTS), with a deuterated triglycine sulphate (DTGS-KBr) detector, was used. In order to obtain a good resolution spectra it was necessary to mill the henequén fibers to an average length of 0.2 mm. The milled fibers were then mixed with an analytical grade KBr and the spectra were recorded with a 2 cm⁻¹ resolution and 64 scans.

Table 1
Nomenclature used for various henequén fibers

Keyword	Surface treatment
FIB	Untreated henequén
FIBNA	Henequén fiber treated with an aqueous alkaline solution
FIBSIL	Henequén fiber treated with a silane coupling agent
FIBNASIL	Henequén fiber treated first with alkaline solution and then with a silane coupling agent

2.5. Scanning electron microscopy (SEM)

Tensile fracture surfaces of the composite samples were coated with gold and then analyzed using a JEOL SEM Model LV 5400 scanning electron microscope operated at 20 keV.

2.6. Composite processing

The fibers employed in the elaboration of the composite were subjected to one or more of the following surface treatments.

2.6.1. Alkaline treatment

The fibers were treated with a NaOH at 2% w/v aqueous solution, for one hour at 25°C, then, they were washed with distilled water until all the sodium hydroxide was eliminated, that is, until the water used to wash the fibers no

longer indicated any alkalinity reaction. Subsequently, the fibers were dried at 60°C for 24 h.

2.6.2. Silane treatment

The henequén fibers were treated with a 0.033% w/w aqueous silane solution (1.0% w/w silane and 0.5% w/w dicumyl peroxide, Polyscience). All the weight percentages were estimated with respect to the weight of the henequén fiber. The pH of the solution was adjusted to 3.5 with acetic acid and stirred continuously for 10 min. Then, the fibers were immersed in the solution and left under agitation for 1 h. Finally, the fibers were dried at 60°C for 24 h. The nomenclature for the different fiber treatments used in this work is resumed in Table 1.

2.7. Mechanical properties

A 20% v/v fiber content HDPE–henequén fiber composite was processed in order to determine the effect of the surface treatments of the henequén fibers on its tensile properties. The henequén fibers were cut at a length of 6 mm and then blended in the polyethylene matrix using a BRABENDER intensive mixer at 180°C. The resulting material was compression molded at 180°C and a pressure of 1 ton, using a Carver laboratory press. From these laminates, type IV tensile test specimens were obtained according to ASTM standard D638. The tensile tests were carried out using an INSTRON Universal Testing machine model 1125 using a cross-head speed of 5 mm/min.

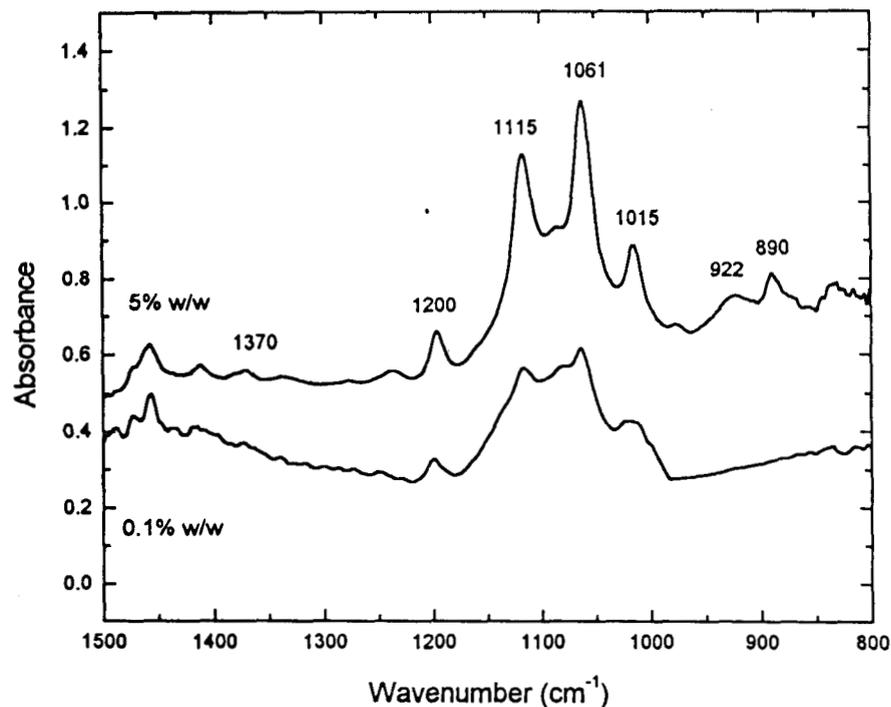


Fig. 1. FTIR spectra for 5% and 0.1% w/w, aqueous silane solutions.

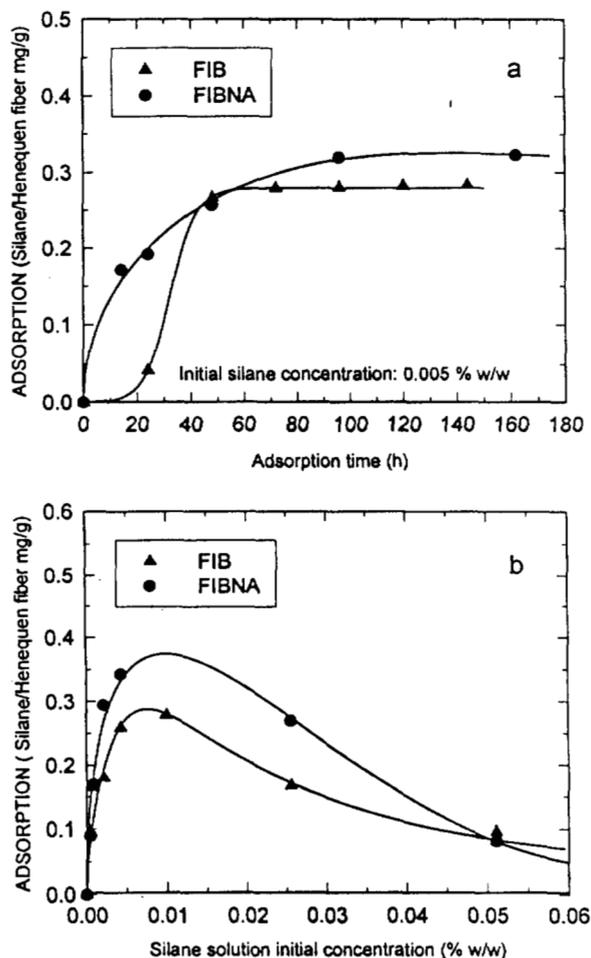


Fig. 2. (a) Amount of silane adsorbed versus time, and (b) adsorption isotherms for FIB and FIBNA at 25°C.

3. Results and discussion

3.1. Adsorption isotherm

The FTIR spectra for 5% and 0.1% w/w freshly mixed aqueous silane solutions are shown in Fig. 1. It can be seen that the characteristic absorption peaks at 1115, 1061 and 1015 cm^{-1} of the polysiloxane oligomers, are higher for the concentrated silane solution than for the diluted one. It was also observed from experiments that the intensity of these peaks increased with the aging of the solutions, being the growth rate higher for the 5% w/w solution than the diluted one. Several authors have reported the presence of homopolymer, e.g. polysiloxanes, in aqueous silane solutions and the dependence of its formation rate on the initial silane concentration [19–21].

Prior to the determination of the adsorption isotherms for FIB and FIBNA, it was necessary to estimate the time required to reach the adsorption equilibrium. A plot of the amount of silane adsorbed by unit mass of fiber, as a function of adsorption time for FIB and FIBNA, is shown in Fig. 2(a) for an initial 0.005% w/w silane solution. There are

some differences between these curves. In the case of FIB there was an induction time of approximately 12 h before the adsorption started and once this occurred the adsorption equilibrium was reached after 72 h. In the case of FIBNA appreciable induction time was detected since the adsorption began practically as soon as the solution and the fiber were brought in contact and it took approximately 10 h to attain the adsorption equilibrium. The amount of silane adsorbed onto the alkali treated fibers was higher than that absorbed by the non-treated. This difference in the amount of adsorbed silane could be attributed to the fact that treated fibers (FIBNA) have a larger amount of exposed cellulose on the surface, and the cellulosic hydroxyl groups have a better capability to interact with the hydrolyzed silane. Some authors [22,23] have pointed out that the main effect of washing a natural fiber with a mild alkali solution is the removal of waxes, hemicelluloses and the partial removal of the lignin present on their surface. The leaching of these compounds enhances the availability of hydroxyl groups for the cellulose–silane interaction. Further, the surface of FIBNA is rougher than the surface of FIB then it results in a larger effective area of contact. Also, the surface of FIB is richer in lignin and waxes than the surface of FIBNA, and hydrolyzed silane has to diffuse first between the crevices of the fibers in order to be able to interact with the cellulose hydroxyl groups.

The adsorption rate curves show that the adsorption equilibrium is reached within an overall adsorption time of approximately 100 h, therefore, an adsorption period of 120 h was chosen for subsequent experiments.

Fig. 2(b) shows the adsorption isotherms for FIB and FIBNA at 25°C. These curves have a similar shape to type II isotherms reported by Freundlich [24]. It can be seen in this figure that in the case of FIB the maximum adsorption of silane occurs when the henequen fiber is treated with approximately 0.0075% by weight silane solution, equivalent to a 0.225% by weight of silane with respect to the fiber. It is also observed that there is a maximum adsorption beyond which the silane adsorbed on the fibers decreases slightly and then it falls dramatically as the silane solution concentration increases. In fact, at a concentration greater than 0.05% (1.15% by weight of silane with respect to the fiber) there is no increase of the adsorption and a decrease in the amount of silane adsorbed on the henequen fibers at higher concentrations could be due to the presence of condensation reactions that yield polysiloxanes. On the other hand, these reactions diminish the concentration of hydroxyl groups on the monomeric silane, and furthermore, upon an increase of the size of the newly formed polymeric chains, they can hardly diffuse as monomeric molecules into the crevices of the fibers. As a result, the silane can no longer readily interact with the active groups of cellulose due to steric hindrances.

The adsorption isotherm for FIBNA is quite similar to that for FIB. However, it can be seen that the amount of silane adsorbed by the alkaline treated fiber is

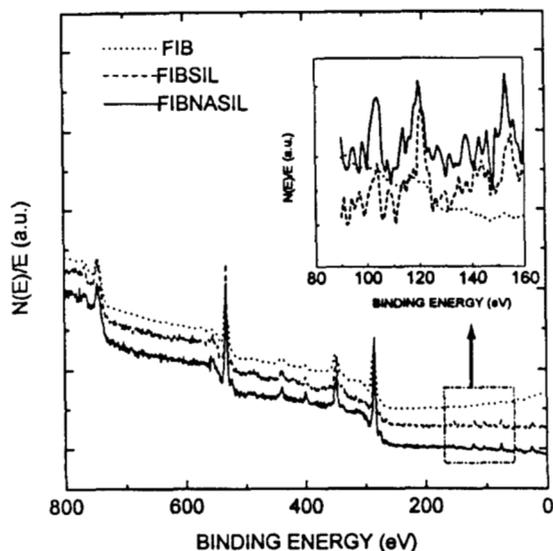


Fig. 3. XPS survey spectra for FIB, FIBSIL and FIBNASIL.

greater than the amount adsorbed by the fiber without any treatment. In the case of FIBNA the highest adsorption is reached with a 0.01% w/w silane solution concentration, that corresponds to a 0.3% by weight of the silane respect to the henequén fiber. The silane adsorbed by FIBNA also shows a dramatic decrease as the silane solution concentration increases. This behavior reinforces the idea that the formation of polysiloxanes is responsible of such decrement in the amount of silane adsorbed on the henequén fibers, because the concentration of the dilute silane solution near the henequén fiber surface is high [21].

3.2. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) can provide information about surface composition and the chemical environment and bonding of surface chemical species.

Fig. 3 shows the X-ray photoelectron spectra of electron intensity as a function of the binding energy for FIB, FIBSIL and FIBNASIL. As expected, for a lignocellulosic material it can be seen that the O_{1s} and C_{1s} are the predominant species and occur at 533 and 285 eV, respectively [25,26]. Other species are present, but only in very small concentrations. This is the case of Ca_{2p} at 350 eV, Ca_{2s} at 439 eV, Mg_{2s} at 90 eV and Cu_{2p} at 954 eV. The presence of the metallic atoms on the fibers is believed to arise from the use of metallic knives during the harvesting of the leaves and the subsequent extraction process of the fibers. The presence of copper atoms is attributed to the fact that a filament of such material was used to tie the fiber ends on the sample holder. In the case of the silane treated fibers, the presence of silicon on the surface of the fibers was detected from its characteristic emission peaks in the region between 150–155 eV, for the Si_{2s} and 99–104 eV for the Si_{2p} . In the insert of Fig. 3, an amplification of the 90–160 eV range is

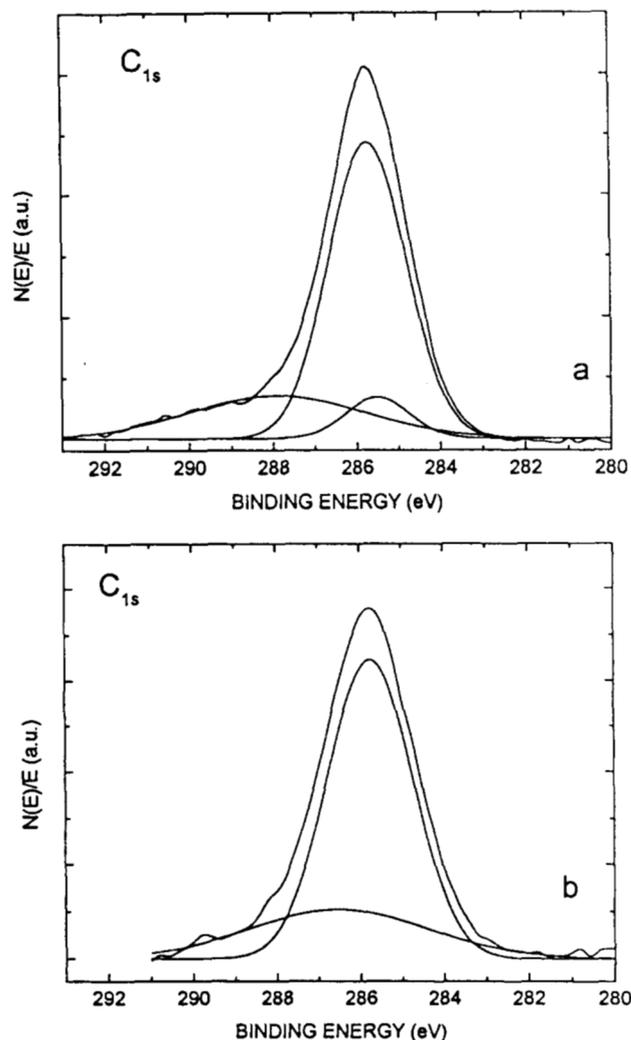


Fig. 4. XPS spectra of carbon peaks (C_{1s}) for (a) FIB and (b) FIBNA.

shown in order to better appreciate these emission peaks for FIBSIL and FIBNASIL.

In the Fig. 4(a) and (b), the carbon peaks for FIB and FIBNA are presented. In the case of FIB it can be seen that there are three peaks at 288, 285.7 and 285.5 eV, respectively. The presence of these peaks gives an indication that there exists more than one compound on the surface of the fiber without treatment. Noah and Prud-Homme [27] in a study of characterization of the surface of a tropical wood by XPS, also reported several emission peaks for the carbon atom and they attributed them to the different constituents such as, polysaccharides, lignin and waxes that are present on the surface of wood, each of them containing carbon atoms in different chemical environments. Barry et al. [28] carried out a study to characterize the surface of the pulp of paper (cellulose) and they also reported about several emission peaks for the carbon atom. They also assigned these peaks to the different types of bonding on the paper pulp surface.

As lignocellulosic fibers contain cellulose, lignin and

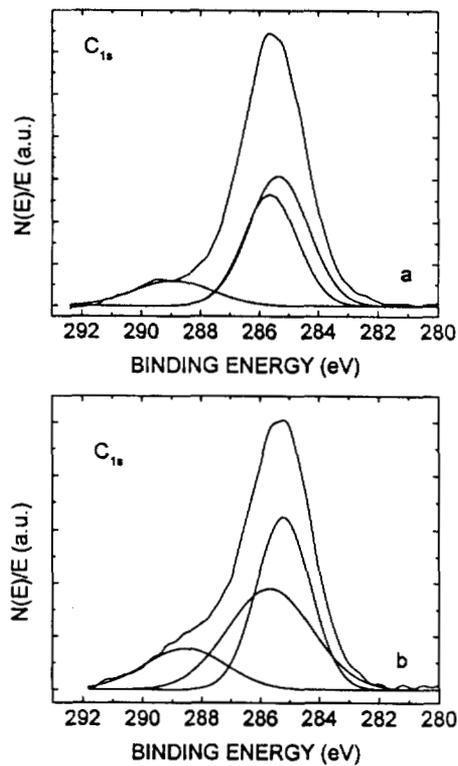


Fig. 5. XPS spectra of carbon peaks (C_{1s}) for (a) FIBSIL and (b) FIBNASIL.

waxes, the appearance of multiple peaks of emission for the carbon atom is expected. The treatment with the aqueous alkaline solution eliminated waxes and part of the lignin from the surface of the fibers. In Fig. 4(b) there is a slight shift of the peaks and the peak at 285.5 is no longer observed.

The carbon peaks for FIBSIL and FIBNASIL are shown in the Fig. 5(a) and (b). From these plots it can be seen that the effect of the silane surface treatment is reflected in the emission of a carbon peak either for FIBSIL or for FIBNASIL. However, this effect is more pronounced for FIBNASIL than for FIBSIL, as indicated by the presence of a shoulder at approximately 288 eV. The presence of this peak is an indication of the presence of the C–O–Si bond on the fiber surface and it means that a condensation reaction between the silane and the henequén fiber may have taken place. It is probable that this reaction also occurred for FIBSIL, however, due to the lower quantity of silane deposited on the fiber surface of FIB and a lower quantity of exposed cellulose, with respect to FIBNA, the efficiency of this condensation reaction is poor, so the C–O–Si bond is so small that it was not detected in FIBSIL. Fig. 6(a) and (b) show the characteristic 2p and 2s emission peaks for silicon for FIBSIL and FIBNASIL, respectively. In FIBSIL it can be observed that there is a pair of peaks related to the 2p electrons, one of them approximately at 102 eV and the other close to 104 eV. Toth et al. [26] and Morra et al. [29] reported that the apparition of emission peaks at binding

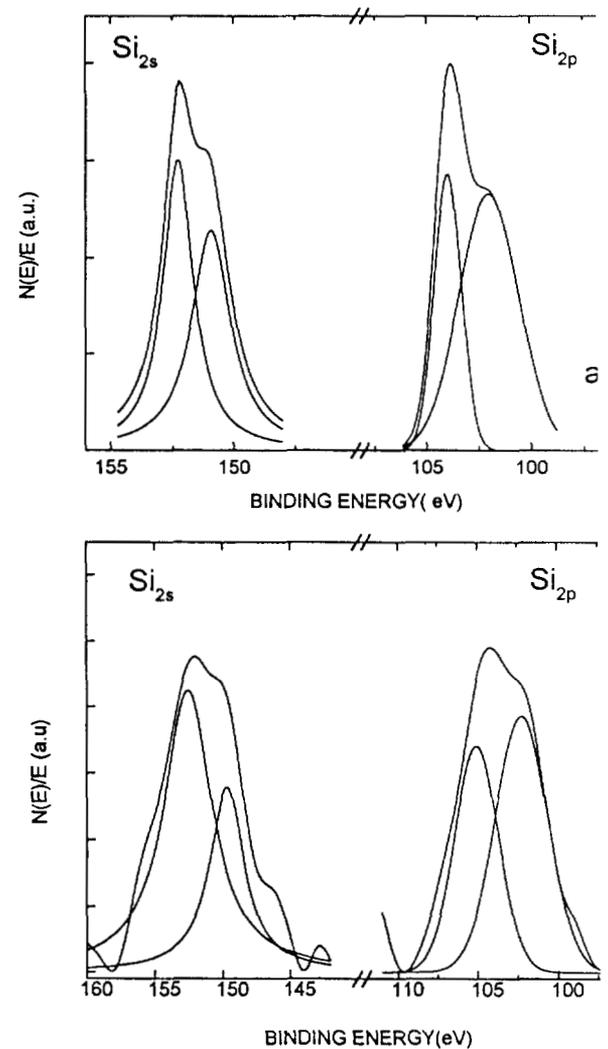


Fig. 6. XPS spectra of silicon peaks (Si_{2s} and Si_{2p}) for (a) FIBSIL and (b) FIBNASIL.

energies greater than 102 eV reflects the bonding of silicon atom with more than two oxygen atoms. The coupling agent used in this study, has three ethoxy–oxy groups attached to the silicon atom, so the hydroxyl silane could have three hydroxyl groups attached to the silicon atom. If this is true, then a peak should be expected at binding energy greater than 102 eV as is the case for FIBSIL and FIBNASIL.

These findings seem to confirm the presence of the silane group deposited on the surface of both FIBSIL and FIBNASIL fibers and that there is a chemical reaction between hydrolyzed silane and the henequén fibers, at least for FIBNASIL.

3.3. Infrared spectroscopy (FTIR)

From the FTIR spectroscopic analysis using the diffuse reflectance mode (DRIFTS) used to confirm the chemical reaction between the silane coupling agent and the cellu-

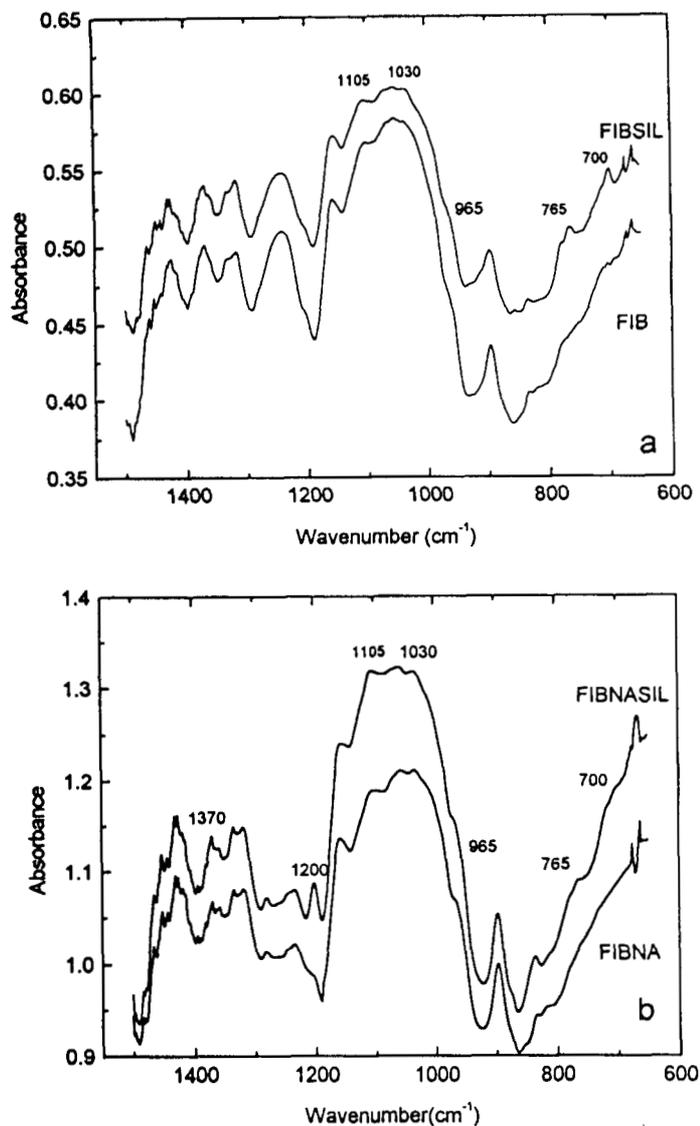


Fig. 7. FTIR survey spectra for (a) FIB and FIBSIL and (b) FIBNA and FIBNASIL.

on the henequén fiber, the spectra in the $1500\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ range, for the untreated and treated henequén fibers are shown in Fig. 7. The difference spectra of FIBSIL and FIB, that is, the result of subtracting FIB from FIBSIL, and the (FIBNASIL - FIBNA) difference spectra are shown in Fig. 8. The presence of two new absorption bands around 765 and 700 cm^{-1} in the curve for FIBSIL can be seen in Fig. 7(a). The absorption band at 765 cm^{-1} corresponds to the -Si-C- symmetric stretching bond [30] and that at 700 cm^{-1} , to the -Si-O-Si- symmetric stretching. Also, a slight increment in the broad peak around $950\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$ in FIBSIL should be noted. The growth of this band could be attributed to the presence of the asymmetric stretching of -Si-O-Si- and/or to the -Si-O-C- bonds [31,32]. The former bond is indicative of the existence of polysiloxanes deposited on the fiber and the latter would confirm the occurrence of a condensation reaction between the silane coupling agent and the henequén fiber. The

FIBNA and FIBNASIL spectra are shown in Fig. 7(b). An absorption band at 1200 cm^{-1} and the shoulders at 765 and 700 cm^{-1} should be noted in FIBNASIL. The well-defined absorption band at 1200 cm^{-1} is associated to the Si-O-C bond [31] whereas the absorption bands at 700 and at 765 cm^{-1} , as mentioned earlier, are characteristic of the Si-O-Si and the Si-C bonds, respectively. There is also an increment in the intensity of the $950\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$ broad band. This behavior, like that of FIBSIL, is attributed to the presence of the -Si-O-Si- and/or to the -Si-O-C- bonds on the treated henequén fiber.

The difference spectra (FIBSIL - FIB) is shown in Fig. 8(a). The characteristic absorption bands of -Si-O-Si- at 700 , 1030 , 1145 and 1187 cm^{-1} confirms the presence of polysiloxanes [21,31] and the shoulders at 965 and 1200 cm^{-1} , characteristic of the -Si-O-C- bond [31] seems to confirm the reaction between the hydrolyzed silane and the henequén fiber. It is interesting to note that the

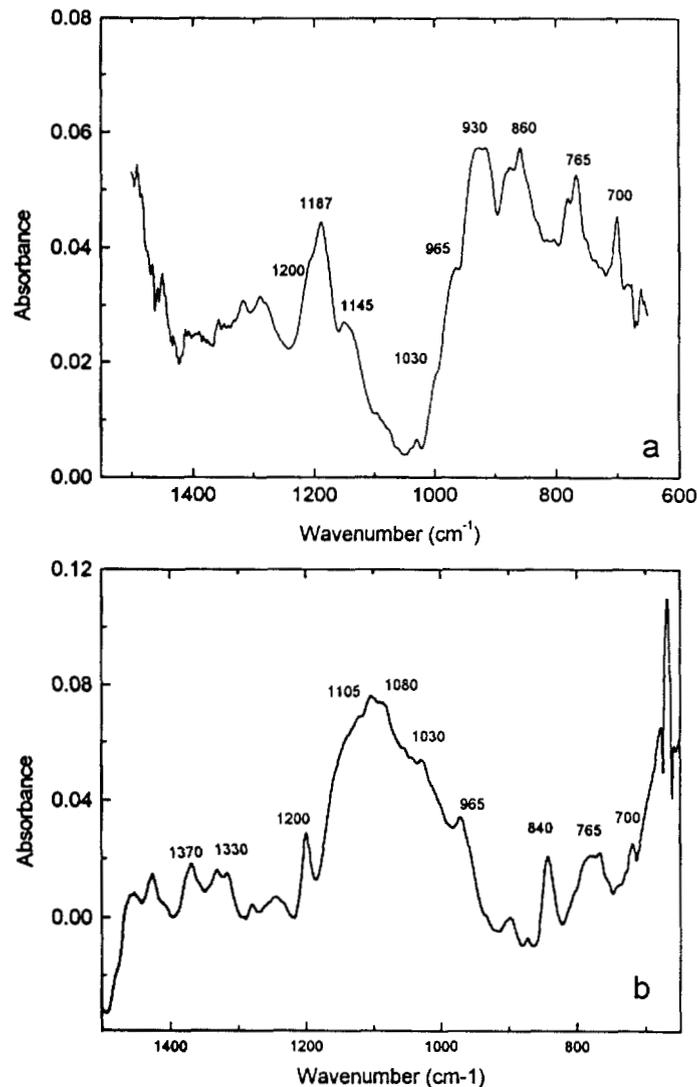


Fig. 8. FTIR difference spectrum for (a) (FIBSIL-FIB) and (b) (FIBNASIL and FIBNA).

absorption bands at 860 and 930 cm^{-1} corresponding to the $-\text{Si}-\text{OH}$ bond [21] reveals the presence of residual hydrolyzed silane in FIBSIL. Fig. 8(b) shows the difference in the spectra for FIBNASIL and FIBNA. The presence of the small absorption bands at 700 and 1030 cm^{-1} shows the presence of polysiloxanes in FIBNASIL. On the other hand, the well-defined absorption bands at 965, 1200 and 1370 cm^{-1} confirm the presence of the $-\text{Si}-\text{O}-\text{C}-$ bond in FIBNASIL, i.e. that the condensation reaction between the hydrolyzed silane and the henequén fiber was carried out [31] in a greater extent respect to FIBSIL.

These findings show that there is a chemical reaction between the A-172 silane coupling agent and the henequén fibers and that the efficiency of this reaction is higher for FIBNASIL than for FIBSIL.

3.4. Composite mechanical properties

In order to better appreciate the effect of the different fiber

surface treatments on the composites behavior, tensile testing results for a (80:20 v/v) composite (HDPE–henequén fibers) are shown in Fig. 9. The composite reinforced with the silane treated fiber and a previous NaOH aqueous-solution treatment shows an increase on the effective tensile strength from 21 to 27 MPa with respect to the composite made with the untreated fibers. The fibers treated with only the NaOH aqueous solution does not seem to improve the strength of the composite material. A higher tensile strength is obtained when using the fibers treated with the silane coupling agent as compared with the fibers with no surface treatment. It is worth noting that neither the modification of the fiber topography using the alkaline solution (FIBNA) nor the silane treatment by themselves (FIBSIL) result in a noticeable increase in the tensile strength, however, the combination of both surface treatments result in much better results.

From the examination of photomicrographs of fracture surfaces of the tensile specimens, some characteristic

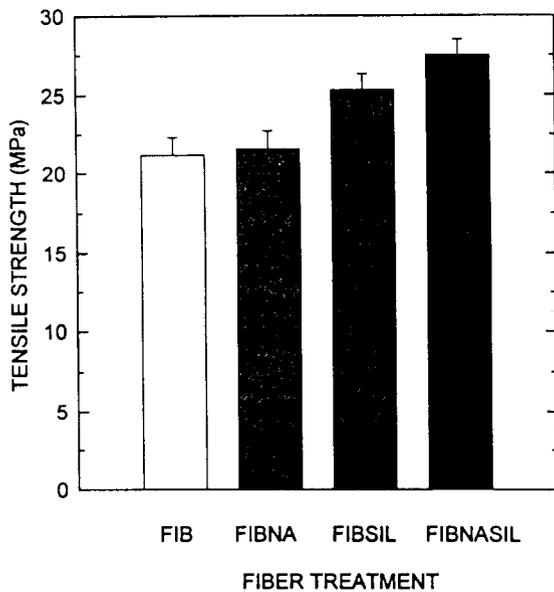


Fig. 9. Tensile strength of a 20% v/v HDPE-henequén fiber composite for different fiber surface treatments.

that result from the fiber surface treatment can be pointed out. As can be seen in Fig. 10(a), for FIB, the fibers were 'pulled-out', that is, after interfacial failure, there was fiber failure followed by a considerable matrix tearing. In the case of FIBNA [Fig. 10(b)] the fibers show a different failure mode, because there is more defibrillation and apparently, as a result of a better fiber–matrix interaction, the fiber pulled-out lengths seem to be shorter than for the FIB case. The matrix failure mode is also characterized by tearing. When the fibers had only the silane coupling agent surface treatment, the failure surface is also different from the previous two cases. The matrix interaction with the fiber seems to be stronger and the fiber was not pulled-out off the matrix, but there was shear failure of the fiber. It can also be noticed that the matrix shows a yielding failure mode rather than a tearing mode [Fig. 10(c)]. For the strongest interaction between fiber and matrix, e.g. FIBNASIL, the failure surface seems to be uniform and both fiber and matrix seem to have failed simultaneously. The fiber failed in tensile mode and it was not pulled out off the matrix, [Fig. 10(d)].

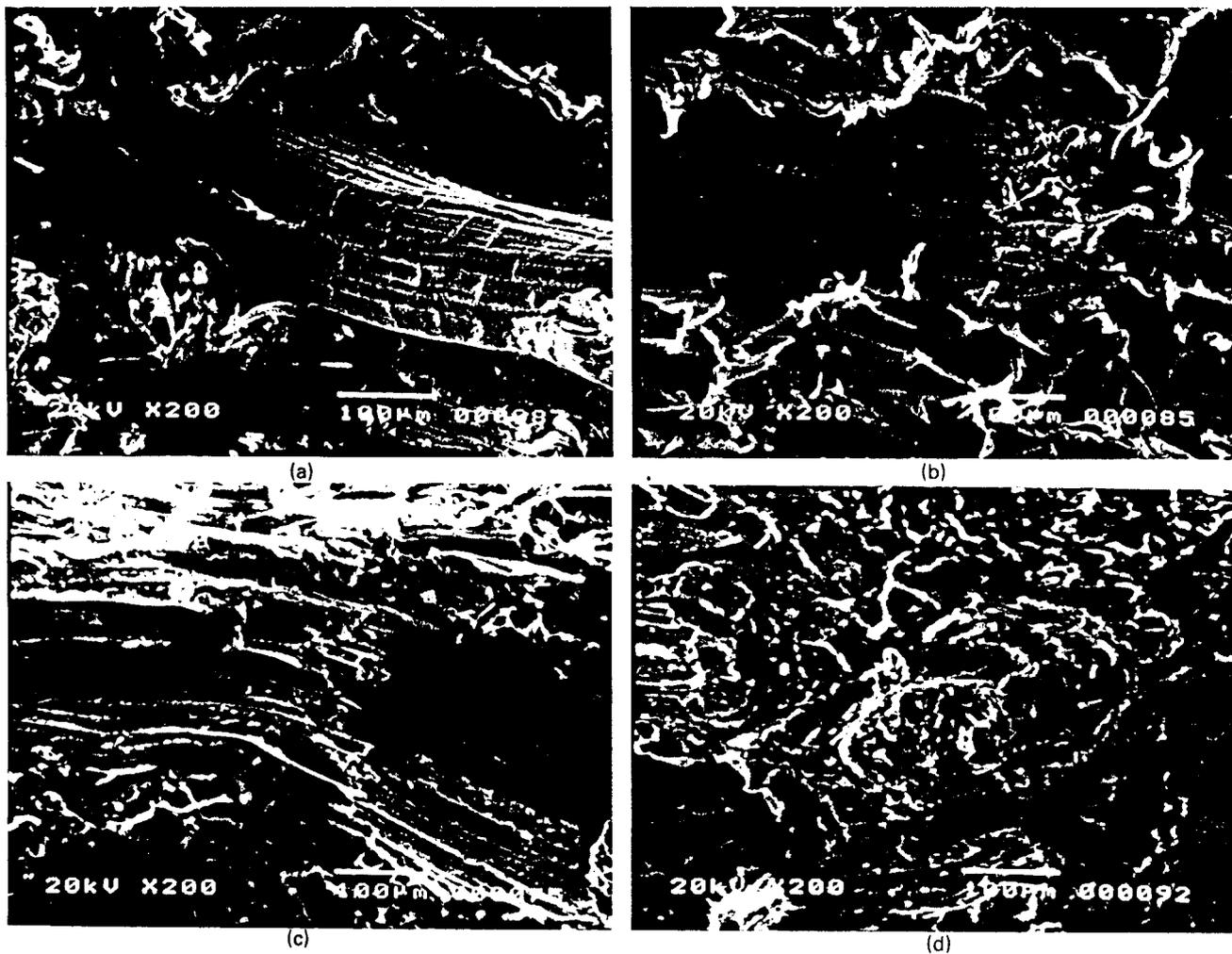


Fig. 10. SEM photomicrographs showing the tensile fracture surface of (a) FIB/HDPE, (b) FIBNA/HDPE, FIBSIL/HDPE and FIBNASIL/HDPE composites.

4. Conclusions

The surface modification of the henequén fiber with a silane coupling agent was carried out and the changes in their surface physicochemical properties were measured. The influence of this surface treatment on the effective mechanical properties of a HDPE–henequén fiber composite was assessed too. The adsorption isotherms for both, FIB and FIBNA show that the efficiency of the silane treatment was higher for the alkaline treated fiber than for the untreated one, e.g. there is a higher amount of silane deposited on FIBNA respect to FIB. This indicates that the partial removal of lignin and other alkali soluble compounds from the fiber, increases the number of reactive sites on the fiber surface. It was also found that the formation of polysiloxanes, inhibit the adsorption of the silane onto the henequén fiber surface. This fact is particularly important since at highly concentrated silane solutions there is no additional silane adsorption onto the fibers. The XPS surface studies of the henequén fibers confirm the presence of the silane group deposited on the surface of both FIBSIL and FIBNASIL fibers. The analysis of these emission spectra show evidence of a chemical reaction between the hydrolyzed silane and the henequén fibers, at least as observed from the results for FIBNASIL. The chemical reaction between the organosilane coupling agent and the henequén fibers was also confirmed by FTIR spectroscopic analysis.

From the examination of the failure surfaces of tensile samples, it was further verified that the interaction between the fiber and the matrix is much stronger when the fiber surface topography is combined with the chemical modification of the fiber surface with a silane coupling agent.

Acknowledgements

This work was supported by the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología [Grant no. 5116-A9406]. The authors would like to thank Dr P. Bartolo for the XPS measurements, S.M. Arce for the SEM photomicrographs and M.V. Moreno for her valuable help during the adsorption study.

References

- [1] Joseph K, Thomas S, Pavithran C, Brahmakumar M. Tensile properties of short sisal fiber-reinforced polyethylene composites. *J Appl Polym Sci* 1993;47:1731–1739.
- [2] Herrera-Franco P, Valadez-González A, Cervantes-Uc M. Development and characterization of a HDPE–sand–natural fiber composite. *Comp Engng, Part B* 1997;28B:331–343.
- [3] Karmaker AC. Effect of water absorption on dimensional stability and impact energy of jute fibre reinforced polypropylene. *J Mater Sci Lett* 1997;16:462–464.
- [4] Raj RG, Kokta BV, Maldas D, Daneault C. Use of wood fibers in thermoplastic composites: IV. Isocyanate as a bonding agent for polyethylene–wood fiber composites. *Polym Compos* 1988;9(6):404–411.

- [5] Kokta BV, Maldas D, Daneault C, Béland P. Composites vinyl chloride and wood fibers. Part II: effect of chemical treatment on the mechanical properties of wood fiber–polyethylene composites. *Polym Compos* 1990;11(2):84–89.
- [6] Maldas D, Kokta BV. Effect of recycling on the mechanical properties of wood fiber–polystyrene composites. Part I: chemithermally treated wood pulp as a reinforcing filler. *Polym Compos* 1990;11(2):101–107.
- [7] Cruz-Ramos CA, Orellana R, Robert ML. Agave research in Yucatan. *Desert Plants* 1985;7(2):71–92.
- [8] Cazaurang-Martínez M, Herrera-Franco P, González-Chí PI, Vega M. Physical and mechanical properties of henequén fiber reinforced polyethylene composites. *Appl Polym Sci* 1991;43:749–756.
- [9] González-Chí PI. Determinación del peso molecular de la lignina nativa de la fibra de henequén. Tesis de Licenciatura. UADY Yucatán, México, 1988.
- [10] Tappan-Martínez Luis E. Aprovechamiento de la fibra de henequén para la obtención de ésteres y éteres de celulosa. Tesis de Licenciatura. UADY, Mérida, Yucatán, México, 1985.
- [11] Moharana S, Mishra B, Tripathy S. Chemical modification of jute fibers. I. Permanganate-initiated graft copolymerization of methyl methacrylate onto jute fibers. *J Appl Polym Sci* 1991;40:354–357.
- [12] Samal R, Bhuyan L. Chemical modification of lignocellulose fibers. I. Functional changes and graft copolymerization of acrylonitrile onto pineapple leaf fibers; their characterization and behavior. *Polym Sci* 1994;52:1675–1685.
- [13] Felix JM, Gatenholm P. The nature of adhesion in composites of modified cellulose fibers and polypropylene. *J Appl Polym Sci* 1991;42:609–620.
- [14] Zadorecki P, Flodin P. Surface modification of cellulose fibers. Spectroscopic characterization of surface-modified cellulose and their copolymerization with styrene. *J Appl Polym Sci* 1985;30:2419–2429.
- [15] Zadorecki P, Flodin P. Surface modification of cellulose fibers. Durability of cellulose–polyester composite under environmental aging. *J Appl Polym Sci* 1986;31:1699–1707.
- [16] Zadorecki P, Rönnhult T. An ESCA study of chemical reaction products on surfaces of cellulose fibers. *J Polym Sci: Part A: Polym Chem* 1986;24:737–745.
- [17] Singh B, Gupta M, Verma A. Influence of the fiber surface on the properties of sisal–polyester composites. *Polym Compos* 1996;17:910–918.
- [18] Valadez-González A, Cervantes-Uc JM, Olayo R, Herrera-Franco P. Effect of fiber surface treatment on the fiber–matrix bond in natural fiber reinforced composites. *Comp Part B Engng* 1997;28B:309–320.
- [19] Manual of reference. Applications of Organofunctional Silanes. *Dynasylan*:4–16.
- [20] Miller J, Hoh K, Ishida H. Studies of the simulation of silane agent structures on particulate fillers; the pH effect. *Polymer* 1984;5(1):18–28.
- [21] Ishida H, Suzuki Y. Hydrolysis and condensation of organosilane coupling agents in high concentration aqueous solution: a study of silane interphase. *Composites Interfaces*: 1986;317–327.
- [22] Marchand R. Modificación Química de la fibra de henequén con resina poliéster. Tesis de Licenciatura. UADY, Mérida, Yucatán, México, 1985.
- [23] Valadez-González A, Herrera-Franco P, Cervantes-Uc M. Tratamiento superficial en fibras cortas de henequén sobre las propiedades mecánicas de un material compuesto. *Memorias Congreso Nacional de Polímeros*. Guanajuato, Guanajuato, 1995:94–98.
- [24] Kipling J. Adsorption from solutions of non-electrolytes. *Adv Chem Ser* Academic Press, 1965:1–4, 23–31.
- [25] Wagner CD, Riggs WM, Muilenberg GE (Ed). Handbook of photoelectron spectroscopy. Perkin Elmer Corp. 1978.
- [26] Toth A, Bertóti I, Blazso M, Bánhegyi G, Bognar A, Szapáry I. Oxidative damage and recovery of silicone rubber surface: effect of surface treatment. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 1997;35:1011–1020.

- photoelectron spectroscopic study. *J Appl Polym Sci* 1994;52:1293–1307.
- [27] Noah J, Prud'homme R. Spectroscopic analysis of fraké treated with periodic acid. I. Electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA). *J Appl Polym Sci* 1994;53:763–768.
- [28] Barry AO, Koran Z. Surface analysis by ESCA of sulfite post-treated CTMP. *J Appl Polym Sci* 1990;39:31–42.
- [29] Morra M, Ochiello E, Garbassi F. The effect of plasma-deposited siloxane coatings on the barrier properties of HDPE. *J Appl Polym Sci* 1993;48:1331–1340.
- [30] Ishida H, Koeing J. Fourier transform infrared study of the glass matrix interface. 31st Annual Technical Conference, 1976 Reinforced Plastics/Composites Institute The Society of the Plastics Industry, Inc. Section 6-C. 1976:1–7.
- [31] Britcher L, Kehoe D, Matisons J, Swincer G. Siloxane coupling agents. *Macromolecules* 1995;28:3110–3118.
- [32] Pouchert CJ (Ed.). *The Aldrich Library of Infrared spectra*, 3rd ed. 62, 123, 1535.