



UNIVERSIDAD DE A CORUÑA

**DISEÑO Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS
MATERIALES COMPUESTOS POLIPROPILENO Y
MADERA: ESTUDIO DEL VINILTRIMETOXISILANO
COMO AGENTE DE ACOPLAMIENTO**

Memoria presentada por

REBECA BOUZA PADÍN

Para optar al grado de

DOCTORA POR LA UNIVERSIDAD DE A CORUÑA

Grupo de Polímeros

Departamento de Física

Ferrol, Junio 2008

El presente trabajo ha sido realizado en el Departamento de Física de la Universidad de A Coruña, bajo la dirección del Dr. Luis F. Barral Losada y la Dra. María José Abad López, a quienes expreso mi más sincero agradecimiento por su ayuda y colaboración.

Quiero agradecer a D. Manuel Graña, Director de la Escuela Universitaria Politécnica de Ferrol, el apoyo mostrado al Grupo de Polímeros.

Asimismo, quiero mostrar mi más sincera gratitud a todos mis compañeros del Grupo de Polímeros, especialmente a Natalia, por su dedicación a esta Tesis. Hago también extensivo mi agradecimiento a Vilariño, por su comprensión.

Quiero agradecer a Carlos Marco el valioso tiempo que me dedicó en mi estancia en el Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

Quiero agradecer a M^a Carmen Ramírez Gómez, Directora del Departamento de Física de la Universidad de A Coruña, el constante apoyo mostrado en todo momento. Y a Eulogio Jiménez, anterior Director del Departamento de Física, por su dedicación al mismo.

Quiero agradecer a mis padres, a mis hermanos y a Moncho, a quienes va dedicada esta Tesis, el cariño y constante ánimo que siempre me han ofrecido.

Finalmente, quiero reiterar mi agradecimiento a Luis Barral, director del Grupo de Polímeros, por la confianza depositada en mí.

A todos, sinceramente, muchas gracias.

A mi familia

Índice

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN	7
1. Antecedentes	7
2. Objetivos y estructura de la tesis	18
Referencias	20
Capítulo 2. MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES	27
1. Materiales	27
2. Técnicas de procesado	39
3. Técnicas de caracterización y ensayo	44
Referencias	53
Capítulo 3. PROCESADO DE LOS MATERIALES COMPUESTOS	59
1. Análisis previos	61
2. Descripción del comportamiento reológico	63
3. Condiciones de procesado	69
4. Medida del índice de fluidez	71
Conclusiones	73
Referencias	74
Capítulo 4. CARACTERIZACIÓN TÉRMICA	79
1. Caracterización estructural: Calorimetría diferencial de barrido	79
2. Análisis termogravimétrico	106
3. Temperatura de reblandecimiento VICAT	119
Conclusiones	121
Referencias	123

Capítulo 5. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA	131
1. Relajaciones moleculares: Análisis dinamomecánico	131
2. Estudio del comportamiento mecánico en tracción	140
3. Estudio del comportamiento mecánico en flexión	172
4. Estudio de la resistencia a impacto	176
5. Dureza	178
6. Análisis morfológico por microscopía electrónica de barrido	179
Conclusiones	191
Referencias	193
Capítulo 6. EFECTOS AMBIENTALES	201
1. Introducción	201
2. Absorción de humedad	203
3. Efecto de la radiación	213
4. Comparación de los efectos de la humedad y radiación en las propiedades mecánicas de los WPC	227
Conclusiones	231
Referencias	233
CONCLUSIONES	239
ANEXO Publicaciones y comunicaciones a congresos	

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

1 ANTECEDENTES

2 OBJETIVOS

Referencias

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

1 ANTECEDENTES

Bajo el término de "Wood Plastics Composites" o WPC, se agrupan los materiales compuestos constituidos por una matriz polimérica, termoestable o termoplástica y un componente de madera en cualquiera de sus formas (serrín, fibras vegetales, etc.) que actúa como refuerzo (*Clemons 2002*).

En este apartado, se ha realizado en primer lugar, una breve revisión bibliográfica de los materiales compuestos fabricados a partir de polímeros reforzados con madera, las materias primas empleadas, su proceso de fabricación y las expectativas de mercado de este tipo de materiales. Repasando un poco la historia, el empleo de las fibras naturales como relleno en matrices poliméricas se remonta a principios del siglo XX, con la utilización de materiales derivados del textil. En 1896, por ejemplo, los asientos de los aviones y tanques del fuel estaban realizados con fibras naturales y una pequeña cantidad de material polimérico. En 1908, aparecen los primeros materiales compuestos de fenol-formaldehído y papel o algodón como refuerzo para la fabricación de tuberías.

Los materiales compuestos de madera y matriz termoplástica también se usan desde hace varias décadas, aunque esta industria ha experimentado numerosos cambios y un gran crecimiento desde su comienzo. El primer uso comercial de la madera como relleno en matrices poliméricas se remonta al año 1973, con el desarrollo de un composite de madera y policloruro de vinilo denominado "Sonwood". Aunque fue mucho más importante por su

repercusión, el diseño del "Woodstock" como un material de bajo coste, gran durabilidad y alta tenacidad, sustituto de la fibra. En su desarrollo en 1983, se extruía polipropileno con aproximadamente un 50% de viruta de madera. La madera mejoraba la resistencia y disminuía el coste de los productos, mientras que el polipropileno permitía que se empleasen los métodos tradicionales de fabricación, como la extrusión y el moldeo por compresión. Hoy en día todavía es un material muy utilizado para componentes interiores de vehículos.

Es importante señalar que la "1ª generación" de WPC fabricados no tenían el aspecto ni el tacto de la madera (eran descritos principalmente como plásticos). Fueron los primeros productos introducidos en el mercado europeo, pero la búsqueda de un material con apariencia real de madera, hizo surgir una "2ª generación" de estos materiales.

Actualmente, el volumen de producción de productos plásticos que contienen madera y fibras aumenta desde hace varios años en todo el mundo (*Ichazo 2001, Bledzki 2005*). Los WPC están muy presentes en el mercado americano, especialmente en la construcción. En los últimos años también se está produciendo un crecimiento importante en Europa en la producción de perfiles y tubos, piezas de robots o aplicaciones en el sector del mueble, siendo este crecimiento especialmente relevante en productos para la construcción y aplicaciones para el interior del automóvil (*Bledzki 2005, Jacob 2006, Bledzki 2006*). Los datos económicos indican que el mercado europeo de los WPC es embrionario, sin embargo, el interés en estos materiales es muy elevado.

La consultora internacional Principia Partners (E.E.U.U.) sugiere que el total de la demanda de materiales compuestos de madera se sitúa alrededor de las 72.000 t, valoradas en 65 millones de euros. De los cuales, 31.500 t son materiales compuestos plástico madera, que se emplean en un pequeño número de aplicaciones para la industria del automóvil, productos de construcción e infraestructura (*Principia Partners 2004*). La industria de los compuestos basados en fibras naturales y madera es uno de los mercados que está creciendo con más rapidez en la industria de los plásticos, y se espera que alcance elevados porcentajes de crecimiento anuales hasta el 2010, según Principia Partners. En este periodo se espera que la demanda crezca en Europa occidental en un orden del 18%.

En la actualidad existe una constante búsqueda de nuevos materiales, que abaraten los costes de los actuales y mejoren o al menos mantengan sus propiedades. Este es el caso del uso del serrín como refuerzo en materiales termoplásticos. El empleo de estos materiales compuestos presenta la ventaja de que pueden tener un acabado similar al de la madera, se pueden procesar industrialmente como los materiales plásticos, y a su vez, se pueden manipular como la madera.

Atendiendo a la matriz polimérica, se distinguen dos grupos de compuestos de polímero - madera. El primer grupo está formado por los compuestos a base de madera que utilizan una resina termoestable como adhesivo y el segundo grupo comprende los materiales compuestos termoplástico-madera y los materiales compuestos de matrices termoestables. Atendiendo a las características del refuerzo, Schneider y Callister proponen la clasificación que se presenta en la figura 1.1 (Schneider 1994).

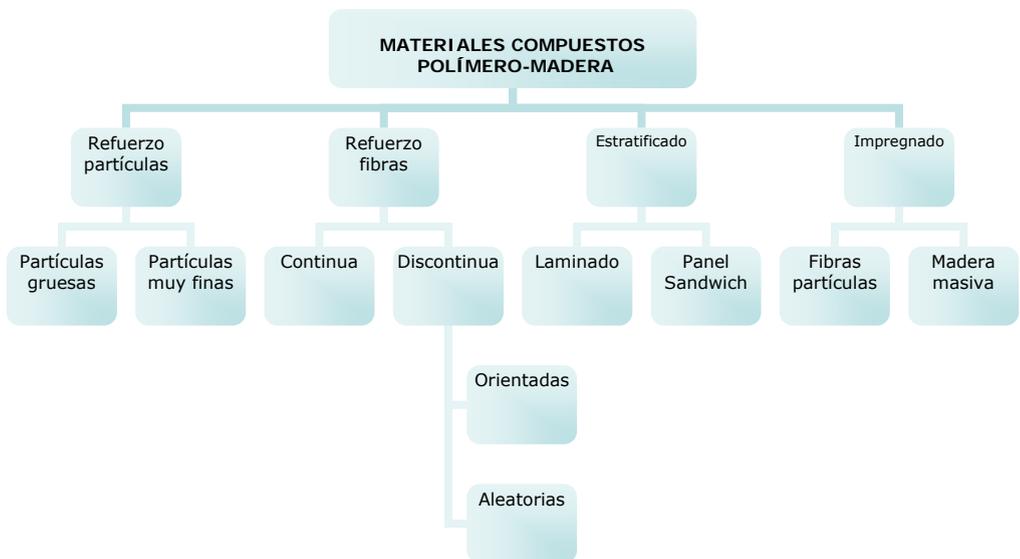


Figura 1.1 Clasificación de los materiales compuestos WPC según Schneider y Callister.

El desarrollo del presente estudio se ha centrado en los materiales compuestos formados por una matriz termoplástica reforzada con madera. Los termoplásticos de mayor uso se caracterizan por su fácil procesabilidad, productividad y bajo coste y en la mayoría de sus aplicaciones se modifican sus propiedades mediante la incorporación de cargas y fibras con el objeto de mejorar ciertas características. Hay diversos rellenos funcionales disponibles para termoplásticos, como puede ser la fibra de vidrio, el talco o el carbonato cálcico (rellenos inorgánicos), madera, yute, etc. (rellenos orgánicos). En concreto, nos centraremos en los materiales compuestos que emplean polipropileno como matriz termoplástica. El uso de la madera como relleno de una matriz de polipropileno puede competir en precio con los rellenos inorgánicos más usuales. La figura 1.2 muestra el coste de los distintos rellenos (*Gardner 2002*).

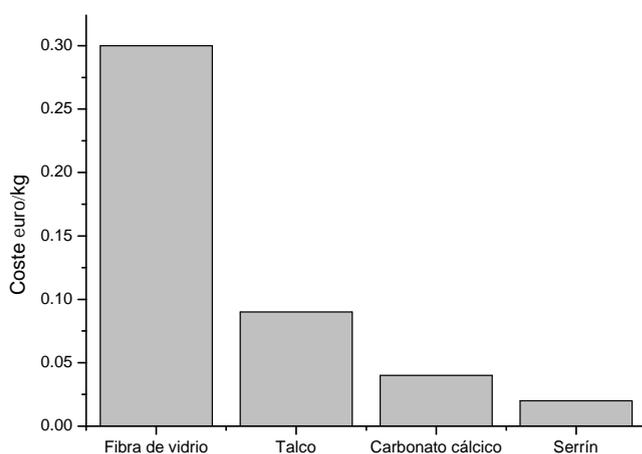


Figura 1.2 Coste de los diferentes rellenos.

Además, el uso de madera como relleno tiene ventajas frente a los rellenos inorgánicos como que es menos abrasivo, lo cual significa que hay menos

desgaste en el sistema de procesado; pero también tiene determinadas restricciones, como la baja temperatura a la que debe ser procesado y el contenido de humedad (*Stark 2001*).

En la tabla 1.1 se muestra un breve resumen de las principales ventajas y desventajas del empleo de la madera como relleno en matrices poliméricas.

VENTAJAS	DESVENTAJAS
Recursos renovables	Baja estabilidad dimensional
Resistentes	Baja resistencia a microorganismos
Bajo peso específico	Termoplásticos de baja temperatura de fusión
Biodegradables	Baja temperatura de procesado
Económicas	Naturaleza polar

Tabla 1.1 Principales ventajas y desventajas del empleo del serrín como relleno.

Los serrines se caracterizan por su bajo coste y baja densidad. Además son biodegradables y no abrasivos a diferencia de otros rellenos minerales. No obstante, presentan limitaciones derivadas de su incompatibilidad con matrices de polímeros hidrófobos, su tendencia a formar agregados durante el procesado y su alta absorción de humedad, lo cual limita su empleo como refuerzo (*Arroyo 2003*).

Los residuos generados en las diferentes actividades industriales son una de las mayores fuentes de impacto ambiental. Entre ellos se encuentran los residuos de madera que tradicionalmente se han considerado como inocuos para el medio ambiente debido a su carácter natural y no peligroso. Destinos tradicionales para este residuo han sido tanto la incineración incontrolada, como el depósito en vertederos. De hecho, estos siguen siendo los destinos que compiten económicamente con su recuperación y reciclado.

Los residuos de madera se componen de recortes de madera, astilla, serrín, viruta, envases, embalajes, muebles, puertas, tablonos, ramas, etc. Se generan fundamentalmente en todo el sector de procesado de madera. No obstante, también otras industrias y consumidores finales son generadores de este residuo: construcción, municipios, etc. Tras un proceso de recogida y tratamiento, los residuos de madera son destinados a la fabricación de tablero aglomerado y tablero de partículas, fabricación de compost, producción de energía a través de plantas de biomasa, etc. Sin embargo, La reutilización de residuos de madera como refuerzo de materiales poliméricos es otra alternativa ecológica que despierta gran interés.

Normativa

Hasta la fecha, los materiales WPC han sido evaluados mediante diferentes normas dependiendo del material del que esté compuesto o del tipo de producto y propiedades requeridas, por ejemplo normas relativas a plásticos, plásticos reciclados o relativas a la madera.

Con el auge que estos materiales han tenido en Norteamérica, la ASTM International (American Society for Testing and Materials), a través del subcomité D07.02, de Madera y Productos de Ingeniería de Madera ("Lumber and Engineered Wood Products"), está desarrollando normas específicas que permitan la caracterización de los productos fabricados a partir de madera y plásticos, e incluso, normativa sobre el diseño de los mismos. Hasta el momento, la ASTM International ha publicado dos normas: la ASTM D7031-04, para evaluación de las propiedades mecánicas y físicas de los productos fabricados en materiales plásticos reforzados con madera, y la ASTM D7032-04, para evaluar el desarrollo de paneles para cubiertas y barandas. Al mismo tiempo, la ASTM está actualmente desarrollando una norma que contiene especificaciones generales para el diseño de productos a partir de materiales compuestos de madera y plástico.

Además, se está trabajando en el desarrollo de tres normas ASTM International (www.ASTM.org) en la sección Wood Thermoplastic Composites.

Una de esas normas proporcionará una guía de procedimientos de análisis para la evaluación de estos productos. Otra será relativa a sistemas de guardarraíl y cubierta de barcos. La tercera norma describirá un procedimiento para el cálculo de parámetros que pueden ser empleados para el diseño de sistemas estructurales. La tabla 1.2 recoge la normativa actual y en desarrollo referente a los WPC.

ASTM Normas vigentes	ASTM Normas en desarrollo
D6108-97 Compressive Properties	X20-18 Polyolefin Plastic Lumber Deck Boards
D6109-97 Flexural Properties	X20-28 Guide for testing Plastic Lumber
D6111-97 Bulk Density & Specific Gravity	X20-39 Guide: Plastic Lumber Deck Construction
D6112-97 Compressive & Flexural Creep	X20-43 Specs. For Testing Plastic Lumber
D6117-97 Mechanical Fasteners	X20-44 Specs. For PVC Decking
D6341-98 Coefficient of Thermal Expansion	X20-44a Flexural Properties of Polymeric Piles
D6435-99 Shear of Boards & Shapes	X20-48 Radial Compression of Polymeric Piles
E108 Residential Decking Flammability	X20-49 Specs. For Testing Plastic Lumber in Bulk Head Systems
	X20-51a Specs. For Polymeric Piles for Marine Fendering
	WK165 Specification for Establishing Design Values for Wood-Plastic Composite Products

Tabla 1.2 Normativa ASTM actual y en desarrollo referente a los WPC

Resumen del estado del arte

Un concepto fundamental a la hora de plantearse el uso de la madera como refuerzo de un material termoplástico es el efecto de la carga, en este caso madera, sobre la matriz. Este efecto es dependiente del tamaño de la partícula

y de la distribución de tamaños, de su geometría y de la relación longitud/diámetro, de la existencia o no de un tratamiento superficial y del nivel de dispersión y orientación en la matriz (*Pukánsky 1995*).

Asimismo, debido al carácter apolar de la matriz termoplástica, las interacciones con la superficie de la carga son muy pobres, por lo que una parte importante de las investigaciones sobre materiales compuestos se centra en el estudio de los agentes de acoplamiento. Debe tenerse en cuenta que en la formulación de los materiales compuestos, la miscibilidad es un aspecto importante, pero el hecho de que los componentes no sean miscibles no tiene por qué dar lugar a un material con malas propiedades finales. De hecho, existen distintas mezclas poliméricas comerciales que presentan morfologías bifásicas. Se dice que una mezcla es compatible si existe homogeneidad macroscópica, sin que necesariamente exista miscibilidad (*Marco 2004*).

En líneas generales, las **principales líneas de investigación** en el campo de los materiales compuestos de matriz termoplástica y madera como relleno se centran en:

- Estudio de los agentes de acoplamiento: el proceso de compatibilización entre la madera (polar, de comportamiento hidrófilo y muy sensible a la temperatura) y la matriz termoplástica (apolar, de comportamiento hidrofóbico, y con altos requerimientos de temperatura durante su procesado) requiere de agentes que mejoren la compatibilidad entre ambos materiales.
- Composición del material compuesto, dispersión y tamaño de las partículas de relleno, que influirán directamente en las propiedades finales del material.
- Técnicas y parámetros de procesado. Diseño de nuevos equipos de procesado que optimicen el proceso de mezclado.
- Durabilidad y vida en servicio de los materiales compuestos.
- Nuevas aplicaciones.

En la década de los 60, Bridgeford (*Bridgeford 1963*) propuso un método para injertar monómeros olefínicos insaturados en fibras de madera con un sistema

catalizador que contenía cationes de hierro y peróxido de hidrógeno. Su objetivo era mejorar la compatibilidad entre las fibras de madera y el polímero termoplástico. Este método fue desarrollado posteriormente por otros investigadores (*Faessinger 1967, Dimov 1969, Hornof 1976*). Meyer fue el primer investigador que sugirió el empleo de un agente de acoplamiento, al que denominó agente de entrecruzamiento (*Meyer 1968*) para mejorar las propiedades mecánicas de los compuestos polímero - madera. Sin embargo fue Gaylord (*Gaylord 1972*) quien patentó el anhídrido maleico (MA) como agente de acoplamiento para enlazar la celulosa y el polietileno o el policloruro de vinilo en presencia de radicales libres como iniciadores.

Sin embargo, la aplicación de estos agentes de acoplamiento no cobró importancia hasta la década de los 80. Desde 1980 hasta 1985, se presentaron una serie de patentes para la aplicación del isocianato y el anhídrido maleico como agentes de acoplamiento en materiales compuestos polímero - madera (*Coran 1982, Geottler 1983, Nakamura 1983, Woodhams 1984*). Xanthos (*Xhantos 1983*) introdujo el γ -metacriloxipropiltrimetoxisilano y el N-N'-m-fenildimaleimida como agentes de acoplamiento para mejorar las propiedades mecánicas de los materiales compuestos de serrín de madera y polipropileno. El agente de acoplamiento tipo silano anteriormente mencionado también se empleó con la finalidad de aumentar la estabilidad dimensional de los materiales compuestos (*Schneider 1985*).

Como pioneros en el empleo de agentes de acoplamiento en los compuestos de fibra de madera y polímero, Woodham y Dävalag (*Woodham 1984, Dälvag 1985*) introdujeron satisfactoriamente el Epolene E-43; un tipo de polipropileno injertado con maleico (MAPP) con bajo peso molecular, que utilizaron como compatibilizante en materiales compuestos con polipropileno isotáctico. Estos dos artículos son referencias importantes para el estudio de la compatibilización entre matriz y relleno en los WPC.

El grupo de investigación de Kokta en Canadá ha realizado numerosos estudios con isocianatos, alcoxisilanos y anhídrido maleico como agentes de acoplamiento. En 1988, Kokta (*Kokta 1988*) patentó el poli[metilen(polifenilisocianato)] (PMPPIC) como agente de acoplamiento para el empleo en mezclas de fibra de celulosa y polietileno. En Japón, el grupo de

Shiraishi se centró fundamentalmente en la aplicación del MAPP de elevado peso molecular. En Estados Unidos y Suecia, también se han realizado numerosos trabajos con el MAPP en el proceso de fusión – mezclado, como pueden ser la inyección y la extrusión (*Myers 1991, Liang 1994, Gatenholm 1995*).

Algunos investigadores han realizado estudios sobre la influencia de tratamientos físicos, como el tratamiento corona, que produce cambios en la estructura superficial de las fibras así como cambios en la energía superficial de las fibras de celulosa, en la compatibilidad de matriz – relleno (*Belgacem 1994, Sakata 1993*). Otro de los métodos físicos que se ha empleado, es la descarga eléctrica, que produce un descenso en la viscosidad del fundido en materiales compuestos celulosa – polietileno (*Dong 1992*) y un aumento en las propiedades mecánicas en materiales compuestos de celulosa – polipropileno (*Belgacem 1994*).

En los últimos años han sido estudiados estos tipos de materiales compuestos, empleando fundamentalmente el anhídrido maleico como compatibilizante (*Qufang 2001, Lai 2003, Oksman 1998, Geng 2004, Núñez 2002, Núñez 2004, Marcovich 2004*).

Actualmente, el empleo de organosilanos como agente de acoplamiento en materiales compuestos de matriz de poliolefinas, ha recibido una especial atención debido a que proporciona un importante aumento de la adhesión interfacial y por lo tanto de las propiedades mecánicas alcanzadas por los materiales compuestos con fibras vegetales como el sisal o el bambú (*Hidalgo 1996, Celina 1995, Hidalgo 1998, Sen 1992, Núñez 2002, Seldén 2004, Albano 2002, Xie 2002, Wu 2000, Paunikallio 2004*).

Sin embargo, existen pocas referencias en las que se emplee un organosilano como agente de acoplamiento en materiales compuestos que contengan serrín, y no fibras (*Bengtsson 2005*).

Se han llevado a cabo diferentes estudios en los que se pone de manifiesto la importancia de la naturaleza del relleno, del tamaño de partícula, o la selección de composiciones en la obtención de WPC con morfologías regulares y finas dispersiones (*Bledzki 1999, George 2001, Qingxiu 2003, Oksman 1998*).

Pueden encontrarse en la literatura científica diversas referencias que se centran en los materiales compuestos que contienen fibras naturales y polipropileno como matriz termoplástica (*Albano 1999, Rozman 2000, Fung 2002, Fung 2003*). En estos estudios se analiza la influencia de la absorción de agua (*Stark 2001*), las propiedades mecánicas (*Oksman 1998*) y la morfología (*Tomoyuki 2002*), así como las técnicas y parámetros de procesado (*Wang 2001*). Sin embargo, el análisis del comportamiento del estado sólido del polipropileno en este tipo de materiales compuestos con serrín es escaso (*Bouza 2007, Bouza 2006*), habiendo sido más estudiado para el caso de otras fibras vegetales (*Núñez 2002, Seldén 2004, Albano 2002, Xie 2002*).

En resumen, la combinación de la madera como material de relleno con los métodos tradicionales de transformación de la industria del plástico, da como resultado productos mixtos con propiedades similares a los termoplásticos, de relleno altamente compacto, que presentan un aspecto similar a la madera. Los productos pueden ser atornillados, taladrados o serrados de la misma forma que la madera, pero al mismo tiempo permiten su procesado como materiales termoplásticos. En consecuencia, resultan aplicaciones muy diversas en ámbitos como construcción de casas, mobiliario exterior, etc.

2 OBJETIVOS Y ESTRUCTURA DE LA TESIS

El objetivo fundamental de la presente tesis se centra en el diseño y la caracterización de nuevos materiales compuestos de matriz termoplástica (polipropileno) reforzada con serrín (WF).

Debido al gran número de variables que influyen en las propiedades de estos materiales, se han estudiado diferentes formulaciones para analizar la influencia de la carga, la influencia del agente de acoplamiento y otros aditivos añadidos en las propiedades finales de los materiales compuestos.

Además, se ha estudiado la evolución de las propiedades de los nuevos materiales WPC en función de su tiempo de vida, simulando en el laboratorio las condiciones ambientales que con más probabilidad sufrirán los materiales en aplicaciones reales (radiación ultravioleta, absorción de humedad, etc).

La idea es diseñar un nuevo material que combine la procesabilidad y las propiedades de los termoplásticos con aspecto similar al de la madera, para que pueda utilizarse en sustitución de la misma en determinadas aplicaciones.

La memoria de la tesis se estructura en los siguientes capítulos:

Capítulo 1. Introducción

En este capítulo se describe el estado del arte de los materiales compuestos polímero – madera y los objetivos principales de la tesis.

Capítulo 2. Materiales y Técnicas Experimentales

En él se describen las características más destacadas de las técnicas experimentales empleadas así como de las materias primas utilizadas para la formulación de los materiales compuestos polipropileno – serrín.

Capítulo 3. Procesado de los materiales compuestos

En el capítulo 3 se detalla la preparación de las mezclas por extrusión y la posterior inyección para la obtención de las probetas para la realización de

ensayos de caracterización. Además, se lleva a cabo la caracterización inicial de los compuestos, que incluye el análisis del serrín, un breve estudio reológico que permitió determinar las condiciones de procesado y la medida del índice de fluidez de los compuestos.

Capítulo 4. Caracterización térmica

Se estudia la influencia de los componentes de las formulaciones en la estructura de los materiales. El estudio de la estructura cristalina de los compuestos se lleva a cabo mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). La caracterización térmica incluye también un análisis termogravimétrico y la determinación de la temperatura Vicat de los WPCs.

Capítulo 5. Caracterización mecánica

La caracterización mecánica de los materiales compuestos se basa en ensayos de tracción, flexión e impacto, complementado mediante una caracterización de las relajaciones moleculares mediante análisis dinamomecánico (DMA). Se determinó la dureza y se llevó a cabo el análisis morfológico de las superficies de fractura mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

Capítulo 6. Efectos ambientales

En este capítulo se evaluaron los efectos ambientales, en cuanto a absorción de humedad y de radiación ultravioleta, sobre las propiedades mecánicas y aspecto de los compuestos.

Finalmente, se resumen las conclusiones más destacadas del trabajo de investigación realizado.

Referencias

Albano C, González J, Ichazo M, Kaiser D, Polym. Degrad. Stab. 66, 179 (1999)

Albano C, Reyes J, Ichazo M, González J, Brito M, Moronta D, Polym. Degrad. Stab. 76, 191 (2002)

Arroyo M, López Manchado MA, Revista Plásticos Modernos, 85, 564 (2003)

Belgacem MN, Bataille P, Sapieha S, J. Appl. Polym. Sci. 53, 379 (1994)

Bengtsson M, Gatenholm P, Oksman K, Compos. Sci. Tech. 65, 1468 (2005)

Bledzki AK, Gastan J, Prog. Polym. Sci. 24, 221 (1999)

Bledzki AK, Letman M, Viksne A, Rence L, Composites 36, 789 (2005)

Bledzki AK, Faruk O, Sperber VE, Macromol. Mater. Eng. 291, 449 (2006)

Bouza R, Marco C, Martín Z, Gómez MA, Ellis G, Barral L, J. Appl. Polym. Sci. 102, 6028 (2006)

Bouza R, Marco C, Martín Z, Gómez MA, Ellis G, Barral L, Rev. Iber. Polim. 8 (2007)

Bridgeford DJ, US Patent 3,083,118 (1963)

Celina M, George G A, Polym. Degrad. Stab., 48, 297 (1995)

Clemons C, Interfacing wood-plastic composites industries in the US. Forest Products Journal (2002)

Coran AY, Patel R, US Patent 4,323,625 (1982)

Dälvg H, Klason C, Strömvall HE, Int. Polym. Mater. 11, 9 (1985)

Dimov K, Pavlon V P, J. Polym. Sci. 7, 2775 (1969)

Dong S, Sapieha S, Schreiber HP, Polym Eng. Sci. 32, 1734 (1992)

Faessinger RW, Conte JS, US Patent 3,359,224 (1967)

Fung KL, Li RKY, Tjong SC, J. Appl. Polym. Sci. 85, 169 (2002)

Fung KL, Xing XS, Li RKY, Tjong SC, Mai YW, Comp. Sci. Tech. 63, 1255 (2003)

Gardner DJ, AEWG Center, University of Maine – WPC Conference 2002

Gatenholm P, Henderberg P, Klason C, en "A pragmatic approach. ACS Symposium Serie 609. American Chemical Society, Washington, DC. Cap. 30 (1995)

Gaylord N, US Patent 3, 645,939 (1972)

George J, Sreekala MS, Thomas S, Polym. Eng. Sci. 41, 1471 (2001)

Geottler LA, US Patent 4,376,144 (1983)

Geng Y, Li K, Simonsen J, J. Appl. Polym. Sci. 91, 3667 (2004)

Hidalgo M, Gonzalez L, Mijangos C, J. Appl. Polym. Sci. 61, 1251 (1996)

Hidalgo M, Beltrán MI, Reinecke H, Mijangos C, J. Appl. Polym. Sci. 70, 865 (1998)

Hornof V, Kokta BV, Valade JL, J. Appl. Polym. Sci. 20, 1543 (1976)

Ichazo MN, Albano C, González J, Perera R, Candal MV, Compos. Struct. 54, 207 (2001)

Jacob A, Reinf. Plast. 50, 32 (2006)

Kokta BV, US Patent 4,791,020 (1988)

Lai SM, Yeh FC, Wang Y, Chan HC, Shen HF, J. Appl. Polym. Sci. 87, 487 (2003)

Liang BH, Mott L, Shaler SM, Caneba GT, Wood Fiber Sci. 26, 382 (1994)

Marco C, Ciencia y Tecnología de Polímeros. Vol.1. Ed. Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (2004)

Marcovich NE, Reboredo MM, Kenny J, Aranguren MI, Rheol. Acta 43, 293 (2004)

Meyer JA, Forest Prod. J. 18, 89 (1968)

Myers GE, Chahyadi IS, Coberly CA, Ermer DS. Int. J. Polym. Mater. 15, 21 (1991)

Nakamura T, Okamura M, Moriguchi Y, Hayase T, US Patent 4, 404,437 (1983)

Nuñez AJ, Kenny JM, Reboredo MM, Aranguren MI, Marcovich NE, Polym. Eng. Sci. 42, 733, (2002)

Nuñez AJ, Marcovich NE, Aranguren MI, Polym. Eng. Sci. 44, 1594, (2004)

Oksman K, Clemons C, J. Appl. Polym. Sci. 67, 1503, (1998)

Paunikallio T, Suvanto M, Pakkanen TT, J. Appl. Polym. Sci. 91, 2676 (2004)

Principia Partners – Natural and Wood Fibre Composite Newsletter, Vol II, nº2 (2002)

Pukánszky B, “Particulate filled polypropylene: structure and properties” en “Polypropylene. Structure, blends and composites”. Vol. 3, J. Larger – Kocsis, de. Chapman & Hall, London (1995)

Qingxiu L, Matuana ML, J. Appl. Polym. Sci. 88, 278, (2003)

Qunfang L, Xiaodong Z, Zhou GD, J. Appl. Polym. Sci. 85, 2824 (2002)

Rozman HD, Tan KW, Kumar RN, Abubakar A, Mohd Ishak, Ismail H, Eur. Polym. J. 36, 1483, (2000)

Sakata I, Morita M, Tsuruta N, Morita K, J. Appl. Polym. Sci. 49, 1251 (1993)

Schneider MH, Brebner KI, Wood Sci. Technol. 19, 67 (1985)

Schneider MH, Wood Fib. Sci., 26, 142 (1994)

Seldén R, Nyström B, Långstrom R, Polym. Comp. 25, 453, (2004)

Sen AK, Mukherjee B, Bhattacharyys AS, De PP, Bhowmick AK, J. Appl. Polym. Sci. 44, 1153 (1992)

Stark N, J. Therm. Comp. Mat. 14, 421 (2001)

Tomoyuki F, Te-Fu Qin, Bulletin of FEPR 1, 115 (2002)

Wang Y, Chan HC, Lai SM, Shen HF, Hsiao YK, ANTEC 1981 (2001)

Woodhams RT, US Patent 4,442,243 (1984)

Woodhams RT, Thomas G, Rodgers DK, Polym. Eng. Sci. 24, 1166 (1984)

Wu J, Yu D, Chan C, Kim J, Mai Y, J. Appl. Polym. Sci. 76, 1000 (2000)

Xanthos M, Plast. Rubber Process. Appl. 3, 223 (1983)

Xie XL, Li RKY, Tjong SC, Mai YW, Polym. Comp. 23, 319 (2002)

Capítulo 2

MATERIALES Y TÉCNICAS
EXPERIMENTALES

Capítulo 2

MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

1 MATERIALES

- 1.1 Polipropileno
- 1.2 Madera
- 1.3 Agente de acoplamiento
- 1.4 Aditivos

2 TÉCNICAS DE PROCESADO

- 2.1 Mezclador discontinuo o amasadora
- 2.2 Extrusora
- 2.3 Inyectora

3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y ENSAYO

- 3.1 Propiedades reológicas
- 3.2 Caracterización térmica
- 3.3 Caracterización mecánica
- 3.4 Caracterización microscópica
- 3.5 Envejecimiento
- 3.6 Otros equipos de caracterización

Referencias

Capítulo 2

MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

1 MATERIALES

En este apartado se describen las principales características de las materias primas empleadas para la obtención de los materiales compuestos polímero - madera. Para cada uno de ellos, se resumen las características más destacadas y la información más relevante.

1.1 POLIPROPILENO

El polipropileno (PP) es un termoplástico que pertenece al grupo de las poliolefinas y que se obtiene partir de la polimerización catalítica del propileno. La unidad estructural repetida tiene un grupo metilo unido a uno de los carbonos (figura 2.1).

Se trata de un polímero semicristalino, es decir, tiene dos fases distintas en su estructura molecular. Así, la fase cristalina está asociada a las propiedades estructurales (rigidez, dureza, tenacidad, resistencia a la tracción, etc.), a las propiedades ópticas y a las propiedades barrera; mientras que la fase amorfa está relacionada con las propiedades viscoelásticas y la capacidad del material de absorber energía, es decir, la resistencia al impacto.

Una de las variables que más influyen en las propiedades macroscópicas del PP, es su grado de cristalinidad y el principal factor que determina el grado de cristalinidad

del polipropileno es su tacticidad. El PP puede clasificarse atendiendo a su tacticidad en: isotáctico, sindiotáctico y atáctico, dependiendo de si los grupos metilo están colocados en el mismo lado de la cadena, en posiciones alternadas o en posiciones aleatorias. El de mayor interés industrial y comercial es el PP isotáctico, debido a que es el que ofrece las mejores propiedades mecánicas, derivadas de su cristalinidad.

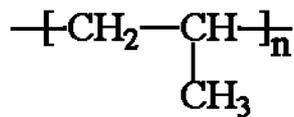


Figura 2.1 Unidad estructural repetida del PP.

Dada su naturaleza semicristalina, sus propiedades mecánicas dependen fundamentalmente de su estructura molecular (*Monasse 1995*), de su estructura cristalina (*Varga 1995*) y de la macro-estructura inducida por el proceso de transformación (*Fujiyama 1995*).

Como todos los polímeros semicristalinos, el polipropileno tiene dos temperaturas características: la temperatura de transición vítrea, T_g , situada alrededor de los 0°C , aunque se reportan variaciones de este valor entre -10°C (*Maier 1998*) y $+25^\circ\text{C}$ (*Varga 1999*), y la temperatura de fusión, T_m , situada entre 158 y 169°C .

En este estudio se ha utilizado un polipropileno isotáctico de nombre comercial Isplen ® PP 070 G2M (Repsol YPF). Es un polipropileno homopolímero de fluidez media-alta dirigido a aplicaciones de moldeo por inyección. Se caracteriza por presentar una buena procesabilidad, que permite un llenado fácil de los moldes y ciclos cortos. Sus principales propiedades se presentan en la tabla 2.1.

PROPIEDADES	VALOR
FÍSICAS	
Índice de fluidez (230°C, 2.16 kg)	12 g/10min
Densidad	0.905 g/cm ³
MECÁNICAS	
Módulo de flexión	1550 MPa
Impacto IZOD, con muesca (23°C)	4 kJ/m ²
Alargamiento en el punto de rotura	50%
TÉRMICAS	
Temperatura de deflexión bajo carga (HDT)	85°C
OTRAS	
Dureza Shore D	68 grados

Tabla 2.1 Principales propiedades del Isplen[®] PP 070 G2M según el fabricante.

1.2 MADERA

La madera está compuesta de forma general por tres grupos de sustancias. Las que conforman la pared celular (componentes estructurales), donde se encuentran las principales macromoléculas, celulosa, poliosas (hemicelulosas) y ligninas, que están presentes en todas las maderas; el otro grupo lo conforman las sustancias de baja masa molecular (componentes no estructurales) conocidas también como sustancias extraíbles, que se encuentran en menor cantidad; y por último, las sustancias minerales (*Bland 1985*). La proporción y composición química de la lignina y las hemicelulosas difiere para los distintos tipos de maderas (*Browning 1967*). De forma general, la composición de la madera se presenta en la tabla 2.2.

Componente	Composición %
Celulosa	44-50
Hemicelulosa	20-25
Lignina	16-33
Extraíbles	5-10

Tabla 2.2 Composición porcentual de la madera.

Componentes estructurales

Celulosa: la celulosa es el polímero orgánico natural más abundante de la Tierra y una fuente renovable importante. Constituye el componente esencial de la madera. Es un polímero de condensación lineal constituido por unidades de glucosa. La unidad estructural de la celulosa es la celobiosa (un disacárido) cuya estructura se representa de la figura 2.2.

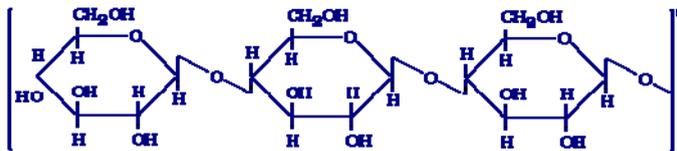


Figura 2.2 Molécula de la celulosa

Las moléculas de celulosa están orientadas longitudinalmente formando un agregado cristalino fuertemente ordenado, en el que todas las moléculas presentan la misma polaridad. En estos agregados las moléculas de celulosa no están unidas covalentemente, estabilizándose su estructura solamente por puentes de hidrógeno, que aunque muy débiles individualmente, su elevado número hace de la fibra de celulosa una estructura muy firme.

Hemicelulosa: Las poliosas o hemicelulosas son heteropolisacáridos de alta masa molar, que se encuentran constituidos por diferentes unidades de monosacáridos:

pentosas, hexosas y ácidos urónicos, enlazados entre sí por enlaces glicosídicos, formando estructuras ramificadas. La hemicelulosa difiere de la celulosa en dos aspectos fundamentales:

- Contiene diferentes unidades de azúcar, mientras que la celulosa sólo contiene una.
- Exhibe un elevado grado de cadenas ramificadas, mientras que la celulosa es un polímero estrictamente lineal.

Las hemicelulosas se encuentran asociadas con la celulosa mediante fuertes interacciones polisacárido – polisacárido.

Lignina: Las ligninas son complejos de polímeros hidrocarbonados con constituyentes alifáticos y aromáticos. Su unidad monomérica principal la constituyen anillos de fenilpropano sustituidos y enlazados entre sí dando lugar a una estructura tridimensional compleja (*Nevell 1985*).

Las ligninas son fracciones de la madera libre de extraíbles, extremadamente complejas y difíciles de caracterizar. Constituyen un polímero aromático, heterogéneo, ramificado, (cuya unidad repetida no está determinada de forma única).

Componentes no estructurales

Los componentes químicos no estructurales (extraíbles), son de diferentes clases y pueden ser divididos a su vez, y de forma más simple en componentes orgánicos y componentes inorgánicos. Entre los compuestos orgánicos se pueden encontrar hidrocarburos alifáticos y aromáticos, alcoholes, fenoles, aldehídos, cetonas, ácidos alifáticos, ceras, glicéridos, y compuestos nitrogenados.

Degradación térmica de los componentes de la madera

Las propiedades térmicas de la madera son de una importancia capital. De hecho, la degradación térmica es un factor que limita los métodos en fabricación en caliente de los WPCs. La tabla 2.3 muestra los valores de las temperaturas de degradación que presentan los principales componentes de la madera.

Componente	T _{degradación} (°C)
Celulosa	200
Hemicelulosa	160
Lignina	110
Extraíbles	< 100

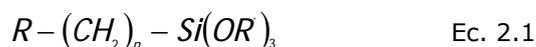
Tabla 2.3 Valores de las temperaturas de degradación de los componentes de la madera.

Para este estudio se empleó madera de pino rojo suministrada por Maderas del Noroeste, S.A. (A Coruña) con un tamaño de partícula superior a 400µm, por ello fue tamizada hasta la obtención de granulometrías con diferentes distribuciones de tamaños de partículas.

1.3 AGENTE DE ACOPLAMIENTO

Cuando se mezclan polímeros con otros componentes, sean rellenos u otros polímeros no compatibles, en la mayoría de los casos se producen fuerzas de repulsión que provocarán una pobre o nula adhesión. Para aumentar la adhesión entre el sistema polimérico y un relleno se pueden utilizar agentes de acoplamiento o compatibilizante. Estos compatibilizantes mejoran la interacción entre la matriz y el relleno. Además, la adición de compatibilizantes produce una dispersión más fina del relleno en la matriz, y morfologías más regulares y estables. Los agentes de acoplamiento pueden ser reactivos o no reactivos. En el caso de que sean reactivos habrá interacciones químicas con los componentes de la mezcla, formando enlaces covalentes, reduciendo o eliminando completamente los efectos de repulsión entre los componentes de la mezcla.

En este estudio se ha empleado un agente de acoplamiento tipo organosilano, cuya fórmula química general viene representada en la ecuación 2.1.



Donde $n = 0 - 3$, OR' es un grupo hidrolizable como metoxi, etoxi o acetoxi, y R es un grupo orgánico funcional como amino, metacriloxi, epoxi, etc.

Es una molécula bifuncional donde el grupo orgánico (R) es el que produce la reacción con el polímero y (OR') es un grupo que puede hidrolizarse para formar grupos silanos en solución acuosa, estos a su vez reaccionan con los grupos hidroxilo de la celulosa.

Los mecanismos de acción del organosilano como agente dispersante y como agente de acoplamiento se describen a continuación.

Mecanismo del organosilano como agente dispersante

Durante el tratamiento con silano, la reacción tiene lugar entre el grupo funcional de la madera (grupo OH) y los grupos alcoxi del silano que crean una superficie silano funcionalizada (figura 2.3).

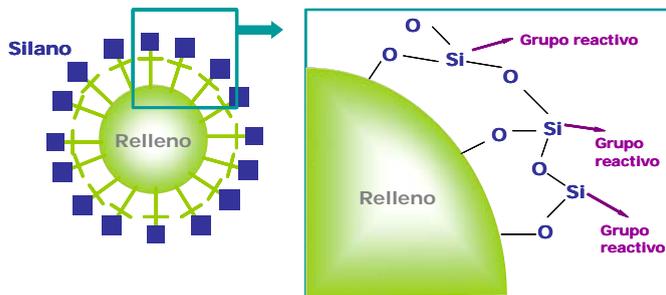


Figura 2.3 Representación de la modificación de la superficie del relleno con silanos.

La superficie del relleno funcionalizada mejora la compatibilidad con la matriz polimérica, vía reacción específica o reacción química, entre el polímero y el grupo organofuncional del silano. La funcionalidad del silano se deberá elegir en función de la matriz polimérica. El tratamiento del silano también crea una película protectora que previene la reaglomeración de las partículas de relleno.

Mecanismo del organosilano como agente de acoplamiento

De acuerdo con los mecanismos de adhesión interfacial reportados para los materiales compuestos (*Maldas 1989, Plueddemann 1991, Mittal 1992*) se han propuesto varias teorías para explicar los mecanismos de enlace interfacial del agente de acoplamiento silano. Estos son los responsables de la mejora de las propiedades mecánicas, de la estabilidad térmica y de la absorción de humedad de los materiales compuestos (*George 2001*).

En la teoría del enlace químico, las moléculas de silano bifuncional actúan como un enlace entre el polímero y la celulosa mediante la formación de un enlace químico con la superficie de la celulosa a través de un puente de siloxano, mientras los grupos organofuncionales se enlazan con el polímero. Esta co-reactividad de la celulosa con el polímero vía enlaces covalentes primarios proporciona continuidad molecular a través de la región de la interfase del material compuesto.

Existen determinados factores que afectan a la microestructura de un agente de acoplamiento, los cuales controlan las propiedades físicas y mecánicas de los materiales compuestos (*Mittal 1992*).

Los silanos organofuncionales más empleados son los trialcóxidosilanos con un propileno situado entre el átomo de silicio y el grupo funcional. Actualmente se han sintetizado silanos con una estructura molecular que reemplaza el puente de propileno, proporcionando una elevada reactividad de los grupos Si-alcoxi.

En este trabajo, como agente de acoplamiento se empleó GENIOSIL® XL 10 (Wackers Silicones). Es un viniltrimetoxisilano [$(CH_3O)_3SiCH=CH_2$] que hidroliza en presencia de humedad formando silanoles, los cuales reaccionan con ellos mismos formando siloxanos. Por otro lado, el grupo vinílico hidrofóbico ($CH_2=C$) tiene una relativa miscibilidad con la matriz hidrofóbica de PP.

Cuando la madera tratada con el agente de acoplamiento se seca tiene lugar una condensación entre el silano y el grupo OH de la celulosa, formando una capa de polisiloxano, el cual enlaza con la superficie de la celulosa. Cuando la superficie de la celulosa está recubierta de silano en contacto con el polímero, los grupos $R-(CH_2)_n$ de la superficie de la celulosa reaccionan con los grupos funcionales presentes en el polímero. Además, debido al doble enlace en el grupo vinílico, algunos enlaces entre el silano y la matriz de PP pueden formarse durante la extrusión. Esto es debido a la

fuerza mecánica y a las elevadas temperaturas alcanzadas en el proceso de extrusión que pueden romper determinadas cadenas de PP y crear algunos radicales libres poliméricos. Los radicales poliméricos son capaces de abrir el doble enlace del grupo vinílico del silano para formar un fuerte enlace covalente. Si ocurre este proceso, se establecerán fuertes enlaces químicos entre el agente de acoplamiento y la matriz de PP (*Wu 2000*).

1.4 ADITIVOS

Se entiende por aditivo, aquella, o aquellas sustancias que no modifican la estructura molecular propiamente dicha de la matriz polimérica, ya que permanecen físicamente dispersas sin perturbar la estructura química del polímero (*Mascia 1989, Hummel 2002*).

Las propiedades físicas de un polímero pueden alterarse considerablemente mediante la incorporación de aditivos. Según su función principal se pueden clasificar en:

- Aditivos que facilitan las condiciones de procesado (estabilizantes, lubricantes, promotores de flujo, etc.)
- Modificadores de las propiedades mecánicas (plastificantes, cargas reforzantes, etc.)
- Aditivos que disminuyen el coste de las formulaciones (cargas pulverulentas, diluyentes, etc.)
- Modificadores de las propiedades superficiales (agentes antiestáticos, agentes antibloqueo, etc.)
- Modificadores de propiedades ópticas (pigmentos, colorantes, etc.)
- Aditivos antienviejimiento (antioxidantes, fotoestabilizantes, fungicidas, etc.)
- Otros (retardantes a la llama, agentes espumantes, etc)

En general, los aditivos deben ser eficientes en su función, estables bajo las condiciones de procesado y en las condiciones de servicio y no afectar negativamente a las propiedades del polímero (*García – Martínez 2004*).

Algunas de las composiciones de los WPC fueron formuladas añadiendo aditivos estabilizantes como antioxidantes (Irganox B 225) y estabilizantes UV (Tinuvin 791, Tinuvin 326), ambos proporcionados por CIBA GEIGY; con el fin de prevenir la degradación térmica y termooxidativa. Además, se ha añadido a las formulaciones una sal de ácido graso (Glycolube WP 2200, LONZA GROUP) que actuó como ayuda de procesado favoreciendo la dispersión y una distribución homogénea de las cargas naturales utilizadas. Se describen a continuación las características más relevantes de cada uno de ellos.

Antioxidantes

Los materiales poliméricos empleados en la fabricación de los WPC podrían sufrir degradación térmica por las temperaturas usadas durante la extrusión de las formulaciones. Generalmente, el fabricante incluye en la granza antioxidantes secundarios que protegen el fundido de la degradación térmica que pueden sufrir durante su procesado. El Isplen ® PP 070 G2M es un polipropileno destinado a aplicaciones de inyección que necesita menor protección térmica que otros polipropilenos, contiene: Irganox 1010, Irgafos 168 y estearato cálcico en proporciones 500/500/1000 ppm. El Irgafos 168 es un antioxidante secundario tipo fosfito que protege al polímero sobre todo de degradaciones provocadas por cizalla, mientras que el Irganox 1010 previene la degradación termo-oxidativa.

El objetivo de añadir más antioxidantes al polipropileno es porque al ser un grado de inyección está aditivado pensando en tiempos de residencia cortos. En la extrusora, aunque se utilicen temperaturas bajas, va a tener un tiempo de residencia mayor, y por tanto necesita protección extra.

La combinación de antioxidantes seleccionada para este trabajo es una mezcla de Irganox 1010 (1178 g/mol) e Irgafos 168 (646.9 g/mol), suministrado por Ciba Geigy, denominado IRGANOX B-225. La estructura química de ambos componentes se presenta en la figura 2.4.

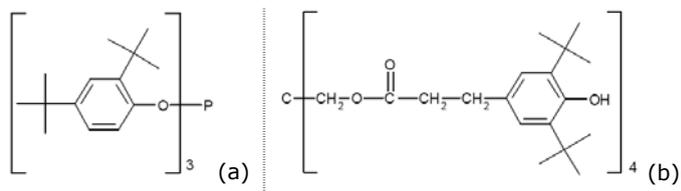


Figura 2.4 Estructura química del Irgafos 168 (a) e Irganox 1010 (b).

En las especificaciones técnicas del aditivo se pone de manifiesto que la mezcla de estos dos componentes proporciona beneficios importantes, como el mantenimiento del índice de fluidez original y estabilidad térmica a largo plazo.

Estabilizantes UV

El uso de estabilizadores UV comerciales (que han sido usados ampliamente en la industria del plástico para aplicaciones exteriores) son efectivos en la retención del brillo y el color. Los compuestos desarrollados para la protección de poliolefinas y combatir la degradación UV, esto es, foto-estabilizadores, generalmente se clasifican de acuerdo a los mecanismos de degradación. Los absorbentes ultravioleta (UVA) son los foto-estabilizadores más importantes para poliolefinas. Los UVAs comerciales actúan como "quenchers", esto es, supresores de estados excitados (*Gächter 1990*), y los estabilizantes aminas con impedimento estérico (HALS) están siendo empleados para la protección de poliolefinas como agente quelante de radicales libres (free radical scavengers) (*Gugumus 1993, Gugumus 1995*). Los HALS son principalmente efectivos en la retención de las propiedades de superficie como el brillo o prevención del agrietamiento.

Los estabilizantes tipo HALS y los UVA (fenoles impedidos y fosfitos orgánicos) cuando se emplean de forma conjunta, producen un efecto sinérgico frente a la termooxidación derivada de la exposición a la radiación UV (*Ciba 2005, Allen 1980, Lucki 1984, Allen 1986*).

De forma análoga, la madera también sufre foto-degradación. Los componentes individuales de la madera, celulosa, hemicelulosa, lignina y extractivos, son susceptibles de foto-degradación. Esto provoca la formación de grupos funcionales

cromofóricos como carbonilos, ácidos carboxílicos, quinonas, radicales hidroperóxido, etc. (Hon 2001). Como consecuencia de la degradación, pueden verse afectadas diferentes propiedades físicas.

Como estabilizadores UV se ha empleado el TINUVIN 326 (UVA) y el TINUVIN 791 (HALS), ambos de Ciba. Las principales características de ambos compuestos se presentan en la tabla 2.4.

Componente	T fusión (°C)	Densidad (g/cm ³)
TINUVIN 326	138-141	1.3
TINUVIN 791	>55	1.0-1.2

Tabla 2.4 Principales propiedades físicas de los estabilizadores UV según el fabricante

Ayudante de procesado

Los ayudantes de procesado proporcionan muchos beneficios a los materiales compuestos polipropileno –madera (WPC). Las poliolefinas generalmente se extruyen alrededor de los 200°C, pero en el caso de los WPC se realiza a temperaturas inferiores. Para minimizar el “quemado” y la decoloración de la madera, las temperaturas de extrusión deben ser lo más bajas posibles. A estas bajas temperaturas el rendimiento de la extrusora es más limitado. La utilización de un lubricante efectivo aumenta el rendimiento y permite reducir las temperaturas de las zonas de la extrusora, además de reducir fracturas en el fundido que pueden producir imperfecciones en la superficie de las piezas. Los ayudantes de extrusión más utilizados son esteáricos metálicos y ceras, o combinaciones de ambos. Los ácidos grasos de cadena larga actúan como lubricantes internos con polímeros polares, como las poliamidas o el policloruro de vinilo, mientras que con polímeros apolares como las poliolefinas actúan, dada su baja compatibilidad, como lubricantes externos (Hans 2001).

Los lubricantes externos se incorporan a las formulaciones de carácter termoplástico con la intención de reducir las fuerzas de fricción y la abrasión sobre las superficies metálicas en contacto con el flujo del polímero fundido

Para prevenir los problemas de fricción entre partículas, (granzas, polvos...) y la fricción entre las superficies metálicas y los elementos del fundido se utilizan los "ayudantes de procesado" que actúan en capa sólida (para fricción inter-partículas) y en capa límite para las interfases metal/polímero y metal/metal.

Como ayudante de procesado se empleó el GLYCOLUBE® WP-2200 (Lonza Group), es un lubricante sólido para los materiales compuestos polímero – madera. Es una sal de ácido graso que contiene estearatos no metálicos (alkene bis fatty amide). El resultado de la utilización de este lubricante es un aumento de la producción en el proceso de extrusión.

2 TÉCNICAS DE PROCESADO

Se presenta a continuación la relación de las técnicas de procesado empleadas para la obtención de los materiales compuestos, indicando las principales características de cada una de ellas.

2.1 MEZCLADOR DISCONTINUO O AMASADORA

Antes de extruir los materiales compuestos, se utilizó un mezclador discontinuo para conocer de forma aproximada la reología en fundido de las mezclas de polipropileno y serrín. Los registros obtenidos de torque en función del tiempo a diferentes velocidades de giro de los tornillos permitieron determinar las condiciones iniciales de procesado de la formulación (temperaturas y torque).

Las mezclas fueron preparadas en una amasadora de doble husillo (Brabender 50 EHT).

2.2 EXTRUSORA

La extrusión es un proceso continuo para producir semielaborados a partir de polímeros en forma de granza o polvo. La extrusora es la parte común a todas las instalaciones de extrusión y a los procesos que se fundamentan sobre ella. Se compone de diferentes partes, como son la tolva, husillo, sistema de calefacción y boquilla. La tolva se encarga de alimentar a la extrusora con el material que se ha de transformar. Como habitualmente los materiales se deslizan mal, suele dotarse a la tolva de un dispositivo de agitación suplementario. Además, en nuestro sistema de extrusión se ha introducido una segunda tolva de alimentación forzada de tornillo vertical (figura 2.5) para alimentar el serrín. La diferencia de densidades presentadas por los materiales de partida (PP y WF) es considerable y la alimentación de ambos componentes desde una misma tolva de alimentación provoca la decantación de los materiales, no asegurándose la correcta administración de los mismos a la extrusora.



Figura 2.5 Tolva de alimentación forzada con tornillo vertical.

El husillo de la extrusora desempeña multitud de funciones, como cargar, transportar, fundir y homogeneizar el fundido, y por ello es considerado como la pieza clave de la extrusora. Dispone de varias zonas diferenciadas que permiten transformar la mayoría de termoplásticos en condiciones térmica y económicamente satisfactorias. En la zona de alimentación se produce la carga del material todavía sólido y empieza su fundido y transporte. En la zona de plastificación el material es fundido completamente y compactado gracias a la profundidad de filete cada vez

menor. En la zona de descarga) se homogeniza el material y se le da la forma deseada.

Una magnitud característica de gran importancia, es la relación entre la longitud y el diámetro exterior del husillo, L/D. Este cociente determina la capacidad de plastificación del husillo.

Independientemente del diseño que presenten, hay una serie de condiciones que deben cumplir todos los husillos y, por ende, todas las extrusoras:

- Permitir un transporte constante, sin grandes pulsaciones.
- Producir una masa fundida térmica y mecánicamente homogénea.
- Permitir la transformación del material por debajo de su límite de degradación térmica o mecánica.

La fusión del material dentro de la extrusora no tiene lugar únicamente gracias a la fricción, sino también gracias al aporte externo de calor. De esto se encarga el sistema de calefacción. El sistema se halla dividido en varias zonas, que pueden calentarse o enfriarse de forma independiente. De este modo se consigue la distribución de temperaturas deseada en el cilindro.

Se empleó una extrusora Brabender de doble tornillo modelo DSE 20 para procesar la formulación en forma de granza. Sus principales características se presentan en la tabla 2.5.

BRABENDER DSE 20	
Nº tornillos	2
Sentido de giro	corrotante
Diámetro tornillo	20mm
Largo tornillo	795mm
Nº zonas de calefacción	6
Momento giro tornillo	máx. 40Nm
Rango de temperatura	máx. 400 °C
P trabajo recomendada	100/120 bar
Tipo de refrigeración	Agua

Tabla 2.5 Principales características de la extrusora Brabender DSE 20

La inyección representa el proceso más importante de fabricación de piezas de plástico. Es adecuada para artículos de gran consumo, ya que la materia prima normalmente puede transformarse en un producto terminado en un solo paso. Absolutamente decisivo para la economía del proceso es el número de piezas producidas por unidad de tiempo, que depende en gran medida del tiempo de refrigeración de la pieza dentro del molde, y éste, a su vez, del espesor de pared de la pieza.

En el proceso de inyección, la unidad de inyección se encarga de fundir el plástico, homogeneizarlo, transportarlo, dosificarlo e inyectarlo en el molde. La unidad de inyección tiene, por lo tanto, dos funciones que son por un lado plastificar el material y, por otro, debe inyectarlo en el molde. La máquina empleada para los ensayos está dotada de un husillo plastificador, que actúa también como émbolo de inyección. El husillo da vueltas dentro de un cilindro calefactado, en el que se incorpora el material proveniente de la tolva de alimentación.

La placa de sujeción del molde, en el lado de inyección, es fija, mientras que la del lado de expulsión puede deslizarse sobre cuatro guías. En estas placas de sujeción va montado el molde, de manera que las piezas caen hacia abajo cuando éste se abre.

Se utilizó una inyectora modelo Battenfeld Plus 350, cuyos principales datos técnicos se muestran en la tabla 2.6.

Unidad de inyección	
Diámetro de husillo	25 mm
Presión máxima de inyección	1575 bar
Volumen máximo de inyección	49 cm ³
Relación L/D de husillo	14
Recorrido del husillo	100 mm
Revoluciones máximas de husillo	400 min ⁻¹
Capacidad de plastificación	12 g/s
Lado de cierre	

Fuerza de cierre – fuerza de apertura	350 – 28 kN
Fuerza del expulsor máx.	26.2 kN
Accionamiento	
Potencia de accionamiento	7.5 kW

Tabla 2.6 Principales datos técnicos de la Inyectora Battenfeld Plus 350.

3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y ENSAYO

En este apartado se describen las principales técnicas de caracterización y los ensayos normalizados realizados a las muestras, esto es, propiedades reológicas, ensayos térmicos, mecánicos, determinación de propiedades ópticas y ensayos de envejecimiento acelerado.

3.1 PROPIEDADES REOLÓGICAS

Medida del índice de fluidez

Empleado para la determinación del índice de fluidez (MFI) del material en estado fundido, por medio de los métodos gravimétrico (MFR) ó volumétrico (MVR).

Los medidores de índice de fluidez en resinas termoplásticas, son básicamente viscosímetros capilares con sistemas de extrusión. El cálculo del índice de fluidez se basa en la cantidad de materia prima que es extruida a través de un orificio calibrado, a una temperatura y bajo una carga dada, parámetros especificados en las normas internacionales correspondientes.

Se midió el MFI del polipropileno puro y de cada una de las mezclas para estudiar la fluidez en fundido de los materiales compuestos, determinando además la necesidad o no de cambio en las condiciones de procesado de las mezclas.

Para determinar el índice de fluidez se empleó el equipo Melt Flow Tester 2000 (CEAST), según norma ISO 1133.

El índice de fluidez en masa, expresado en gramos por 10 minutos, se calcula según la ecuación 2.2.

$$MFR(\theta, m_{nom}) = \frac{A \cdot t_{ref} \cdot l \cdot \rho}{t} = \frac{427 \cdot l \cdot \rho}{t} \quad \text{Ec.2.2}$$

Donde

θ es la temperatura de ensayo, en °C;

m_{nom} es la carga nominal, en kg;

A es la sección transversal media del pistón y del cilindro en cm^2 (0.711cm^2);

t_{ref} es el tiempo de referencia (10 min);

t es el tiempo de medición predeterminada, en s;

l es la distancia predeterminada recorrida por el pistón;

ρ es la densidad del producto fundido a la temperatura del ensayo, en g/cm^3 .

El resultado se expresa con dos cifras significativas.

El equipo toma un mínimo de 10 puntos para cada medida y reporta el valor medio. Para cada muestra se realizan tres medidas a partir de las cuales se calcula el valor medio del índice de fluidez.

3.2 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA

Calorímetro Diferencial de Barrido

Un calorímetro diferencial de barrido mide la diferencia entre el flujo de calor suministrado a una muestra objeto de estudio y una referencia, expuestas ambas al mismo programa de temperaturas.

Se ha empleado un calorímetro de flujo de calor, que consta de dos portamuestras, en uno de los cuales se coloca la muestra objeto del estudio, mientras que el otro actúa de referencia.

El DSC 2010 de TA Instruments, empleado en este trabajo, está provisto de un intracooler que permite alcanzar temperaturas subambiente, las principales características técnicas se presentan en la tabla 2.7.

Ruido línea de base	0.5 μ W
Precisión calorimétrica	1%
Velocidad calentamiento	0.1 a 500 $^{\circ}$ C/min
Volumen disponible para la muestra	10 mm ³
Flujo de gas	Nitrógeno

Tabla 2.7 Principales datos técnicos del calorímetro DSC 2010 TA Instruments.

Analizador dinamomecánico

El análisis dinamomecánico estudia cómo varía el comportamiento viscoelástico de los materiales sometidos a tensión o deformación periódica, en función de la temperatura de la muestra (*Wetton 1986*).

Se ha empleado un analizador dinamomecánico DMA 7 de Perkin Elmer para la realización de barridos dinámicos con sistema de flexión en tres puntos cuyas principales características técnicas figuran en la tabla 2.8.

Modos de operación	Barridos de T, t, frecuencia y tensión
Sistema de medida empleado	Flexión 3 puntos
Rango de temperaturas	-170 $^{\circ}$ C a 500 $^{\circ}$ C
Velocidad enfriamiento - calentamiento	0.1 $^{\circ}$ C/min – 40 $^{\circ}$ C/min
Rango de módulos	10 ³ a 10 ¹² Pa
Rango de frecuencias	0.01Hz a 51 HZ
Rango de amplitudes	1 μ m - 1000 μ m
Rango de tan δ	3.10 ⁻⁵ a 10
Flujo de gas	Helio

Tabla 2.8 Principales especificaciones técnicas del analizador DMA 7 Perkin Elmer.

Balanza Termogravimétrica

La balanza termogravimétrica permite el estudio de la degradación térmica del material en diferentes atmósferas, así como el cálculo de la masa residual obtenida a una temperatura determinada.

Durante el ensayo la termobalanza registra cómo varía el peso de la muestra en función de la temperatura o del tiempo, dependiendo de si se trata de un ensayo isotérmico o dinámico.

Para los ensayos termogravimétricos, las condiciones experimentales fueron predefinidas y mantenidas a lo largo del estudio para que las curvas del termograma de diferentes ensayos pudieran ser comparadas con fiabilidad.

La velocidad de calentamiento tiene una fuerte influencia en la forma del termograma. En el caso de alta velocidad de calentamiento la temperatura de descomposición se incrementa, debido al empaquetamiento y consiguiente inhibición de la difusión libre de gases. A bajas velocidades de calentamiento, la temperatura de la muestra es más uniforme y la difusión de los gases producto pueden, dentro de la muestra, bajar la temperatura de descomposición. Las medidas se realizaron en atmósfera de oxígeno y de argón (atmósfera inerte).

Se ha empleado un analizador termogravimétrico TGA 7 (Perkin Elmer).

La TGA 7 está compuesta principalmente por dos elementos: una microbalanza y un horno. La microbalanza es extremadamente sensible, capaz de detectar cambios de masa tan pequeños como $0.1\mu\text{g}$, con una capacidad máxima de 1300mg . El horno permite trabajar desde la temperatura ambiente hasta 900°C y con velocidades de calentamiento entre $0.1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ y $200^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, en incrementos de $0.1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

3.3 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA

Máquina Universal de Ensayos

La máquina universal de ensayos fue utilizada para estudiar el comportamiento mecánico de los materiales compuestos sometidos a distintas sollicitaciones mecánicas. Se han realizado ensayos mecánicos de tracción y flexión.

En el ensayo de tracción, normalmente se deforma una probeta hasta la rotura, a velocidad de deformación constante. La fuerza de tracción es aplicada uniaxialmente a lo largo del eje de la probeta. La máquina de ensayos está diseñada para medir continua y simultáneamente la fuerza instantánea aplicada y el alargamiento resultante.

En un ensayo típico de tracción, los datos de tensión (σ) y deformación (ε), obtenidos mientras se realiza el ensayo a una temperatura y velocidad constante, suelen representarse en un diagrama cartesiano. Se obtienen las curvas $\sigma = \sigma(\varepsilon)$ que varían con la naturaleza del polímero y con las condiciones de ensayo.

En un ensayo de flexión en tres puntos, la probeta es deformada a velocidad constante, aplicando una fuerza en compresión en el punto central de la misma. Al igual que en tracción se registra la gráfica tensión – deformación.

Se empleó una máquina universal de ensayos, Instron 5566 preparada para ensayos de tracción, compresión y flexión en tres puntos. Los ensayos se realizaron a distintas velocidades de desplazamiento de las mordazas, a temperatura ambiente. Se han seguido las normas ISO 527 e ISO 75 para la realización de los ensayos de tracción y flexión, respectivamente. Las principales características del equipo figuran en la tabla 2.9.

Capacidad de carga	10kN
Rango de velocidades	0.005 a 500mm/min
Recorrido total de la cruceta	1135 mm
Precisión de la medida de la carga	$\pm 0.01\%$ de la escala

Tabla 2.9 Principales especificaciones técnicas de la Instron 5566.

Péndulo de Impacto

Los ensayos de resistencia al impacto constituyen un tipo de ensayos mecánicos de uso frecuente. En este tipo de ensayos, se mide la energía que absorbe el material hasta la rotura cuando la muestra es golpeada a alta velocidad, del orden de entre 100 y 1000 veces superior a las velocidades utilizadas en los ensayos de tracción. La resistencia a la fractura es una medida de la tenacidad del polímero, definida como la capacidad de absorber energía antes de aparecer la rotura súbita del material.

Los ensayos de impacto que se mostrarán en este trabajo, se realizaron en un péndulo de impacto Instron-Wolpert PW5. En este caso se utilizó la geometría tipo

Charpy para obtener el valor de la energía absorbida en la fractura de las probetas, siguiendo la norma ISO 179.

3.4 CARACTERIZACIÓN MICROSCÓPICA

Para el estudio morfológico de los materiales se utilizó la microscopía electrónica de barrido.

El microscopio electrónico de barrido (SEM), permite obtener imágenes de gran resolución en materiales pétreos, metálicos y orgánicos. La luz se sustituye por un haz de electrones, las lentes por electroimanes y las muestras no conductoras se hacen conductoras metalizando su superficie.

El objeto a observar se seca y se cubre con átomos conductores, de oro por lo normal. Esta capa de átomos conductores hace que no se forme una carga negativa cuando el haz de electrones de alta energía la explora. Éste interactúa con la nube de electrones de la muestra y desprende de ella electrones de baja energía. Un detector de electrones secundarios cargado atrae inmediatamente todos los electrones de baja energía hacia el interior de su tubo. Cada captura corresponde a un píxel en la imagen de la superficie del objeto.

El ordenador transforma la señal, variable de píxel a píxel, del barrido de una superficie en la correspondiente imagen visible sobre un tubo de rayos catódicos. Los puntos elevados de la muestra aparecen blancos en la pantalla; los bajos, oscuros. Los puntos inclinados hacia el detector se ven un poco más brillantes y los inclinados en sentido contrario, algo más apagados.

Antes del análisis microscópico, las muestras fueron criofracturadas en nitrógeno líquido.

Para el estudio de la morfología de las mezclas se utilizaron dos microscopios electrónicos de barrido, uno de ellos de presión variable, lo que permitió visualizar la superficie de las muestras sin necesidad de metalización previa. Las principales características de los equipos de microscopía empleados muestran a continuación.

1. Microscopio electrónico de barrido Jeol JSM-6400.
 - Magnificación comprendida entre 20x hasta 300.000x y resolución de 3.5 a 8nm.
 - Sistema de digitalización de la adquisición de imágenes Oxford Instruments
 - Equipo de pulverización catódico Bal-Tec SCD 004 para la metalización mediante el recubrimiento de la muestra con oro.

2. Microscopio Electrónico de Barrido LEO - 435VP (LEICA Microsystems, Cambridge, U.K).
 - Magnificación comprendida entre 15x hasta 290.000x y resolución de 4nm (alto vacío) y 6 nm (presión variable).
 - Detectores: detector de electrones secundarios (SE), detector de electrones retro-dispersados (QBDS) y detector de Rayos X (X-Ray).
 - Observación de muestras sin necesidad de sombrear trabajando a presión variable.

3.5 ENVEJECIMIENTO

Cámara de envejecimiento acelerado (Xenotest)

Para simular las condiciones ambientales a los que pueden estar sometidos los WPC en aplicaciones para exterior (radiación UV, temperatura y humedad), se utilizó una cámara de envejecimiento acelerado.

Se he empleado un equipo XENOTEST ALPHA LM-W con sensor de medición a nivel de muestras XENOSENSIV E (300-400nm). Dispone de dispositivo de humectación y de lluvia artificial. El equipo proporciona ambientes de humedad relativa entre el 10 y el 95%, siempre dependiendo de la configuración de los filtros elegida, la intensidad de irradiación elegida y las condiciones ambientales del laboratorio. La lámpara empleada tiene un rango de irradiancia hasta 270W/m² con una longitud de onda de entre 300-400nm.

3.6 OTROS EQUIPOS DE CARACTERIZACIÓN

Balanza Hidrostática

Este tipo de balanza esta diseñada para medir la densidad de los materiales. Mediante la balanza hidrostática se puede medir el peso del sólido en el aire, así como en el líquido en el que se encuentra inmerso, de este modo podemos calcular la densidad de un sólido como describe la ecuación 2.3.

$$\rho = \frac{W(\text{aire}) \cdot \rho(\text{fluido})}{W(\text{aire}) - W(\text{fluido})} \quad \text{Ec. 2.3}$$

donde,

W es el peso;

ρ es la densidad.

Un factor importante a tener en cuenta es que la densidad del líquido varía con la temperatura, el cambio en la densidad por °C está en torno al 0.02% para el caso del agua destilada. Por lo tanto, siempre es necesaria la medida de la temperatura del líquido mediante un termómetro. Se utilizan datos tabulados para la corrección de este factor.

Se ha empleado una balanza analítica modelo Sartorius YDK 01 (precisión 0.1mg) con dispositivo para la medida de densidades.

Vicat

El método de ensayo Vicat nos permite determinar de manera práctica, la temperatura máxima de uso de un material, sin que exista pérdida importante de propiedades mecánicas.

En un ensayo VICAT se determina la temperatura a la cual un penetrador o punta, penetra un milímetro en la superficie de la probeta bajo una carga determinada por las dimensiones de la probeta y la norma utilizada para el ensayo. El valor de esa temperatura es la temperatura de reblandecimiento VICAT.

Se ha empleado un equipo modelo CEAST, que permite la determinación de la temperatura de penetración VICAT en diferentes tipos de materiales termoplásticos bajo norma ISO 306. Se realizaron al menos cuatro medidas para reportar el valor medio y su desviación estándar.

Durómetro Shore

Mide la dureza a partir de la penetración de un indentador aplicado sobre el material mediante un durómetro tipo D, siguiendo la norma ISO 868. La medida de la dureza se determina después de la aplicación de un peso (4 kg) durante un tiempo preestablecido. Los ensayos se realizaron con un durómetro Shore D, modelo Durotech M202, que se coloca sobre la muestra con caras plano - paralelas. La medida de la dureza se lee a los diez segundos de ser aplicada la fuerza y se expresa en unidades grados Shore D. Para cada muestra, se realizan al menos cinco medidas para calcular el valor medio y su desviación estándar.

Referencias

Allen NS, Polym. Degrad. Stab. 2, 129 (1980)

Allen NS, Hamidi A, Williams DAR, Loffelman FF, McDonald P, Susi PV, Plast. Rubber Process. Appl. 6, 109 (1986)

Bland DE, "The composition and Analysis of eucalyptus wood" *Appita*,38, 291, (1985)

Browning BL, Methods of wood chemistry, Intersci, Public. N.Y., London, Vol. 2, 800 (1967)

Ciba Speciality Chemicals - Product Selection Guide for Powder Coatings (2005)

Fujiyama M, en Polypropylene: Structure, Blends and Composites, Vol. 1, Structure and Morphology, Chapman & Hall Ed., London, 167 (1995)

Gächter R, Müller H, Eds. Plastics Additives Handbook. Light Stabilizers, Hanser Publishers, 129 (1990)

García – Martínez, en "Aditivos, cargas y refuerzos para materiales plásticos. Ciencia y Tecnología de Materiales Poliméricos" Vol. II, 315 (2004)

George J, Sreekala MS y Thomas S, Polym. Eng. Sci. 41, 1471 (2001)

Gugumus F, Polym. Degrad. Stab. 40, 167 (1993)

Gugumus F, Polym. Degrad. Stab. 50, 101 (1995)

Hans Z, "Plastics Additives Handbook" 5th edition. Ed. Dr. Hans Zweifel. Munich (2001)

Hon DNS, "Wood and Cellulose Chemistry" Ed. Marcel Dekker, Inc. 513 (2001)

Hummel DO, "Atlas of Plastics Additives", Springer, Berlín (2002)

Lucki J, Rabek J, Ramby R, Polym. Photochem., 5, 351 (1984)

Maier C, Calfut T, "Polypropylene. The definitive user's guide and handbook". Plastics Design Library. Norwich, New York (1998).

Maldas D, Kokta BV, J Appl Polym Sci,40, 917 (1989)

Mascia L, "Thermoplastics. Materials Engineering", Elsevier, Londres (1989)

Mittal KL, Silanes and Other Coupling Agents, Ed. VSP: The Netherlands (1992)

Nevell TP, Zeronian SH, Cellulose chemistry and its applications. New York: Wiley (1985)

Monasse B, Handin JM, en Popypropylene: Structure, Blends and Composites, Vol. 1, Stucture and Morphology, Chapman & Hall Ed., London, 3 (1995)

Plueddemann EP, Silane Coupling Agents; Plenum: New York (1991)

Varga J, en Popypropylene: Structure, Blends and Composites, Vol. 1, Structure and Morphology, Chapman & Hall Ed., London, 56 (1995)

Varga J, Ehrenstein GW, "Polypropylene: An A-Z Reference, Ed. J. Karger-Kocsis, Kluwer Publishers, Dordrecht, 51 (1999)

Wetton RE, "Developments in Polymer Characterization" Ed. Dawkins JV London (1986)

Wu J, Yu D, Chan C, Kim J, Mai Y, J. Appl. Polym. Sci. 76, 1000 (2000)

Capítulo 3

PROCESADO DE LOS MATERIALES
COMPUESTOS

Capítulo 3

PROCESADO DE LOS MATERIALES COMPUESTOS

1 ANÁLISIS PREVIOS

1.1 Determinación del contenido de lignina

1.2 Distribución de los tamaños de partícula

1.3 Modificación del serrín con el agente de acoplamiento

2 DESCRIPCIÓN DEL COMPORTAMIENTO REOLÓGICO

2.1 Mezclado

2.2 Comportamiento reológico

3 CONDICIONES DE PROCESADO

4 MEDIDA DEL ÍNDICE DE FLUIDEZ

Conclusiones

Referencias

Capítulo 3

PROCESADO DE LOS MATERIALES COMPUESTOS

Con el objetivo de obtener materiales compuestos lo más homogéneos posibles, las mezclas polipropileno – serrín y los distintos aditivos añadidos, fueron procesados en una extrusora de doble husillo. Posteriormente, la granza obtenida fue moldeada por inyección para obtener las probetas normalizadas necesarias para los distintos ensayos de caracterización. Previo al procesamiento de las distintas formulaciones, fue necesario realizar una serie de análisis para caracterizar el tipo de serrín que se va a utilizar y por otro lado conocer los parámetros iniciales de procesamiento.

La selección de las distintas formulaciones de los compuestos polipropileno – serrín, se hicieron teniendo en cuenta las distintas variables que a priori se estudiarán durante el desarrollo de la tesis:

- Influencia del contenido de serrín y del tamaño de partícula: se preparan mezclas de hasta 50% en peso de madera y con diferentes granulometrías (100, 200, 300 y 400 μ m).
- Influencia del compatibilizante: el serrín fue tratado con distintas cantidades de un agente de acoplamiento tipo organosilano (0.5 y 1% en peso respecto a la cantidad de serrín).
- Influencia de otros aditivos: con el objetivo de obtener una formulación con buena procesabilidad y estabilidad térmica se añadieron también ayudantes de procesamiento, antioxidantes y estabilizantes a la luz ultravioleta (UV).

Codificación de las muestras

Para simplificar la nomenclatura de los materiales compuestos procesados en este trabajo, se utilizó la siguiente codificación para las muestras:

- (a) Polipropileno con serrín sin tratar designado como A, B, C, D y E con 10, 20, 30, 40, y 50% en peso de serrín, respectivamente.
- (b) Polipropileno con serrín tratado con silano, en todos los casos el porcentaje de silano se indica con un número, así por ejemplo, A1 corresponde al material compuesto con un 10% de madera tratada con 1% de silano.
- (c) Se han seleccionado formulaciones a las que se les ha añadido un aditivo de protección ultravioleta (0.2% Irganox B225, CIBA) en combinación con aminas impedidas (HALS) en proporciones 0.6% Tinuvin 791 y 1% Tinuvin 326. Las muestras en este caso se designan empleando el subíndice UV.

1 ANÁLISIS PREVIOS

1.1 DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE LIGNINA DEL SERRÍN

Debido a que el contenido de lignina del serrín influye directamente en la procesabilidad de los materiales y en sus propiedades finales, se determinó el contenido de lignina insoluble en ácido según la vigente norma española UNE 57-100-86. Cuando una pasta para papel se trata con un ácido fuerte, se hidrolizan los hidratos de carbono, dejando un residuo insoluble, que se identifica como lignina. Los ensayos se realizaron con una ligera modificación, al realizar la extracción inicial en ultrasonidos con una mezcla de metanol: cloroformo (33:67) en lugar de emplear una mezcla alcohol: benceno.

Se obtuvo un 24.4 ± 4.5 % de contenido en lignina en la madera de pino rojo empleada en las formulaciones.

1.2 DISTRIBUCIÓN DE LOS TAMAÑOS DE PARTÍCULA

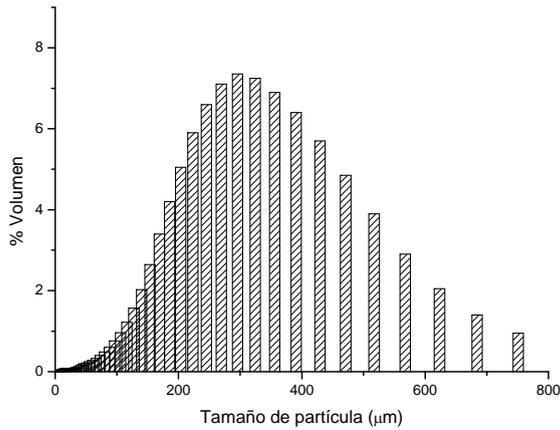
Las partículas de serrín, suministradas por un aserradero, presentan una amplia distribución de tamaños de partícula. Como se sabe, el tamaño de partícula afecta a la morfología de los materiales compuestos y por tanto a sus propiedades (*Caraschi 2002*). Con el objetivo de estudiar la influencia del tamaño de partícula en alguna de las propiedades finales de los compuestos, las partículas de serrín se separan mediante cribas (tamices) con diferentes luces de malla (diferente tamaño de paso): 100, 200, 300 y 400 μm .

Una vez tamizados se caracterizó la distribución de los tamaños de partícula empleando una bancada óptica COULTER LS 200. El rango de medida del equipo abarca desde 0.4 hasta 2000 μm .

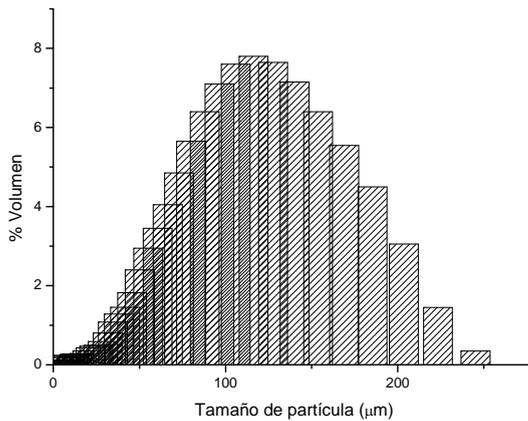
Interesan distribuciones discretas y no distribuciones bimodales, es decir, aquellas en las que a tamaños muy grandes y muy pequeños hay menos

partículas. Al analizar la distribución de tamaños de partícula, figura 3.1, se encontró que las partículas de serrín siguen una distribución discreta.

En la figura 3.1 están representadas las distribuciones de tamaños de partícula correspondientes al serrín pasado a través de luz de malla de 400 μm y de 100 μm .



(a)



(b)

Figura 3.1 Distribuciones de tamaños de partícula correspondientes al serrín pasado a través de luz de malla de 400 μm (a) y de 100 μm (b).

1.3 MODIFICACIÓN DEL SERRÍN CON EL AGENTE DE ACOPLAMIENTO

Con ayuda de agitación magnética, se preparó la disolución de agua destilada y el viniltrimetoxisilano que posteriormente se añadió al serrín. La muestra así preparada, se deja evaporar durante 12 horas a temperatura ambiente y luego se lleva a una estufa durante 24 horas a una temperatura de 105 °C, para eliminar todo el agua de la disolución.

2 DESCRIPCIÓN DEL COMPORTAMIENTO REOLÓGICO PREVIO AL PROCESADO.

Para conocer, de forma aproximada, el comportamiento reológico de las mezclas antes de su procesado en continuo en la máquina extrusora, se estudió cómo varía el torque medido por un mezclador discontinuo o amasadora, mientras se produce el mezclado a una temperatura constante. Además, se registraron los valores de torque correspondiente al estado estacionario obtenido después de un tiempo mínimo, durante el cual tuvo lugar la fusión, plastificación y completo mezclado de la muestra. Por lo tanto, se presentarán los valores del torque correspondientes al mínimo tiempo necesario para obtener un buen mezclado. Como se sabe, el logaritmo del torque está relacionado con la viscosidad de la mezcla fundida a esa temperatura (*Kil-Yeong 1995, Goodrich 1967, Favis 1990*).

2.1 MEZCLADO

Para el inicio del estudio de las condiciones de procesado de los compuestos WPCs y la determinación del efecto de la adición del silano, se utilizó un mezclador discontinuo o amasadora modelo Brabender Plasticorder PL2000.

Mediante el uso de la amasadora se determina la temperatura de la masa del fundido durante el mezclado y el torque en función del tiempo. Se obtiene así información sobre las condiciones iniciales necesarias para procesar la formulación (temperatura y velocidad del husillo).

La madera absorbe humedad con facilidad por lo que antes de emplearla como refuerzo se secó durante 24 horas a 105°C. De la bibliografía se conoce que las condiciones óptimas de mezclado de los materiales compuestos polipropileno/madera se sitúan entre 180-190°C de temperatura y unos 10 minutos de tiempo de mezcla (*Fernanda 1997*). En nuestro caso se emplearon 35g de muestra, que se mantuvieron a 190°C durante 15 minutos aproximadamente. Se hicieron ensayos a velocidades de 45 rpm y 60 rpm y se midió el torque en el equilibrio, después del proceso de mezclado.

2.2 COMPORTAMIENTO REOLÓGICO

El estudio de la reología de los materiales poliméricos es esencial para la determinación de las condiciones de procesado de los materiales (*Kim 1994, Lee 1997, Lee 1995, Lohfink 1993, Zhang 2000, Yeo 2001, Jang 2004*).

La adición de partículas rígidas a una matriz incrementa notablemente la viscosidad del material fundido, aunque este incremento puede verse reducido por bajos niveles de interacción entre partícula y matriz (*Hornsby 1994*).

En la figura 3.2 se puede observar una curva típica de la amasadora, donde se muestran, a modo de ejemplo, los cambios en el torque durante el mezclado a 190°C para la mezcla 70/30 PP/serrín con un 0.5% de silano. El máximo en la curva del torque (Punto A) resulta de la carga de la amasadora y es registrado antes de la completa fusión de los materiales. La temperatura de la masa fundida aumenta hasta alcanzar un valor constante. Cuando el tiempo de mezclado supera los 12 minutos, el torque y la temperatura de la mezcla, se estabilizan indicando que se ha alcanzado el equilibrio (Punto B).

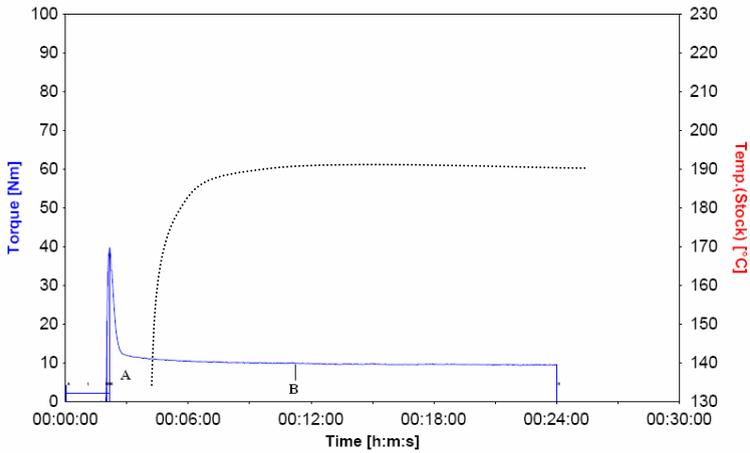


Figura 3.2 Evolución del torque con el tiempo durante la preparación de la muestra 70/30 PP/serrín con un 0.5% de silano a 190°C y 60 rpm.

Se observó un comportamiento similar en todas las muestras.

Los valores del torque correspondientes al estado de equilibrio se presentan en la tabla 3.1 para todas las formulaciones estudiadas.

Muestra PP/serrín	Torque (Nm)					
	Sin silano		0.5% silano		1% silano	
	45 rpm	60 rpm	45 rpm	60 rpm	45 rpm	60 rpm
PP	8.2	8.0	--			
90/10	8.8	8.5	9.4	9.2	9.7	9.0
80/20	9.3	9.3	9.6	9.3	10.0	9.3
70/30	9.7	9.6	10.0	9.8	10.5	10.0
60/40	8.9	8.8	9.7	9.5	10.0	9.5
50/50	8.6	8.4	9.2	8.8	9.5	8.9

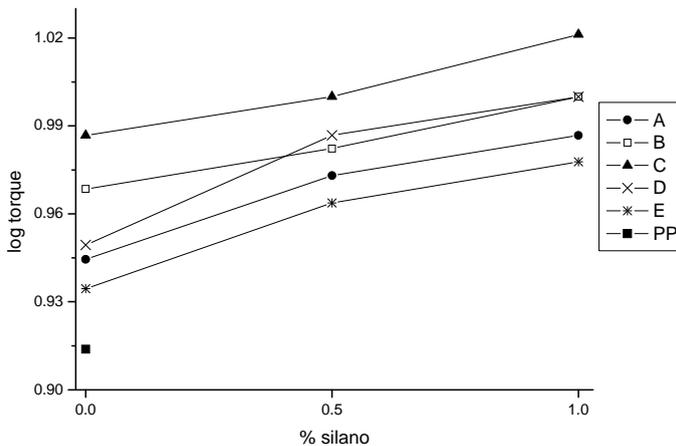
Tabla 3.1 Valores del torque medidos en las distintas formulaciones.

Los valores del torque observados en las mezclas binarias indican que la viscosidad de las mismas es claramente superior a la del polipropileno,

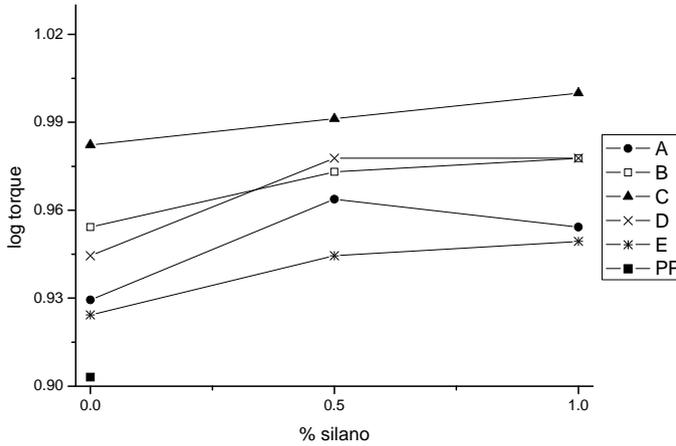
aumentando con la cantidad de relleno introducido en las formulaciones hasta el 30% de serrín.

Las muestras que contienen silano, en comparación con aquellas que no lo contienen presentan un ligero aumento en el torque. Así mismo, un aumento en la cantidad de silano produce un aumento prácticamente despreciable en el valor del torque observado. Estos valores están relacionados con el consumo de energía durante el procesado.

En la figura 3.3 se muestra el logaritmo del torque en el equilibrio de las mezclas PP/WF en función de su composición. Se produce un ligero aumento del torque con la cantidad de relleno añadido a la composición. Sin embargo, se observa que las mezclas que contienen elevados porcentajes de madera (D y E), no siguen la tendencia del aumento de torque esperado, esto es debido probablemente, a la formación de aglomerados en el material compuesto, como se comentó anteriormente.



(a)



(b)

Figura 3.3 Valores del logaritmo del torque de las mezclas PP/WF frente al contenido de silano medidos a 45 rpm (a) y 60 rpm (b).

Estos valores están relacionados con la viscosidad de las mezclas en el fundido, aunque la relación es compleja (Choy 1995, Bastida 1996).

Los valores de torque obtenidos de los ensayos en la amasadora son magnitudes extensivas, esto es, dependen de la masa introducida. Con el fin de comparar las distintas formulaciones realizadas, se calculó la viscosidad, que es un valor intensivo.

Los valores de viscosidad en fundido pueden obtenerse mediante diferentes relaciones a partir de los valores del torque (Goodrich 1967, Lee 1969).

La ecuación 3.1 manifiesta el comportamiento reológico de un material pseudoplástico (Gedde 2001).

$$\tau = \eta \cdot (\dot{\gamma})^n \quad \text{Ec. 3.1}$$

siendo, τ : esfuerzo de corte (Pa)

η : viscosidad newtoniana (Pa.s)

$\dot{\gamma}$: velocidad de cizalla (s^{-1})

El torque registrado se produce por los esfuerzos de corte generados en toda la masa del material, por lo que:

$$\text{Torque} = \tau \cdot \text{Vol}_{\text{material}} \quad \text{Ec. 3.2}$$

Entonces:

$$\tau = \frac{\text{Torque}}{\text{Vol}_{\text{material}}} = \frac{\text{Torque} \cdot \rho}{m} \quad \text{Ec. 3.3}$$

siendo, ρ : densidad ($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)

m : masa de la mezcla introducida en la amasadora (g)

Torque: torque registrado en el equilibrio (N.m)

Aplicando logaritmos a la ecuación 3.1 tenemos:

$$\log \tau = \log \eta + n \log \dot{\gamma} \quad \text{Ec. 3.4}$$

Ajustando a una línea recta los valores de $\log \tau$ en función del logaritmo de la velocidad de cizalla a la que se obtuvo el valor del torque, podemos calcular la viscosidad en fundido para cada uno de ellos.

En la figura 3.4 se representa la viscosidad de las mezclas PP/WF/Silano con distintas cantidades de relleno y de silano. En líneas generales, se observa un aumento de la viscosidad al aumentar la cantidad de agente de acoplamiento al material compuesto lo que indica a priori un aumento de la compatibilidad de las mezclas ya que aumentó la interacción entre matriz y relleno en la interfase.

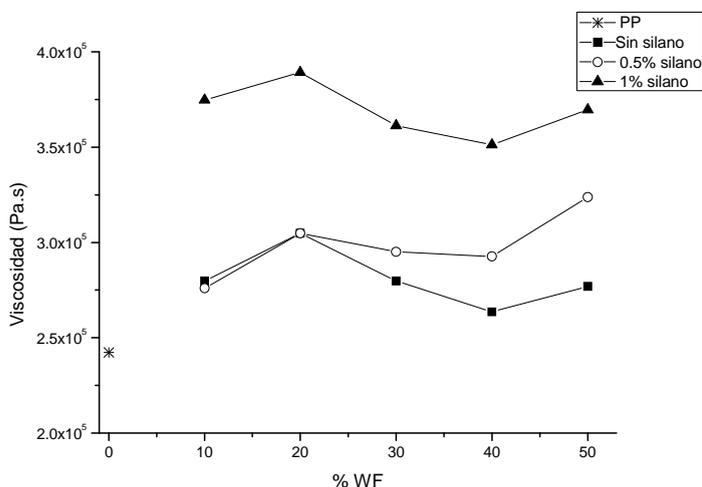


Figura 3.4 Viscosidad de las mezclas frente al contenido de relleno.

3 CONDICIONES DE PROCESADO

En el procesamiento de polímeros cargados es fundamental alcanzar un buen nivel de mezcla en el menor tiempo y con la menor temperatura posible, con el fin de minimizar la degradación térmica y mecánica de los componentes (Tadmor 1979).

Dado que la madera tiene componentes que degradan a temperaturas relativamente bajas (comprobado mediante análisis termogravimétrico), los materiales compuestos fueron procesados (por extrusión y posterior inyección) a la temperatura más baja posible que asegure una correcta homogenización de las mezclas. La temperatura de fusión del polipropileno ($168\text{ }^{\circ}\text{C}$) y la de inicio de degradación de la madera ($200\text{ }^{\circ}\text{C}$), marcan los límites de la ventana de procesamiento de los materiales. A partir de las pruebas previas realizadas en la amasadora, se eligió un perfil de temperaturas de alrededor de 190°C para el procesamiento por extrusión e inyección de los materiales compuestos.

A las formulaciones con más de un 20% de serrín se les añadió una pequeña cantidad de ayudante de procesamiento que permitió aumentar la velocidad de giro

de los husillos de la extrusora disminuyendo el tiempo de residencia y evitando así degradaciones térmicas y mecánicas no deseadas.

Por último, el material granceado se secó (24 horas, 100°C) de nuevo para su posterior inyección.

Curva de calibración

La alimentación del polipropileno y el serrín a la extrusora desde una sola tolva origina la decantación de los materiales, esto es debido a las diferencias de densidad y al tamaño de partículas. Por ello, se emplearon dos tolvas de alimentación, una convencional (para el PP) y otra de alimentación forzada (para el serrín). Para controlar que la composición de las mezclas polímero – madera fuera la deseada, fue necesario calibrar ambas tolvas para determinar las velocidades de ambos alimentadores para cada formulación. Para ello, se pesa la cantidad de material que sale de la tolva, en un minuto de tiempo, en función de la velocidad de la alimentación de la misma, obteniendo así el caudal másico. La figura 3.5 muestra las curvas de calibración para los dos materiales, que fueron ajustadas a dos rectas cuyas ecuaciones son:

$\dot{m} = 0.502rpm + 2.27$ para el polipropileno y $\dot{m} = 0.9552rpm - 1.827$ para el WF.

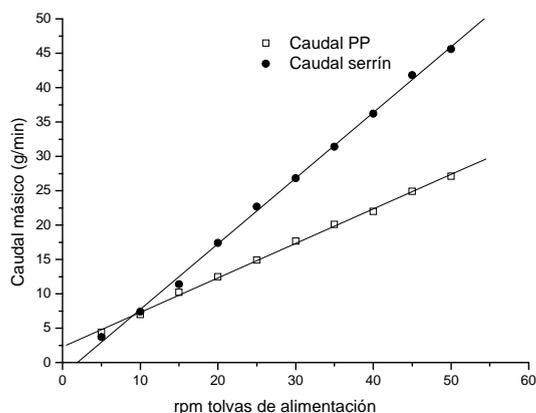


Figura 3.5 Curvas de calibrado para las tolvas de alimentación de la extrusora correspondientes al PP y al WF.

Parámetros de procesado

En la tabla 3.3 se presentan los parámetros de procesado por extrusión y por inyección, empleados para la obtención de las distintas formulaciones.

<i>Extrusión</i>	T extrusora (°C)	Velocidad husillo (rpm)	
	190 (6 zonas)	45 - 60	
<i>Inyección</i>	T cilindro (°C)	T molde (°C)	Presión inyección(bar)
	190 (3 zonas)	25	1400

Tabla 3.3 Parámetros de extrusión y moldeo por inyección.

Ya que los valores de viscosidad en fundido de las muestras son del mismo orden de magnitud, se eligió el mismo perfil de temperaturas en la extrusora y en la inyectora para todas las muestras.

4 MEDIDA DEL ÍNDICE DE FLUIDEZ

El índice de fluidez en fundido (MFI) es un parámetro muy utilizado en la industria para determinar la procesabilidad de un material. Es inversamente proporcional a la viscosidad de la mezcla e indirectamente da información sobre el grado de interacción entre los distintos componentes.

Es importante tener en cuenta que el índice de fluidez se refiere al flujo gravimétrico del material. La caída de fluidez es todavía más importante si se considera el índice de fluidez volumétrico (MFV), debido a la mayor densidad que presentan los materiales cargados. Por otra parte, el empleo de ayuda de proceso induce un incremento en el índice de fluidez (*Hornsby 1994*).

El valor medio del MFI obtenido para las mezclas puede verse en la figura 3.6. Los ensayos se realizaron bajo norma UNE EN-ISO 1133, a 210°C y 2.16 kg.

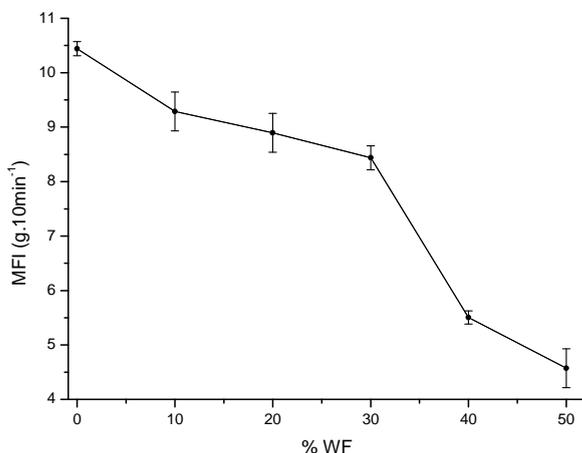


Figura 3.6 Valores de MFI del PP y de las muestras A, B, C, D y E.

En cuanto al comportamiento del índice de fluidez (figura 3.6) se observa que los materiales compuestos presentan menores valores de MFI con el aumento de la cantidad de relleno porque la incorporación de partículas rígidas a la matriz de polipropileno limita su movilidad, aumentando la viscosidad aparente del material (Bledzki 1999, Basu 1992, Caraschi 2002). Este hecho está directamente relacionado con el aumento de la viscosidad en las mezclas a medida que aumenta el porcentaje de WF, previamente estudiada. El PP neto muestra el mayor valor de MFI, indicando que es el material con menor viscosidad en las condiciones del ensayo.

De todos modos, la medida del índice de fluidez de los WPCs muestra que incluso con formulaciones con alta carga de relleno, el material compuesto es procesable por extrusión. Para ser utilizado industrialmente en aplicaciones de moldeo por inyección habría que limitarse a composiciones hasta el 30% de carga ($MFI \geq 8g.10min^{-1}$).

CONCLUSIONES

- El análisis químico del serrín indica que tiene un 24.4% de contenido en lignina y después de su separación por tamaño de partículas presenta una distribución de tamaños discreta, apta para su uso como relleno en materiales compuestos.
- El estudio reológico de las muestras revela que la viscosidad en fundido de los materiales es del mismo orden de magnitud en función del porcentaje de madera, pero aumenta ligeramente con el contenido de silano, aunque en general, las variaciones observadas permitirían utilizar los mismos parámetros de procesado durante el moldeo por inyección y extrusión para todas las formulaciones.
- Se ha observado que al aumentar el contenido de madera en la fórmula, no se produce un aumento muy acusado en la viscosidad en fundido de los materiales, facilitando así la incorporación de mayores cantidades de madera sin empeorar de forma importante las condiciones de procesado.
- En general, los materiales compuestos que contienen hasta un 30% de serrín presentan índices de fluidez semejantes, estos son aptos para aplicaciones de moldeo por extrusión o inyección.

Referencias

- Bastida S, Eguiazábal JI, Nazábal J*, *Polymer*, 37, 2317 (1996)
- Basu D, Banerges AN, Misra A*, *J. Appl. Polym. Sci.* 46, 1999 (1992)
- Bledzki AK, Gassan J*, *Progress Polym. Sci.* 24, 221 (1999)
- Caraschi JC, Leao AL*, *Mater. Research* 5, 405 (2002)
- Choy KY, Lee SG, Liu JHS*, *J. Polym. Eng. Sci.* 35, 1643 (1995)
- Favis BD, Willis JM*, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 28, 2259 (1990)
- Fernanda MB, Coutinho, Thais HS, Costa, Daisy L, Carvalho J*. *Appl. Polym. Sci* 65, 1227 (1997)
- Gedde UW*, *Polymer Physics. Cap. 6. Kluwer Academic Publishers. Netherlands* (2001)
- Goodrich JE, Porter RS*, *Polym. Eng. Sci.* 7, 45 (1967)
- Hornsby PR, Mthupha A*, *J. Mater. Sci.*, 29, 5293 (1994)
- Jang J, Lee DK*, *Polymer*, 45, 1599 (2004)
- Kil-Yeong C, Sung-Goo L, Jae Heung L, Jingjiang L*, *Polym. Eng. Sci.* 35, 1643 (1995)
- Kim Y, Ha C-S, Kang T-K, Cho W-J*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 51, 1453 (1994)
- Lee GCN, Purdon JR*, *Polym. Eng. Sci.* 9, 360 (1969)
- Lee SY, Kim SC*, *Polym. Eng. Sci.* 37, 463 (1997)
- Lee SY, Kim SC*, *Hanser Publishers, Intern. Polym. Procces.* XI, 3 (1995)
- Lohfink GW, Kamal MR*, *Polym. Eng. Sci.* 33, 1404 (1993)
- Tadmor Z, Gogos CG*, *Principles of Polymer Processing. Cap. 11. John Wiley & Sons, New York* (1979)
- Yeo JH, Lee CH, Park CS, Lee KJ*, *Adv. Polym. Techn.* 20, 191 (2001)
- Zhang H, Weiss RA, Kuder JE, Cangiano D*, *Polymer* 41, 3069 (2000)

Capítulo 4

CARACTERIZACIÓN TÉRMICA

Capítulo 4

CARACTERIZACIÓN TÉRMICA

1 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL: CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

- 1.1 Introducción
- 1.2 Procedimiento experimental
- 1.3 Cristalización dinámica a partir del estado fundido
- 1.4 Cinética de la cristalización dinámica
- 1.5 Comportamiento de fusión después de la cristalización dinámica
- 1.6 Análisis de las transiciones de fase

2 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

- 2.1 Degradación de la madera
- 2.2 Degradación del polipropileno
- 2.3 Degradación de los materiales compuestos

3 TEMPERATURA DE REBLANDECIMIENTO VICAT

Conclusiones

Referencias

Capítulo 4

CARACTERIZACIÓN TÉRMICA

El objetivo de este capítulo es el estudio del estado cristalino de la matriz de polipropileno isotáctico (iPP) mediante calorimetría diferencial de barrido evaluando la influencia de la concentración de madera y del compatibilizante añadido, en el proceso de cristalización y posterior fusión del termoplástico. Asimismo, se incluye en este capítulo el estudio de la degradación térmica de las mezclas, así como de los materiales que las componen. Por último, se determinó la temperatura de reblandecimiento Vicat, con el fin de evaluar la temperatura máxima de uso de los materiales compuestos WPC.

1 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL: CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

1.1 INTRODUCCIÓN

La determinación de las características de un material conlleva el estudio de la estructura, estado sólido, morfología y propiedades del polímero.

La presencia de aditivos, cargas, nucleantes, las condiciones de procesado y la historia térmica son factores que condicionan el comportamiento en el estado sólido del polipropileno isotáctico, esto es, transiciones de fase, el tipo de polimorfismo o su cinética de cristalización.

Las propiedades finales de los sistemas semicristalinos están relacionadas con el nivel de cristalinidad y sus regiones interfaciales. Estos parámetros

dependen, a su vez, de la temperatura de cristalización o subenfriamiento del sistema, lo que obliga a analizar el mecanismo y la cinética de cristalización en función de estos factores.

En polímeros semicristalinos se distingue entre procesos de cristalización primaria (durante la cual se forman los centros de la nueva fase cristalina) y la cristalización secundaria (perfección de los cristales existentes) (Areizaga 1999).

Tanto la cristalización como la fusión del polipropileno isotáctico, ha sido objeto de numerosos trabajos dentro del estudio del estado sólido de materiales poliméricos, tanto en condiciones dinámicas como isotermas (Varga 1995, Torre 2003)

Los parámetros asociados al estado cristalino tales como comportamiento de nucleación y la cinética del crecimiento de cristales (Varga 1992, Wang 2008, Cazé 1997, Bogoeva-Gaceva 1998, Wlochowicz 1981, Shi 1992, Martuscelli 1982, Clark 1984, Janimak 1990) dependen de la presencia de aditivos y cargas (Pukanszky 1997, Mucha 2000, Khanna 1993, Stocker 1998, Shepard 1997, Bauer 1998, Marco 2002, Naffakh 2008, Xie 2008, Koval'chuk 2008) y de las condiciones de procesado (Barangi 2008, Misra 1995, Li 1999, Lapique 2000, Karger-Kocsis 1996).

En general, la fusión de materiales poliméricos corresponde a una transición termodinámica de primer orden y es un proceso complejo dependiente de las condiciones térmicas y mecánicas bajo las cuales se desarrolla la estructura cristalina, de la historia térmica de los cristales formados y de los parámetros de experimentación involucrados en el propio proceso de calentamiento. El proceso de fusión ocurre en un intervalo de temperatura y su anchura depende de la polidispersidad y de la existencia de irregularidades estructurales y morfológicas en los cristales poliméricos (Marco 2004).

En el caso del polipropileno isotáctico pueden aparecer endotermas de fusión de forma más o menos compleja debido a la generación de diferentes familias de cristales, con la misma estructura cristalina pero distinto tamaño y perfección laminar (Marco 2004, Guerra 1984).

Cuanto menor es el tamaño o la perfección de estos cristales, mayor es la tendencia del material a sufrir procesos exotérmicos de recristalización, solapados con la propia fusión de los cristales y en los que no está involucrada una transición polimorfa (Marco 2004, De Rosa 1984, Petraccone 1985).

Algunos aditivos y/o cargas añadidos al polipropileno, pueden actuar como agentes nucleantes, aumentando la velocidad de cristalización y el porcentaje de cristalinidad del polímero. La velocidad de cristalización más rápida permite producciones más elevadas en los procesos de extrusión y moldeo por inyección. En general, el aumento de la cristalinidad produce un aumento en la rigidez y de los valores de temperatura de reblandecimiento bajo carga (HDT).

Además, en un polipropileno cargado, el relleno puede promover la formación de un sistema cristalino diferente del sistema monoclinico α que se desarrolla en condiciones normales de enfriamiento. A priori la cristalización del polipropileno en fase β (la más común después de la fase α) modifica las propiedades finales del material compuesto. Diversos autores han publicado estudios en donde se pone de manifiesto el efecto que provoca la presencia de la fase β del polipropileno, tanto en las propiedades mecánicas (Varga 1999, Kotek 2007), en resistencia a la fractura (Jacoby 1986), en la fusión (Li 1999-b) o en la resistencia al impacto (Karger-Kocsis 1999).

1.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El estudio del estado cristalino de los materiales compuestos polipropileno/madera, fue realizado mediante experimentos dinámicos de calorimetría diferencial de barrido realizados en un calorímetro DSC 2010 TA Instruments. El calibrado de la temperatura y flujo de calor del equipo se

realizó empleando indio como sustancia patrón, cuya temperatura de fusión es de 156.6°C y la entalpía de fusión es de 28.45 J.g⁻¹.

Todos los análisis se realizaron con cápsulas de aluminio, conteniendo muestras de las probetas inyectadas y utilizando pesos de muestra del orden de 12 mg, bajo atmósfera inerte de nitrógeno a un caudal de 25 mL.min⁻¹.

Las condiciones de experimentación incluyeron ciclos de enfriamiento desde el fundido a velocidades de enfriamiento de 10, 5, 2 y 1 °C.min⁻¹, seguidas de calentamiento a 10 °C.min⁻¹, en un intervalo de temperaturas entre 30 y 210°C.

Las temperaturas de fusión, T_m , y cristalización, T_c , se consideraron como las correspondientes al máximo de la endoterma de fusión obtenida en el barrido de calentamiento y al mínimo de la exoterma obtenida en el proceso de enfriamiento, respectivamente. La entalpía de la transición, ΔH , se determinó como el área bajo el termograma tomando como límites las desviaciones correspondientes a la línea de base (inferior y superior) (Yu 2000) (ver figura 4.1).

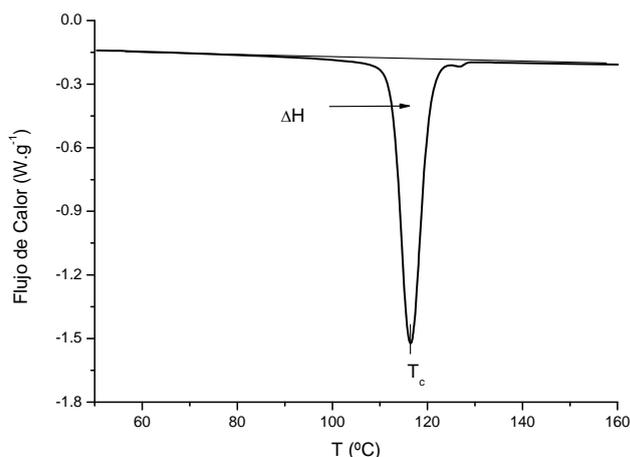


Figura 4.1 Representación esquemática del método de determinación de la temperatura de cristalización y de la entalpía de cristalización.

El nivel de cristalinidad del material, tanto en los procesos de fusión como en los de cristalización, se calculó mediante la relación entre la entalpía de cristalización (ΔH) y la entalpía asociada al polipropileno isotáctico 100% cristalino (ΔH_{100}), donde ΔH_{100} toma el valor de 177.0 J.g^{-1} (Li 1999-c). Así, α es el valor de la cristalinidad de material según la ecuación 4.1.

$$\alpha = (\Delta H / \Delta H_{100}) \quad \text{Ec. 4.1}$$

El proceso de cristalización depende, no solamente de las características moleculares del polímero, sino también de la historia térmica impuesta. Al inicio del proceso de cristalización hay dos tipos de núcleos presentes en el sistema. Los núcleos heterogéneos, formados por partículas químicamente diferentes que se ven fuertemente afectados por la historia térmica en el fundido (Ziabicki 1994, Alfonso 1995) y por otro lado la concentración de núcleos homogéneos, de naturaleza idéntica a la del fluido subenfriado (Areizaga 2002).

Por todo esto, las muestras se mantienen por encima de la temperatura de fusión durante un periodo de tiempo suficiente, asegurando así que cualquier orden que pudiera existir en los primeros momentos tras la fusión desaparezca por completo y no pueda actuar como nucleante de una posterior cristalización (Areizaga 2002).

La eliminación de la historia térmica del fundido, previa a la cristalización del polipropileno, se realizó manteniendo las muestras a una temperatura de residencia en el fundido de 210°C durante 5 minutos (Marco 2002).

Antes mediante termogravimetría, se comprobó que las muestras eran estables térmicamente en el rango de temperaturas en el que se realizaron los ensayos (Bouza 2007).

1.3 CRISTALIZACIÓN DINÁMICA A PARTIR DEL ESTADO FUNDIDO

Para comenzar con el estudio del estado cristalino de los compuestos WPC, se analizó el comportamiento de cristalización desde el fundido del polipropileno puro sin aditivos. En la figura 4.2 se muestran las exotermas de cristalización del iPP. A todas las velocidades de enfriamiento analizadas, se observa el desplazamiento del pico de cristalización hacia regiones de menor temperatura y un aumento de su anchura, a medida que aumenta la velocidad de enfriamiento. Este hecho está directamente relacionado con la formación de cristales más imperfectos y, por lo tanto, con una población de tamaños cristalinos más ancha (Bouza 2006, Bouza 2007).

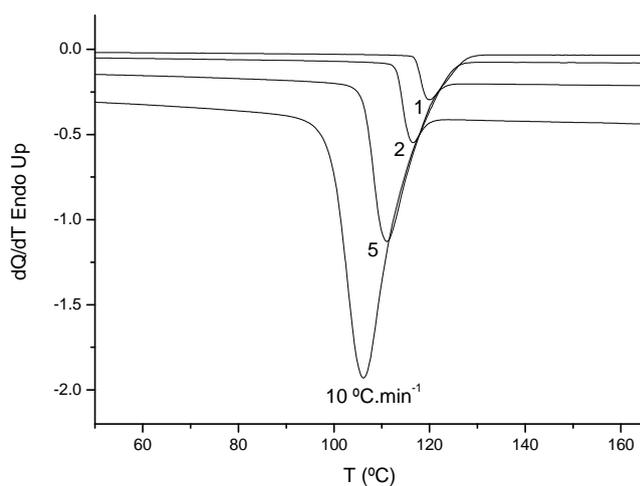


Figura 4.2 Exotermas de cristalización desde el fundido del polipropileno a las velocidades de enfriamiento indicadas.

En la figura 4.3 se observa la variación de la temperatura de cristalización a distintas velocidades de enfriamiento. Como ocurre en otros sistemas poliméricos, existe una reducción sistemática de la temperatura de cristalización a medida que aumenta la velocidad de enfriamiento. Es decir, el

mecanismo de cambio de fase depende de la velocidad de enfriamiento, cuando las mezclas se enfrían con velocidades de enfriamiento lentas, la cristalización ocurre a mayores temperaturas (tabla 4.1) relacionado con la formación de cristales de mayor tamaño (Bogoeva 1998, Janimak 1991).

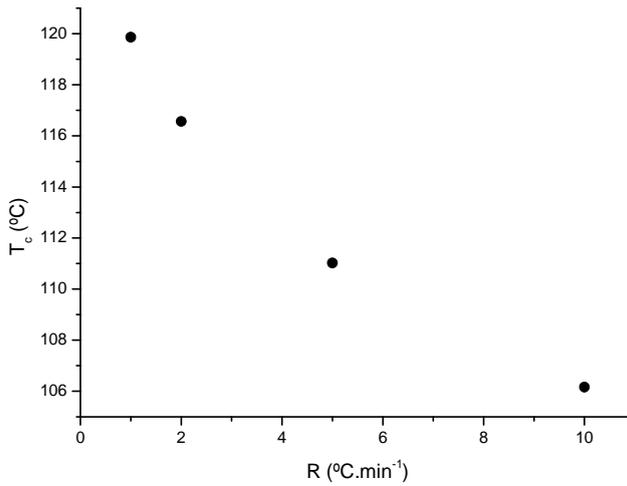


Figura 4.3 Variación de la temperatura de cristalización con la velocidad de enfriamiento.

El análisis de la cristalización a partir del fundido de las mezclas polipropileno/madera, en condiciones dinámicas, refleja la existencia de distintos comportamientos dependiendo de la composición de las mismas.

En la figura 4.4 se muestra a modo de ejemplo, las exotermas de cristalización de la mezcla 50/50 (E) y el polipropileno a modo comparativo a las velocidades de 10 y 1°C.min⁻¹.

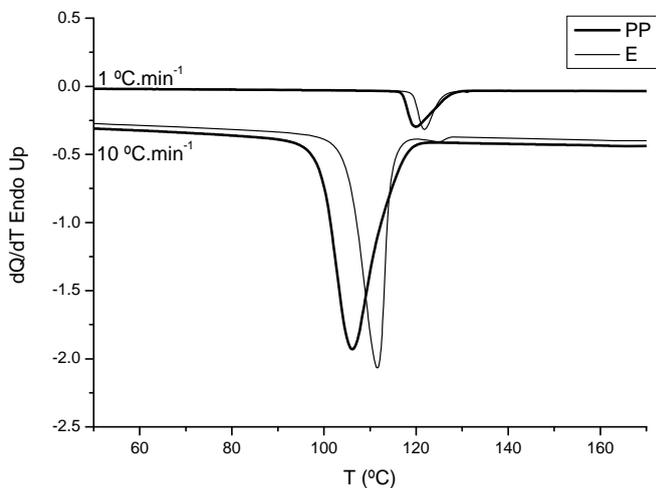


Figura 4.4 Exotermas de cristalización desde el fundido del polipropileno y la mezcla E, a las velocidades de enfriamiento indicadas.

Se observa un desplazamiento de la temperatura de cristalización hacia valores más altos en los materiales compuestos y, además, un desplazamiento hacia temperaturas menores a medida que aumenta la velocidad de enfriamiento.

	Velocidad de enfriamiento ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)			
	$10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	$5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	$2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	$1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$
	T_c ($^{\circ}\text{C}$)			
PP	106.0	111.0	116.4	119.9
A	112.8	116.5	121.0	123.8
A05	110.3	114.1	118.9	122.1
A1	110.2	114.0	118.6	122.0
B	112.3	115.4	120.0	123.0
B05	110.7	114.0	118.8	121.9
B1	111.4	115.2	120.2	123.3
C	110.6	113.6	118.4	121.2

C05	113.8	118.0	122.5	128.0
C1	110.5	113.8	118.5	121.7
D	110.9	113.9	118.3	121.5
D05	110.5	114.3	119.1	122.1
D1	110.7	113.7	118.6	121.8
E	111.6	114.3	118.7	121.8
E05	112.2	115.8	120.5	123.6
E1	110.8	114.7	119.5	122.6

Tabla 4.1 Valores de temperaturas de cristalización de los WPCs correspondientes a los ciclos de cristalización dinámica desde el fundido.

La variación del comportamiento de la temperatura de cristalización del polipropileno con la velocidad de enfriamiento se muestra en la figura 4.5 para las muestras que no contienen aditivos, ni agente de acoplamiento.

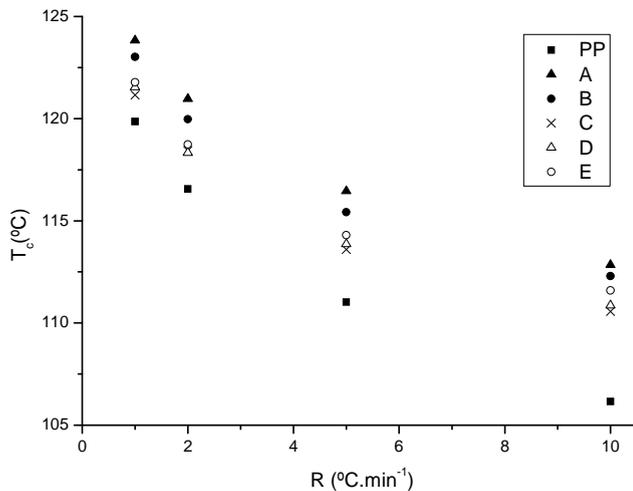


Figura 4.5 Variación de la temperatura de cristalización con la velocidad de enfriamiento para el polipropileno y las mezclas sin agente de acoplamiento.

Aunque las diferencias en los valores de T_c son muy pequeñas y en algunos casos pueden considerarse en el intervalo de la incertidumbre calorimétrica, es importante indicar que en el caso de las mezclas sin compatibilizar son siempre ligeramente superiores a las del polipropileno. Lo que sugiere que la madera actúa como nucleante haciendo que la cristalización de los materiales compuestos PP/WF sea más rápida que la del PP puro y proporcionando una zona amorfa menos homogénea que el PP puro (Nuñez 2002). Los valores representados en la gráfica 4.5 también demuestran que en general, porcentajes de madera bajos (10 y 20%) producen un mayor efecto sobre la velocidad de cristalización que porcentajes mayores. Con concentraciones más elevadas de madera, el movimiento molecular está más restringido y el aumento experimentado por la T_c es menor.

En este sentido, Xie y col. (Xie 2002) analizaron el comportamiento de cristalización y fusión de compuestos PP/fibra de sisal sin compatibilizar, moldeados por inyección, encontrando aumentos en la temperatura de cristalización del orden de 8 °C en muestras con un 10% de fibra.

El efecto que provoca la presencia del silano utilizado como agente de acoplamiento, sobre la temperatura de cristalización del polipropileno, se observa en la figura 4.6 para el caso de las mezclas con un 10% de madera.

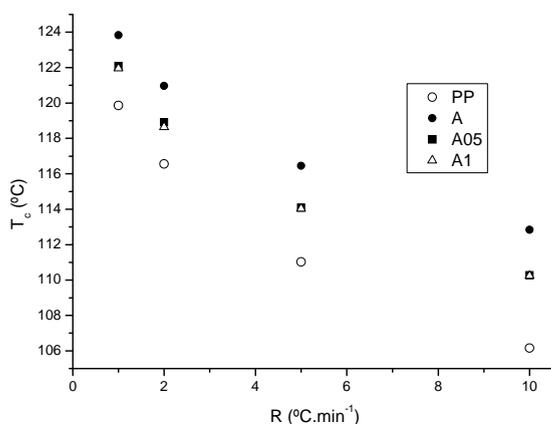


Figura 4.6 Efecto del contenido de silano en la temperatura de cristalización para las mezclas que contienen un 10% de derivado de madera.

La presencia de silano en las mezclas PP/WF provoca un descenso en la temperatura de cristalización aunque sin alcanzar los valores del PP. Esta tendencia parece ser independiente de la concentración de silano (tabla 4.1). Similares resultados fueron obtenidos por otros autores que analizaron el comportamiento de cristalización del polipropileno en compuestos PP/serrín moldeados por inyección, con diferentes niveles de compatibilidad; observando que los compuestos PP/serrín sin modificar presentan temperaturas de cristalización superiores. Y que el efecto nucleante inducido por las partículas de serrín sobre la matriz de polipropileno es independiente de los diferentes niveles de compatibilidad (Núñez 2002, Mi 1997).

La figura 4.7 representa la variación de la temperatura de cristalización frente a la composición de las mezclas. Para la misma velocidad de enfriamiento, $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, se observa un descenso en la temperatura de cristalización en mezclas que contienen silano, es decir, con la presencia de silano, la velocidad de cristalización se reduce. Como ya se comentó anteriormente los cambios en la T_c son mayores en las composiciones con contenidos bajos de madera.

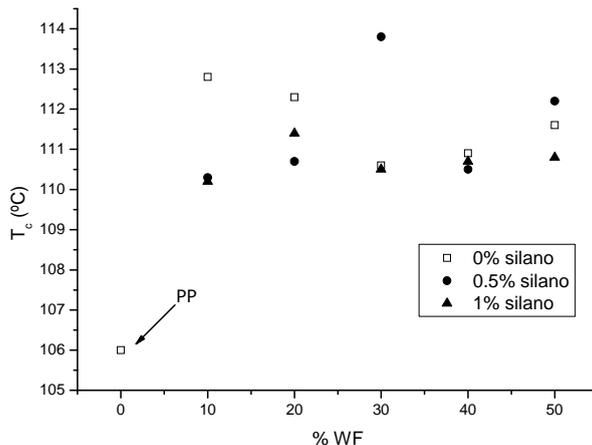


Figura 4.7 Variación de la temperatura de cristalización frente a la composición para la velocidad de enfriamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

La variación descrita en la temperatura de cristalización de las mezclas está acompañada de cambios en el nivel de cristalinidad desarrollado en la matriz de polipropileno (tabla 4.2), que se mantienen entre el 50 y 85%.

	Velocidad de enfriamiento (°C.min ⁻¹)			
	10°C.min ⁻¹	5°C.min ⁻¹	2°C.min ⁻¹	1°C.min ⁻¹
	(α)			
PP	0.557	0.566	0.580	0.603
A	0.530	0.561	0.567	0.591
A05	0.515	0.526	0.537	0.550
A1	0.567	0.580	0.594	0.595
B	0.500	0.503	0.561	0.579
B05	0.573	0.582	0.598	0.602
B1	0.587	0.601	0.611	0.618
C	0.501	0.508	0.525	0.515
C05	0.690	0.705	0.723	0.731
C1	0.669	0.684	0.699	0.704
D	0.609	0.620	0.632	0.651
D05	0.731	0.744	0.769	0.779
D1	0.708	0.719	0.738	0.743
E	0.723	0.735	0.744	0.745
E05	0.838	0.854	0.877	0.883
E1	0.809	0.825	0.845	0.850

Tabla 4.2 Grado de cristalinidad de las mezclas a las distintas velocidades de enfriamiento.

El aumento de la temperatura de cristalización en las mezclas con bajos contenidos de madera está asociado a procesos de nucleación cristalina del polipropileno por la presencia de la madera, pero no con un aumento en el nivel de cristalinidad desarrollado. La adición de un mayor porcentaje de madera a las mezclas produce aglomerados, por lo que la tendencia en el nivel

de cristalinidad desarrollado es distinta que en las mezclas A, B y C (figura 4.8).

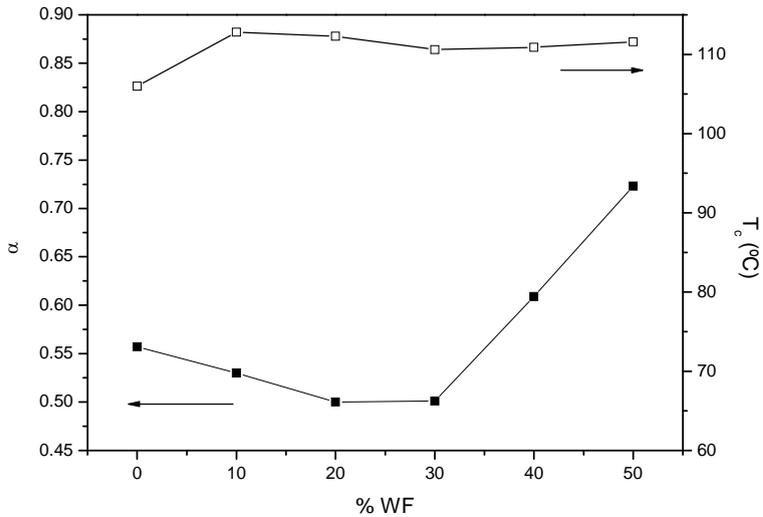


Figura 4.8 Evolución de la temperatura de cristalización y de la cristalinidad en función del contenido de relleno a la velocidad de enfriamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Sin embargo, aunque las diferencias son mínimas, puede apuntarse que los mayores valores de cristalinidad corresponden a las mezclas que contienen silano (figura 4.9).

La adición del silano a las formulaciones produce un descenso en la temperatura de cristalización, lo que, en principio es indicativo de una mayor compatibilidad en el sistema. La mejora de la dispersión haría que la formación de núcleos cristalinos estuviese favorecida, y con ello, la obtención de mayores valores de cristalinidad.

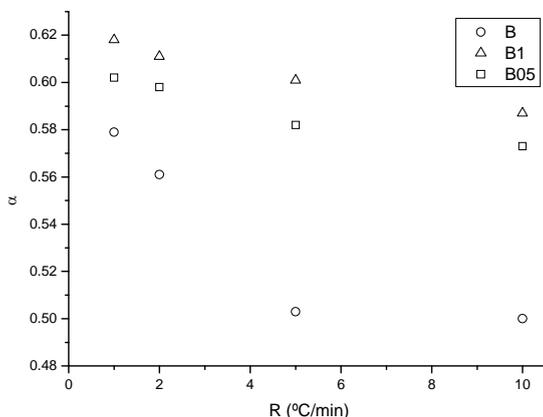


Figura 4.9 Nivel de cristalinidad desarrollado (α) en función de la velocidad de enfriamiento.

Además, como ocurre en otros sistemas poliméricos (*Janimak 1991*), los valores de cristalinidad mayores se obtienen a las velocidades de enfriamiento más lentas (ver figura 4.9).

1.4 CINÉTICA DE LA CRISTALIZACIÓN DINÁMICA

La cinética de la cristalización estudiada desde el punto de vista macroscópico, analiza la transformación del estado fundido al estado sólido de una forma global, es decir, sin tener en cuenta los detalles moleculares envueltos en el proceso.

El estudio de la cinética de cristalización puede realizarse utilizando distintos modelos teóricos. Se ha utilizado el método de Ozawa (*Ozawa 1971*), el cual se basa en el tratamiento de Avrami (*Avrami 1941*). Este modelo permite diferenciar el tipo de nucleación cristalina entre homogénea y heterogénea, y la geometría del crecimiento, mono, bi o tridimensional. Parte de la hipótesis de que la velocidad de nucleación es constante y de la ausencia de procesos

de cristalización secundaria. El tratamiento de Ozawa correlaciona la conversión cristalina a una temperatura determinada, $\alpha(T)$, con la velocidad de enfriamiento, R , mediante la ecuación 4.2.

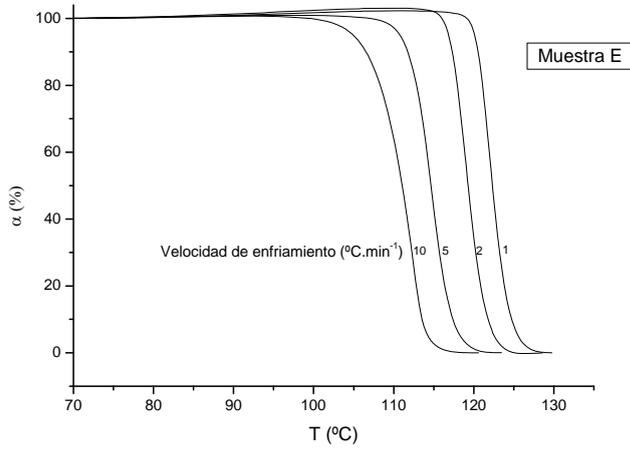
$$1 - \alpha(T) = e^{-A} \quad \text{Ec. 4.2}$$

donde $A = -k(T)/R^n$, siendo $k(T)$ la constante de velocidad y n el exponente de Avrami que indica el tipo de nucleación y crecimiento cristalino.

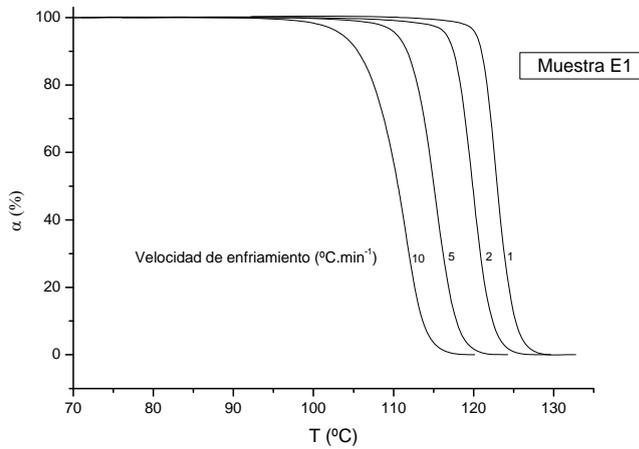
La aplicación del modelo de Ozawa, al basarse en el tratamiento de Avrami, no considera el impedimento que produce el crecimiento de unas estructuras cristalinas frente a otras. Es por ello, que este tratamiento es aplicable en los primeros instantes de la cristalización, donde se considera que la fracción del material en estado sólido es muy pequeña y que las estructuras cristalinas que crecen lo hacen sin tener ningún impedimento o choque con otras. En nuestro caso sólo se han considerado niveles de transformación cristalina inferiores al 25%.

Cuando la cristalización avanza, las entidades en crecimiento chocan unas con otras, impidiendo así que los cristales sigan creciendo en la zona en la que se ha producido el choque. Después de esto, se produce la cristalización secundaria; en esta fase, la parte del material cristalizante que se encuentra dentro de las esferulitas y que había quedado sin cristalizar (especies de bajo peso molecular, porciones atácticas, etc.) cristaliza lentamente.

La evolución del proceso de cristalización desde el estado fundido puede seguirse mediante la variación de la conversión o porcentaje de transformación cristalina en función de la temperatura, como se detalla en la figura 4.10, a modo de ejemplo, para las mezclas E (70/30) y E1 (70/30 con 1% silano).



(a)



(b)

Figura 4.10 Variación de la conversión cristalina con la temperatura, durante el enfriamiento desde el fundido para la mezcla 70/30 (a) y la mezcla 70/30 con 1% silano (b) a las velocidades de enfriamiento indicadas.

El procedimiento para la aplicación del método de Ozawa se realiza representando la conversión de las exotermas de cristalización y seleccionando

una temperatura a la cual se unen los valores de conversión para cada velocidad (figura 4.10).

Sin embargo, el comportamiento de los materiales compuestos, muestra líneas de conversión muy verticales por lo que no se pudo seleccionar una temperatura que abarcara distintas velocidades de cristalización. Estas líneas prácticamente verticales ponen de manifiesto que el comportamiento del grado de cristalización es independiente de la temperatura.

El hábito mostrado por las curvas de conversión, no permitió la aplicación del tratamiento de Ozawa para el análisis de la cinética de cristalización no isoterma (*Ozawa 1971*). Por ello, se utilizó el parámetro T_{10} como representativo de la cristalización en condiciones dinámicas. El parámetro T_{10} se define como la temperatura a la cual se alcanza un 10% de transformación cristalina a una velocidad de enfriamiento predeterminada.

La figura 4.11 muestra los valores del parámetro cinético en función de la velocidad de enfriamiento y la cantidad de madera de los materiales compuestos.

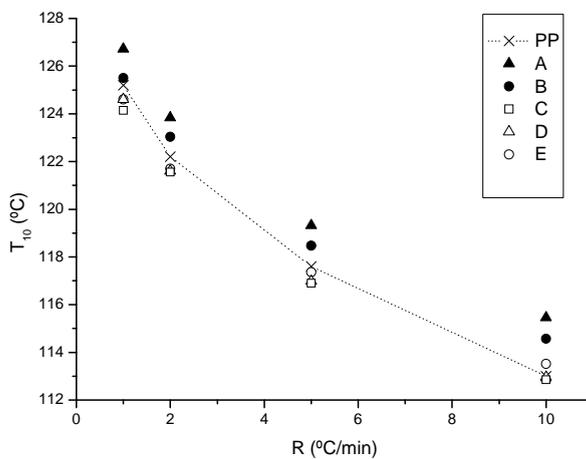


Figura 4.11 Variación de T_{10} con la velocidad de enfriamiento.

En los primeros instantes de la cristalización (hasta el 10% de transformación), la madera aumenta la velocidad de cristalización del polipropileno sólo en los materiales con bajo contenido en serrín (A y B), mientras que, con contenidos elevados, la velocidad de cristalización es similar al polipropileno. Este comportamiento es similar al de los compuestos polipropileno - madera que emplean ionómero como agente compatibilizante (Bouza 2006).

Así mismo, los valores del parámetro T_{10} en función de la cantidad de serrín y compatibilizante añadido a la mezcla se presentan en la tabla 4.3.

	Velocidad de enfriamiento ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)			
	$10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	$5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	$2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	$1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$
	T_{10} ($^{\circ}\text{C}$)			
PP	113.0	117.6	122.2	125.2
A	115.5	119.3	123.8	126.7
A05	112.7	117.1	121.8	124.7
A1	113.1	117.4	121.9	124.9
B	114.6	118.5	123.0	125.5
B05	112.9	117.0	121.8	124.7
B1	114.0	118.4	123.0	126.0
C	112.9	116.9	121.6	124.1
C05	116.6	120.7	125.1	127.9
C1	112.8	116.9	121.6	124.5
D	112.9	116.9	121.6	124.6
D05	113.2	117.5	121.3	124.8
D1	112.6	116.8	121.6	124.6
E	113.5	117.4	121.7	124.6
E05	114.6	118.7	123.3	126.2
E1	113.6	117.8	122.4	125.2

Tabla 4.3 Valores del parámetro T_{10} en función del contenido de compatibilizante y del contenido de serrín, para cada velocidad de enfriamiento.

En las muestras que contienen silano, no se ha encontrado una tendencia clara con respecto a la evolución del parámetro T_{10} .

1.5 COMPORTAMIENTO DE FUSIÓN DESPUÉS DE LA CRISTALIZACIÓN DINÁMICA

Los termogramas correspondientes al ciclo de calentamiento siguiente a la cristalización dinámica desde el fundido a las velocidades de enfriamiento de 1, 2, 5 y 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, se muestran en la figura 4.12 para el polipropileno.

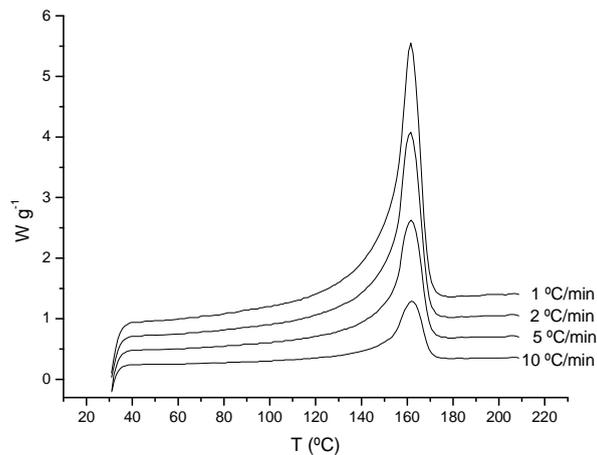


Figura 4.12 Termogramas de fusión del polipropileno a $10\ ^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, después de la cristalización desde el fundido a las velocidades indicadas.

Se observa un ligero desplazamiento del pico endotérmico correspondiente a la temperatura de fusión hacia valores mayores a medida que disminuye la velocidad de enfriamiento, lo cual está asociado a un mayor tamaño cristalino.

Además, la anchura de la endoterma observada aumenta con la velocidad de enfriamiento empleada, lo cual implica una distribución de tamaños cristalinos mayor.

Los valores de la temperatura de fusión después de la cristalización dinámica se muestran en la tabla 4.4, en función de la velocidad de enfriamiento.

	Velocidad de enfriamiento ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)			
	$10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	$5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	$2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	$1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$
	T_m ($^{\circ}\text{C}$)			
PP	161.9	161.5	161.0	161.7
A	163.2	163.1	163.6	164.3
A05	165.9	165.6	165.4	165.7
A1	164.8	164.4	164.5	164.9
B	163.5	163.4	163.8	164.4
B05	164.8	164.6	164.7	165.2
B1	164.8	164.5	164.7	165.4
C	163.8	163.9	164.2	164.7
C05	164.0	164.1	164.7	165.5
C1	164.9	164.6	164.5	164.8
D	165.4	165.2	165.2	165.5
D05	164.5	164.1	164.0	164.4
D1	165.3	164.9	165.0	165.5
E	164.1	163.8	163.8	164.3
E05	163.8	163.7	164.1	164.8
E1	164.1	163.8	163.9	164.5

Tabla 4.4 Valores de las temperaturas de fusión de las mezclas después de la cristalización desde el fundido, en función de la velocidad de enfriamiento.

El máximo endotérmico en las mezclas está localizado por encima del PP, lo que implica que existe una reordenación cristalina que conduce a un mayor

tamaño cristalino, de ahí el desplazamiento de la temperatura de fusión a mayor temperatura.

Sin embargo, no se encontraron diferencias significativas en los valores de las temperaturas de fusión entre las distintas formulaciones. Diversos autores (*Albano 2002, Bouza 2007*) no han encontrado variaciones en la temperatura de fusión de mezclas de PP/WF 60/40 y PP/fibra de sisal 80/20, PP/WF con diferentes composiciones, después de su cristalización a una velocidad de enfriamiento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

La influencia de la presencia de madera en las mezclas se observa en la figura 4.13 para la velocidad de enfriamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, donde se pone de manifiesto un ligero aumento de la temperatura de fusión del polipropileno debido a la presencia del serrín.

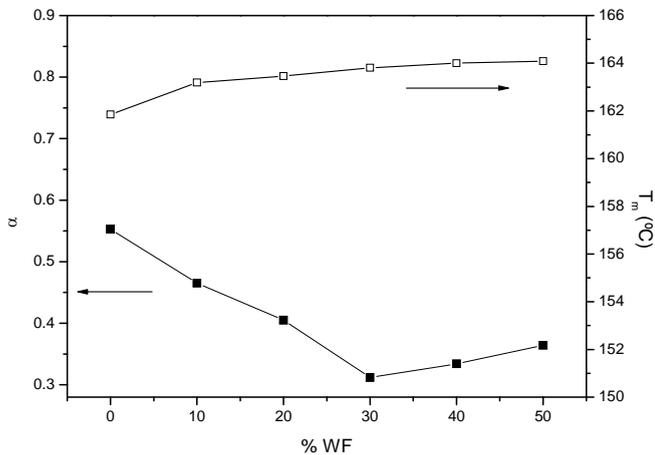


Figura 4.13 Evolución de la temperatura de fusión y de la cristalinidad en función del contenido de relleno después de enfriamiento controlado a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

La evolución de la cristalinidad presenta dos tendencias. Hasta un porcentaje de un 30% de relleno se produce un descenso en el nivel de cristalinidad

desarrollado, mientras que para concentraciones mayores de carga se produce un aumento pero sin llegar al valor del polipropileno puro.

1.6 ANÁLISIS DE LAS TRANSICIONES DE FASE

La fusión del polipropileno en algunas de las mezclas origina una doble endoterma, (figura 4.14) lo que pone de manifiesto la presencia de procesos de fusión – recristalización – fusión indicativos de la imperfección de los cristalitas formados durante el proceso de enfriamiento desde el fundido. Este primer pico tiene un máximo localizado en 132 °C, mientras que la fusión tiene lugar alrededor de 165 °C, lo que corresponde con la fusión de cristales monoclinicos del polipropileno isotáctico.

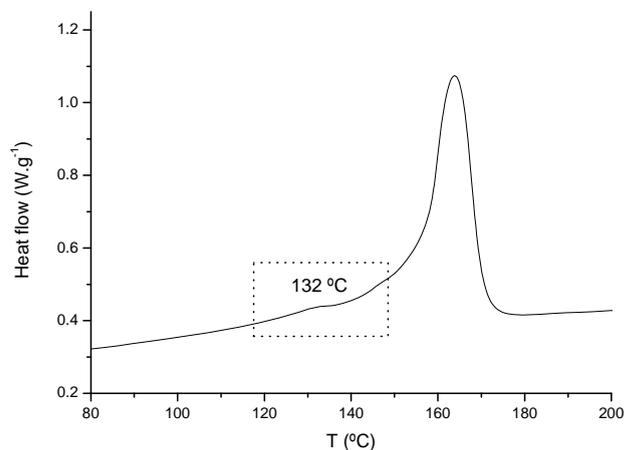


Figura 4.14 Endoterma de fusión correspondiente a la muestra C, después de cristalización a 10°C.min⁻¹.

La aparición de múltiples picos endotérmicos durante el calentamiento hasta fusión del iPP puede ser debida a la existencia de diferentes estructuras cristalinas (polimorfismo), a diferentes tamaños cristalinos o debida a procesos

de perfeccionamiento de las estructuras cristalinas durante el calentamiento (Yadav 1986). Los termogramas de fusión, después de cristalización dinámica, muestran que el polipropileno cristaliza mayoritariamente en el polimorfismo α , aunque aparece sutilmente una doble endoterma.

La nucleación heterogénea en el PP está controlada por las interacciones entre el polímero y el nucleante, de naturaleza física o química. Tiene lugar a temperaturas próximas a la fusión, a diferencia de la nucleación homogénea que está provocada por las propias fluctuaciones estadísticas en el fundido. Tanto los cristales residuales del propio polímero, como diferentes agentes externos, pueden actuar como agentes nucleantes (Marco 2002-b, Marco 2002-c, Bauer 1998, Nagarajan 2000).

Para clarificar en profundidad el efecto nucleante de la madera en las mezclas, es necesario estudiar la posible existencia de polimorfismo β y corroborar la existencia de procesos de fusión – recristalización – fusión. Se han comparado los resultados obtenidos mediante calorimetría diferencial de barrido con los difractogramas de Rayos X realizados a las mismas muestras moldeadas por inyección sin tratamiento.

Los difractogramas de Rayos X a ángulos altos (WAXS) de las muestras se obtuvieron a temperatura ambiente usando el difractómetro Philips a una velocidad de barrido de $1^{\circ} \text{ min}^{-1}$ en la región angular 2θ entre 5 y 35° usando radiación $\text{CuK}\alpha$.

Las muestras se cortaron en forma de películas a partir de las probetas moldeadas por inyección.

El difractograma de rayos X del PP se muestra en la figura 4.15. En el difractograma aparecen reflexiones de diferente intensidad a $2\theta = 14.2, 17, \text{ y } 18.8^{\circ}$, que se corresponden respectivamente con los planos (110), (040) y (130) de la modificación α .

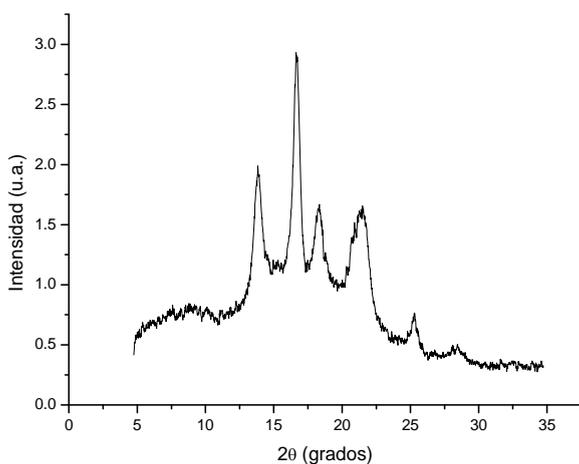


Figura 4.15 Difractograma WAXS realizado a temperatura ambiente del PP (realizado en ICTP - CSIC).

Mientras que el serrín es un material completamente amorfo, como muestra el difractograma siguiente, figura 4.16.

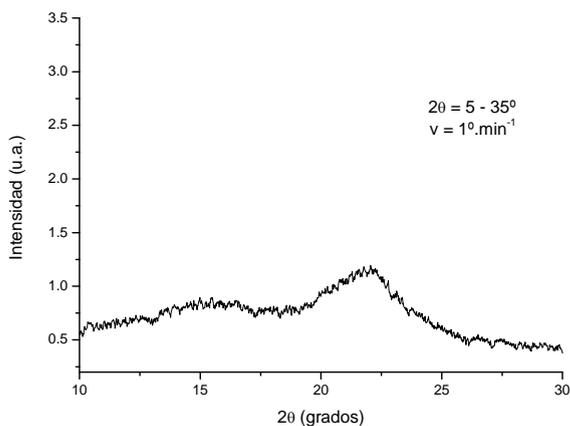


Figura 4.16 Difractograma WAXS realizado a temperatura ambiente del serrín (realizado en ICTP - CSIC).

La figura 4.17 muestra, a modo de ejemplo, el difractograma correspondiente a la composición 80/20.

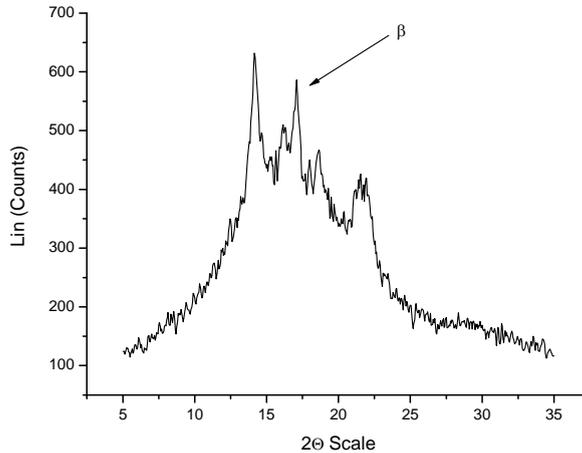


Figura 4.17 Difractogramas WAXS realizados a temperatura ambiente de la mezcla 80/20.

Se observa que para la mezcla 80/20 aparece un pequeño hombro en la reflexión $2\theta = 16.2$ y 21.2° correspondientes a los planos (300) y (301) de la modificación β , junto a las asociadas al polimorfo monoclinico del polipropileno (Varga 1999).

Por otro lado, al representar la endoterma de fusión para la mezcla 80/20 (figura 4.18), se pone de manifiesto una segunda endoterma situada alrededor de los 132°C . Probablemente se trata de un proceso de recristalización ya que es una temperatura muy baja para ser la fusión del polimorfismo β (que estaría entre $150 - 155^\circ\text{C}$) aunque se haya comprobado su existencia mediante difracción de rayos X.

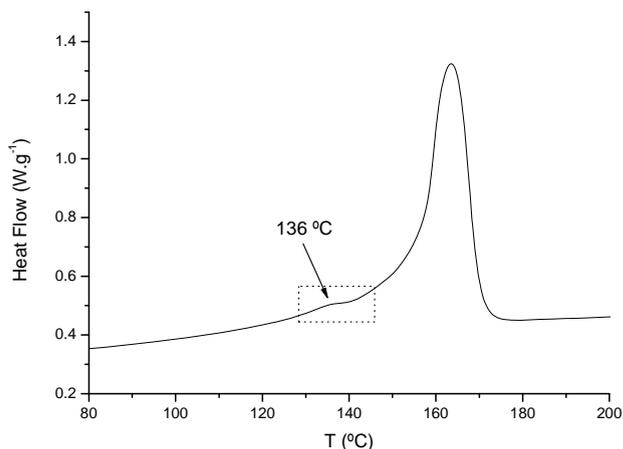


Figura 4.18 Termograma de fusión después de la cristalización dinámica a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ correspondiente a la mezcla B (80/20).

Datos extraídos de la bibliografía indican que la aparición de la fase β se ve favorecida por la cizalla y una temperatura de cristalización inferior a 140°C (Karger-Kocsis 1996). Además, Raab y col. (Raab 1998) apuntan que la aparición de la fase β puede ser debido al proceso de inyección.

Esta fase β también ha sido encontrada por otros autores. En este sentido, Núñez y col. (Núñez 2002) detectaron un pequeño pico endotérmico a $148\text{ }^{\circ}\text{C}$, correspondiente al polimorfismo β en muestras de PP/WF esterificado con anhídrido maleico. Xie y col. (Xie 2002) también ha detectado forma trigonal en compuestos PP/ fibra de sisal, S.J. Son (Son 2000) describen la formación de un pequeño porcentaje de β en los compuestos PP/fibra de celulosa. Por otro lado, estos autores han confirmado que la presencia de la forma β es más patente en la superficie de las probetas de inyección y más débil en el interior. Estos resultados parecen confirmar que la generación del polimorfo trigonal se debe a la reducción de la temperatura de cristalización y el efecto de cizalla.

2 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

El estudio de la degradación térmica es un aspecto fundamental en el desarrollo de los materiales compuestos que contienen rellenos naturales como la madera ya que nos informa de la máxima temperatura de procesamiento que se puede emplear. La degradación de la madera modifica las propiedades de los materiales compuestos, dificulta el procesamiento de los mismos debido a la emisión de gases y volátiles y produce además, cambios de color y de olor.

El estudio de la degradación térmica se basa en ensayos termogravimétricos realizados en una balanza TGA. Se hicieron ensayos dinámicos donde se calentó la muestra a velocidad constante y se midió la pérdida de masa en función de la temperatura; y ensayos isotérmicos, donde se estudió la pérdida de masa por degradación de una muestra mantenida a temperatura constante en función del tiempo.

El efecto de la atmósfera del horno tiene una fuerte influencia sobre el termograma, en este caso el estudio de degradación se realizó en atmósfera de argón. En cuanto al tamaño de las muestras se optó por tomar masas de 10-12 mg, aproximadamente.

Los termogramas representan el cambio de masa, expresado en porcentaje en función de la temperatura. Durante la degradación del material se pueden identificar una serie de temperaturas características como son: T_i , temperatura de inicio de degradación (cuando se detecta pérdida de masa por degradación), T_f , temperatura final del proceso de degradación, T_{onset} , o temperatura de degradación, es la temperatura en la que se produce una pérdida de masa muy brusca. Además, se representará la velocidad de pérdida de masa en cada etapa mediante la curva derivada (DTG), determinándose la temperatura a la que ocurre la velocidad máxima de descomposición de cada componente ($T_{máx}$). En la figura 4.19 se indican todas las temperaturas significativas de un termograma.

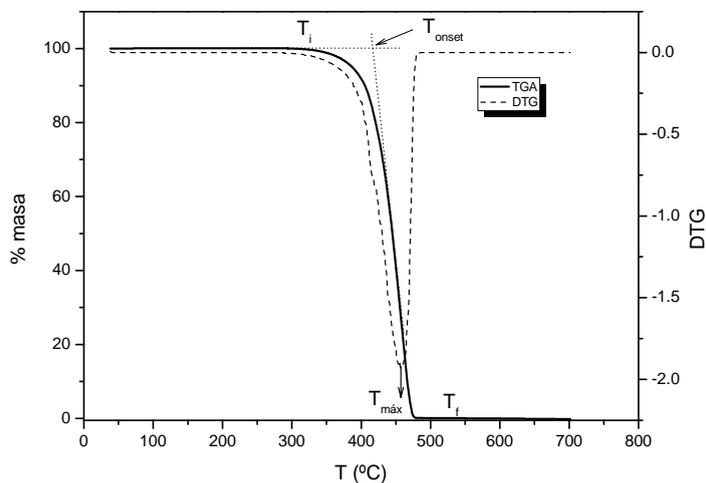


Figura 4.19 Identificación de las temperaturas características en un termograma de TGA con la derivada correspondiente (DTG).

2.1 DEGRADACIÓN DE LA MADERA

El objetivo de estos análisis fue estudiar la estabilidad térmica del serrín a la temperatura de procesado (190 °C) y el estudio de la degradación de los distintos componentes de la madera.

En el análisis de la madera se realizó un primer ciclo de calentamiento, desde 50 °C hasta 190 °C a una velocidad de 10 °C.min⁻¹, seguido de una segunda etapa isoterma a 190 °C durante 120 minutos (figura 4.20), determinándose la pérdida de peso de la muestra. Para el análisis de sus componentes, se realizó un barrido de calentamiento, desde 50°C hasta 700 °C a una velocidad de 10 °C.min⁻¹ determinándose la pérdida de peso y el peso del residuo a 500 °C.

Las experiencias realizadas en la termobalanza demuestran la estabilidad térmica del serrín durante largos intervalos de tiempo a temperaturas

inferiores a 190 °C, mostrando un 8% de pérdida de masa (probablemente debido a humedad y extractivos) cuando se realiza un barrido dinámico hasta 190 °C, lo que indica que el proceso de secado (24h, 105 °C) de la madera no conlleva degradación de la misma. Asimismo, el ensayo isoterma a 190 °C durante 120 minutos mostró que el serrín es térmicamente estable a la temperatura de procesado (figura 4.20).

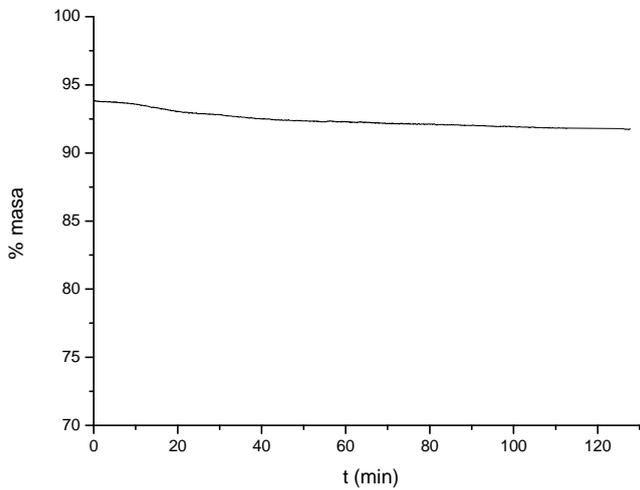


Figura 4.20 Termograma isoterma a 190°C del serrín.

La figura 4.21 muestra el termograma de descomposición de la madera (TG), así como la derivada de la curva termogravimétrica (DTG), a la velocidad de calentamiento de 10 °C.min⁻¹ en atmósfera inerte.

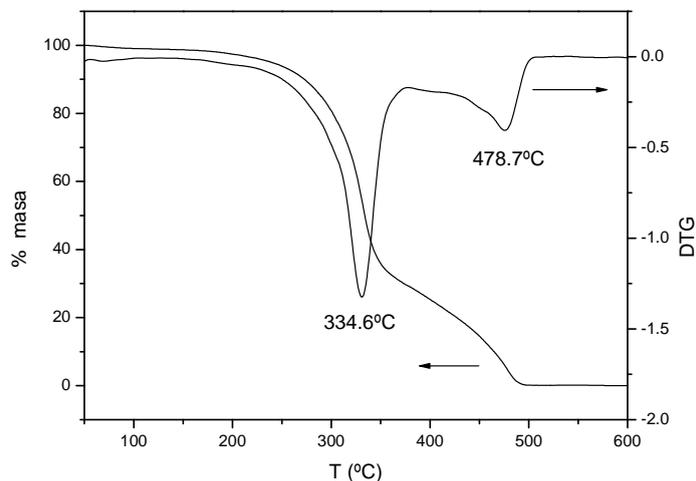


Figura 4.21 Curvas TGA y DTG de la madera.

Los principales eventos de degradación ocurren entre 300 y 500 °C. La degradación de la madera comienza alrededor de los 200 °C con la descomposición de la lignina y la hemicelulosa. Generalmente, la madera tiene una región con un hombro más largo antes de la degradación de la celulosa debido a la degradación de la hemicelulosa, sin embargo, la mayor parte de las hemicelulosas se eliminan después del agua. Este es un comportamiento general en la degradación de la madera y la celulosa (*Muller – Hagedorn 2003, Sefain 1991*). La descomposición de la lignina tiene lugar en un amplio rango de temperaturas, hasta los 800 °C (*Faix 1998*). El pico máximo en la DTG corresponde a la descomposición de la celulosa, principal componente de la madera (~ 43%, 334.6 °C). Además, el segundo pico en la DTG es debido a la degradación de la lignina (478.7 °C), tal y como identifican otros autores (*Negro 2003*). Es decir, del análisis de las curvas termogravimétricas se puede observar que la degradación tiene lugar en dos pasos: el primero debido principalmente a la celulosa y hemicelulosa, y el segundo atribuido a la degradación de la lignina, que al tener grupos aromáticos en su estructura

química su degradación ocurre a temperaturas superiores que la celulosa y hemicelulosa, las cuales contienen componentes alifáticos (*Ghetti 1996*).

Por lo tanto, en la madera, las bajas temperaturas de degradación están asociadas a la degradación de la hemicelulosa, mientras que las temperaturas más altas corresponden a la degradación de la celulosa (*Beall 1986*) y también a la degradación pirolítica de la lignina con la descomposición y condensación de anillos aromáticos (*Beall 1986, Saheb 1999*).

La madera comienza a degradar a menor temperatura que el polipropileno, pero el proceso de degradación de la madera continúa hasta temperaturas de degradación superiores a las del polímero (*Jakab 2000*).

2.2 DEGRADACIÓN DEL POLIPROPILENO

Para el estudio de la degradación térmica del PP se realizaron ensayos dinámicos a $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ y en atmósfera inerte (argón). La figura 4.22 muestra el termograma obtenido y su curva derivada.

La aplicación de temperatura al polipropileno inicialmente induce la rotura de las cadenas macromoleculares y la formación de productos de bajo peso molecular (*Areizaga 2002*). La degradación térmica del polipropileno tiene lugar en un solo paso, que comienza aproximadamente a 380°C y finaliza a 490°C , siendo los trímeros de polipropileno los principales productos de descomposición.

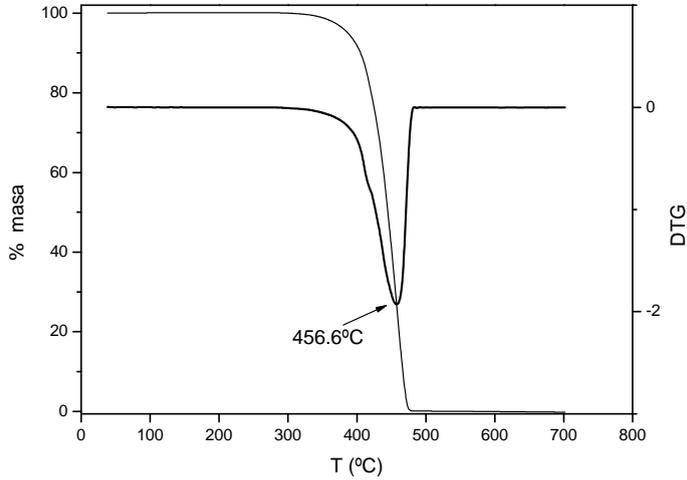
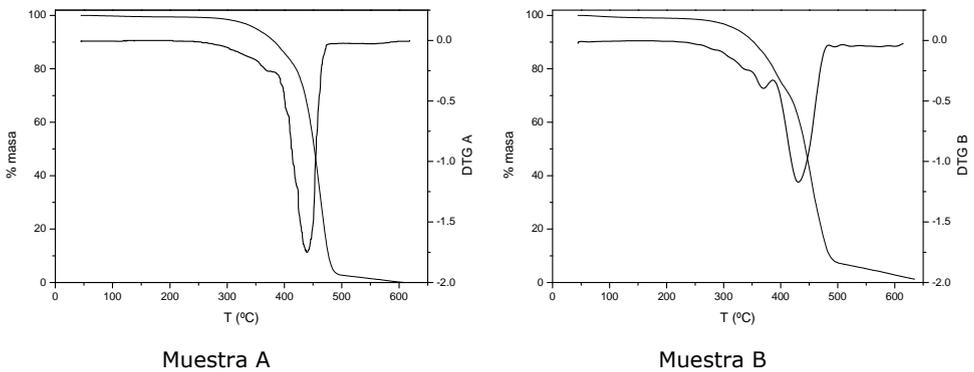


Figura 4.22 Curvas TGA y DTG del polipropileno.

2.3 DEGRADACIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS

La figura 4.23 muestra los resultados de los análisis termogravimétricos realizados a las muestras A, B, C, D, y E. En cada uno de los termogramas se representa el % de masa en función de la temperatura, así como la curva derivada correspondiente.



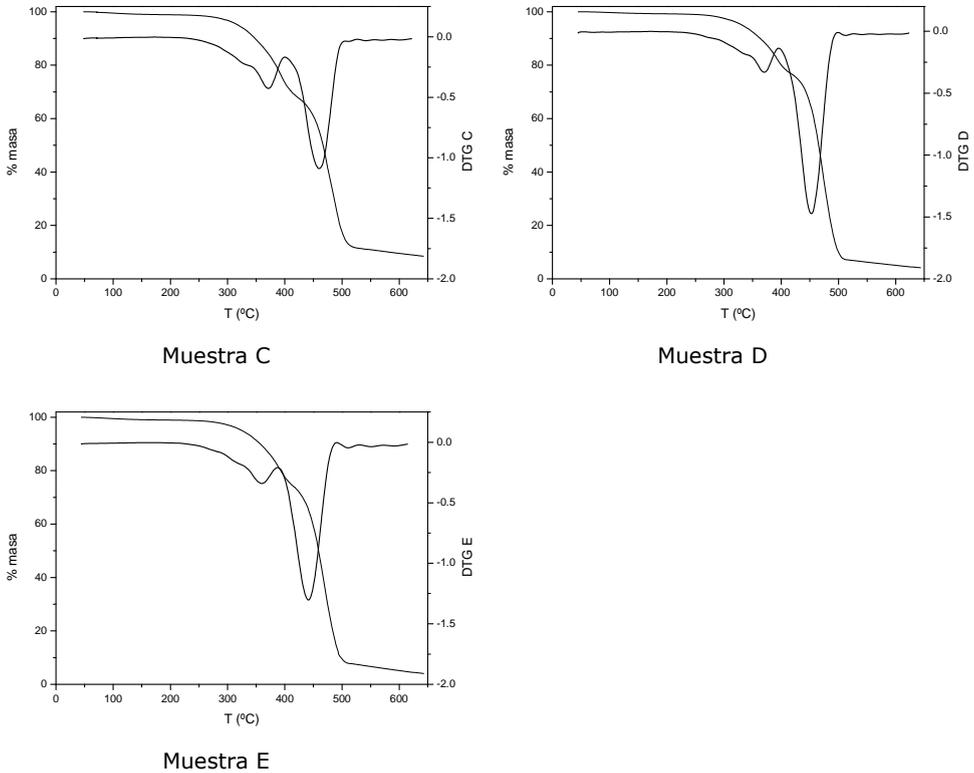


Figura 4.23 Termogramas correspondientes a las muestras A, B, C, D y E con las curvas derivadas.

Los termogramas de la combinación de madera y polipropileno muestran dos eventos de degradación distintos, correspondientes a la degradación del polipropileno (alrededor de 470 °C) y la madera (alrededor de 390 °C). Con la incorporación de madera a la matriz de polipropileno se observa un desplazamiento de la temperatura de la degradación hacia valores más bajos, como era de esperar dada la limitada estabilidad térmica de determinados componentes presentes en la madera. La figura 4.24 muestra, a modo de

ejemplo los termogramas correspondientes a las muestras A, C y E donde se pone de manifiesto este comportamiento.

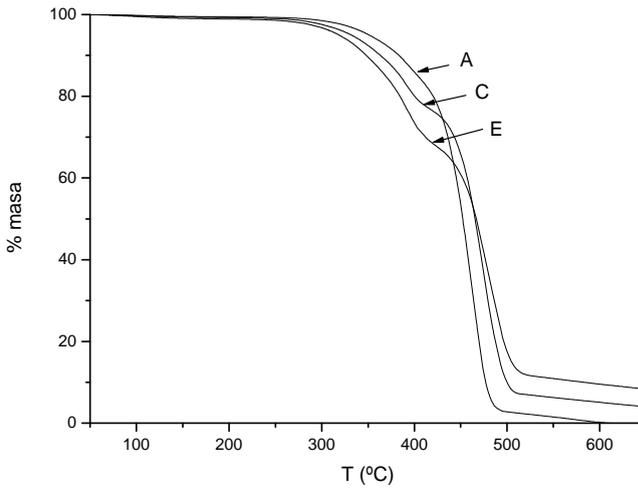
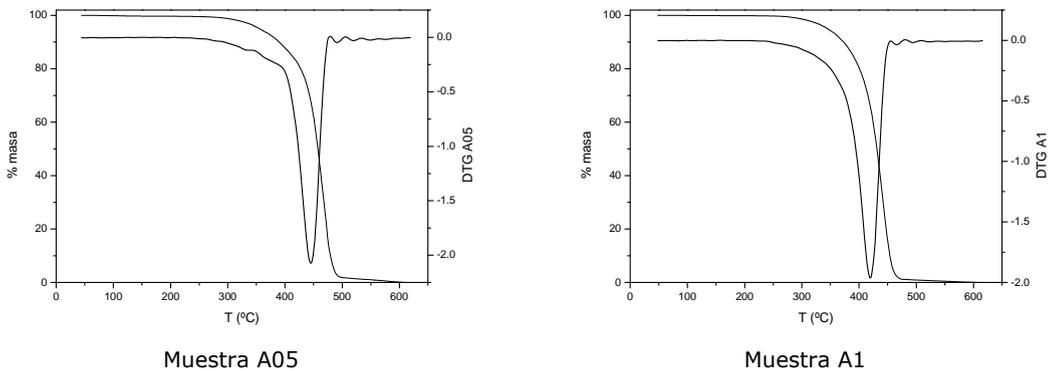
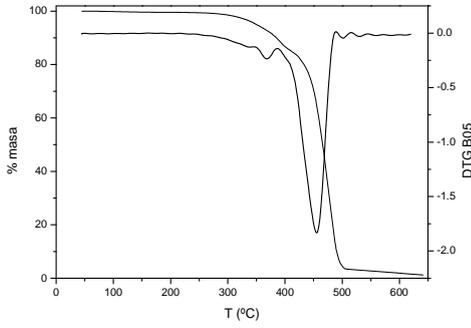


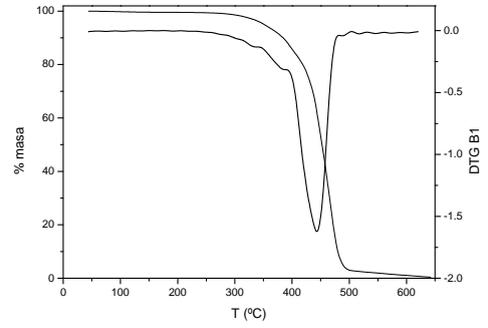
Figura 4.24 Termogramas correspondientes a las muestras A, C, y E.

Con el objetivo de determinar la influencia del silano en las muestras, la figura 4.25 muestra los termogramas de las muestras A, B, C, D y E con 0.5 y 1% de silano con las correspondientes curvas derivadas.

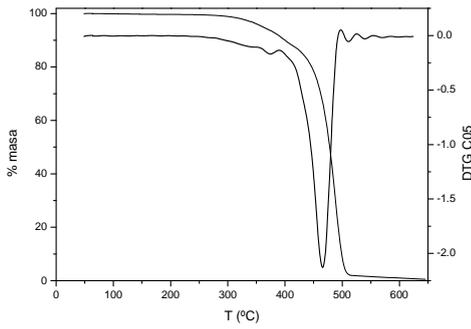




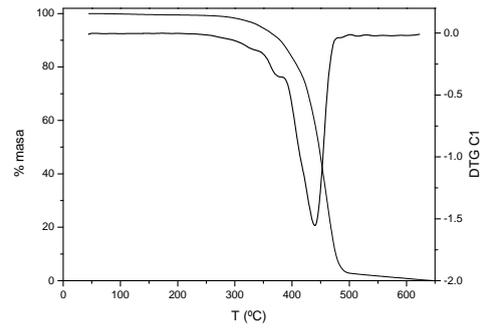
Muestra B05



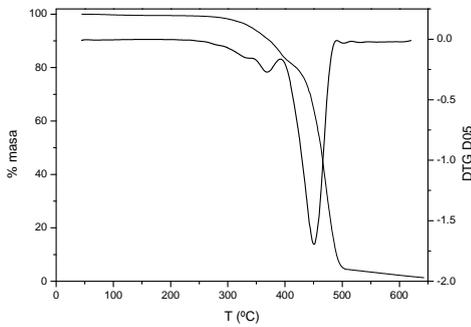
Muestra B1



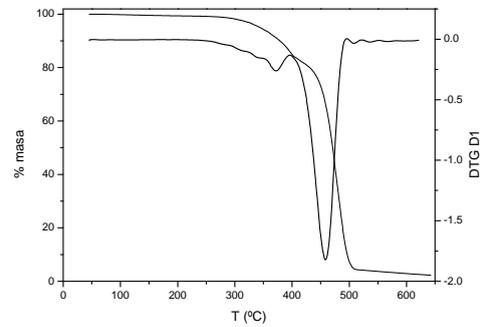
Muestra C05



Muestra C1



Muestra D05



Muestra D1

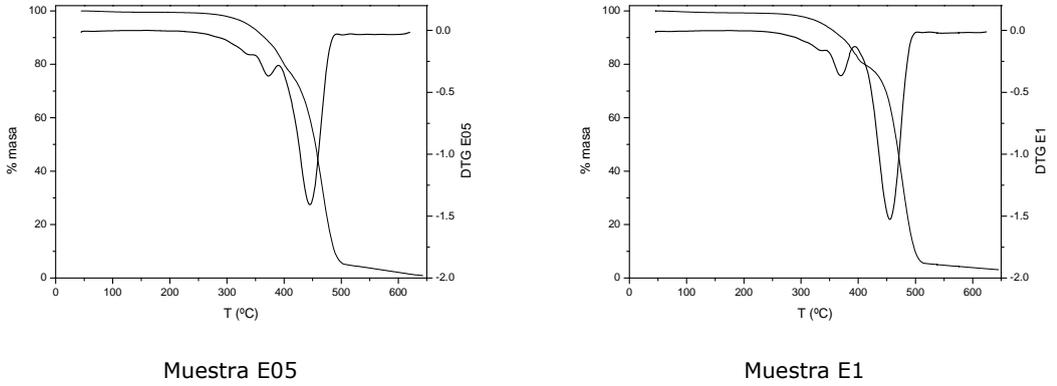


Figura 4.25 Termogramas de las muestras A, B, C, D y E con 0.5 y 1% de silano con las correspondientes curvas derivadas.

Con el fin de realizar una comparativa y poder evaluar la influencia del silano en las muestras, en la figura 4.26 se muestra, a modo de ejemplo, los termogramas correspondientes a la formulación que contiene un 20% de madera y con diferente contenido de silano.

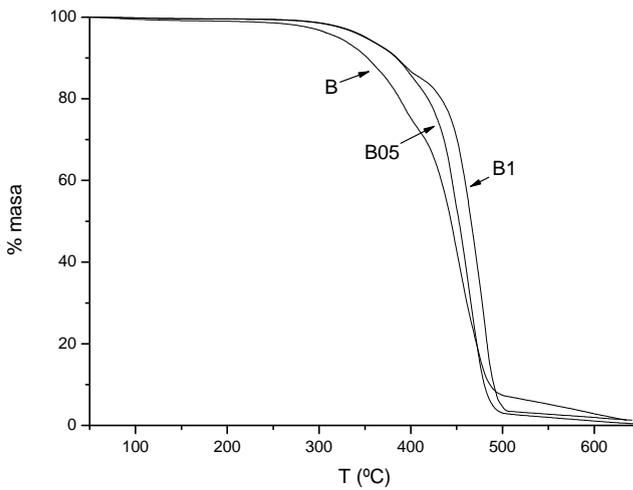


Figura 4.26 Termogramas correspondientes a las muestras B, B05 y B1.

Igualmente, la degradación tiene lugar en dos pasos, aun conteniendo silano en la formulación. Estos eventos térmicos se pueden correlacionar con los picos mostrados en la curva DTG, y de este modo calcular las dos temperaturas características. Las temperaturas de los picos en función de la cantidad de madera presente en el material compuesto se muestran en la figura 4.27.

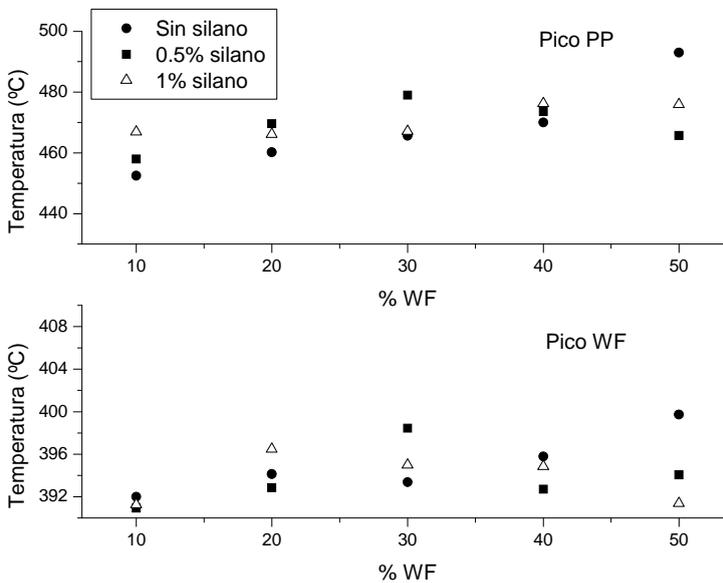


Figura 4.27 Valores de las temperaturas de la máxima velocidad de degradación correspondientes al PP y a la madera.

Diversos autores afirman que hay una dependencia no lineal de los productos de degradación con la composición madera - poliolefina (Sharypov 2002). Los trabajos isoterms en TGA de Sharypov y col. indican que los productos de descomposición están influenciados por la relación madera - polímero. Sin embargo, la forma de las curvas termogravimétricas se desvía de la combinación lineal de los componentes individuales.

Los datos indican que la degradación del PP se desplaza hacia temperaturas más elevadas cuando aumenta el contenido de madera, mientras que la

temperatura correspondiente a la degradación de la celulosa permanece prácticamente constante.

Estos resultados confirman que la presencia de madera influye en la degradación térmica del polipropileno en los materiales compuestos WPC. El aumento de la energía térmica necesaria para la degradación del PP puede ser debido a la entrada de polipropileno en los capilares de la madera. Renneckar y Coutinho (*Renneckar 2004, Coutinho 1998*) obtuvieron resultados similares en el estudio de la estabilidad térmica de las fibras de madera con polipropileno.

El tratamiento con el silano modifica ligeramente la estabilidad térmica de la madera y en general produce un pequeño aumento en la temperatura de degradación del PP. Sin embargo, no se ha encontrado una tendencia clara entre la estabilidad térmica de los componentes y el aumento de la cantidad de silano. Aunque otros autores (*Beltrán 2000*) afirman que el silano aumenta ligeramente la estabilidad térmica del polipropileno ya que mayores contenidos de viniltrimetoxisilano producen muestras más estables térmicamente, de acuerdo con la idea de formación de redes tridimensionales más estables. En nuestro caso se observó este comportamiento en muestras con bajos porcentajes de madera, sin embargo, no se observó una tendencia clara a este respecto en muestras con elevados porcentajes de madera en su composición.

Finalmente, los valores del residuo obtenido a 600 °C se presentan en la tabla 4.4. Se obtienen mayores valores de residuo en aquellas muestras con mayor cantidad de madera en su composición, dado que se produce un retraso en la degradación del material. Es una tendencia general tanto en muestras que contienen silano como en las que no lo contienen. Cabe señalar la singularidad que aparece en la muestra 70/30 sin silano, que puede ser debido a la heterogeneidad del material.

Residuo a 600 °C			
	Sin silano	0.5% silano	1% silano
WF	0.001		
90/10	0.18	0.12	0.06
80/20	2.82	1.94	1.05
70/30	8.02	1.02	1.03
60/40	5.10	2.29	2.89
50/50	5.18	2.14	3.88

Tabla 4.4 Valores del residuo medido a 600°C.

Por otro lado, los termogramas de la figura 4.28 muestran el efecto del tamaño de de la madera en la degradación térmica de los WPCs. Se han empleado tamaños desde 100 hasta 400 μm . Se observa una disminución de la estabilidad térmica en aquellos compuestos que contiene menores tamaños de partícula, lo cual puede ser debido a que muchas de las partículas de madera no se encuentran en contacto con el polipropileno, y comienzan su descomposición antes que el resto del material compuesto (*Salemane 2006*) y, además, la formación de aglomerados se ve más favorecida con el empleo de tamaños de partícula menores.

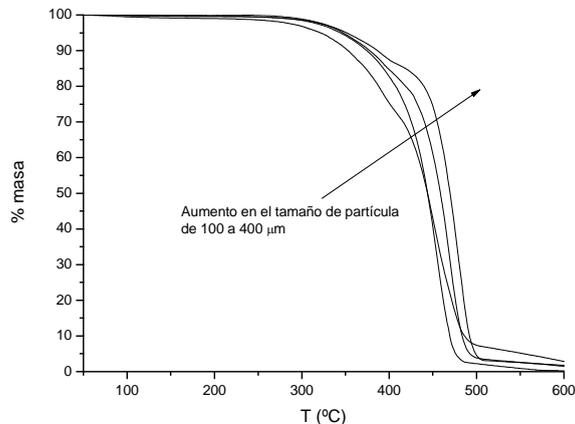


Figura 4.28 Termogramas en función del tamaño de partícula de las muestras que contienen un 20% de madera.

3 TEMPERATURA DE REBLANDECIMIENTO VICAT

Para determinar la temperatura máxima de uso de los nuevos materiales compuestos se determinó la temperatura Vicat de las distintas formulaciones. La determinación de los valores se realizó de acuerdo a la norma UNE-EN ISO 306: 1997, método A. La carga aplicada fue de 50N y la velocidad de calentamiento de 50 °C.h⁻¹. El calentamiento de las probetas se realizó en un baño de aceite de silicona, para asegurar la uniformidad de la temperatura del ensayo.

La figura 4.29 muestra los valores de la temperatura Vicat obtenidos para las distintas muestras estudiadas.

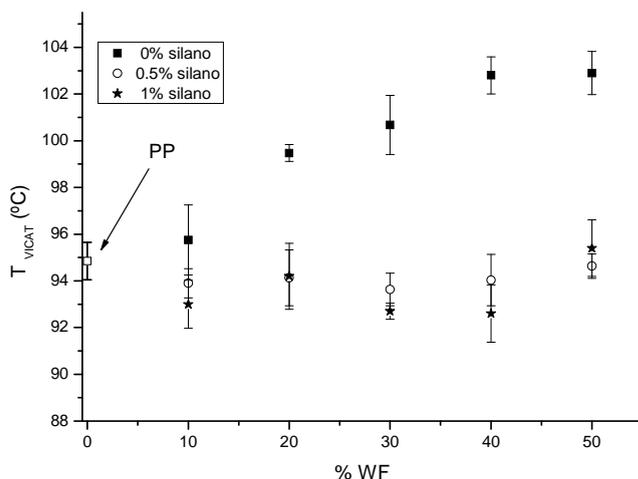


Figura 4.29 Valores de la temperatura Vicat obtenida para las distintas muestras.

El valor de la temperatura Vicat aumenta con el contenido de madera, esto se debe principalmente al aumento de rigidez del material asociado al porcentaje de madera.

Como se verá en el estudio de las propiedades mecánicas de los materiales compuestos, se produce un aumento del módulo de Young con el contenido de madera.

Con el empleo del silano como agente de acoplamiento, se obtienen valores próximos al PP, a excepción de las muestras con un 50% de madera y 1% de silano que se desvían del valor obtenido para el PP, debido, probablemente a la presencia de aglomerados que produce heterogeneidades en el material. En el peor de los casos, la reducción de la temperatura Vicat respecto a la del polipropileno es pequeña (~ 5°C).

CONCLUSIONES

- El análisis térmico de los materiales indica que la presencia de madera modifica la estructura cristalina del PP: las partículas de madera actúan como agente nucleante, aumentando la velocidad de cristalización. Sin embargo, la estructura cristalina obtenida no es tan perfecta, mostrando cristales más pequeños y, consecuentemente, se produce un ligero descenso en las temperaturas de fusión respecto al PP neto.
- El nivel de cristalinidad desarrollado en el enfriamiento de las mezclas A, B y C se mantiene entre un 50 – 55%. La adición de silano a las formulaciones mejora de la dispersión haciendo que la formación de núcleos cristalinos esté más favorecida, y con ello, la obtención de mayores valores de cristalinidad.
- El pretratamiento de la madera con 0.5% de silano aumenta la cristalinidad de los materiales compuestos, sin embargo, la adición de un 1% de silano no produce efectos adicionales en la cristalinidad desarrollada, probablemente debido a que el aumento de adhesión entre el relleno y la matriz dificulta la movilidad molecular.
- El análisis de la cristalización dinámica de los materiales compuestos que contienen madera demuestran que la presencia de madera en la matriz polimérica aumenta la velocidad de cristalización.
- No se encontraron diferencias significativas en los valores de la temperatura de fusión al aumentar el porcentaje de madera o de silano.
- El análisis de las transiciones de fase muestra la existencia de polimorfismo β . Asimismo, la doble endoterma del termograma de fusión prueba la existencia de procesos de reordenamiento cristalino durante la fusión de las muestras.

- Los estudios de la degradación térmica de los materiales compuestos revelan que la degradación de la madera y el PP tiene lugar en el mismo rango de temperaturas. Aunque, la curva derivada de los termogramas muestra dos picos diferentes, correspondientes a la degradación del PP y de la celulosa (componente mayoritario en la madera).

- El análisis de las temperaturas de estos picos indican que la degradación del PP se ve afectada por la cantidad de madera presente en el material compuesto: el pico del PP varía hacia temperaturas más elevadas con el aumento de la cantidad de madera. Por otro lado, el pico de la celulosa se mantiene a la misma temperatura.

- El pretratamiento de la madera con el silano modifica ligeramente las temperaturas de los picos del PP y de la celulosa, pero no hay una relación clara entre la cantidad de silano y la dirección y magnitud del efecto.

- La temperatura Vicat aumenta con el contenido de madera con respecto al valor del polipropileno puro. La adición de silano a las formulaciones provoca un descenso de la temperatura Vicat respecto a los compuestos sin compatibilizar.

Referencias

Albano C, Reyes J, Ichazo M, González J, Brito M, Moronta D, Polym. Degrad. Stab., 76, 191 (2002)

Alfonso GC, Ziabicki A, Colloid Polym. Sci. 273, 317 (1995)

Areizaga J, Cortázar MM, Elorza JM, Iruin JJ, Polímeros, Ed. Síntesis. Cap. 9 (2002)

Avrami MJ, J. Chem. Phys. 9, 177 (1941)

Barangi, L.; Nazockdast, H.; Taromi, F. Afshar. J. Appl. Polym. Sci. 108, 2558 (2008)

Bartczak Z, Galeski A, Polymer 31, 2027 (1990)

Bauer T, Thomann R, Mülhaupt R, Macromolecules 31, 7651 (1998)

Beall FC, "Encyclopedia of materials Science and engineering" 1st edition, vol. 7, Pergamon Press, Oxford (1986).

Beltrán M, Mijangos C, Polym. Eng. Sci. 40, 1534 (2000)

Bogoeva-Gaceva G, Janevski A, Grozdanov A, J. Appl. Polym. Sci., 67, 395 (1998)

Bouza R, Marco C, Martín Z, Gómez MA, Barral L, Rev. Iber. Polim. 8, 1 (2007)

Bouza R, Marco C, Martín Z, Gómez MA, Ellis G, Barral L, J. Appl. Polym. Sci., 102, 6028 (2006)

Cazé C, Devaux E, Crespy A, Cavot JP, Polymer 38, 497 (1997)

Clark EJ, Hoffman JD, Macromolecules 17, 878 (1984)

Coutinho FMB, Costa THS, Carvalho DL, Gorelova MM, Claudio de Santa María LC Polym Test 17, 299 (1998)

De Rosa C, Guerra G, Napolitano V, Eur. Polym., 20, 937 (1984)

Duplay C, Monnasse B, Haudin JM, Costa JL, Polymer I., 480, 320 (1999)

Faix O, Jakab E, Hill F, Székely T, Wood Sci. Technol, 4, 323 (1998).

Ghetti P, Ricca L, Angelini L, Thermal analysis of biomass and corresponding pyrolysis products, 75, 564 (1996)

Guerra C, Petracconne V, Corradini P, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 22, 1029 (1984)

Jacoby P, Berstedt BH, Kissel WJ, Smith CE, J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 24 461 (1986)

Jakab E, Varhegyi G, Faix O, J. Anal. Appl. Pyrolysis 56, 273 (2000)

Janimak JJ, Cheng SZD, Giusti PA, Hsieh ET, Macromolecules 23, 298 (1990)

Janimak JJ, Cheng SZD, J. Polym. Eng., 10, 21 (1991)

Karger-Kocsis J, Varga J, J. Appl. Polym. Sci., 62, 291 (1996)

Karger-Kocsis J, Mouzakis DE, Ehrenstein GW, Varga J, J. Appl. Polym. Sci. 73, 1205 (1999)

Khanna YP, Macromolecules 26, 3639 (1993)

Kotek J, Kelnar I, Synkova H, Stary Z, Baldrian J, J. Appl. Polym. Sci. 103, 506 (2007)

Koval'chuk AA, Shchegolikhin AN, Shevchenko VG, Nedorezova PM, Klyamkina AN, Aladyshev AM. Macromolecules 41, 3149 (2008)

Lapique F, Meakin P, Feder J, Jossang T, J. Appl. Polym. Sci., 77, 2370 (2000)

Li JX, Cheung WL, Chan CM, Polymer 40, 3641 (1999)

Li JX, Cheung WL, Jia D, Polymer 40, 1219 (1999)-b

Li JX, Cheung WL, Demin J, Polymer 40, 1219 (1999)-c

Marco C, Ellis G, Gómez MA, Arribas JM, J. Thermal Anal. Calor. 68, 61 (2002)

Marco C, Ellis G, Gómez MA, Arribas JM, J. Appl. Polym. Sci. 84, 2440 (2002)-b

Marco C, Ellis G, Gómez MA, Arribas JM, Recent Res. Devel. Appl. Polym. Sci. 1, 587 (2002)-c

Marco C, Gómez MA. Ciencia y Tecnología de Materiales Poliméricos. Ed. Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (CSIC) Madrid Vol1, p.191 (2004)

- Martuscelli E, Silvestre C, Abate G*, Polymer 23, 229 (1982)
- Menczel J, Varga J*, J. Termal. Anal., 28, 161 (1983)
- Mi Y, Chen X, Guo Q*, J. Appl. Polym. Sci. 64, 1267 (1997)
- Misra S, Lu FM, Spruiell JE, Richeson GC*, J. Appl. Polym. Sci., 56, 1761 (1995)
- Mucha M, Marszalek J, Fidrych A*, Polymer 41, 4137 (2000)
- Muller – Hagedorn M, Bockhorn H, Krebs L, Muller MJ*, Anl Appl. Pyrolysis, 231, 68 (2003)
- Naffakh M, Martin Z, Marco C, Gomez MA, Jimenez I*, Therm. Acta 472, 11 (2008)
- Nagarajan K, Levon K, Myerson AS*, J. Therm. Anal. Cal. 59, 497 (2000)
- Negro MJ, Manzanares P, Oliva JM, Ballesteros I, Ballesteros M*, Biomasa Bioenergy 25, 301 (2003)
- Nuñez AJ, Kenny JM, Reboredo MM, Aranguren MI, Marcovich NE*, Polym. Eng. Sci.42, 733 (2002)
- Ozawa T*, Polymer 12, 150 (1971)
- Petraccone V, Guerra G, De Rosa C, Tuzi A*, Macromolecules 18, 813 (1985)
- Pukanszky B, Mudra I, Staniek P*, J. Vinyl Add. Technol., 3, 53 (1997)
- Raab M, Kotek J, Baldrian J, Grellmann W*, J. Appl. Polym. Sci. 69, 2255 (1998)
- Rennekar S, Zink – Sharp AG, Ward TC, Glasser WG*, J. Appl. Polym. Sci. 43, 1484 (2004)
- Sefain MZ, Nagieb ZA, El- Wakil NA, Nahum MM*, Thermochim Acta, 191, 21 (1991)
- Sharypov VI, Marin N, Beregovtsova NG, Baryshnikov SV, Kuznetsov BN, Cebolla VL, Weber JV*, J. Anal. Appl. Pyrol. 64, 15 (2002)
- Shepard TA, Delsorbo CR, Louth RM, Walborn JL, Norman DA, Harvey NG, Spontak RJ*, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 35, 2617 (1997)
- Saheb DN, Jog JP*, Adv. Polym. Technology, 18(4):351 (1999)
- Salemane MG, Luyt AS*, J. Appl. Polym. Sci, 100, 4173 (2006)

- Shi G, Zhang X, Qiu Z*, Makromol. Chem., 193, 583 (1992)
- Son SJ*, J. Mat. Sci., 35, 5767 (2000)
- Stocker W, Schumacher M, Graff S, Thierry A, Wittmann JC, Lotz B*, Macromolecules 31, 807 (1998)
- Torre FJ, Cortazar MM, Gomez MA, Ellis G, Marco C*. Polymer 44, 5209 (2003)
- Varga J*, J. Mat: Sci., 27, 2557 (1992)
- Varga J*, Polypropylene structure, blends and composites. Ed. J. Karger-Kocsis, Kluwer Publishers, Vol. 1, p. 58 (1995)
- Varga J, Ehrenstein GW*, Polypropylene: An A-Z Reference, Ed. J. Karger-Kocsis, Kluwer Publishers, 51-59 (1999)
- Wang SW, Yang W, Xu YJ, Xie BH, Yang MB, Peng X*. Polymer Testing 27, 638 (2008)
- Wlochowicz A, Eder M*, Polymer 22 1285 (1981)
- Xie XL, Fung KL, Li RKY, Tjong SC, Mai YW*, J. Polym. Sci., Polym Phys., 40, 1214 (2002)
- Xie M, Li H*. J. Appl. Polym. Sci. 108, 3148 (2008)
- Yadav YS, Join PC*, Polymer 27, 721 (1986)
- Yu J, He J*, Polymer 41, 891 (2000)
- Ziabicki A, Alfonso GC*, Colloid. Polym. Sci. 272, 1027 (1994)

Capítulo 5

CARACTERIZACIÓN MECÁNICA

Capítulo 5

CARACTERIZACIÓN MECÁNICA

1 RELAJACIONES MOLECULARES: ANÁLISIS DINAMOMECÁNICO

1.1 Introducción

1.2 Influencia del contenido de madera

1.3 Influencia del contenido de silano

2 ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO MECÁNICO EN TRACCIÓN

2.1 Introducción

2.2 Influencia del contenido de madera

2.3 Influencia del contenido de silano

2.4 Modelos teóricos

2.5 Aplicación de los modelos teóricos

3 ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO MECÁNICO EN FLEXIÓN

4 ESTUDIO DE LA RESISTENCIA A IMPACTO

5 DUREZA

6 ANÁLISIS MORFOLÓGICO POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Conclusiones

Referencias

Capítulo 5

CARACTERIZACIÓN MECÁNICA

El objetivo de este capítulo es el estudio del comportamiento mecánico de los materiales compuestos (WPC). Para ello, se ha analizado la respuesta de los WPCs a diferentes sollicitaciones mecánicas (tracción, flexión e impacto principalmente). En el caso del comportamiento en los ensayos de tracción se ha intentado modelar los resultados obtenidos utilizando modelos matemáticos desarrollados para materiales compuestos. A partir del análisis mediante microscopía electrónica de barrido de las superficies criofracturadas, se ha intentado relacionar la morfología de los materiales con sus propiedades mecánicas. Previamente, se exponen los resultados del análisis de las relajaciones moleculares del polipropileno estudiadas a partir del análisis dinamomecánico de los compuestos formulados. Finalmente, se determina un parámetro de interés industrial como es la dureza.

1 RELAJACIONES MOLECULARES: ANÁLISIS DINAMOMECÁNICO

1.1 INTRODUCCIÓN

El estudio de las relajaciones moleculares del polipropileno se realizó mediante análisis dinamomecánico (DMA).

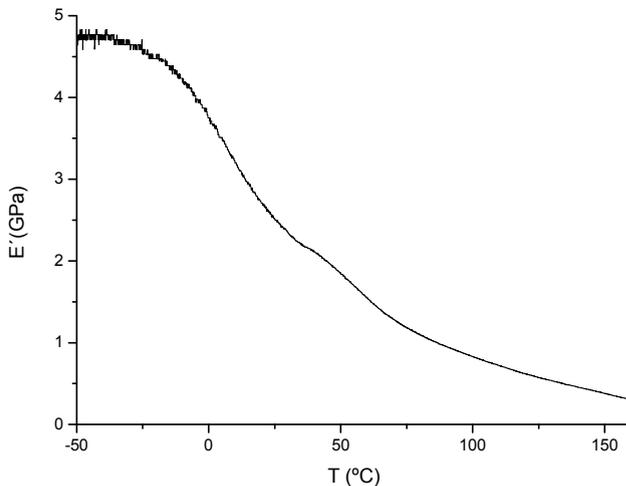
Los materiales compuestos inyectados se cortaron con dimensiones 2.5 mm x 4.5 mm x 20.5 mm para analizar mediante DMA con geometría de flexión en tres puntos. Las muestras se colocaron en dirección de inyección. Se realizaron barridos dinámicos siguiendo una rampa de temperatura desde -50

hasta 150 °C a 2 °C.min⁻¹ con carga dinámica de 75 mN y estática de 90 mN, a la frecuencia de 1 Hz y en atmósfera de Helio.

Para cada ensayo, el comportamiento dinamomecánico se caracterizó mediante la representación del módulo de almacenamiento (E') en función de la temperatura, y de la representación de la $\tan \delta$ ($\tan \delta = E''/E'$), siendo δ el desfase entre la deformación y la tensión aplicadas y E'' el modulo de pérdidas (Ferry 1980).

Se han realizado tres ensayos de cada formulación.

En primer lugar, se muestran en la figura 5.1, las gráficas del módulo de almacenamiento E' (a) y la curva de la $\tan \delta$ (b) en función de la temperatura del ensayo, para el polipropileno puro.



(a)

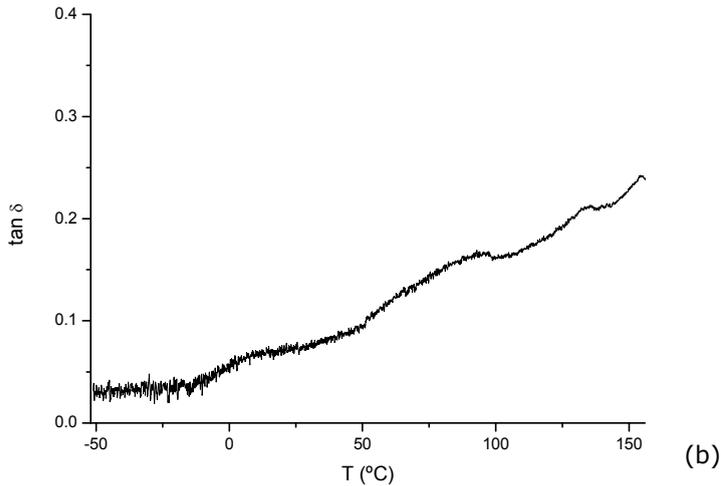


Figura 5.1 Representación de E' (a) y $\tan \delta$ (b) del polipropileno.

El polipropileno muestra dos transiciones en el rango de temperaturas utilizado en este análisis. La transición de menor temperatura es la denominada β que coincide con la temperatura de transición vítrea. Esta transición está asociada exclusivamente con las relajaciones moleculares de la fase amorfa (McGrum 1967, Wunderlich 1994). La temperatura de transición más elevada, α , está asociada con la fase amorfa alrededor de los cristales (Boyd 1985, Amash 1997). En el PP, la transición β tiene lugar alrededor de los 10°C y la transición α alrededor de los 100 °C. A diferencia de la relajación β en el polipropileno, que es en la fase amorfa, la relajación α sólo ocurre cuando la fase cristalina está presente (Boyd 1985). La transición α es fuertemente dependiente del espesor de las lamelas (Matthews 1999).

La fase cristalina de un material reduce la movilidad de los segmentos de la fase amorfa que la rodea. El material amorfo relaja a temperaturas más bajas que las fracciones amorfas restringidas. En las mezclas de materiales semicristalinos, se espera encontrar la transición β más ancha con el aumento de la interacción entre las moléculas.

De forma general, un aumento en la amplitud del pico de $\tan \delta$ indica un descenso en la movilidad de cadenas, la amplitud de este pico está relacionada con la cantidad de moléculas de polipropileno en estado amorfo presentes en la transición (Nielsen 1974).

1.2 INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE MADERA

El módulo de almacenamiento de las muestras sin compatibilizar se presenta en la figura 5.2.

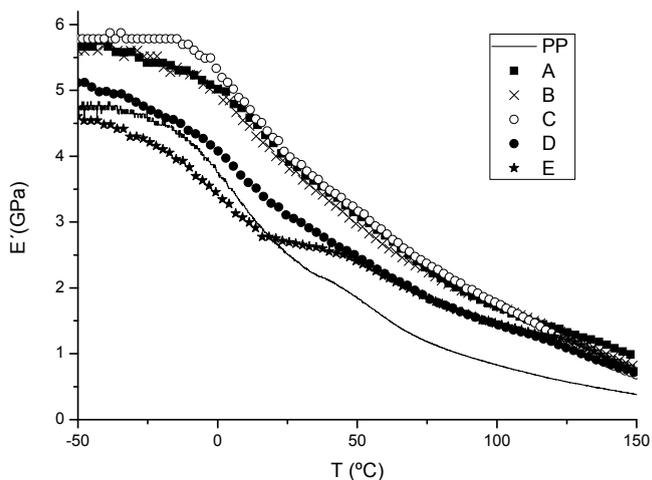


Figura 5.2 Representación de E' del polipropileno y de los materiales compuestos sin compatibilizar.

Asimismo, los valores del módulo de almacenamiento (E') en la zona vítrea (-30°C) y en la zona gomosa (30°C) se muestran en la tabla 5.1 para las diferentes muestras.

El módulo de almacenamiento de los materiales compuestos desciende con el aumento de la temperatura y todas las formulaciones convergen en un rango estrecho a elevadas temperaturas. La reducción de E' con el aumento de la temperatura es debido al debilitamiento de la matriz y al inicio del proceso de relajación. En temperaturas alrededor de la T_g , la movilidad molecular y la expansión térmica aumentan, por lo tanto, se reduce la interacción interfacial y como resultado, E' desciende rápidamente. El módulo de almacenamiento está asociado con la respuesta elástica del material compuesto e indica la rigidez del material.

Muestra	$E' (10^9 \text{ Pa})$		$T_g (\text{°C})$
	$T=-30\text{°C}$	$T=30\text{°C}$	
PP	4.63	2.34	9.4
A	5.53	3.78	11.2
A05	4.55	2.63	10.9
A1	4.51	2.54	9.7
B	5.49	3.60	11.5
B05	4.25	2.82	9.6
B1	6.22	3.57	9.9
C	5.87	3.84	10.0
C05	3.42	1.64	10.3
C1	7.08	3.94	10.6
D	4.84	2.95	12.6
D05	4.49	3.98	10.6
D1	6.47	4.11	9.6
E	4.29	2.66	13.7
E05	2.38	1.23	10.6
E1	4.69	2.90	9.9

Tabla 5.1 Valores del módulo de almacenamiento (E') y de la temperatura de transición vítrea (T_g).

Estos datos muestran que la adición de WF al polipropileno produce un aumento de los valores del módulo de almacenamiento en la zona vítrea, de la misma forma que aumenta el módulo de Young en los ensayos de tracción, como se verá posteriormente. Este aumento es constante hasta el 30% de WF, como era de esperar dado que se está añadiendo al polipropileno un componente rígido (*Sanjeev 2007*).

Los materiales compuestos con una cantidad superior al 30% presentan una reducción en el módulo de almacenamiento en la zona vítrea, y el valor obtenido para la muestra con un 50% de WF es menor que para el PP neto. Este descenso en el módulo de almacenamiento en la zona vítrea, para las composiciones más cargadas de relleno (superior al 30%), puede ser debido a una distribución poco homogénea del serrín en la matriz de polipropileno (*Salemane 2006*).

La adición de serrín tiene también un efecto importante en los valores del módulo de almacenamiento en la zona gomosa, atribuido principalmente al hecho de que el cociente entre el módulo del relleno y del polipropileno es mayor en la zona gomosa que en la zona vítrea. De nuevo, los valores del módulo de almacenamiento en la zona gomosa aumentan con la cantidad de relleno hasta un 30%, pero todas las formulaciones muestran mejor comportamiento dinamomecánico que el polipropileno puro en esta zona.

La evolución de los valores de la $\tan \delta$ con la temperatura para el PP y los compuestos A, C y E se presenta en la figura 5.3.

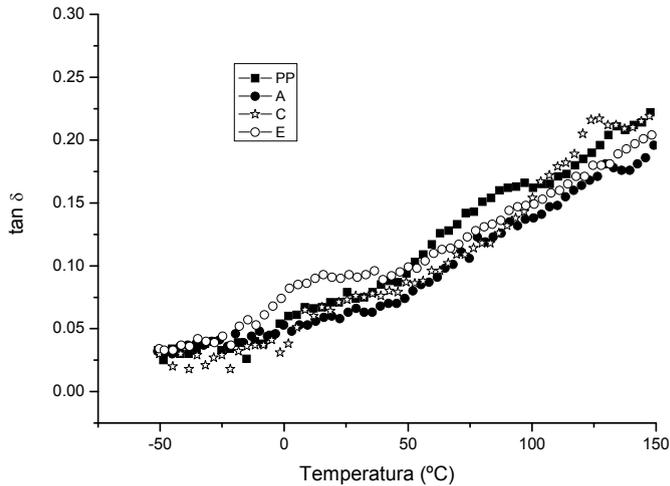


Figura 5.3 Representación de $\tan \delta$ frente a la temperatura para los diferentes WPCs.

La curva de $\tan \delta$ del PP presenta dos máximos situados a 10 °C y 75 °C correspondientes a las dos transiciones del material, β y α , respectivamente (Wunderlich 1994).

El valor de la temperatura de la transición vítrea se determinó a partir del máximo en la transición β de la representación de $\tan \delta$ con la temperatura.

En cuanto a los valores de la T_g , no se ha encontrado una tendencia clara en el comportamiento de las muestras, lo cual puede atribuirse a los problemas generados por la aglomeración de partículas del relleno debido a las elevadas proporciones de WF empleados. Las partículas de serrín hacen que el sistema tenga un elevado grado de restricción, reduciendo así la movilidad y deformación de la matriz (Marcovich 2001). Los valores de la T_g mostrados en la tabla 5.1, indican que cuando aumenta la cantidad de serrín tiene lugar un ligero desplazamiento a elevadas temperaturas, dando como resultado valores de T_g superiores a la del polipropileno, así como un aumento del ancho del pico de la transición β . Esto indica que las partículas de relleno aumentan el

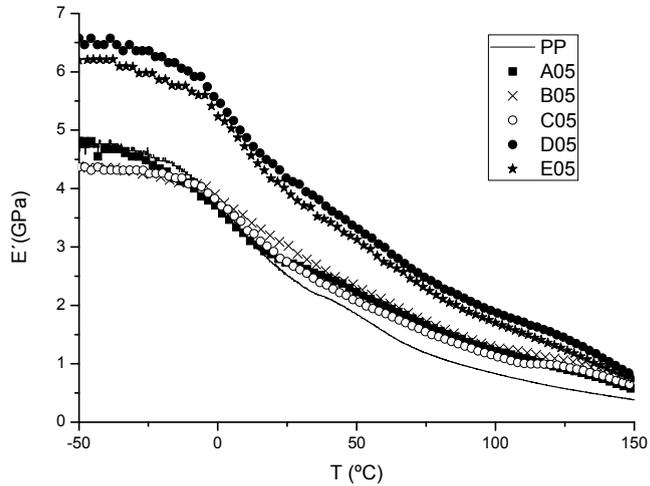
intervalo de temperatura en el cual tiene lugar las relajaciones, y reducen la movilidad de los segmentos amorfos, probablemente debido a la inclusión del PP en los capilares de la madera. Este comportamiento indica un cierto grado de miscibilidad entre el serrín y el PP, lo cual podría producir movimientos de cadena cooperativos en la fase amorfa del PP. Cuando aumenta la cantidad de madera, el segundo pico de la $\tan \delta$ correspondiente a la transición α del PP, comienza a hacerse más plano (de hecho, en algunas formulaciones el pico es apenas apreciable), y evoluciona ligeramente hacia mayores temperaturas.

Por lo tanto, puede afirmarse que la superficie sólida de las partículas restringe las conformaciones posibles del PP en su vecindad y limita la relajación de las partes poliméricas que están en contacto con ella, aumentando en consecuencia, la T_g del compuesto. Rothon (*Rothon 1995*) afirma que este fenómeno puede ocasionar un aumento de la T_g que en algunos compuestos puede alcanzar los 10 °C. Obviamente la fortaleza de la interfase entre relleno y matriz juega un papel importante en la severidad del fenómeno.

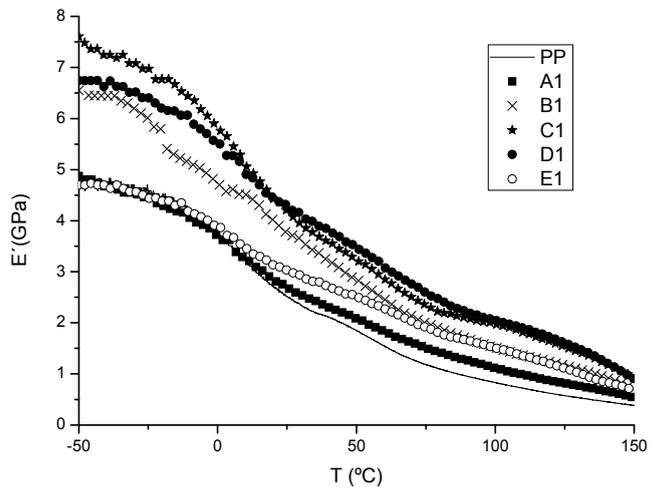
1.3 INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE SILANO

El tratamiento del serrín con el agente de acoplamiento tipo silano aumenta su interacción con el polímero y, además, los grupos polares del silano pueden retardar la relajación del polipropileno por el aumento de interacción entre ambos.

Las gráficas del modulo de almacenamiento y de la $\tan \delta$ en función de la temperatura, obtenidas para los materiales compuestos con silano se presentan en la figura 5.4.



(a)



(b)

Figura 5.4 Curvas del módulo de almacenamiento de los WPCs compatibilizados con 0.5% silano (a) y 1% silano (b).

Estos gráficos son muy similares a los materiales compuestos que contienen el serrín sin tratar. La tabla 5.1 presenta los datos del E' y las temperaturas de

la transición vítrea de los materiales compuestos. Estos datos muestran que el tratamiento del serrín con un 0.5% de silano no aumenta los valores del módulo de almacenamiento ni en la zona vítrea (-30°C) ni en la zona gomosa (30°C). Sin embargo, el tratamiento con un 1% de silano produce un ligero aumento en el E' en todas las formulaciones, excepto en aquella que contiene un 10% de madera. Este aumento del módulo de almacenamiento obtenido en las muestras con tratamiento con silano pueden ser atribuido al aumento de la adhesión relleno/matriz y a la mejora de la dispersión del relleno en la matriz de polipropileno. Sin embargo, los ensayos muestran que la adición de silano no impide el descenso en los valores de E' en las muestras con elevados contenidos de serrín. En contraste, las curvas de $\tan \delta$ muestran que el tratamiento con silano reduce la temperatura de la transición vítrea y la mantienen constante (alrededor de 10 °C) incluso en los materiales compuestos con elevados contenidos de serrín. Una posible explicación a este comportamiento es que el tratamiento del silano modifica la superficie de las partículas de relleno; esto puede aumentar la dispersión de las partículas de relleno en la matriz de PP, pero podría bloquear la inclusión del PP dentro de los capilares, por lo tanto aumentar la movilidad de la fase amorfa del PP.

2 ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO MECÁNICO EN TRACCIÓN

2.1 INTRODUCCIÓN

De un modo general, el polipropileno sometido a una sollicitación mecánica presenta, a temperatura ambiente y a baja velocidad de deformación, una deformación plástica considerable.

La presencia de cargas rígidas en el seno de una matriz polimérica implica cambios importantes en la estructura de la matriz, lo que se traduce en variaciones considerables de sus propiedades mecánicas.

Principio del Método de Tracción

En un ensayo de tracción, la probeta se alarga a lo largo de su eje principal, a velocidad constante, hasta la rotura. En el ensayo se miden la carga soportada por la probeta y el alargamiento de ésta.

Mientras dura el estiramiento de la muestra, se va midiendo la fuerza (F) que se está ejerciendo, y teniendo en cuenta el área de la sección de la probeta (A), obtenemos la tensión que está experimentando la muestra (ecuación 5.3).

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad \text{Ec. 5.1}$$

Por lo general, la deformación se mide en porcentaje según la ecuación 5.2.

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \cdot 100 \quad \text{Ec. 5.2}$$

Donde L_0 es la longitud inicial de la probeta y $\Delta L = L - L_0$, es el alargamiento en cada instante.

En la deformación diferenciamos entre elástica y plástica. Normalmente, en los primeros instantes del ensayo de tracción, la tensión y la deformación son directamente proporcionales hasta alcanzar el punto de fluencia del material. Si se sigue aplicando fuerza, el material rompe o desgarrar.

En esta primera zona lineal, se verifica la ley de Hooke ($\sigma = E \cdot \varepsilon$) y la constante de proporcionalidad es el módulo elástico o de Young (E).

El punto de fluencia o punto de Yield, marca el límite elástico del material, es decir, la deformación máxima que puede sufrir el material de forma reversible (deformación elástica). Por encima del punto de fluencia, la deformación sufrida por el material se denomina deformación plástica y la probeta no recuperará su forma original aunque la tensión deje de ser aplicada.

En el gráfico tensión – deformación, el módulo viene representado por el valor de la pendiente inicial de la curva, ecuación 5.3.

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad \text{Ec. 5.3}$$

Si la pendiente es pronunciada, la muestra tiene un elevado módulo, el material es más rígido; mientras que si la pendiente es suave, la muestra tiene un bajo módulo, esto es, puede ser deformada con facilidad.

A partir de los gráficos tensión – deformación se determinarán el módulo de Young (E), la tensión (σ_y) y la deformación (ε_y) en el punto de fluencia, y la tensión (σ_b) y la deformación (ε_b) en el punto de rotura.

Los ensayos de tracción fueron realizados de acuerdo con el procedimiento descrito en la norma ISO 527, utilizando las probetas descritas en el capítulo de preparación de compuestos. Los ensayos se llevaron a cabo en una máquina universal de ensayos INSTRON con una célula de carga de 10kN. Los ensayos fueron realizados con una velocidad de desplazamiento de mordazas de $5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, a temperatura ambiente en muestras secas. Para cada material estudiado se han roto un mínimo de ocho probetas para obtener el valor medio de los parámetros y las correspondientes desviaciones estándar.

El análisis de los resultados de tracción se realiza en primer lugar, teniendo en cuenta la influencia de la concentración de relleno sobre el comportamiento mecánico. En segundo lugar, se estudia la influencia de la adición de agente de acoplamiento a las muestras. Finalmente, se comparan los resultados obtenidos con los valores predichos por los modelos teóricos.

2.2 INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE MADERA

En la figura 5.5 se muestra, a modo de ejemplo, los registros carga – extensión obtenidos para los materiales compuestos sin silano.

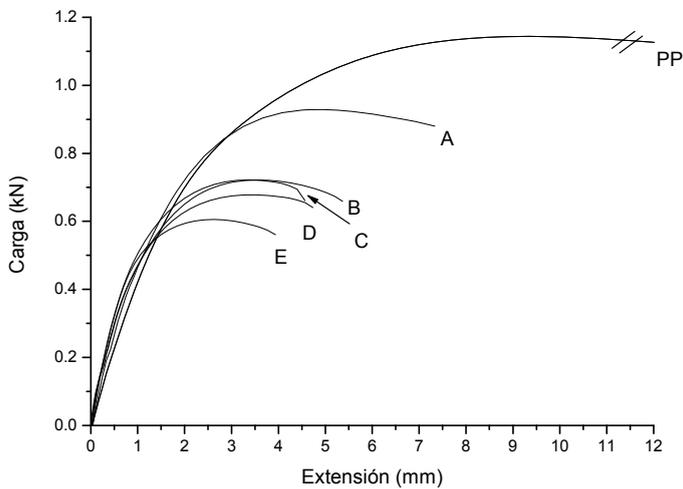


Figura 5.5 Gráfico carga – extensión correspondiente al PP y a las muestras A, B, C, D y E

En todos los casos, se puede observar, que a bajos niveles de deformación existe una zona lineal donde la tensión y la deformación se pueden considerar proporcionales. Esta zona corresponde al régimen de deformación elástica, durante el cual el material sigue la ley de Hooke. A mayores valores de deformación, la curva tensión-deformación pierde la linealidad debido a la deformación plástica. La aparición de esta deformación plástica se puede observar a escala macroscópica a través del emblanquecimiento de la zona deformada. Las gráficas muestran que la ductilidad de los materiales

disminuye con el aumento del contenido de madera presente en el material compuesto.

En la figura 5.6 se puede observar el aspecto de las probetas después del ensayo de tracción.

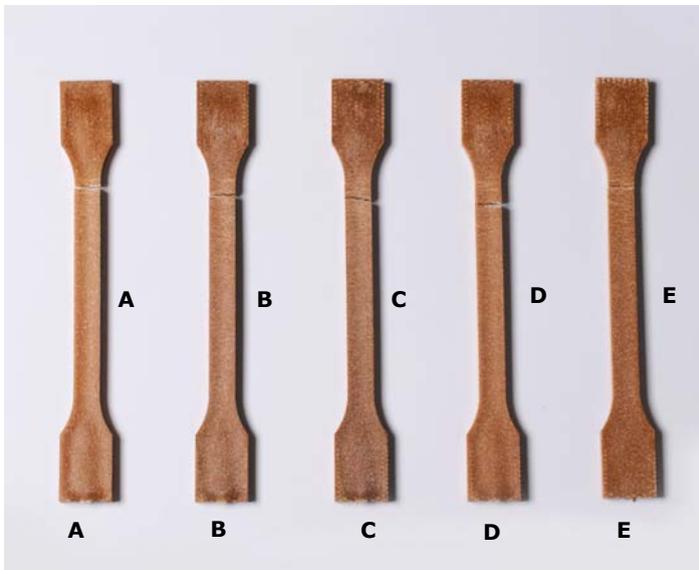


Figura 5.6 Aspecto de las probetas una vez realizado el ensayo de tracción.

La deformación plástica aparece en la misma zona de la probeta, en un extremo de sección constante. En las muestras de los compuestos sin silano no se produce un cuello de estricción, si no que el cuello de estricción está limitado por el punto de rotura.

Los valores del módulo de Young en función del porcentaje de madera de los distintos materiales compuestos se representan en la figura 5.7.

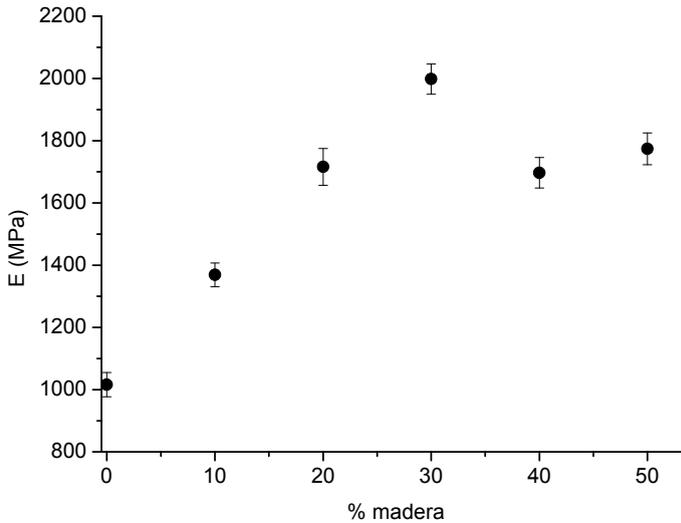


Figura 5.7 Evolución del módulo de Young (E) con el contenido de madera.

El valor del módulo aumenta con el contenido de madera, como cabía esperar debido a la rigidez de las partículas de serrín. El relleno de madera posee una rigidez mucho mayor que la matriz de polipropileno (relación de módulos: $E_{WF}/E_{PP} \approx 44$) (Woodhams 1984) y su inclusión hace aumentar el módulo del sistema como consecuencia de la aparición de restricciones a la movilidad y deformación de la matriz. Es decir, en relación al módulo, los materiales compuestos son más rígidos que el polipropileno, porque el refuerzo es más duro que la matriz, y no permite la libre movilidad de las cadenas de polipropileno, lo cual evita la deformación, y por lo tanto, aumenta el módulo elástico con el aumento de concentración de relleno (Caraschi 2002).

Cabe destacar que los valores del módulo de Young presentan un máximo en la muestra C, sin embargo, cabría esperar módulos más elevados en las muestras D y E, que contienen un 40 y un 50% de madera respectivamente.

Este es un comportamiento habitual en materiales compuestos polímero – relleno, especialmente en materiales compuestos con rellenos naturales (Oksman 1998) donde la incorporación de elevadas cantidades de relleno en la formulación produce aglomerados y, con ello, un descenso en el módulo. En este trabajo se ha empleado serrín con una amplia distribución de tamaño de partícula, con un tamaño medio de 400 μm , y se sabe que los rellenos con partículas de diferentes tamaños pueden empaquetarse con más facilidad que las partículas de tamaño monodisperso y, por lo tanto, se ve favorecido la formación de aglomerados.

En la tabla 5.2 se muestran los valores de la tensión y la deformación en el punto de fluencia de los materiales compuestos.

Muestra	σ_y (MPa)	ϵ_y (%)
PP	29.00 (0.01)	11.75 (0.30)
A	23.56 (0.07)	6.06 (0.12)
B	18.02 (0.24)	4.24 (0.11)
C	15.40 (0.08)	3.22 (0.12)
D	19.01 (0.17)	4.38 (0.09)
E	17.67 (0.13)	4.15 (0.13)

Tabla 5.2 Valores de la tensión y deformación en el punto de fluencia de los materiales compuestos indicados, entre paréntesis se indica la desviación estándar.

El aumento del contenido de madera provoca una reducción de los valores de la tensión y deformación de fluencia. La reducción del valor de la resistencia del material con la concentración de relleno en comparación con el valor del

polipropileno, se debe principalmente a la mala adhesión entre las partículas de madera y la matriz. Un cambio en la adhesión relleno – matriz tiene un efecto más importante en los valores de tensión que en los valores del módulo.

Por otra parte, las partículas rígidas presentes en el seno de la matriz polimérica actúan como puntos de anclaje provocando una reducción del flujo del material, y por lo tanto de la deformación. Se produce una disminución de la tensión y la deformación con la cantidad de relleno hasta un 30%, mientras que con contenidos de 40 y 50%, estos valores aumentan. Esta tendencia es la inversa de la observada en el módulo de Young.

Finalmente, en la tabla 5.3 se muestran los valores correspondientes a la tensión y la deformación en el punto de rotura. Los valores en el punto de rotura del PP se han medido con una velocidad de $50 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, debido a que el recorrido de la cruceta no es suficiente para llegar al punto de rotura a la velocidad de $5 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$.

Muestra	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)
PP	15.71 (0.89)*	53.05 (8.36)*
A	22.91 (1.14)	9.81 (1.50)
B	18.02 (0.24)	6.19 (0.67)
C	15.40 (0.08)	3.22 (0.12)
D	19.01 (0.17)	5.81 (0.40)
E	17.67 (0.13)	6.42 (0.60)

Tabla 5.3 Valores de la tensión y deformación en el punto de rotura de los materiales compuestos indicados, entre paréntesis se indica la desviación estándar (* medido a $50 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$).

Los valores del parámetro ε_b también están relacionados con la adhesión interfacial, pero ha de tenerse en cuenta que estos valores pueden verse alterados por la presencia de pequeñas imperfecciones en las probetas (pequeñas burbujas, micro - grietas, etc.) lo cual puede llevar a conclusiones erróneas.

Los valores medidos indican que se produce una importante disminución en la ductilidad del material con la cantidad de madera añadida a la formulación. De nuevo, los materiales compuestos con una elevada cantidad de relleno no siguen la tendencia de descenso, sin embargo, se mantienen en valores por debajo del PP neto (*Oksman 1998-b*). Los materiales se han deformado sólo ligeramente y, en general, la rotura se produjo cerca del límite elástico del material compuesto.

Cabe señalar que en la muestra C, la tensión y la deformación en los puntos de fluencia y rotura coinciden ($\sigma=15.40$ MPa, $\varepsilon=3.22$ %), prueba de que la rotura se produjo en el límite elástico.

La tensión en el punto de rotura sigue el mismo comportamiento. Los datos obtenidos muestran un descenso de la σ_b a medida que aumenta el contenido de madera en la formulación de los materiales compuestos.

2.3 INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE SILANO

En la figura 5.8 se muestra, a modo de ejemplo, los registros carga - extensión obtenidos para el polipropileno y los distintos materiales de la serie que contiene un 20% de madera, sin tratar y tratada con distintas cantidades de silano.

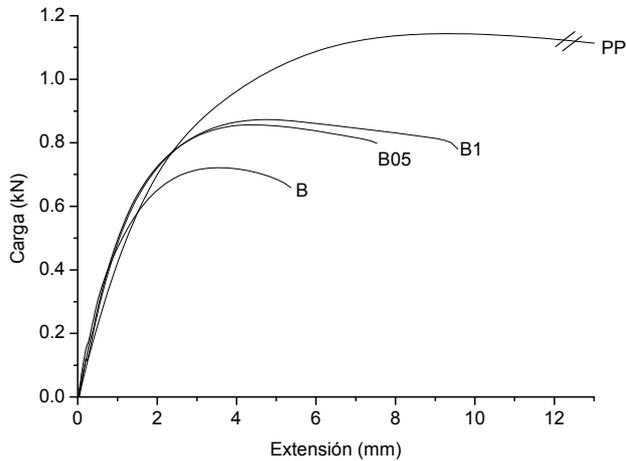


Figura 5.8 Gráfico carga – extensión del polipropileno y de las muestras B, B05 y B1.

Una vez superado el límite elástico, la tensión necesaria para seguir deformando la probeta disminuye. Esto se debe a la formación de una zona de sección menor, la cual se denomina generalmente como cuello de estricción. En el proceso de deformación, el estiramiento de la probeta viene acompañado por una reducción de la sección efectiva de la probeta y, por lo tanto por una disminución del valor de la tensión. Una vez la estricción se ha desarrollado totalmente, el valor de la tensión se estabiliza y la zona de estricción se propaga a lo largo de la sección constante de la probeta, con un valor de tensión más o menos constante hasta la rotura de la misma (figura 5.9).

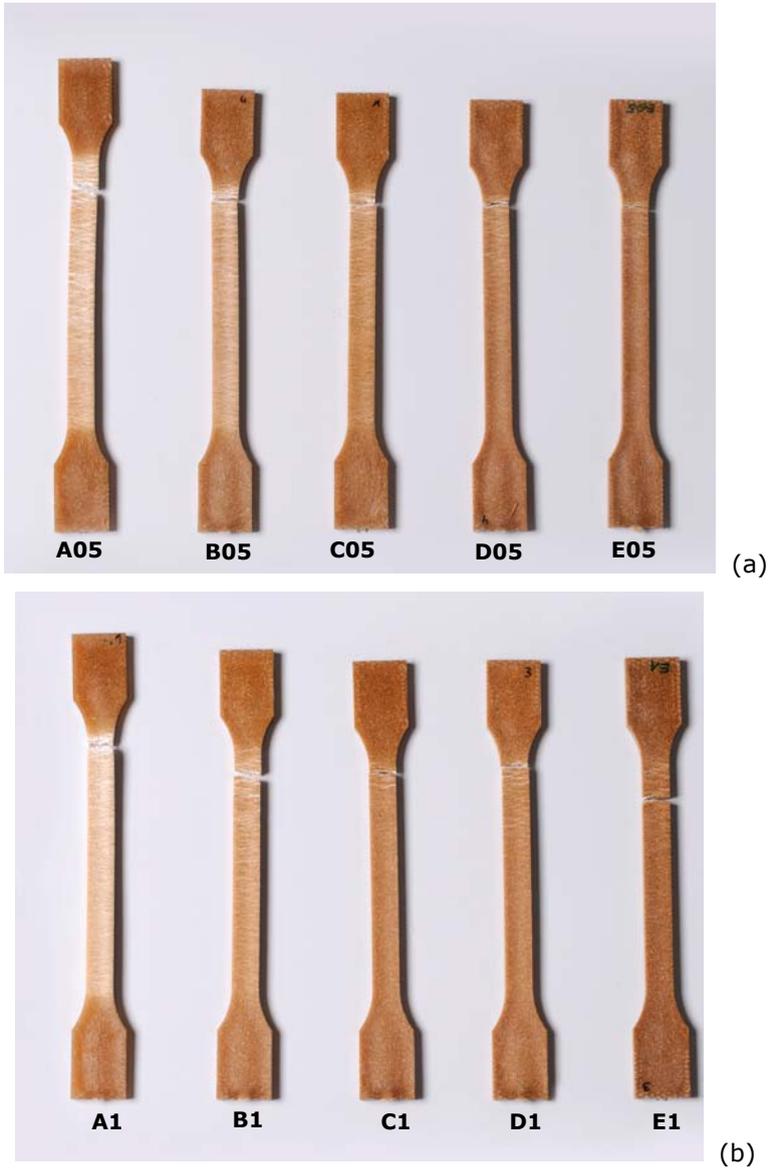


Figura 5.9 Fotografía de las probetas con cuello de estricción de las muestras con 0.5% silano (a) y 1% silano (b).

La adición de silano a las mezclas PP/WF modifica sus propiedades mecánicas. En la figura 5.10 se presentan los valores del módulo de Young para los materiales compuestos que contienen 0.5 y 1% de silano.

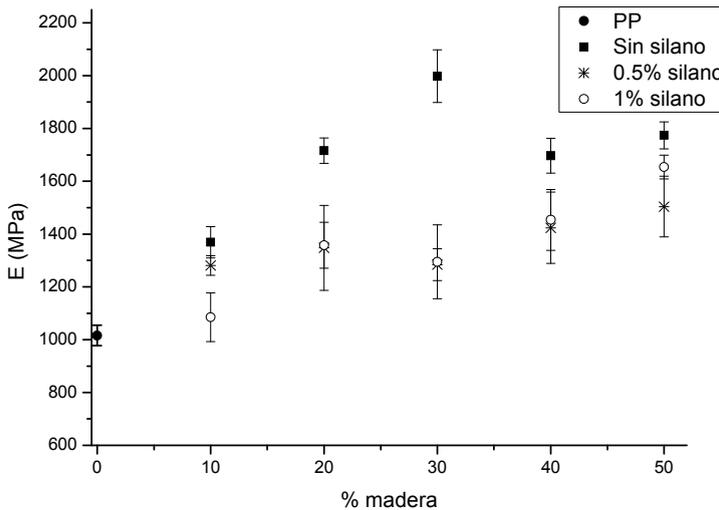


Figura 5.10 Valores del módulo de Young del polipropileno y de los materiales compuestos.

Se puede observar que cuando la madera se trata con el agente de acoplamiento tipo silano, el módulo del material compuesto disminuye ligeramente, y esta disminución es proporcional a la cantidad de silano. El agente de acoplamiento aumenta la dispersión de la madera en la matriz de polipropileno y el tratamiento superficial de las partículas de madera inhiben la inclusión del polipropileno en las celdas de la madera, y por lo tanto disminuye la rigidez del material, como se mostrará más adelante en los estudios morfológicos.

En la tabla 5.4 se muestran los datos de tensión y deformación en el punto de fluencia para los materiales compuestos tratados con silano.

Muestra	σ_y (MPa)	ϵ_y (%)
PP	29.00 (0.01)	11.75 (0.30)
A05	23.20 (0.15)	6.73 (0.22)
B05	22.64 (0.13)	5.64 (0.17)
C05	21.87 (0.10)	6.28 (0.17)
D05	19.79 (0.25)	5.07 (0.24)
E05	19.02 (0.09)	4.88 (0.08)
A1	23.79 (0.29)	7.36 (0.17)
B1	22.77 (0.10)	6.08 (0.16)
C1	23.19 (0.12)	5.95 (0.25)
D1	20.41 (0.71)	4.95 (0.47)
E1	19.20 (0.39)	4.60 (0.10)

Tabla 5.4 Valores de la tensión y deformación de los materiales compuestos en el punto de fluencia, entre paréntesis se indica la desviación estándar.

En los materiales compuestos con un bajo contenido de madera tratada con silano (A, B y C), se produce un aumento de la tensión de fluencia proporcional a la cantidad de silano añadido, demostrando un aumento de la adhesión interfacial entre la matriz y las partículas de relleno, debido a los enlaces químicos (principalmente puentes de hidrógeno). En las muestras D y E, el aumento de la adhesión interfacial es algo menor, quizá debido a que la cantidad de agente de acoplamiento añadido no fue el suficiente para obtener un aumento de la adhesión medible (tabla 5.4).

En compuestos de PP/WF, con adhesión débil entre las fases, el descenso en el valor de la tensión en el punto de fluencia indica que no hay trasvase de

esfuerzos entre la matriz y el relleno, y consecuentemente la resistencia a la tracción externa es soportada únicamente por la matriz.

En la figura 5.11 se presentan los valores de la deformación en el punto de fluencia.

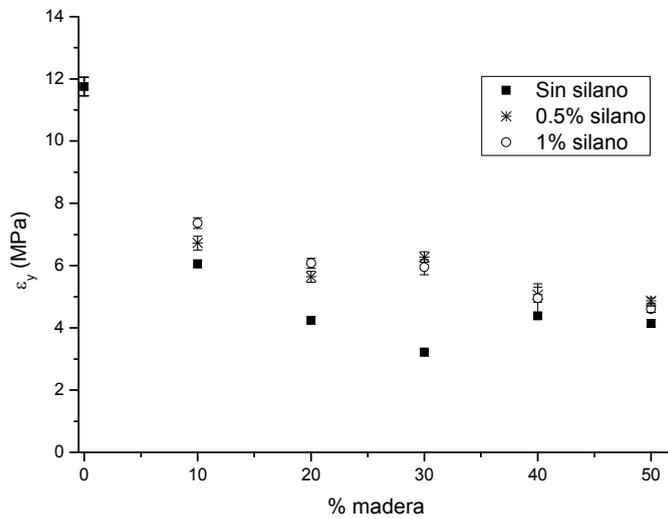


Figura 5.11 Valores de la deformación en el punto de fluencia.

Debido al efecto de la compatibilización del silano, se produce un ligero aumento de la deformación en el punto de fluencia.

Los valores de tensión y deformación en el punto de rotura para los materiales compuestos que contienen silano en su formulación se presentan en la tabla 5.5.

Muestra	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)
PP	15.71 (0.89)*	53.05 (8.36)*
A05	20.32 (0.94)	27.24 (0.85)
B05	20.11 (0.78)	10.53 (1.07)
C05	18.96 (0.76)	18.33 (2.97)
D05	17.85 (1.00)	9.13 (0.61)
E05	19.02 (0.09)	7.50 (0.42)
A1	20.05 (1.05)	37.51 (2.34)
B1	19.66 (0.84)	16.14 (2.85)
C1	22.33 (1.25)	10.45 (1.04)
D1	19.51 (0.75)	8.12 (1.95)
E1	19.20 (0.39)	4.60 (0.10)

Tabla 5.5 Valores de la tensión y deformación de los materiales compuestos en el punto de rotura, entre paréntesis se indica la desviación estándar.

El tratamiento de la madera con el agente de acoplamiento hace que aumenten la ductilidad en los materiales compuestos que contienen 10, 20 y 30% de relleno, mostrando que la compatibilidad en estos materiales compuestos aumenta y, al mismo tiempo, el módulo elástico desciende. Los efectos parecen proporcionales a la cantidad de agente de acoplamiento utilizado. Sin embargo, en los materiales compuestos D y E (contienen 40 y 50% de madera tratada con silano, respectivamente), el aumento de la deformación en el punto de rotura es pequeña o nula. El elevado número de partículas rígidas presentes en los WPCs impide la deformación de la matriz incluso cuando se añade silano a las formulaciones.

En la figura 5.12 se muestra, a modo de ejemplo, la variación de la deformación medida en el punto de rotura en función del contenido silano, para las muestras que contienen un 20 y un 50% de madera en su formulación.

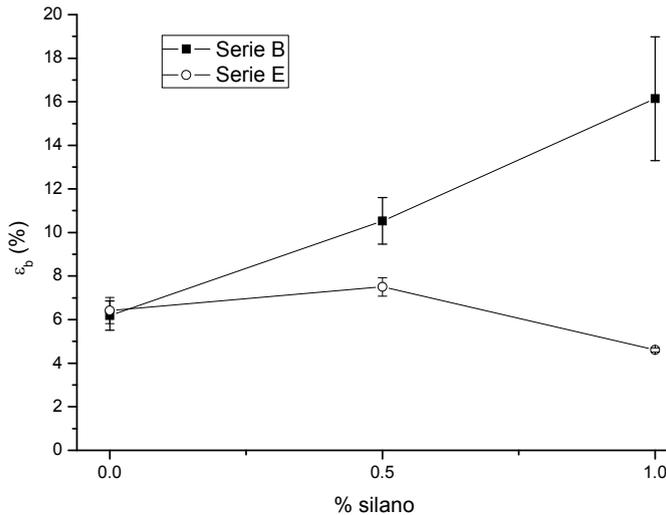


Figura 5.12 Variación de la deformación en el punto de rotura para las muestras de la serie B y E, en función del contenido de silano.

Con concentraciones elevadas de madera (serie E), la deformación en el punto de rotura permanece prácticamente constante con la concentración de silano. Sin embargo, en muestras con un porcentaje menor de madera (serie B), se observa un aumento de la deformación en el punto de rotura con el aumento de la cantidad de silano incorporado a la formulación.

Los datos obtenidos de la tensión medida en el punto de rotura, muestran un descenso de σ_B respecto al valor del polipropileno en todos los materiales compuestos estudiados (tabla 5.5).

La presencia de agente de acoplamiento produce un aumento en los valores de σ_B , causado por el aumento de adhesión (muestras B05, B1, C05 y C1). Además, el aumento de los valores de la tensión en el punto de rotura viene

acompañado de un aumento en los valores de la tensión de fluencia. En las demás muestras, los valores son similares a la tensión en el punto de fluencia, lo cual está de acuerdo con el bajo grado de deformación alcanzado por la matriz. En los aglomerados, los enlaces físicos entre las partículas de relleno son débiles, y, por tanto, fácilmente rompibles. Otros autores han obtenido resultados similares (*Salemane 2006*).

En resumen, los principales efectos en las propiedades mecánicas del tratamiento de la madera con el silano en los WPCs, esto es descenso de rigidez y aumento de ductilidad, están asociados con el aumento de la dispersión del relleno en la matriz de polipropileno y con el descenso en el número de celdas de madera rellenas con polipropileno. Sin embargo, el aumento en la tensión en el punto de fluencia (resistencia a la tracción) no puede explicarse sin considerar los enlaces químicos entre el relleno y la matriz debido a las moléculas de silano.

2.4 MODELOS TEÓRICOS

Con la idea de modelizar el comportamiento mecánico en tracción de los materiales compuestos, se han comparado los valores experimentales obtenidos con distintos modelos matemáticos propuestos en la literatura para tal fin. Existen varios modelos teóricos y semiempíricos que describen el comportamiento mecánico en función de la fracción volumétrica de relleno (*Ahmed 1990*).

A continuación se presentan diferentes modelos que se han utilizado para describir el comportamiento mecánico de los materiales estudiados, el cual se ha caracterizado mediante el módulo de Young (E) y la tensión de fluencia (σ_y).

2.4.1 MÓDULO DE YOUNG

La rigidez es una de las propiedades mecánicas básicas de los materiales compuestos ya que el incremento de rigidez es a menudo la finalidad de la

incorporación del relleno. Por ello, el módulo elástico (E) es el parámetro para el cual hay desarrollados más modelos teóricos.

Los modelos que existen para explicar el comportamiento mecánico de sistemas poliméricos heterogéneos se pueden clasificar en:

- Modelos límites: soluciones matemáticas exactas que no consideran la estructura del material.
- Modelos analíticos: basados en la teoría de la elasticidad.
- Modelos semiempíricos: derivados de los modelos analíticos en los cuales se han introducido parámetros ajustables.

MODELO SERIE – PARALELO

Uno de los primeros modelos propuestos para la predicción de las propiedades elásticas es el basado en la ley de las mezclas. Este modelo consiste en dos ecuaciones que describen los comportamientos límites (superior e inferior) del material en función del contenido de relleno. Para ello, se consideran dos casos extremos, a saber, un caso donde las dos fases están sometidas a la misma deformación (isodeformación – modelo paralelo) y un caso donde las dos fases están sometidas a la misma tensión (isotensión – modelo serie).

Las ecuaciones 5.4 y 5.5 describen el comportamiento del modulo elástico en función de la fracción de volumen de relleno según los modelos serie o paralelo (*Timoshenko 1949, Chawla 1987*).

Modelo paralelo (límite superior): $E_{WPC} = (1 - V_{WF})E_{PP} + V_{WF}E_{WF}$ Ec. 5.4

Modelo serie (límite inferior): $\frac{1}{E_{WPC}} = (1 - V_{WF})\frac{1}{E_{PP}} + V_{WF}\frac{1}{E_{WF}}$ Ec. 5.5

donde E_{WPC} es el módulo del material compuesto, E_{PP} es el módulo del polipropileno, E_{WF} es el módulo de la madera y V_{WF} es la fracción volumétrica de relleno.

La evolución del módulo de Young con la concentración de relleno está incluida entre los comportamientos límite descritos por las ecuaciones 5.4 y 5.5. Sin embargo, en los sistemas donde la diferencia entre los valores de módulo de las dos fases es mayor, la distancia entre las dos líneas de comportamiento límite aumenta, y la información obtenida a partir de estos modelos es más imprecisa.

EL MODELO DE HIRSCH

Por norma general, el comportamiento obtenido de las ecuaciones 5.4 y 5.5 se encuentra muy alejado de los datos experimentales. Por ello, se puede emplear el modelo de Hirsch (ecuación 5.6), que es una combinación de las ecuaciones del modelo serie – paralelo (*Hirsch 1962*).

$$E_{WPC} = x(E_{PP}(1 - V_{WF}) + E_{WF}V_{WF}) + (1 - x) \frac{E_{PP}E_{WF}}{E_{WF}(1 - V_{WF}) + E_{PP}V_{WF}} \quad \text{Ec. 5.6}$$

Donde x es un parámetro relacionado con el grado de adhesión entre el relleno y la matriz. Cuando $x = 0$ la ecuación 5.6 se reduce a la ecuación del modelo serie e indica un pobre enlace entre el relleno y la matriz. Cuando $x = 1$, el modelo de Hirsch se convierte en el modelo paralelo indicando perfecta adhesión entre el relleno y la matriz.

EL MODELO DE NARKIS

La aplicación del modelo de Narkis está limitada a partículas esféricas y a concentraciones en volumen de relleno superiores a un 10% (ecuación 5.7).

$$E_{WPC} = \frac{E_{pp}}{\left(1 + \frac{4}{3} V_{WF}^{1/3}\right) (1 - V_{WF}^{1/3})} \quad \text{Ec. 5.7}$$

2.4.2 TENSIÓN DE FLUENCIA

La predicción del valor de la tensión de fluencia (σ_y) es más complicada debido al nivel de deformación alcanzado por el material cuando ocurre la fluencia. Sin embargo, la tensión de fluencia es más dependiente de la adhesión interfacial que el módulo de Young. Por ello, la tensión de fluencia es una propiedad excelente para correlacionar con las interacciones interfaciales en sistemas poliméricos heterogéneos (Pukánsky 1991).

LA LEY DE LAS MEZCLAS

También denominado modelo de adhesión nula, es la primera aproximación para predecir el valor de σ_y , está descrita por la ecuación 5.8.

$$\sigma_{y(WPC)} = (1 - V_{WF}) \sigma_{y(pp)} \quad \text{Ec. 5.8}$$

donde $\sigma_{y(WPC)}$ es la tensión de fluencia del material compuesto, $\sigma_{y(pp)}$ es la tensión de fluencia del polipropileno y V_{WF} es la fracción volumétrica de relleno.

En el caso de que exista adhesión cero entre las partículas de relleno y la matriz polimérica, no hay transferencia de carga al relleno, es decir, toda la carga la soporta la matriz (Turcsányi 1988)

MODELO SEMIEMPÍRICO DE NICOLAIS – NARKIS

Considerando partículas esféricas y asumiendo que la fluencia ocurre en el plano ecuatorial de las partículas, Nicolais y Narkis (1971) derivaron la expresión de la ecuación 5.9 a partir de la reducción de sección efectiva. Asumieron que la carga hace decrecer la sección efectiva de la matriz que soporta el esfuerzo durante la deformación. La ecuación 5.9 es el límite inferior de la tensión de fluencia del material compuesto. El límite superior se obtiene de inmediato para el caso de adhesión perfecta, considerando que la tensión del WPC es igual al de la matriz sin modificar (*Nicolais 1971, Narkis 1976, Narkis 1978*).

$$\sigma_{y(WPC)} = \sigma_{y(PP)}(1 - 1.21V_{WF}^{2/3}) \quad \text{Ec. 5.9}$$

MODELO DE PUKÁNSZKY

El modelo semiempírico de Pukánszky (*Pukánszky 1989, Turcsanyi 1988*) considera que la tensión de fluencia de los materiales compuestos depende de la forma y distribución del relleno en la matriz, así como de la adhesión interfacial entre ellos. La ecuación 5.10 describe el modelo de Pukánszky, donde los parámetros a y b se obtienen mediante el ajuste de los datos experimentales al modelo. El parámetro a es un parámetro de forma que está relacionado con la forma de la partícula del relleno y el parámetro b está relacionado con las propiedades de la interfase relleno – matriz.

$$\sigma_{WPC} = \sigma_{PP} \left(\frac{1 - V_{WF}}{1 + aV_{WF}} \right) \exp(bV_{WF}) \quad \text{Ec. 5.10}$$

2.5 APLICACIÓN DE LOS MODELOS TEÓRICOS

Los parámetros mecánicos de los materiales compuestos se compararon con los diferentes modelos teóricos presentados anteriormente.

El valor de E_{WF} se obtuvo de la bibliografía consultada. Woodhams y col. (Woodhams 1984) sugieren que el módulo de Young de las fibras de madera varía entre 10 y 80 GPa, por otro lado, Rohatgi y col. (Rohatgi 1991) seleccionan el valor de 40 GPa para las fibras de madera. Kraft y Buttrey (Buttrey 1977) sugiere un valor de módulo de entre 4.9 y 14 GPa para el serrín. Sin embargo, estudios posteriores demuestran que el valor propuesto por Buttrey es muy bajo (Núñez 2003). Por lo tanto, el valor del módulo de Young para las partículas de serrín que se ha tomado, es la media propuesta por Woodhams, $E_{WF} = 45$ GPa, mientras que el módulo de la matriz se ha determinado experimentalmente, $E_{pp} = 1016$ MPa.

DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD DE LOS COMPUESTOS

Para calcular la fracción volumétrica de la carga, fue necesario hallar previamente la densidad de los materiales compuestos.

Las muestras utilizadas para la determinación de la densidad fueron probetas moldeadas por inyección, empleándose el método de la balanza hidrostática. Para ello se determina el peso de una muestra en aire (W_a) y en el seno de un fluido (W_b) de densidad conocida (ρ_f). La diferencia entre ambos pesos ($G = W_a - W_b$) se debe a la fuerza de Arquímedes, la cual es equivalente al peso del líquido desplazado. El valor de densidad del material se obtiene mediante la ecuación 5.11, para materiales con densidades inferiores a 1.

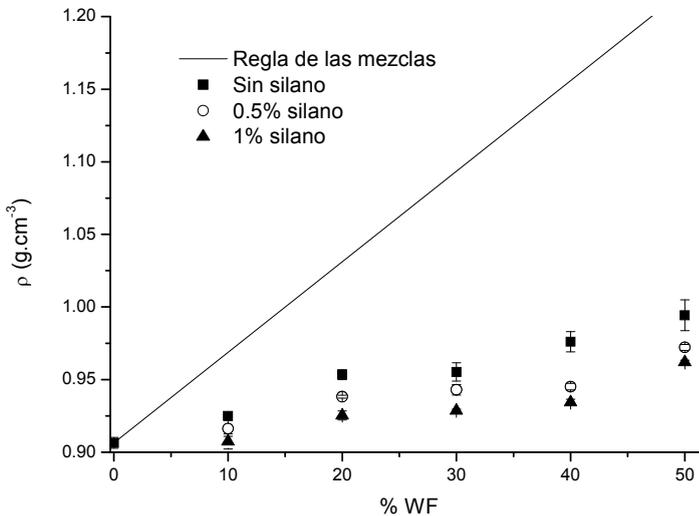
$$\rho = \frac{W_a \cdot \rho_f}{0.99983 \cdot G} + 0.0012 \quad \text{Ec. 5.11}$$

El líquido utilizado como referencia fue el agua ($\rho_f = 0.99780 \text{g.cm}^{-3}$ a la temperatura de 22°C).

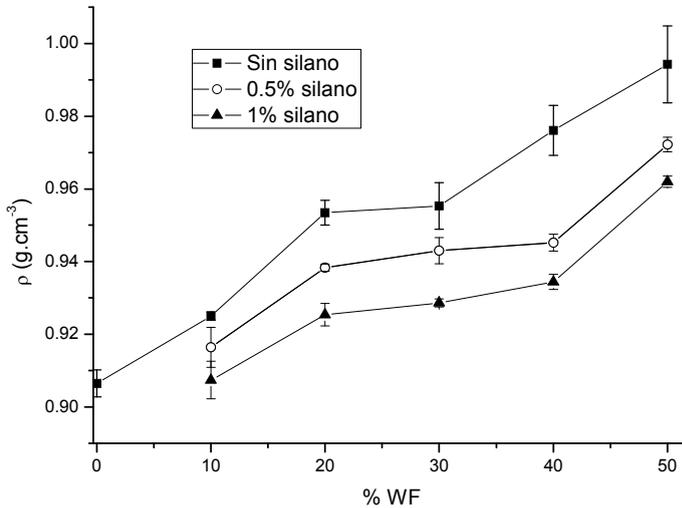
Se ha determinado experimentalmente el valor de la densidad del polipropileno en lugar de utilizar el valor proporcionado por el fabricante, dado

que al tratarse de un polímero semicristalino, el valor de la densidad es muy sensible tanto a su nivel de cristalinidad como al peso molecular. Se obtuvo un valor de 0.964 g.cm^{-3} . Se ha seleccionado el valor de la densidad de la pared de celda de la madera como la densidad del serrín (1.53 g.cm^{-3}) (Browning 1971).

En las figuras 5.13, se presentan los valores de densidad obtenidos mediante el método de balanza hidrostática para las muestras inyectadas en función del contenido de madera y del contenido de agente de acoplamiento. La línea continua muestra el valor de la densidad de los materiales compuestos si siguiesen el comportamiento ideal predicho por la regla de las mezclas (figura 5.13 (a)). En la figura 5.13 (b) se representan únicamente los valores experimentales para una mejor visualización.



(a)



(b)

Figura 5.13 Evolución de la densidad en función del contenido de madera y de agente de acoplamiento.

Un comportamiento similar al de la regla de las mezclas implicaría que no existen huecos en los materiales, es decir, todos los capilares de la madera estarían rellenos de polipropileno. Sin embargo, puede observarse que los valores experimentales de la densidad están localizados por debajo de la línea correspondiente a la regla de las mezclas, lo cual indica la presencia de huecos en los materiales compuestos. Los valores de densidad se alejan más del comportamiento ideal a medida que se añade mayor cantidad de madera a la formulación. Determinados autores afirman que la presencia de huecos está influenciada por la degradación térmica de la madera durante el procesado (Nuñez 2002) y por el hecho de que la cantidad de PP no sea suficiente para rellenar todos los huecos de los capilares. Además, se observa un aumento de la densidad con el contenido de madera en todas las series de materiales estudiados (sin silano, 0.5% silano y 1% silano) ya que se ha añadido al sistema un componente con una densidad superior al de la matriz. La densidad

de los compuestos tratados con el agente de acoplamiento descende, probablemente debido al incremento de la presencia de huecos como se verá posteriormente en las observaciones morfológicas. Además, el tratamiento superficial impide la inclusión del polipropileno en las celdas de la madera.

FRACCIÓN VOLUMÉTRICA DE RELLENO

Los valores de fracción volumétrica de relleno de madera se han determinado a partir de la densidad del compuesto y de la densidad de las diferentes fases utilizando la ecuación 5.12.

$$V_{WF} = \frac{\rho_{WPC} - \rho_{PP}}{\rho_{WF} - \rho_{PP}} \quad \text{Ec. 5.12}$$

Siendo ρ_{WPC} , ρ_{PP} y ρ_{WF} la densidad de la mezcla, la de la matriz polimérica y la densidad de la madera respectivamente.

Los valores se presentan en la tabla 5.6.

Muestra	V_{WF}
A	0.0297
B	0.0753
C	0.0782
D	0.1116
E	0.1408
A05	0.0159
B05	0.0511
C05	0.0586
D05	0.0621
E05	0.1054
A1	0.0015
B1	0.0303
C1	0.0355
D1	0.0448
E1	0.0890

Tabla 5.6 Fracción volumétrica de relleno de los materiales compuestos.

Como se señalaba en el apartado anterior, los valores de densidad de los compuestos varían en función del contenido de huecos, y están directamente relacionados con la fracción volumétrica de relleno.

2.5.1 MÓDULO DE YOUNG

MODELO SERIE – PARALELO

La figura 5.14 muestra la evolución del módulo de Young según el modelo serie (isotensión) – paralelo (isodeformación). Asimismo, están representados los valores experimentales de los materiales compuestos en función de la fracción volumétrica de relleno.

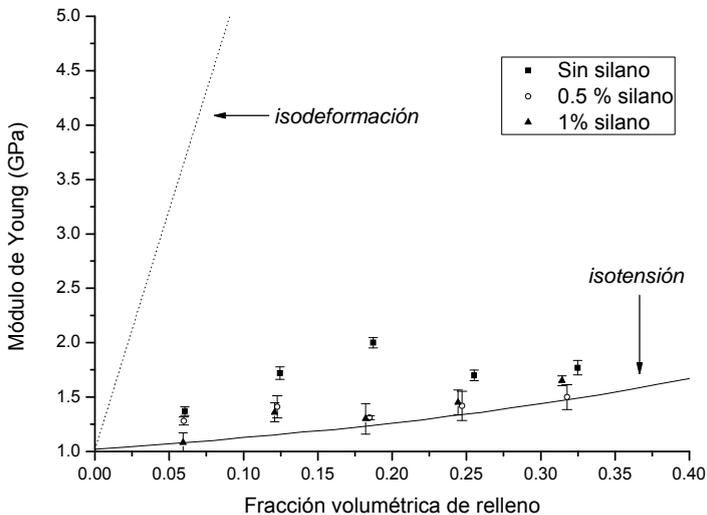


Figura 5.14 Evolución del módulo de Young siguiendo el modelo serie – paralelo y comparación con los valores experimentales de las mezclas.

Para todos los materiales compuestos estudiados, los valores experimentales se sitúan entre los dos comportamientos límites previstos por la ley de las mezclas, estando, como cabía esperar, el límite superior (isodeformación) muy alejado de los valores reales. Los valores se ajustan mucho mejor al límite inferior de la ley de las mezclas (isotensión) debido a la diferencia de rigidez entre las fases, lo que implica que ambas fases no pueden deformarse en igual magnitud. El límite superior del modelo proporciona una predicción que queda muy alejada del comportamiento experimental.

MODELO DE HIRSCH

El modelo semiempírico de Hirsch nos permite calcular un parámetro ajustable χ , que está relacionado con el grado de interacción entre la matriz y el relleno. Los valores del módulo predichos por el modelo se presentan en la figura 5.15.

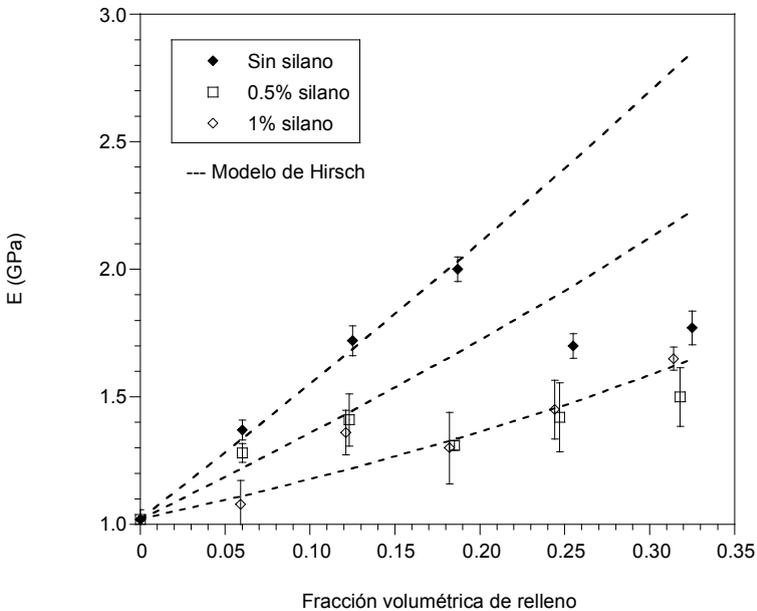


Figura 5.15 Valores experimentales de E en función de V_{WF} comparados con las predicciones teóricas propuestas por Hirsch.

El ajuste de los datos experimentales al modelo de Hirsch permite obtener el parámetro x para las diferentes formulaciones. Los valores del parámetro x se presentan en la tabla 5.7.

Muestras	Parámetro x
Sin silano	0.098 (0.004)
0.5% silano	0.053 (0.008)
1% silano	0.011 (0.001)

Tabla 5.7 Valores del parámetro x (error entre paréntesis) correspondientes al modelo de Hirsch.

El valor del parámetro x para los materiales compuestos sin silano es 0.098, lo cual demuestra que existe una interacción muy débil entre las partículas de relleno y la matriz de polipropileno. Para la obtención de un ajuste aceptable, los datos de las muestras D y E no se han considerado, dado que el modelo es demasiado simple como para tener en cuenta la formación de aglomerados.

En los compuestos que contienen madera tratada con silano, los valores de x descienden cuando la cantidad de silano aumenta. El modelo en serie predice una tendencia en el mismo sentido. Siguiendo el modelo de Hirsch, esto podría demostrar que hay una reducción en la adhesión entre el relleno y la matriz, lo cual es contradictorio con el aumento de la resistencia a la tracción. El modelo de Hirsch probablemente no sea el adecuado para estos materiales dado que no considera los cambios morfológicos experimentados por el relleno durante el tratamiento con el silano. Ha de tenerse en cuenta que el modelo teórico fue obtenido para un relleno de partículas rígidas y sin alteraciones en la forma, y el serrín no se encuentra dentro de este criterio.

MODELO DE NARKIS

La evolución del valor del módulo de Young con el contenido de madera se representa en la figura 5.16, junto con los datos obtenidos del modelo de Narkis.

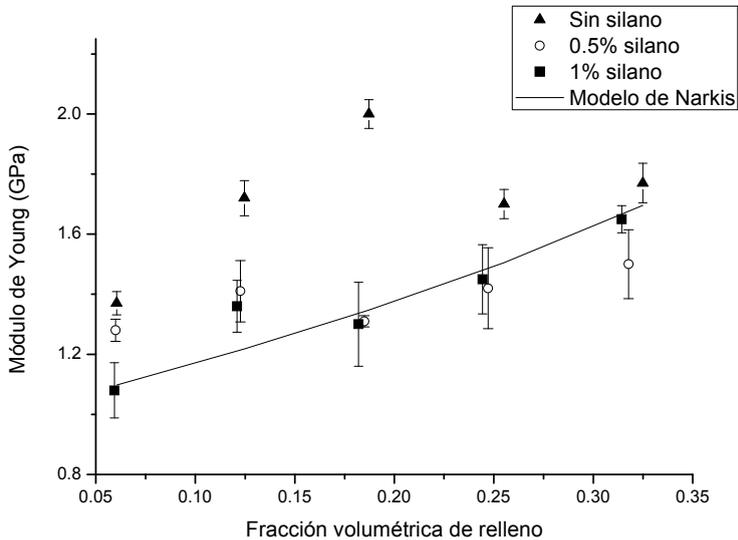


Figura 5.16 Comparación entre los valores experimentales del módulo de Young y los valores predichos por el modelo de Narkis.

La ausencia de una fuerte unión entre la matriz y el relleno provoca una discrepancia entre el modelo de Narkis y los valores reales. Hasta concentraciones de madera del 30%, las estimaciones de Narkis subestiman los valores experimentales del módulo. Sin embargo, con el aumento de rigidez debido a la presencia de elevadas cantidades de relleno (>40%), los datos experimentales se aproximan al modelo.

Con la presencia de silano, los valores experimentales se ajustan al modelo propuesto por Narkis (figura 5.16) cuya aplicación está limitada a la concentración en volumen de partículas entre el 10 y 50%. La utilización del silano como agente de acoplamiento presenta resultados análogos a los encontrados por Núñez (Núñez 2003).

Además de este modelo, se han empleado otros como es el modelo de Paul, de Ishai (Ishai 1967) – Cohen y de Counto. El modelo de Counto (Counto 1964)

es un modelo simple para sistemas de dos fases, en el que se asume un perfecto enlace entre las partículas de relleno y la matriz. El modelo de Paul (*Ahmed 1990, Paul 1960*) fue propuesto para inclusiones cúbicas donde se asume que los constituyentes están en un estado de tensión macroscópicamente homogéneo. Propone una perfecta adhesión de las inclusiones cúbicas en la interfase embebidas en una matriz. El modelo de Ishai - Cohen aplica el mismo modelo de Paul, pero asumiendo desplazamiento constante en lugar de tensión constante.

Se ha encontrado que con concentraciones bajas de carga, los valores experimentales se acercan al comportamiento predicho por el modelo de Paul. Sin embargo, ninguno de estos modelos se ajusta al comportamiento mecánico presentado por estos materiales compuestos.

Es evidente que a partir de la discusión anterior, que el módulo elástico no es lo suficientemente sensible como para evaluar el nivel de interacción entre el relleno y el polipropileno. Por esto, se recurre en el apartado siguiente al estudio del parámetro de resistencia a tracción con el fin de evaluar la interacción interfacial entre el polipropileno y el serrín.

2.5.2 TENSIÓN DE FLUENCIA

LEY DE LAS MEZCLAS Y MODELO DE NICOLAIS - NARKIS

La evolución de la tensión de fluencia de los diferentes materiales compuestos preparados con el relleno se presenta en la figura 5.17, junto con la representación de la ley de las mezclas y el modelo de Nicolais - Narkis.

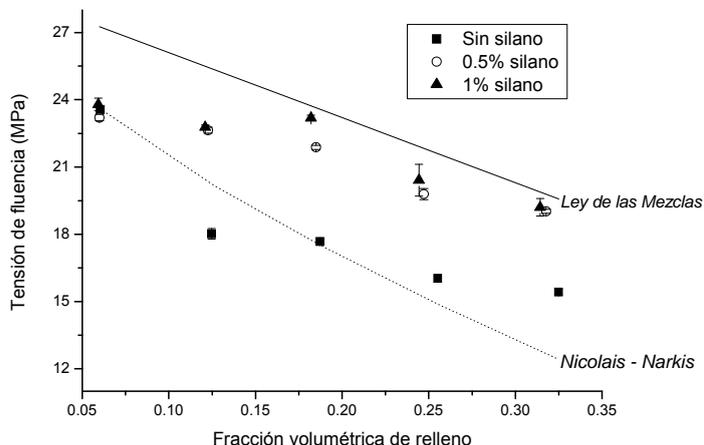


Figura 5.17 Evolución de la resistencia a la tracción con el contenido de relleno y el agente de acoplamiento. Comparación con los modelos teóricos.

En muestras que no contienen silano, los valores experimentales de la resistencia a la tracción se sitúan en el límite inferior de la predicción de Nicolais – Narkis. Mientras que, cuando se le añade silano a la formulación, el modelo de Nicolais – Narkis subestima los valores. Se pone de manifiesto un cierto nivel de interacción entre las partículas de relleno y la matriz de polipropileno, al observarse que el valor de la tensión de fluencia es mayor cuando se le añade silano.

MODELO DE PUKÁNSZKY

Los valores de la tensión de han comparado con el modelo propuesto por Pukánszky (ecuación 5.10). Los valores de los parámetros a y b se calcularon a partir del ajuste matemático de los datos experimentales mostrado en la figura 5.18.

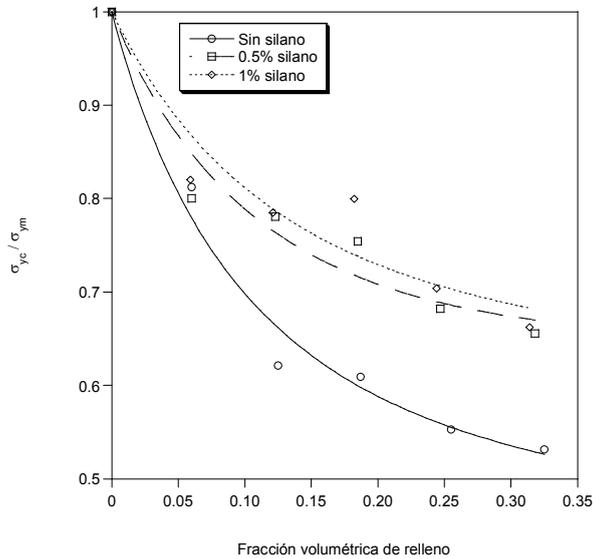


Figura 5.18 Ajuste matemático de los valores experimentales al modelo de Pukánsky.

Los datos de los parámetros a y b , así como el coeficiente R obtenido, se muestran en la tabla 5.8.

Muestra	a	b	Coficiente R
Sin silano	7.4 (1.1)	3.0 (0.4)	0.991
0.5% silano	5.7 (1.2)	3.2 (0.5)	0.971
1% silano	4.9 (1.4)	2.9 (0.7)	0.953

Tabla 5.8 Parámetros a y b (error entre paréntesis) correspondientes al modelo de Pukánszky.

El parámetro de forma (a) está relacionado con la distribución del empaquetamiento de las partículas y, por lo tanto, con la morfología del material compuesto. Los valores de a descienden con la cantidad de silano

añadido para el tratamiento del serrín, y son próximos a los valores típicos obtenidos para una distribución bigranulométrica ($a = 5.56$). Este hecho confirma que el tratamiento con silano permite una distribución más homogénea del serrín en la matriz de polipropileno, y disminuye la formación de aglomerados. El elevado valor de a para los materiales compuestos que contienen serrín sin tratar ($a = 7.4$) no es extraño si tenemos en cuenta la amplia distribución de tamaño de serrín y la tendencia a la formación de aglomerados. El valor del parámetro b está relacionado con el nivel de interacción entre el serrín y el polipropileno. Si b es igual a 0, el relleno actúa como un hueco y para valores menores a 3, la interfase es débil y no se obtiene el efecto de refuerzo (Bezeredi 1998). En este caso, el parámetro b aumenta ligeramente, alcanzándose un valor de 3.2 para los materiales compuestos que contienen un 0.5% de silano. La adición de mayor cantidad de silano (WPC con 1% de silano) no aumenta la interacción entre los dos componentes, porque el parámetro b obtenido (si las desviaciones estándar se tienen en cuenta) es idéntico al obtenido para los materiales compuestos con un 0.5% de silano.

En resumen, la interacción entre el relleno y la matriz aumenta ligeramente por el tratamiento con el silano, el cual es más efectivo aumentando la dispersión del relleno en la matriz y evitando la formación de aglomerados.

3 ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO MECÁNICO EN FLEXIÓN

Principio del Método de Flexión

En un ensayo de flexión en tres puntos, la probeta se coloca sobre dos soportes distanciados a lo largo de su eje principal y se aplica una carga en el centro de la probeta, a velocidad constante, hasta la rotura. En el ensayo se miden la carga soportada por la probeta y el alargamiento de ésta. El esfuerzo o tensión, se registra gráficamente frente a la deformación (alargamiento), de forma análoga al método de tracción anteriormente estudiado.

Los ensayos de flexión fueron realizados de acuerdo con el procedimiento descrito en la norma ISO 178, utilizando las probetas rectangulares de geometría descrita en el capítulo de preparación de compuestos. Se ha empleado una velocidad de deformación por flexión de $5 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, a temperatura ambiente en muestras secas. Para cada material estudiado se han roto un mínimo de ocho probetas para obtener el valor medio de los parámetros y las correspondientes desviaciones estándar.

En la figura 5.19 se muestra, a modo de ejemplo, los registros carga – extensión obtenidos para los materiales compuestos sin silano. A partir de estos registros se calculó el módulo en flexión y la tensión máxima.

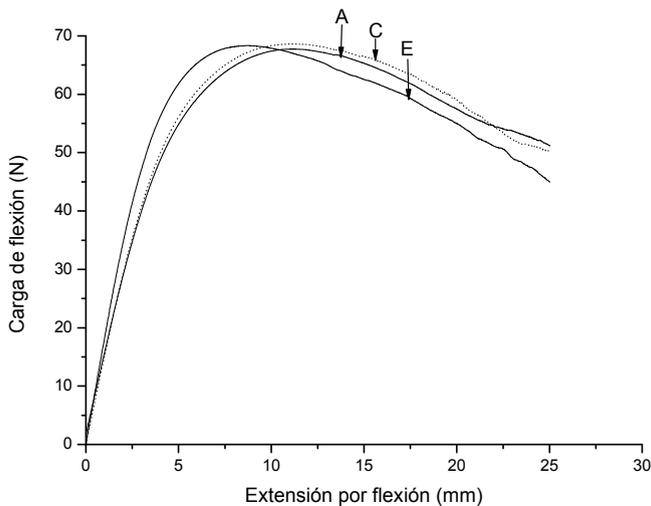


Figura 5.19 Gráfico carga – extensión correspondiente a las muestras A, C, y E.

Se observa que, a bajos niveles de deformación, existe una zona lineal donde la tensión y la deformación se pueden considerar proporcionales. A mayores valores de deformación, la curva tensión-deformación pierde la linealidad debido a la deformación plástica. Al igual que en tracción, se observó emblanquecimiento de la zona deformada. Ninguno de los materiales ha llegado hasta la rotura en las condiciones de ensayo a las que han estado

sometidos, el ensayo finalizó cuando se alcanzó la deformación máxima que permite la geometría del ensayo.

En la figura 5.20 se puede observar el aspecto de las probetas después del ensayo de flexión.

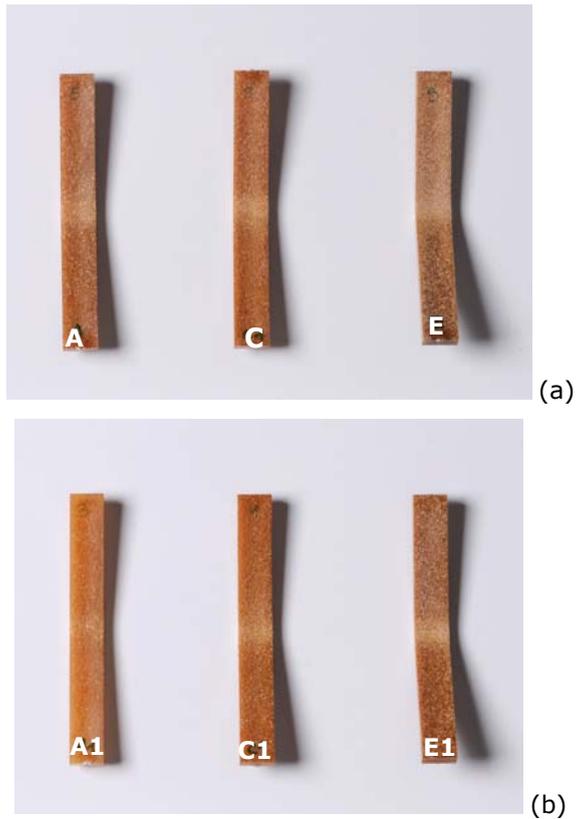


Figura 5.20 Aspecto de las probetas después del ensayo de flexión en tres puntos para las muestras sin silano (a) y con 1% de silano (b).

La figura 5.21 muestra los valores del módulo en flexión de las muestras en función del contenido de madera y del contenido de silano.

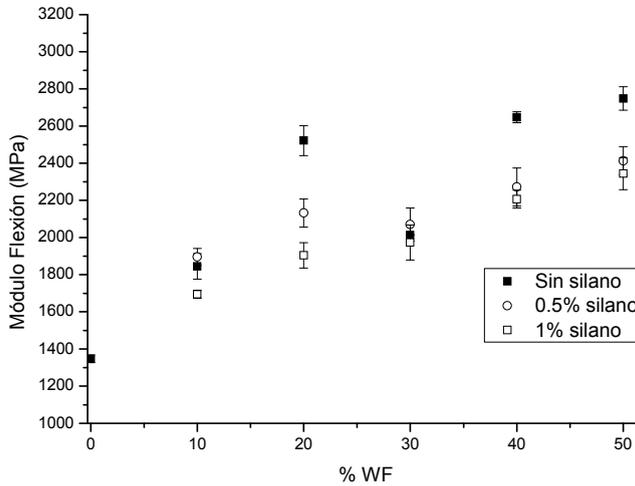


Figura 5.21 Valores del módulo en flexión en función del contenido de madera y de silano.

Como cabía esperar, el módulo en flexión aumenta con el contenido de madera, debido a que la madera es más rígida que la matriz de polipropileno. La adición de madera provoca que haya una restricción de la flexibilidad molecular. En este sentido, cabe destacar que los valores del módulo se ven afectados por la cantidad de relleno y su orientación, y en menor medida por la adhesión polímero – madera (*Maldas 1994*). Otros autores han obtenido resultados similares en materiales compuestos polietileno – madera (*Bengtsson 2006-b, Cantero 2003*).

Esta tendencia de aumento del módulo con la cantidad de relleno es similar en las muestras que contienen silano en su formulación. Además, se observa un descenso en el módulo en flexión de los materiales compuestos con silano con respecto a los materiales compuestos que no lo contienen, al igual que ocurría en el módulo elástico medido en tracción.

Por otro lado, los valores de la tensión máxima se presentan en la figura 5.22.

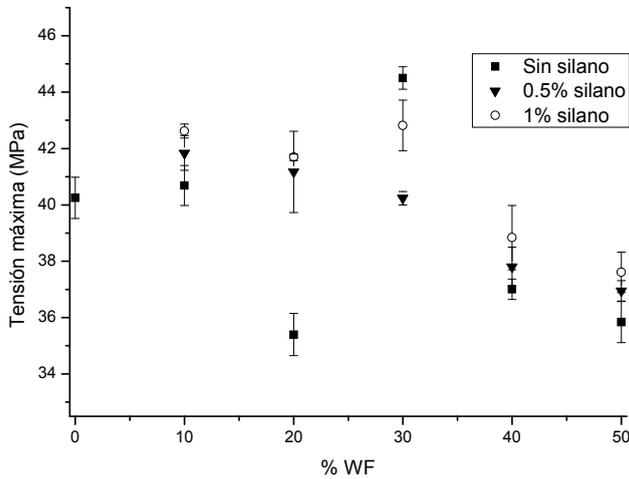


Figura 5.22 Valores de la tensión máxima soportada por las muestras en función del contenido de madera y del contenido de silano.

A bajas concentraciones de madera, los valores de la tensión máxima son similares al del polipropileno, encontrándose un ligero aumento de la tensión con el contenido de silano. Con elevadas concentraciones de madera, la tensión disminuye respecto al polipropileno, y se pone de manifiesto un aumento de los valores como consecuencia de la adición de silano. El aumento de la tensión máxima con el contenido de silano pone de manifiesto la compatibilidad del sistema, sin embargo, no se aprecian diferencias importantes al añadir un 0.5 o un 1% de silano. Asimismo, cabe destacar las muestras B y C que presentan una desviación de esta tendencia, debido probablemente a la heterogeneidad de las muestras.

El aumento de la adhesión entre el relleno y la matriz de polipropileno hace posible que haya una transferencia de tensión entre ambos componentes durante la flexión. Por lo tanto, se produce un aumento de la resistencia de los materiales compuestos que contienen silano (Stark 1999).

4 ESTUDIO DE LA RESISTENCIA A IMPACTO

Para determinar la energía absorbida por los materiales durante su fractura, se realizan ensayos de impacto. La energía para romper una muestra en un péndulo de impacto convencional (no instrumentado), se mide aplicando el teorema de conservación de la energía.

Los ensayos de impacto llevados a cabo en este trabajo son del tipo Charpy, con péndulo de impacto de energía nominal 7.5 J. Las probetas empleadas se obtuvieron por inyección, con forma rectangular, de dimensiones 80 x 10 x 4 mm³ sin entalla, tal como se especifica en la norma ISO 179. Todos los ensayos se realizaron a temperatura ambiente. Se rompieron un mínimo de seis probetas para cada composición.

La media de los valores de resistencia al impacto se muestra en la figura 5.23.

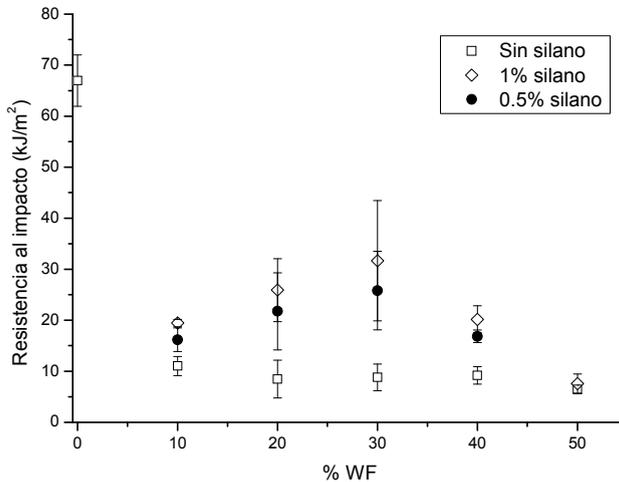


Figura 5.23 Valores de la resistencia al impacto Charpy de los materiales compuestos.

Como cabe esperar, la resistencia al impacto del polipropileno desciende bruscamente cuando se añade la madera como relleno. Si se tienen en cuenta las desviaciones estándar, los valores de resistencia al impacto permanecen prácticamente constantes para las distintas cantidades de madera, en los materiales PP/WF sin compatibilizar.

La incorporación de partículas rígidas a la matriz de polipropileno y la débil adhesión interfacial entre la madera y la matriz, produce materiales más frágiles. El tratamiento de las partículas de madera con el agente de acoplamiento aumenta la tenacidad de los WPCs en todas las muestras estudiadas. El aumento es proporcional a la cantidad de silano empleada. El valor máximo se obtiene para el material compuesto que contiene un 30% de madera tratada con un 1% de silano. Este máximo es debido, probablemente a los diferentes procesos de deformación micromecánicos afectados, a su vez, por la interacción entre el polímero y el relleno y por las interacciones entre las partículas de relleno (*Pukánszky 1995*).

Por otro lado, con elevadas cantidades de madera (muestras D y E), el serrín tiende a formar aglomerados en la matriz de polipropileno (*Mascia 1974*), y esto puede crear regiones de concentración de tensiones en los materiales compuestos, con lo cual se requiere menor energía para el inicio y propagación de las grietas. Este fenómeno se observó en las propiedades mecánicas discutidas anteriormente. Cuando el serrín se trata con el agente de acoplamiento, la resistencia al impacto de las muestras D y E aumenta, sin embargo este aumento no es tan elevado como cabía esperar, probablemente debido a que la cantidad de agente de acoplamiento no fue suficiente para prevenir la formación de aglomerados de serrín. El aumento de la tenacidad también indica un aumento de la adhesión entre el serrín y el polipropileno en todos los materiales compuestos, sin embargo, la efectividad del silano es mayor en los compuestos con bajas cantidades de relleno (muestras A, B y C) (*Bengtsson 2006, Oksman 1998*).

5 DUREZA

Los resultados de la dureza Shore D se presentan en la figura 5.24. Puede observarse que los materiales compuestos presentan mayores valores de dureza comparado con la matriz de polipropileno debido a la mayor rigidez de los compuestos al añadir el refuerzo.

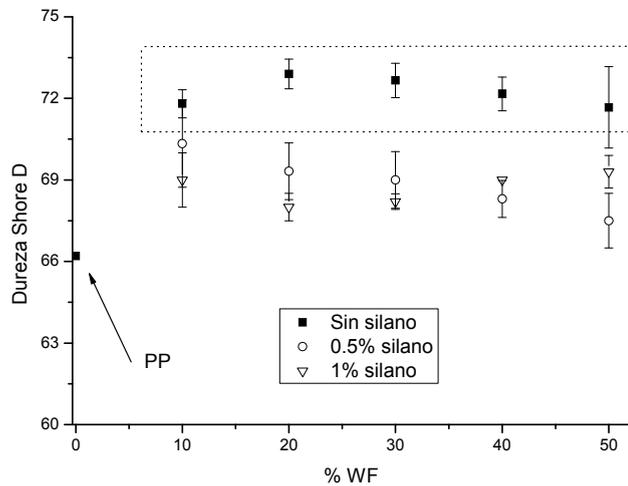


Figura 5.24 Valores de la dureza en función del contenido de madera y de silano.

Asimismo, los datos muestran un ligero aumento al añadir madera a la formulación, obteniéndose valores ligeramente más elevados para las mezclas formuladas con mayor porcentaje de madera y manifestándose un pequeño descenso con la adición de silano.

Sin embargo, puede afirmarse que todos los materiales compuestos presentan valores de dureza similares si se comparan las series de materiales en función del contenido de silano presente en la formulación.

6 ANÁLISIS MORFOLÓGICO POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

El estudio de la morfología de los materiales compuestos permite obtener una información muy valiosa sobre la microestructura de los mismos, que está directamente relacionada con sus propiedades macroscópicas.

En los materiales compuestos aquí estudiados, mientras la matriz polimérica es hidrófoba, el relleno de madera es hidrófilo por lo que el sistema resultante es un sistema heterogéneo, con una elevada tensión interfacial y una pobre adhesión entre las fases. El tamaño, forma y distribución de las mismas, es decir, la morfología de la mezcla, condiciona en gran manera sus propiedades (Paul 1978).

La forma, el tipo y la distribución espacial de las fases es el resultado de una inter-asociación compleja entre la viscosidad y la elasticidad de las fases, las propiedades interfaciales, la composición de la mezcla y las condiciones de procesado (Marco 2004). La magnitud de las interacciones entre relleno y matriz viene condicionada principalmente por la afinidad entre las dos fases y el área superficial de las partículas. En el caso del polipropileno, no existe una gran afinidad entre las partículas polares del serrín y la matriz no polar, por lo que la interacción entre las dos fases es muy limitada. La modificación de la interfase mediante agentes de acoplamiento adecuados modifica sustancialmente este comportamiento en la interfase. Por lo tanto, el nivel de interacción entre el relleno y la matriz debe ser objeto de estudio, al ser estas interacciones el medio de transferencia de esfuerzos entre ambas fases. La separación del polipropileno y la madera en la interfase es uno de los mecanismos de deformación más importantes de los sistemas cargados (Kinloch 1983, Vollenberg 1988, Pukanszky 1994).

Recubrimiento de muestras en microscopía

Para obtener las condiciones óptimas de visualización en microscopía electrónica, las muestras deben reunir dos condiciones básicas: buena

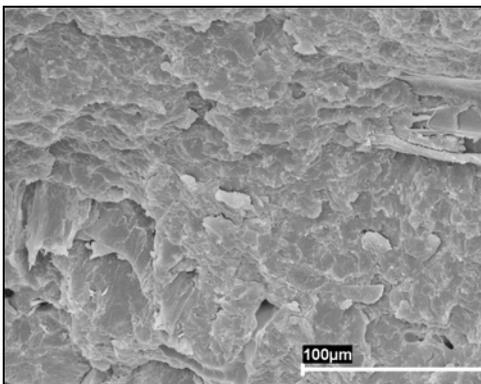
conductividad eléctrica y alta densidad superficial en el material. Cuando se intenta visualizar un material con bajo grado de conductividad y baja densidad, se observa una disminución de la resolución del microscopio, así como gran dificultad en la obtención de un buen enfoque. Estas dificultades se solucionan con la aplicación de un recubrimiento muy fino de un material de elevada conductividad eléctrica y de elevada densidad, como el oro.

La capa de oro debe ser lo más fina ($250 - 500 \text{ \AA}$) y continua posible para obtener una trayectoria conductora. Para el recubrimiento se ha empleado un equipo de pulverización catódica BAL-TEC SCD 004.

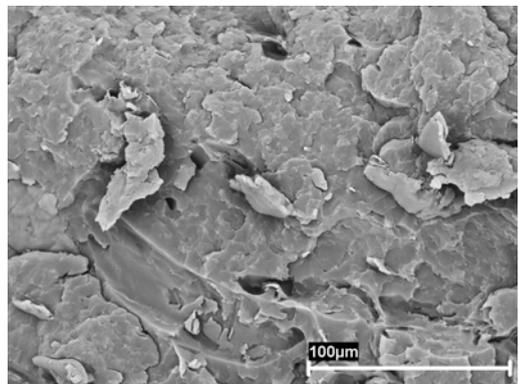
ANÁLISIS MORFOLÓGICO

La caracterización morfológica de los distintos compuestos muestra que la dispersión de las partículas no es uniforme, sin que hayan aparecido patrones o disposiciones de partículas definidas.

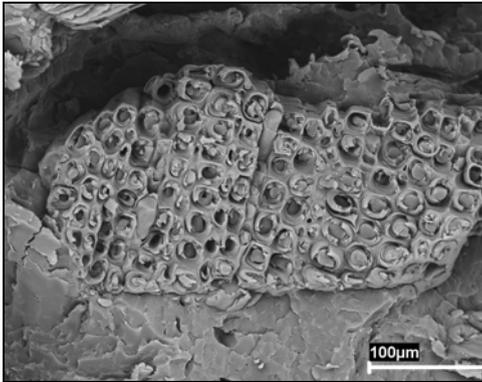
La observación de las superficies fracturadas de los materiales compuestos proporciona información acerca de la interfase relleno/matriz y con ello se puede corroborar las conclusiones obtenidas del análisis de las propiedades mecánicas. Las micrográficas de la figura 5.25 muestran una vista general de la superficie de fractura de las muestras A, B, C, D y E.



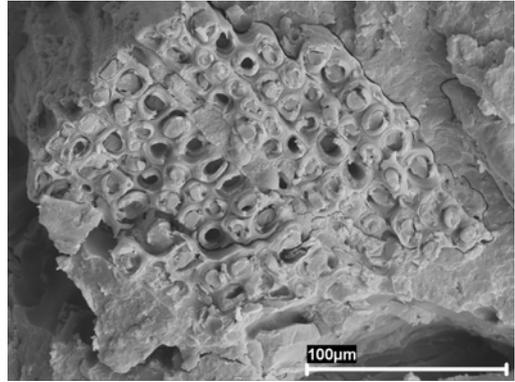
Muestra A



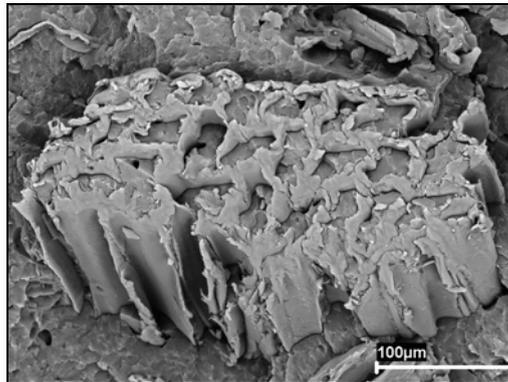
Muestra B



Muestra C



Muestra D



Muestra E

Figura 5.25 Micrografías de las muestras A, B, C, D y E.

Como se puede observar, las superficies de fractura de estos materiales difieren entre si. Las micrografías correspondientes a las muestras A y B muestran una superficie rugosa y las celdas de la madera no son visibles, mientras que son claramente visibles en las muestras C, D y E. Además, la micrografía del material compuesto C muestra que los capilares de la madera no están deformados y están completamente rellenos de polipropileno, como puede observarse con más detalle en la figura 5.26.

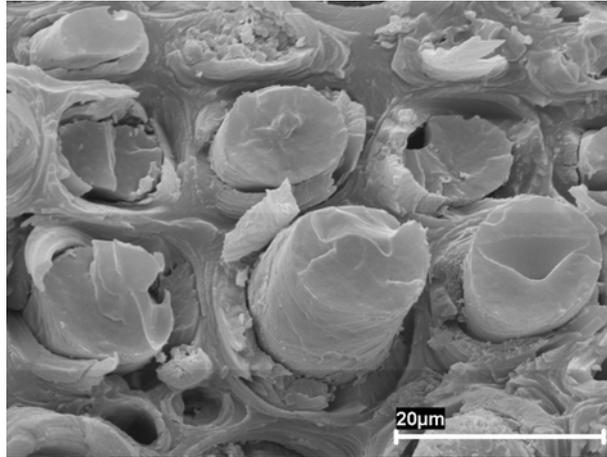


Figura 5.26 Micrografía correspondiente a la muestra C.

En la muestra E, la cantidad de matriz no es suficiente para llenar los capilares de la madera, se observan los capilares vacíos y aglomeraciones de partículas de serrín. Además, las celdas de la madera se deforman durante el procesado, como puede verse más detalladamente en la micrografía de la figura 5.27.

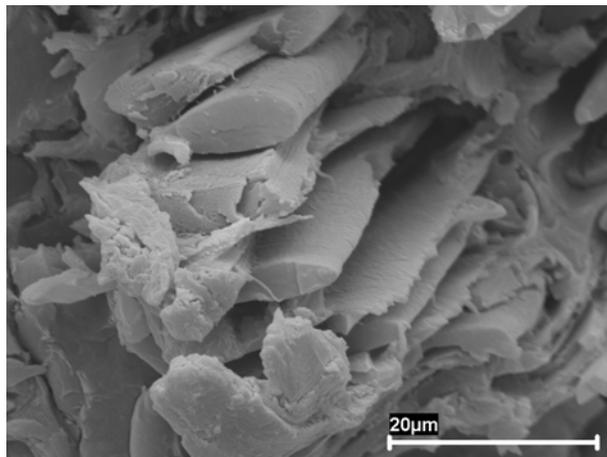
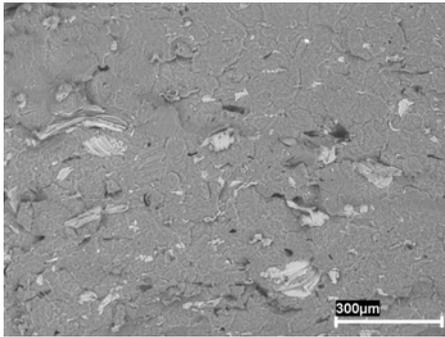


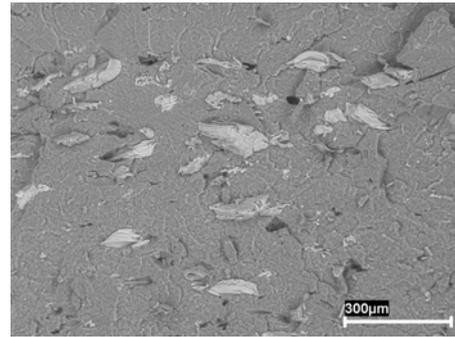
Figura 5.27 Micrografía correspondiente a la muestra E.

De modo general, como se vio en el análisis de las propiedades mecánicas, el módulo de Young aumenta con el contenido de carga mientras que la tensión y

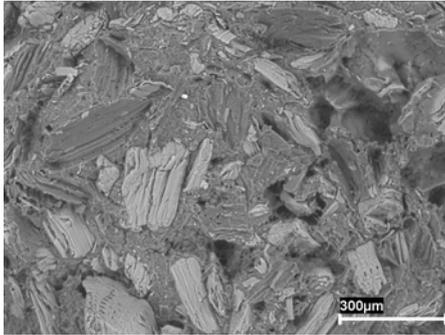
la deformación en la rotura se ven reducidos. Por otra parte, una mala dispersión de la carga resulta en la formación de aglomerados de partículas rígidas, las cuales provocan generalmente un deterioro de las propiedades mecánicas (Mancar 1989, Nielsen 1974), como ocurre en las muestras D y E (ver figura 5.28).



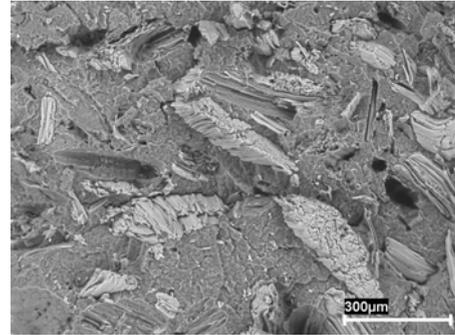
Muestra A



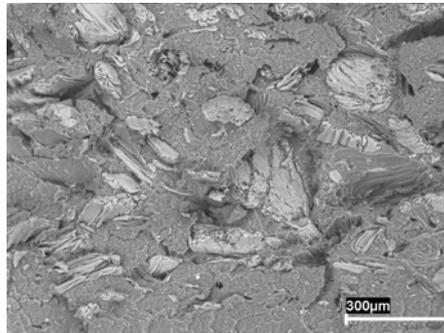
Muestra B



Muestra C



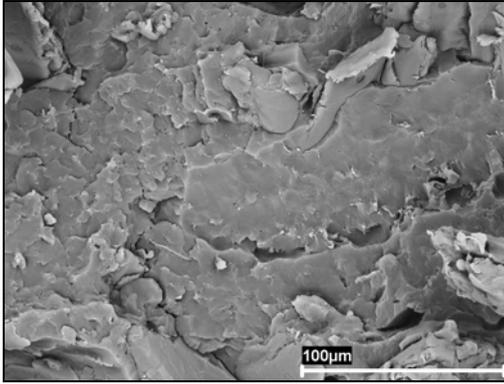
Muestra D



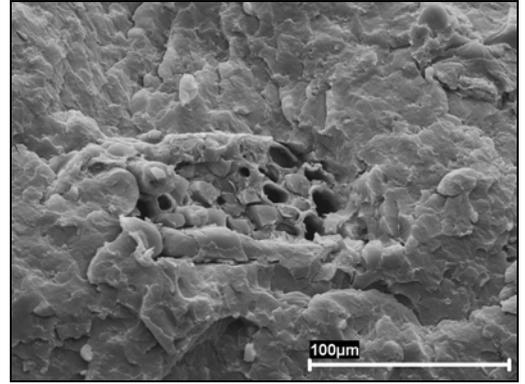
Muestra E

Figura 5.28 Micrografías de las muestras A, B, C, D y E sin metalizar.

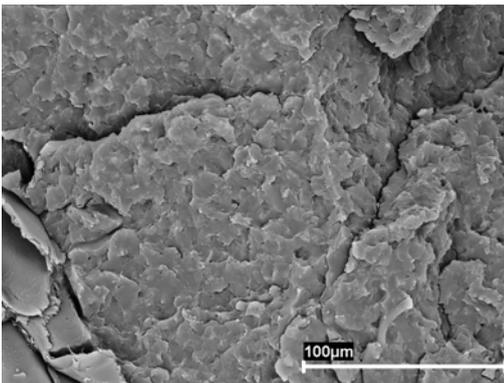
Las micrografías de la figura 5.29 corresponden a las muestras con madera tratada con un 0.5 y un 1% de silano.



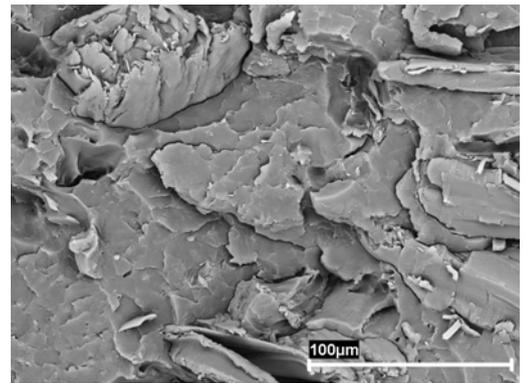
Muestra A05



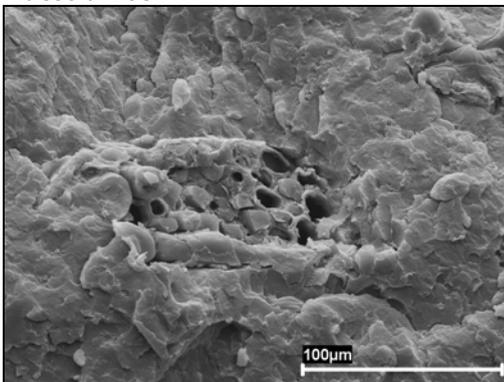
Muestra A1



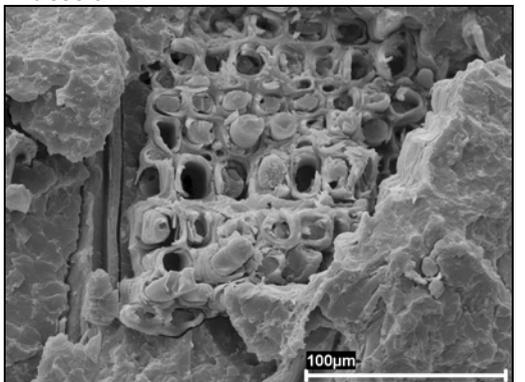
Muestra B05



Muestra B1



Muestra C05



Muestra C1

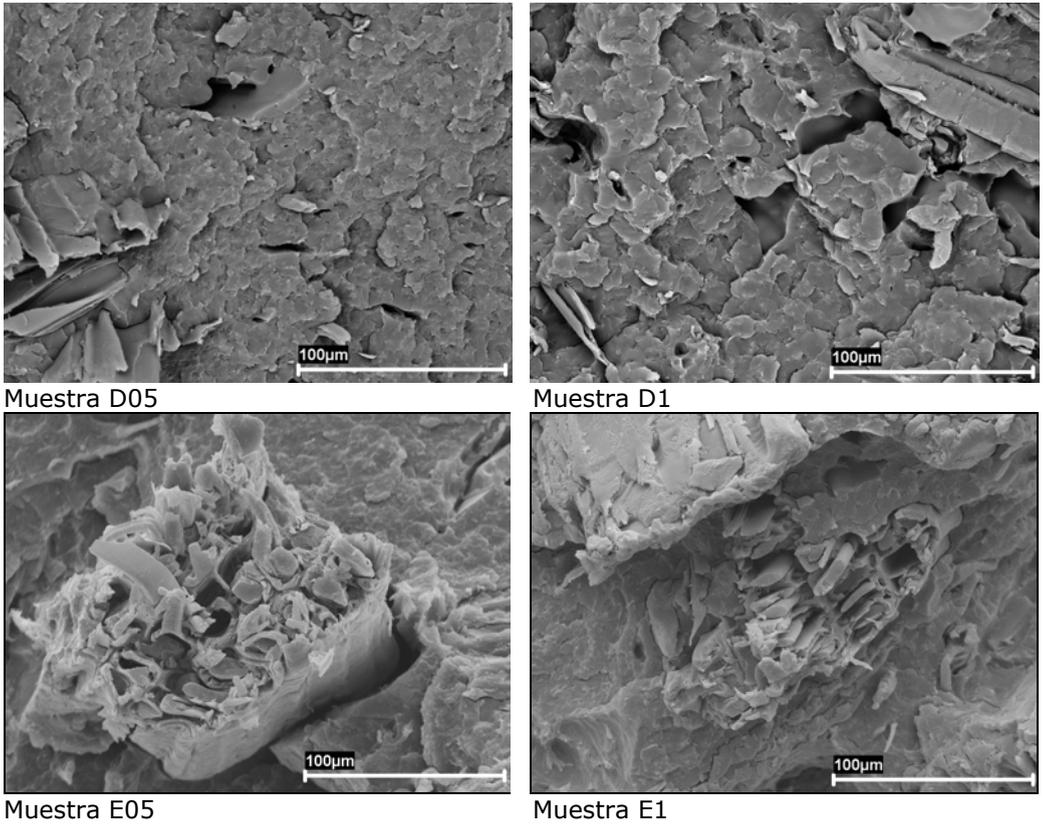


Figura 5.29 Micrografías de las muestras A, B, C, D y E compatibilizadas con 0.5 y 1% de silano.

Un aspecto importante observado en la morfología de las muestras, es el aumento en el número de huecos en los materiales compuestos que contienen madera tratada con silano. La presencia de huecos en los WPCs es habitual debido a la degradación térmica de la madera durante el procesado. Este efecto puede minimizarse empleando bajas temperaturas en el procesado de las mezclas y mediante el empleo de sistemas desgasificadores, aunque es difícil eliminar todos los huecos.

El tratamiento superficial de las partículas de serrín impide la inclusión del polipropileno en las celdas de la madera y por lo tanto aumenta el número de celdas vacías con la cantidad de silano incluido en la formulación (comparar las micrografías C, C05 y C1) y con ello aumenta el número de huecos presentes.

Estas observaciones pueden verificarse mediante la medida de la densidad de los materiales compuestos (Núñez 2002). Los valores experimentales de la densidad están por debajo de la regla de las mezclas, lo cual demuestra la presencia de huecos en los materiales. Se observa un mayor número de huecos a medida que aumenta la cantidad de WF en el material compuesto, figura 5.29. Con la presencia de silano, tiene lugar una inmovilización de la matriz en la superficie de las partículas de WF provocando que la matriz no consiga llenar el espacio disponible generando así zonas de menor densidad, o incluso huecos.

La mejora en la compatibilidad en muestras con bajo contenido de madera se corresponde con la información obtenida por SEM, al comparar, por ejemplo, las morfologías asociadas a las mezclas A y A05, como puede verse en la figura 5.30. En la mezcla A (90/10) se observa con claridad como la superficie de fractura muestra cavidades, lo que indica que las partículas de madera se han desprendido sin desgarrar la matriz. Al mismo tiempo, las cavidades ocupadas por las partículas de serrín muestran superficies limpias y los niveles de fractura están muy bien definidos, lo que indica una pobre adhesión entre los componentes. Por el contrario, en la mezcla A05 (90/10 con 0.5% silano), las superficies de las partículas de serrín están prácticamente embebidas por la matriz polimérica, siendo más difícil su diferenciación. Se han obtenido resultados similares en mezclas polipropileno - madera que empleando ionómero como compatibilizante (Bouza 2007).

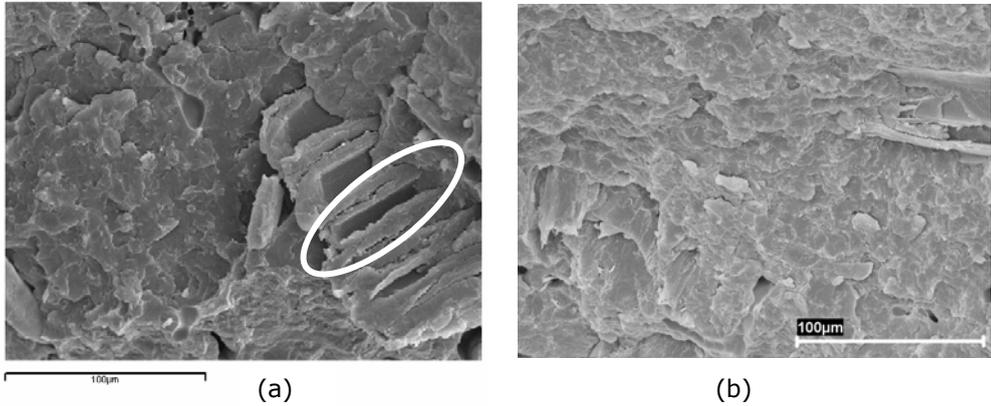


Figura 5.30 Micrografía SEM de la mezcla 90/10 (a) y 90/10 con 0.5% silano (b).

En muestras con elevado contenido de madera (muestras E05 y E1), se produce un deterioro de la estructura de las celdas de la madera y, con ello, un llenado irregular de las cavidades por el polipropileno. Así, en el estudio de las propiedades mecánicas, se pone de manifiesto un aumento del módulo de Young, hasta una concentración de un 30% de madera, sin embargo, con concentraciones más elevadas, el aumento no sigue la misma tendencia debido a la presencia de aglomerados y el deterioro de las celdillas de la madera.

EFFECTOS DEL PROCESADO EN LAS MEZCLAS

El tipo de procesado que sufren los materiales compuestos, así como los parámetros de procesado, influyen en la morfología desarrollada por los materiales. En este aspecto se han realizado diversos estudios en los que se ponen de manifiesto las diferencias entre las propiedades de los materiales procesados con baja deformación por cizalla, como es, por ejemplo, el moldeo por compresión, y de las obtenidas con el mismo material pero con un procesado de alta velocidad de cizalla (moldeo por inyección). En este último

caso, el flujo de material fundido dentro de la cavidad del molde es complejo. Tadmor (*Tadmor 1974*) propuso un modelo para este flujo teniendo en cuenta los intercambios de calor, la alta cizalla en la zona de la pared del molde y la naturaleza del polímero (*Bowman 1981, Murphy 1988*).

Como puede observarse en la figura 5.31, el flujo en el frente de avance del material es extensional debido a la alta cizalla existente en esta zona. Las moléculas así son rápidamente enfriadas por el contacto con las paredes del molde frío, lo que impide los procesos de relajación de las moléculas y que se conserve la orientación de las mismas.

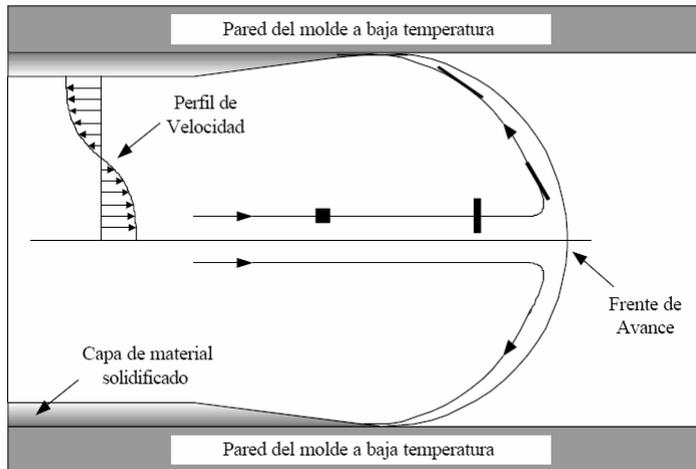


Figura 5.31 Modelización del flujo de plástico fundido durante el proceso de inyección según Tadmor (1974).

Se conoce por la literatura (*Nielsen 1994*) que en ciertos materiales compuestos polímero/carga inyectados, se forma una piel rica en polímero, mientras que el interior contiene una mayor cantidad de carga (conocida como distribución "skin - core").

Murphy (*Murphy 1988*) utilizó este modelo para explicar la estructura en capas de una pieza inyectada de polipropileno (estructura piel-núcleo). Esta estructura esta generalmente constituida por tres capas: la primera capa o piel

se compone de moléculas de polímero altamente orientadas en la dirección del flujo (*Fujiyama 1991, Kalay 1997*).

La segunda capa o capa de cizalla consiste en material también altamente orientado, pero en un grado menor respecto a la piel. La tercera capa, el núcleo, está compuesta de esferulitas linealmente no orientadas. Este trabajo también pone de manifiesto que la piel de la probeta corresponde a la fracción de material cristalizado durante la etapa de llenado de la cavidad mientras la cristalización de las otras regiones de la pieza ocurre durante las etapas de mantenimiento y refrigeración.

La orientación de las moléculas poliméricas mejora las propiedades mecánicas de la pieza inyectada, respecto a una pieza obtenida por otro proceso (*Fujiyama 1995*).

La estructura piel-núcleo depende esencialmente de las condiciones de inyección, esto es, temperatura del molde, temperatura del fundido, velocidad de inyección, etc. Sin embargo, el peso molecular del polímero también afecta a esta estructura (*Karger-Kocsis 1999*) ya que está relacionada con la viscosidad en fundido.

Las micrografías de las figuras 5.32 indican que, en general, la uniformidad en la distribución de las partículas se mantiene a lo largo de la parte central de la probeta. Si bien, parece existir un gradiente en el contenido de carga de menor a mayor conforme nos desplazamos hacia el centro, apreciándose un claro efecto piel-núcleo.

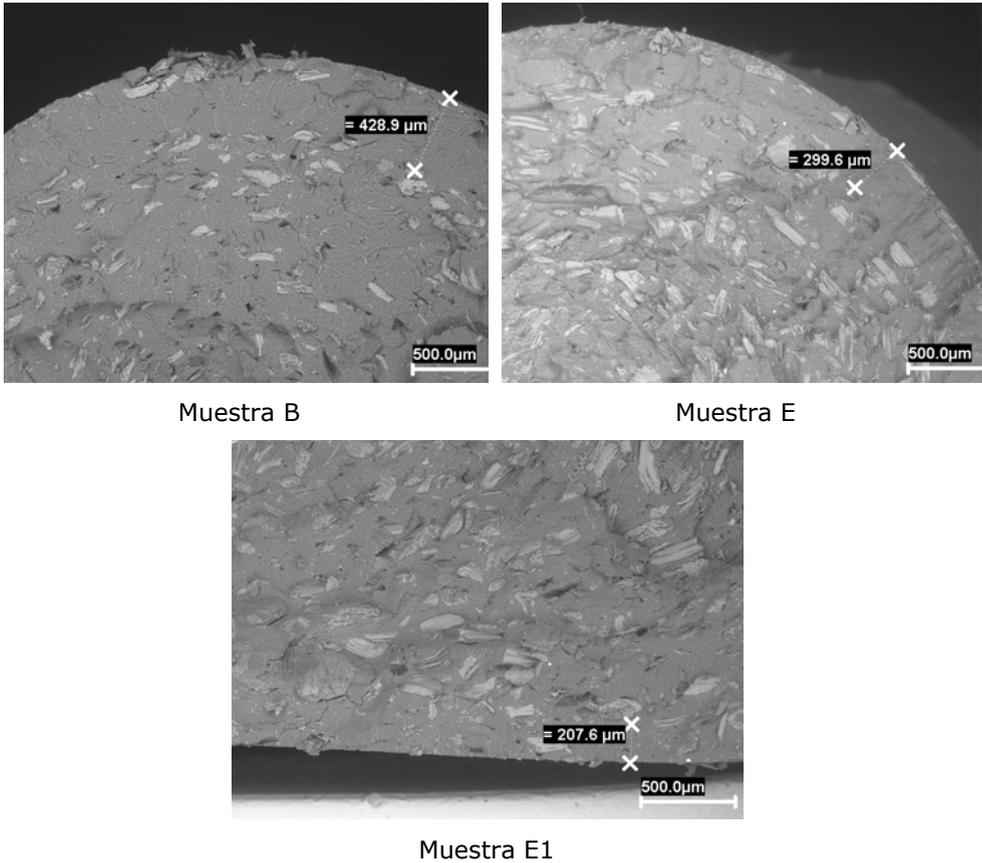


Figura 5.32 Distribución piel – núcleo de las muestras indicadas en la figura.

La cara más externa de la probeta, correspondiente a una capa donde predomina la matriz, corresponde a la matriz que solidifica al entrar en contacto con la pared fría del molde. A medida que aumenta el contenido de madera, disminuye el espesor de la piel al igual que con la adición de silano. Sin embargo, se estima que la repercusión sobre las propiedades macroscópicas del material no será significativa debido al delgado espesor que presenta.

CONCLUSIONES

- Las propiedades dinamomecánicas de los compuestos indican que el modulo de almacenamiento en la zona vítrea y en la zona gomosa aumenta con la cantidad de madera, obteniéndose un máximo en la muestra C.
- Las curvas de tan delta muestran que la T_g del polipropileno aumenta proporcionalmente con la cantidad de madera, lo que puede atribuirse a la reducción de la movilidad de los segmentos amorfos del polipropileno cuando éste se encuentra introducido en los capilares de la madera.
- El pretratamiento de la madera con el organosilano no produce unas variaciones importantes en el modulo de almacenamiento, sin embargo, la T_g se reduce en todos los compuestos que contienen silano. El tratamiento con el silano modifica la superficie del relleno, aumentando su dispersión en la matriz pero impidiendo la inclusión del polipropileno en la madera, y por lo tanto, aumentando la movilidad de la cadena de polipropileno.
- La presencia del viniltrimetoxisilano influye de forma importante en las propiedades mecánicas de los WPCs.
- La madera actúa como refuerzo de la matriz, por lo tanto aumenta el módulo elástico en tracción de los materiales compuestos hasta un 30% de relleno. La resistencia a la tracción del PP desciende en compuestos con la madera no tratada, debido a la pobre transferencia de tensión en la interfase polímero/matriz.
- En las formulaciones que contienen silano, los parámetros mecánicos demuestran que aumenta la dispersión del serrín en la matriz de PP y se obtienen materiales menos rígidos. El aumento de la resistencia a la

tracción indica que el tratamiento con silano aumenta también la adhesión entre el relleno y la matriz.

- La comparación de los datos experimentales con los modelos teóricos empleados no predicen de forma correcta el comportamiento del módulo en los materiales compuestos.
- El ajuste de los datos de σ_y al modelo de Pukánszky muestra que la adición de silano produce una distribución más homogénea de las partículas de serrín que se aproxima a una distribución bigranulométrica característica de este tipo de relleno. En cuanto a la interacción entre los componentes, la adición de un 0.5% de silano produce un aumento de interacción entre el relleno y la matriz, sin embargo, con la adición de un 1% de silano, el parámetro b no aumenta.
- La resistencia al impacto de los WPCs alcanza un máximo en la muestra C1, de nuevo se pone de manifiesto que el tratamiento con el silano aumenta la resistencia de los materiales compuestos que contienen cantidades relativamente bajas de serrín (inferiores al 30%).
- En relación a la dureza, se muestra un ligero aumento respecto al polipropileno al añadir la madera a la matriz y se manifiesta un pequeño descenso con la adición de silano. Sin embargo, todos los materiales compuestos presentan valores similares si se comparan entre si y son siempre superiores a la matriz de polipropileno.
- Los análisis morfológicos de los materiales compuestos revelan que la adición del silano en las formulaciones aumenta la dispersión del relleno en la matriz, y que el tratamiento superficial de las partículas de madera impide la inclusión del PP en las celdas, y como consecuencia desciende la densidad de los materiales.

Referencias

- Ahmed S, Jones FR*, J. Mater. Sci. 25, 4933 (1990)
- Amash A, Zugenmaier P*, J. Appl. Polym. Sci. 63, 1143 (1997)
- Bengtsson M, Oksman K*, Composites: Part A 37, 752 (2006)
- Bengtsson M, Oksman K*, Composites Sci. Tech. 66, 2177 (2006)-b
- Bezeredi A, Demjen Z, Pukánszky B*, Die Angewandte Makrom Chemie 256, 61 (1998)
- Bouza R, Marco C, Martín Z, Gómez MA, Barral L*, Rev. Iber. Polim. 8, 1, (2007)
- Bowman J*, J. Mater. Sci. 16, 151 (1981)
- Boyd RM*, Polymer 26, 323 (1985)
- Browning BL*, Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Ed. Bikales NM, Gaylord NG, Mark HF. New York, p.1 (1971)
- Buttrey DM*, In Polymer Engineering Composites; Richardson MOW, Ed.; Applied Science: Londres, Cap. 12 (1977)
- Cantero G, Arbelaiz A, Mugika F, Valea A, Mondragon I*, J. Reinf. Plast. Composites 22, 37 (2003)
- Caraschi JC, Leao AL*, Materials Research 5, 405 (2002)
- Chawla KK*, Composites Materials science and Engineering. Springer, New York. Cap.12 (1987)
- Counto UJ*, J. Mag. Conc. Res. 16, 129 (1964)
- Ferry JD*, Viscoelastic Properties of Polymers, 3^{er} Ed., Wiley, New York Cap. 3 (1980)
- Fujiyama M*, in Popypropylene: Structure, Blends and Composites, Vol. 1, Structure and Morphology, Chapman & Hall Ed., London, p. 167 (1999)-a
- Hirsch TJ*, J. Amer. Conc. Inst. 59, 427 (1962)
- Ishai O, Cohen LJ*, J. Comp. Mater. 1, 390 (1967)

- Kalay G, Bevis MJ*, J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 35, 241 (1997)
- Karger – Kocsis J, Mouzakis DE, Ehrenstein GW, Varga J*, J. Appl. Polym. Sci. 73, 1205 (1999)
- Kilnoch AJ, Young RJ*, Fracture Behaviour of Polymers. Ed. Elsevier, London. Cap.2 (1983)
- Maldas D, Kokta BV*, J. Adhes. Sci. Technol. 8, 1439 (1994)
- Marcovich NE, Aranguren MI, Reboredo MM*, Polymer 42, 815 (2001)
- Mascia L*, "Los efectos de los aditivos en los plásticos" Index, Madrid p.110 (1974)
- Matthews RG, Ward IM, Capaccio G*, J Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys. 37, 51 (1999)
- McGrum NG, Read BE, Williams G*, Anelastic and dielectric effects in polymeric solids. London. London: Wiley Cap. 1 (1967)
- Murphy MW, Thomas K, Bevis MJ*, Plastics Rubber Proc. Appli., 9, 3 (1998)
- Nielsen LE*, "Mechanical properties of polymers and composites", Vol. 2, Marcell Dekker Co., New York (1974)
- Nicolais L, Narkis M*, Polym. Eng. Sci. 11, 194 (1971)
- Narkis M*, J. Appl. Polym. Sci. 20, 1597 (1976)
- Narkis M, Nicolais L, Joseph E*, J. Appl. Polym Sci. 22, 2391 (1978)
- Núñez A, Sturm PC, Kenny JM, Aranguren MI, Marcovich NE, Reboredo MM*, J. Appl. Polym. Sci. 88, 1420 (2003)
- Nuñez AJ, Kenny JM, Reboredo MM, Aranguren MI, Marcovich NE.* Polym. Eng. Sci. 42, 733 (2002)
- Oksman K, Clemons C*, J. Appl. Polym. Sci. 67, 1503 (1998)
- Oksman K, Lindberg H*, J. Appl. Polym. Sci. 68, 1845 (1998)-b
- Paul B*, Trans. Amer. Inst. Mech. Eng. 36, 218 (1960)
- Pukánsky B*, Composites, 21, 255 (1991)
- Pukánsky B, Tudos F, Manca J, Kolarik J*, J. Mater. Sci. Lett. 8, 1040 (1989)

Pukánszky B, Particulate filled polypropylene: Structure and Properties. In: Polypropylene, Structure, Blends and Composites, Vol. 3. Composites Ed. J. Karger-Kocsis, Chapman and Hall (1995)

Rohatgi PK, Satyanarayana KG, Chand N, In International Encyclopedia of Composites; Lee SM, Ed.; VCH: New York, Vol. 4, p 8. (1991)

Rothon RN Particulate-Filled Polymer Composites 123 (1995)

Salemane MG, Luyt AS, J. Appl. Polym. Sci. 100, 4173 (2006)

Sanjeev S, Mohanty AK, Comp. Sci. Tech. 67, 1753 (2007)

Stark NM, Forest Prod. J. 49, 39 (1999)

Tadmor Z, J. Appl. Polym. Sci. 18, 1753 (1974)

Timoshenko S, "Resistencia de materiales. 1ª Parte: Teoría elemental y problemas" Espasa – Calpe, Madrid (1949).

Turcsanyi B, Pukánszky B, Tüdös F, J. Mater. Sci. Lett. 7,160 (1988)

Vollenberg P, Heikens D, Ladan HCB. Polym. Eng. Sci. 9, 382 (1988)

Woodhams RT, Thomas G, Rodgers DK, Polym. Eng. Sci. 24, 1166 (1984)

Wunderlich B, The nature of glass transition and its determination by thermal Analysis. In: Assignment of the glass transition, Seyler RJ, Ed. ASTM STP 1249, (1994)

Capítulo 6

EFECTOS AMBIENTALES

Capítulo 6

EFFECTOS AMBIENTALES

1 INTRODUCCIÓN

2 ABSORCIÓN DE HUMEDAD

- 2.1 Isotermas de absorción
- 2.2 Propiedades dinamomecánicas
- 2.3 Propiedades mecánicas

3 EFECTO DE LA RADIACIÓN

- 3.1 Aditivos para prevenir el envejecimiento
- 3.2 Propiedades mecánicas
- 3.3 Análisis de superficie

4 COMPARACIÓN DE LOS EFECTOS DE LA HUMEDAD Y RADIACIÓN EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS WPC

Conclusiones

Referencias

Capítulo 6

EFFECTOS AMBIENTALES

El objetivo de este capítulo es el estudio de cómo afectan los principales factores ambientales (como son la absorción de humedad y la radiación ultravioleta) a las propiedades de los materiales compuestos polímero/madera. Mediante el estudio de la variación de las propiedades dinamomecánicas y las propiedades mecánicas en flexión se evalúan estos efectos ambientales. Se completa el estudio con el análisis de la superficie de los materiales compuestos mediante análisis morfológico y la medida del color.

1 INTRODUCCIÓN

Para el empleo de los materiales compuestos polipropileno – madera (WPC) en aplicaciones exteriores como por ejemplo, mobiliario exterior, es de vital importancia el estudio de los efectos que produce la exposición ambiental, dado que podría degradar el material reduciendo así las propiedades de los materiales compuestos.

El proceso de exposición de los materiales a la combinación de la radiación y al resto de fenómenos atmosféricos, la temperatura, humedad, y los microorganismos, conduce a un deterioro progresivo de las propiedades que denominamos genéricamente envejecimiento.

Está documentado en la bibliografía que el envejecimiento de estos materiales es un factor importante a tener en cuenta dado que puede ocasionar cambios de color, lo cual afecta a su apariencia estética (Matuana 2001, Matuana 2002, Stark 2003), así como la pérdida de propiedades mecánicas, lo cual limita su aplicación (Stark 2003, Matuana 2002, Stark 2004, Stark 2006, Pagés 1996, Selden 2004).

En este sentido, existen ciertos inconvenientes a la hora de la utilización de la madera en los WPC, en particular, la fuerte propensión de la madera a la retención de humedad, su foto-degradación, su biodegradabilidad así como las débiles interacciones en la interfase madera – termoplástico.

Aunque los polímeros no son tan sensibles como la madera, también sufren degradación. Los principales factores que afectan a la foto-degradación de polímeros se resumen en la figura 6.1 (Marco 2004).

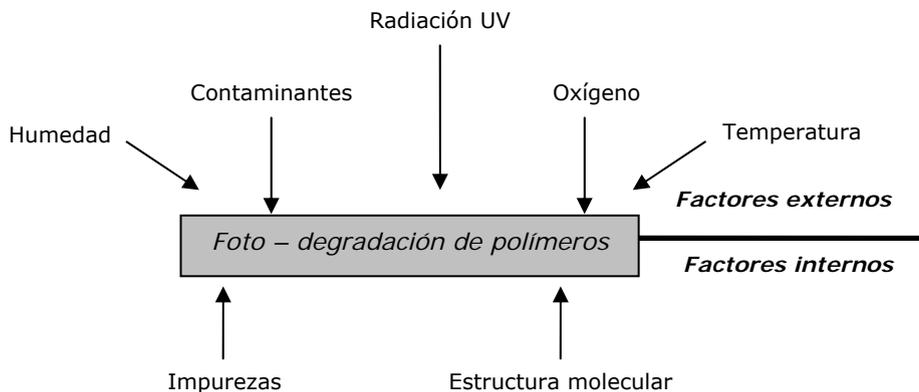


Figura 6.1 Principales factores que afectan a la foto-degradación.

En este capítulo, se han estudiado las modificaciones en las propiedades iniciales de los materiales compuestos debido al envejecimiento acelerado, como resultado de la exposición a la radiación ultravioleta y a la absorción de humedad, ya que son los

factores más importantes que producirían el envejecimiento de los WPC en condiciones reales de uso. La exposición a la radiación ultravioleta puede producir cambios en ambos componentes, tanto en el polímero como en la madera. Asimismo, los WPC también se ven afectados por la presencia de humedad, fundamentalmente debido a la absorción de agua de la madera.

2 ABSORCIÓN DE HUMEDAD

Los materiales sólidos absorben humedad cuando se introducen en agua o cuando se colocan en atmósferas húmedas hasta que alcanzan el equilibrio. En los materiales compuestos polipropileno – madera, el causante de la absorción de humedad es la madera, dado que el polipropileno es de naturaleza hidrófoba.

La madera es un material de naturaleza hidrófila y, cuando el agua penetra en la madera, la pared de celda se hincha. La presencia de agua acelera las reacciones de oxidación, y el hinchamiento de las fibras facilita la entrada de agua en el material compuesto. Además, con la presencia de agua se eliminan los componentes extractivos naturales de la madera (*Stark 2006*).

El fenómeno de absorción de humedad en la madera, está causado principalmente por los enlaces de hidrógeno entre las moléculas de agua y los grupos hidroxilo presentes en la celulosa. Teóricamente, una fuerte adhesión interfacial relleno – matriz puede ayudar a evitar que el agua penetre, reduciendo la higroscopicidad del material compuesto y así evitar un empeoramiento en las propiedades mecánicas (*Avella 1998*). Teniendo en cuenta esta observación, el grado de absorción de agua puede ser una medida indirecta de la adhesión interfacial.

La celulosa es el principal componente de la madera. Cada fibra de la celulosa es hueca y contiene un lumen en su centro, como muestra la estructura de la pared celular de la figura 6.2.

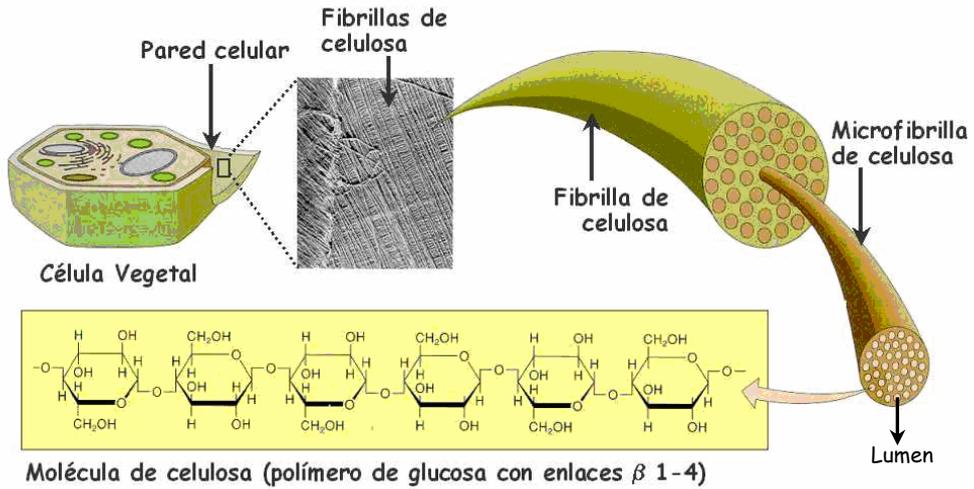


Figura 6.2 Representación de la estructura de la pared celular de la madera.

Por lo tanto, a la vista de la figura 6.2, existen tres regiones principales donde puede residir el agua absorbida por los materiales compuestos: en el lumen, en la pared celular y en el espacio de la interfase entre la madera y el PP.

El agua contenida en la madera se encuentra de tres formas diferentes (Kollman 1984):

- Agua libre: está ligada a la porosidad de la madera, se encuentra en forma líquida en los lúmenes, por fenómenos de capilaridad. Es decir, es la que se encuentra relleno las cavidades del lumen celular. No tiene influencia sobre las propiedades mecánicas (Lin 2002).
- Agua ligada: se sitúa en la pared celular gracias a los puentes de hidrógeno o a conexiones de tipo Van Der Waals.
- Agua de constitución: pertenece a las moléculas de las fibras celulares y no puede extraerse sino por una degradación térmica de éstas últimas.

2.1 ISOTERMAS DE ABSORCIÓN

Los ensayos de absorción de humedad se realizaron de acuerdo a la norma ISO 62, con probetas de dimensiones 80 x 10 x 4 mm a temperatura ambiente. Se seleccionaron distintas formulaciones de las que se escogieron tres probetas de cada una de ellas. Previamente al ensayo, se secaron en un horno a 105 °C durante 24 horas. Las muestras secas se pesaron en una balanza de 0.0001 g de precisión y se introdujeron posteriormente en agua destilada. En intervalos de tiempo regulares se retiraron las probetas, se secó su superficie y se determinó su peso. Los resultados se presentan como porcentaje de absorción de agua en relación con el peso seco de las muestras (ecuación 6.1).

$$M_t(\%) = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100 \quad \text{Ec. 6.1}$$

donde m_0 es la masa de la probeta seca y m es la masa de la muestra tras un tiempo t de inmersión en agua.

Dado que el PP no absorbe humedad, se puede asumir que toda la humedad absorbida por el material compuesto lo hace la madera hidrófila y no la matriz hidrófoba (Stark 2001).

Se estudió la absorción de humedad de las muestras con un 10, 30 y 50% de serrín (A, C y E). Además, con el objetivo de determinar la influencia del silano en la absorción de agua, se analizaron también las muestras con un 10, 30 y 50% de serrín tratado con un 1% de silano (A1, C1 y E1).

La figura 6.3 muestra el grado de absorción de humedad con el contenido de madera en función del tiempo de inmersión, para las muestras A, C y E.

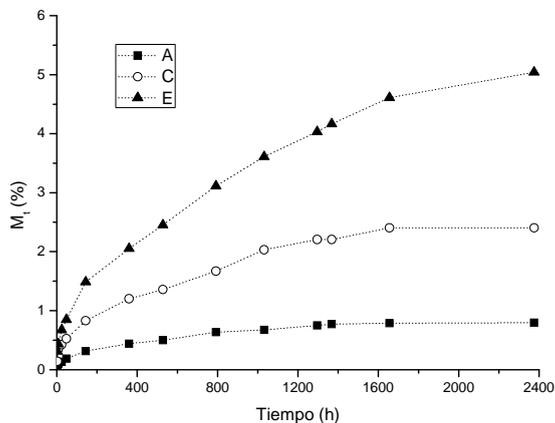


Figura 6.3 Contenido de humedad en función del tiempo de inmersión y del contenido de madera.

La figura 6.3 muestra que cuanto mayor es el contenido de madera, mayor contenido de humedad absorbe la muestra hasta el equilibrio. En este sentido, diversos autores han concluido que la absorción de humedad de los materiales compuestos aumenta con el contenido de madera (*Raj 1988, Stark 2001, Cantero 2003, Bledzki 2004*). Después de la inmersión en el baño de agua, las muestras absorbieron de un 0.8 a un 5% de humedad dependiendo de la cantidad de madera que contiene la muestra. Estos resultados se encuentran en concordancia con los mostrados por G. Cantero y col. que estudiaron la absorción de humedad de los materiales compuestos PP – madera con polipropileno injertado con maleico en cámara climática (*Cantero 2003*). El material compuesto absorbe agua continuamente hasta alcanzar un valor de equilibrio que permanece constante después de un cierto tiempo de exposición, diferente para cada una de las muestras. Diversos estudios con materiales compuestos similares alcanzan la saturación después de 600 – 800h de exposición (*Avella 1998, Costa 1999*).

Con el aumento de madera aumentan los huecos e imperfecciones en la interfase como resultado de una adhesión débil y de la humedad de la madera. Sin embargo, con concentraciones bajas de madera, la madera podría encontrarse totalmente

encapsulada en la matriz de polímero (Stark 2001). En el caso de total encapsulamiento de la madera, la matriz polimérica podría proteger a la madera de la humedad dado que la matriz es hidrófoba. Sin embargo, cuando se emplean elevadas cantidades de madera, la distancia y los huecos en la interfase aumentan por el hinchamiento de la pared celular (Qunfang 2002, Balatinecz 1997). Las tres regiones - lumen, pared celular y espacio de la interfase entre la madera y el PP- aumentan. Como resultado, el grado de absorción de humedad aumenta significativamente con el aumento del contenido de madera, como cabía esperar. Además, la geometría y el tamaño de partícula modifican la absorción de humedad. En este sentido, Raj y col. (Raj 1988) argumentan que las partículas pequeñas no se dispersan fácilmente debido a la elevada área superficial que expone más grupos hidroxilo. Con partículas de pequeño tamaño, se pueden formar aglomerados de partículas que contienen moléculas de agua residuales.

Para determinar la influencia del vinyltrimethoxy silano en la absorción de humedad de estos materiales compuestos, se lleva a cabo el estudio para las muestras A1, C1 y E1. La figura 6.4 muestra la absorción de humedad con el contenido de madera en función del tiempo de inmersión.

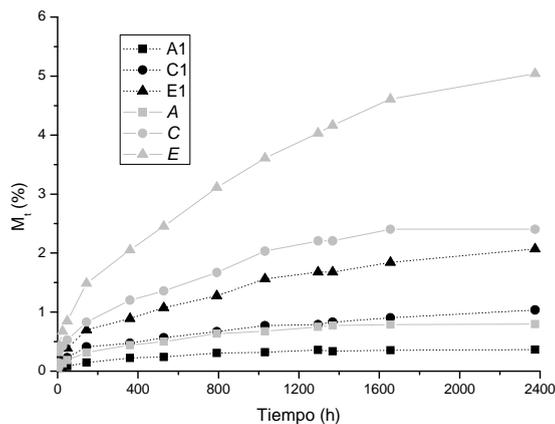


Figura 6.4 Influencia del contenido de humedad en función del tiempo de inmersión y del contenido de madera. En color gris se representan las isoterma de los materiales sin agente de acoplamiento.

Al mejorar la adhesión en la interfase polipropileno - serrín, se obtienen menores valores de absorción de agua en los materiales compuestos que contienen silano como agente de acoplamiento. Con la incorporación de silano, el agua tiene el acceso más restringido a las regiones reactivas de éstos y por lo tanto la higroscopicidad del relleno aumenta, siendo más difícil que el agua penetre en el material compuesto. Esto puede ser debido a la existencia de una menor cantidad de OH libre en la madera (Mansour 2006). El silano enlaza la madera y el polipropileno, lo cual imparte higroscopicidad a la madera y aumenta la adhesión interfacial entre la madera y el polipropileno (Maldas 1988). Mediante el uso del agente de acoplamiento se produce un aumento de la dispersión de la madera en la matriz de polipropileno y aumenta la adhesión entre los dos componentes (Lu 2000). Por lo tanto el empleo del agente de acoplamiento modifica la absorción de humedad de los WPCs (Steckel 2007), reduciendo significativamente el porcentaje de agua absorbida por los materiales.

En la tabla 6.1 se presentan los valores correspondientes a la absorción de humedad en la saturación ($M_{t (sat)}$).

Muestra	$M_{t (sat)}$ (%)
A	0.794
C	2.403
E	5.041
A1	0.364
C1	1.037
E1	2.071

Tabla 6.1 Valores de la absorción de humedad, en porcentaje, en el punto de saturación.

Estos valores ponen de manifiesto el descenso en la absorción de humedad debido a la adición de silano a las formulaciones.

Por otro lado, la apariencia visual de los materiales compuestos cambió como resultado de la absorción de humedad. Se produjo un cambio de color de marrón a marrón – blanquecino, especialmente en aquellas muestras que contienen elevados porcentajes de madera. Adicionalmente, el agua puede retirar determinados extractivos solubles al agua que le dan color a las partículas de madera.

Se espera, por lo tanto, que el agua contenida en la madera modifique las propiedades térmicas y mecánicas del material. A continuación se lleva a cabo el estudio de las propiedades dinamomecánicas y de las propiedades mecánicas en flexión de los materiales WPC después de absorber humedad hasta la saturación.

2.2 PROPIEDADES DINAMOMECÁNICAS

El comportamiento dinamomecánico de las muestras se realizó empleando un analizador Perkin – Elmer DMA 7, con geometría de flexión en tres puntos en probetas de dimensiones 2.5 x 4.5 x 20.5 mm. Los análisis se realizaron desde -50 °C a 150 °C, a la velocidad de calentamiento de 2 °C.min⁻¹ en atmósfera de helio con una frecuencia de deformación de 1 Hz. Se determinaron el módulo de almacenamiento (E') y la tangente del ángulo de desfase ($\tan \delta$) en función de la temperatura. Los valores de la temperatura de transición vítrea (T_g) se han medido en la curva de $\tan \delta$. Las muestras húmedas se analizaron una vez que alcanzaron el equilibrio en el baño de agua.

La tabla 6.2 muestra los valores de E' a diferentes temperaturas, así como la temperatura de la transición vítrea (T_g) para las muestras secas y las húmedas.

Muestra	Muestras secas			Muestras húmedas		
	E' (10 ⁹ Pa)		T _g (°C)	E' (10 ⁹ Pa)		T _g (°C)
	T=-30°C	T=30°C		T=-30°C	T=30°C	
PP	4.63	2.34	9.4	--	--	--
A	5.53	3.78	11.2	4.07	1.95	9.5
A1	4.51	2.54	9.7	4.73	1.08	9.5
C	5.87	3.84	10.0	4.74	3.39	8.9
C1	7.08	3.94	10.6	6.90	2.17	9.3
E	4.29	2.66	13.7	5.58	2.24	8.6
E1	4.69	2.90	9.9	3.47	1.91	8.6

Tabla 6.2 Valores del modulo de almacenamiento (E') y de la temperatura de transición vítrea (T_g)

La temperatura de transición vítrea y el modulo elástico dependen en gran medida del contenido de humedad en el material (*Marcovich 1998*).

Los datos del análisis dinamomecánico indican que el módulo de almacenamiento en la zona vítrea aumenta con el contenido de madera añadido a la formulación hasta alcanzar un máximo en la muestra con un 30% de madera. El modulo de almacenamiento en la zona gomosa muestra un también aumento con la cantidad de madera, igualmente, el máximo obtenido es para la muestra con un 30% de madera (*Bouza 2008*). Si comparamos estos resultados con las muestras que han absorbido humedad, podemos observar una reducción del modulo de almacenamiento en la zona vítrea y en la zona gomosa para todas las muestras estudiadas, excepto en la muestra E. Asimismo, se produce una reducción de la T_g. Esta reducción es mayor en las composiciones que no contienen silano, debido a que estas muestras absorben más humedad. El agua tiene un efecto plastificante en los materiales compuestos, por lo tanto, es de esperar un descenso del módulo y de la temperatura de transición vítrea.

2.3 PROPIEDADES MECÁNICAS

Los ensayos de flexión fueron realizados a una velocidad de ensayo de $5 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ según norma ISO 178, a temperatura ambiente en muestras secas y en muestras húmedas. Para cada material estudiado, se han roto un mínimo de ocho probetas para obtener el valor medio de los parámetros y las correspondientes desviaciones estándar.

La figura 6.5 muestra los valores del modulo en flexión de los materiales compuestos en función del contenido de madera y del agente de acoplamiento, para las muestras secas y las muestras húmedas.

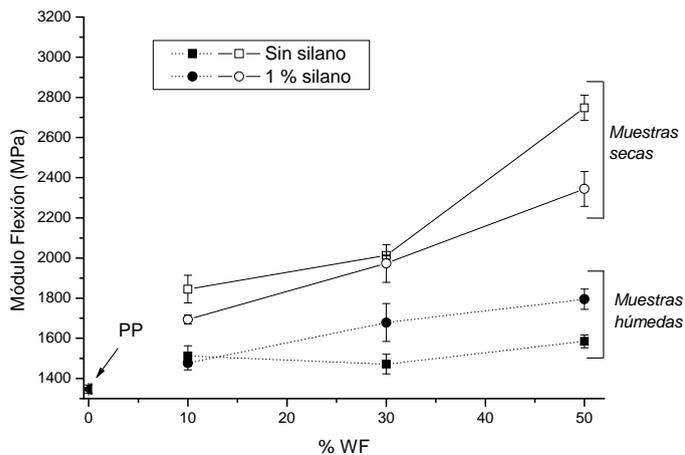


Figura 6.5 Módulo en flexión de las muestras secas y muestras húmedas.

Como se vio anteriormente en el capítulo de propiedades mecánicas, en las muestras secas, el modulo en flexión aumenta con el contenido de madera, debido fundamentalmente a la incorporación de partículas rígidas a la matriz de polipropileno.

Además, esta tendencia se mantiene en las muestras que contienen silano en su formulación, aunque en menor medida.

En las muestras húmedas (figura 6.5), se observa, como era de esperar, un descenso en el módulo. Como norma general, un aumento en el contenido de humedad implica un descenso en el módulo (*Wood Handbook 1984*). En efecto, la absorción de humedad implica la formación de nuevos puentes de hidrógeno entre la celulosa y las moléculas de agua. Este hecho puede deteriorar la adhesión interfacial, y como consecuencia producir un descenso en los valores del módulo en flexión (*Balatinecz 1997*).

Con la presencia de silano en las formulaciones, la higroscopicidad del relleno aumenta, y por lo tanto, el descenso en las propiedades mecánicas es menor que en las muestras sin silano.

Por otro lado, los valores de la tensión máxima o resistencia a flexión obtenida en el ensayo de las muestras secas y húmedas se presentan en la figura 6.6. Es importante señalar que las probetas no llegaron a la rotura en las condiciones de ensayo empleadas.

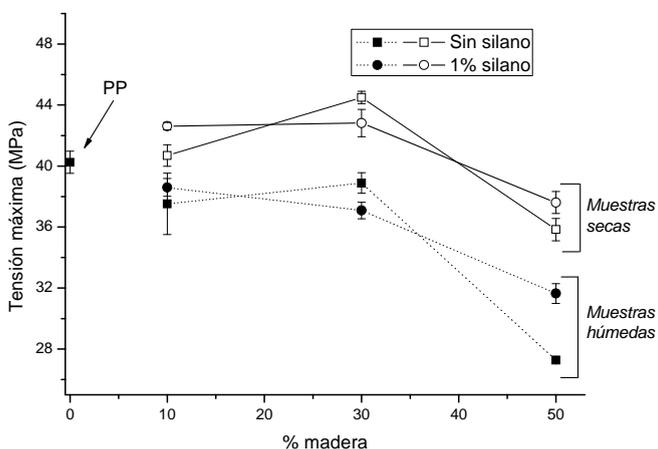


Figura 6.6 Tensión máxima de las muestras secas y húmedas.

Los valores de tensión en función del contenido de madera se mantienen prácticamente constantes hasta un porcentaje de 30%, y desciende en las

composiciones con elevada cantidad de madera hasta 37MPa. Es una tendencia similar tanto en muestras que contienen silano, como en las que no lo contienen. La tensión de los materiales compuestos está influenciada, en parte, por la calidad de la adhesión en la interfase, lo cual permite la transferencia de tensión matriz – relleno. Con la presencia de silano, aumenta el enlace en la interfase produciéndose un aumento en la tensión (*Stark 1999*), excepto en la muestra C.

Si se comparan estos valores con las muestras húmedas, se observa un descenso en los valores de la resistencia a flexión. La interfase es susceptible de ser atacada por el agua y los extractivos, con el resultado de la disminución de la adhesión interfacial y por lo tanto de la resistencia a flexión (*Nielsen 1974*). El agua actúa como plastificante, afectando simultáneamente al relleno y a la interfase, y como consecuencia, modifica el comportamiento mecánico de los materiales compuestos (*Costa 1999*). Además, la absorción de humedad por la madera puede causar hinchamiento de la misma. Esto podría llevar a la degradación de la calidad interfacial, produciendo así un descenso en la resistencia del material compuesto (*Balanitecz 1997*) sin embargo, en estas muestras no se ha observado un hinchamiento apreciable a simple vista.

3 EFECTO DE LA RADIACIÓN

La exposición a la luz solar o a luces artificiales puede producir efectos adversos en las propiedades de estos materiales compuestos, tanto en el polímero como en la madera. Los mecanismos de la fotodegradación de la madera y del material polimérico, por separado, están ampliamente documentados en la bibliografía.

La degradación fotooxidativa es el proceso de descomposición de un material por la acción de la luz, la cual se considera una de las primeras fuentes de deterioro de las propiedades de los materiales poliméricos expuestos a condiciones ambientales. Este tipo de degradación puede provocar cambios de color, en el peso molecular o la pérdida de propiedades mecánicas (*Czerny 2003, Abadal 2006, Hamid 1991*).

Degradación del polipropileno

La mayoría de los polímeros sintéticos son susceptibles de degradación iniciada por radiación UV y visible. Normalmente las radiaciones del UV cercano (290-400 nm) de la luz solar determinan el tiempo de vida de los materiales poliméricos en aplicaciones en el exterior (Ranby 1989). El daño por radiación UV depende de los enlaces presentes en cada material polimérico pero, la radiación UV tiene la suficiente energía como para romper los enlaces C - C (Mark 1986).

Los mecanismos de degradación y las reacciones de oxidación en el polímero están determinadas por la presencia de impurezas, las cuales absorben luz y forman estados excitados (Areizaga 2002, Grassie 1985). Diversos autores afirman que los grupos carbonilo son los responsables de las reacciones de fotoiniciación en el polímero debido a que absorben luz UV.

La degradación fotooxidativa, una vez iniciada, en líneas generales sigue el esquema mostrado en la figura 6.7.

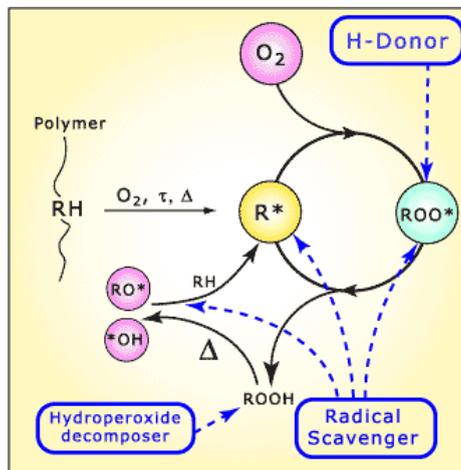


Figura 6.7 Esquema de la oxidación de un material polimérico.

Es una reacción en cadena iniciada por radicales. La reacción es lenta al principio, para posteriormente acelerarse a medida que se acumulan hidropéroxidos en el medio. La radiación UV absorbida por el polipropileno puede crear radicales libres

que en presencia de oxígeno, forman hidroperóxidos (ROOH) que pueden dar lugar a la escisión de cadenas (*Pielichowski 2005, Denisov 1990*). Tanto los radicales alcoxi (RO*) como los hidroxilo (*OH) son agentes eficaces en la abstracción de la multitud de átomos de hidrógeno presentes en las cadenas poliméricas hidrocarbonadas, inyectando así nuevos radicales en otros puntos de esas cadenas, a los que también puede acceder el oxígeno, para volver a dar hidroperóxidos. Debe también tenerse en cuenta que sólo las zonas amorfas son accesibles a penetrantes como el oxígeno, mientras que las zonas cristalinas actúan como zonas impenetrables (*Areizaga 2002*). La escisión de cadenas da lugar a fenómenos de recristalización secundaria ya que estas poseen mayor movilidad (*Stark 2006*).

Es decir, la presencia de radiación de UV puede favorecer la absorción de energía por un centro activo de la macromolécula, dando lugar a un estado excitado (*Al- Malaika 1991*). Si, como consecuencia de este exceso de energía, tiene lugar la ruptura de algún enlace y la consiguiente aparición de radicales libres, podrá iniciarse el proceso de degradación del material. Generalmente, la fotodegradación produce el agrietamiento de la superficie y la pérdida de la rigidez.

El efecto combinado de la temperatura y el oxígeno con la radiación UV conduce a un aumento sustancial de las velocidades de oxidación de los materiales, con relación a los valores en ausencia de radiación. La degradación oxidativa en el polipropileno produce roturas en las cadenas poliméricas que hacen que descienda su peso molecular. La diferencia más importante entre los procesos de degradación termo y fotooxidativa es que, en estos últimos, la iniciación se debe a la acción de los fotones sobre la estructura polimérica. Una vez que se han generado radicales, el mecanismo es similar. Además, la fotodegradación tiene lugar en la superficie del material, mientras que la degradación termooxidativa tiene lugar en todo el material (*Taylor 2004*).

Degradación de la madera

Los componentes individuales de la madera (la hemicelulosa, la celulosa, la lignina y los extractivos) son susceptibles de sufrir fotodegradación (*Dence 1992*), siendo la

lignina el componente más sensible a ello, debido fundamentalmente a los grupos cromofóricos que contiene. El envejecimiento de la madera tiene lugar en su superficie e implica la degradación de la lignina, lo cual genera grupos cromofóricos funcionales como carbonilos, ácidos carboxílicos, quinonas y radicales peróxidos, que son la principal causa de la pérdida de color en la madera (Hons 2000). La lignina experimenta fotodegradación por diferentes vías. Una de ellas es la representada en la figura 6.8.

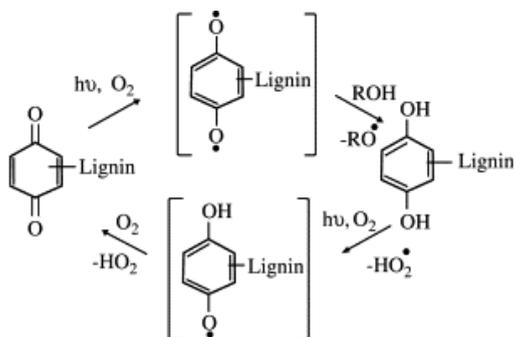


Figura 6.8 Fotodegradación de la lignina (ciclo redox).

En esta reacción las hidroquinonas y paraquinonas forman un par redox que, sometido a radiación, comienza el proceso de oxidación de las hidroquinonas para formar paraquinonas, las cuales son posteriormente reducidas a hidroquinonas (Muasher 2006).

3.1 ADITIVOS PARA PREVENIR EL ENVEJECIMIENTO

La fotodegradación de los WPC es un problema difícil que se complica por el hecho de que cada componente puede degradar por diferentes mecanismos.

La fotodegradación de poliolefinas se origina desde complejos excitados (Gugumus 1993) polímero-oxígeno y es causada fundamentalmente por los residuos catalíticos, grupos hidroperóxido, grupos carbonilo y dobles enlaces introducidos durante la síntesis del polímero. Pequeñas cantidades de estas impurezas pueden ser suficientes para inducir la degradación del polímero (Gächter 1990). La degradación

de polímeros debido a la foto-oxidación tiene efectos negativos como pérdida de propiedades mecánicas y la calidad en la superficie. Por lo tanto, es necesaria la estabilización UV con el fin de minimizar o parar las reacciones responsables de la degradación UV.

La protección de los materiales poliméricos contra la radiación UV se realiza mediante dos mecanismos: que el aditivo absorba la radiación UV o que el aditivo sea capaz de reconocer y de activar los estados excitados formados, desencadenantes de los procesos de degradación. Los primeros son los absorbentes UV, o apantallado, como el negro de carbono. Como ejemplo de aditivos fotoestabilizadores están las aminas. El proceso de estabilización es importante porque los productos de las reacciones de degradación pueden originar otros tipos de degradaciones en el tiempo de vida útil del polímero. Por esta razón, un proceso de estabilidad efectivo es esencial en la producción de materiales plásticos de larga duración.

Para evaluar el efecto de los aditivos protectores de la radiación UV, se añadieron a las formulaciones de los WPC los siguientes aditivos: absorbentes UV (0.2% de Irganox B225 y 1% Tinuvin 326) en combinación con aminas impedidas o HALS (0.6% Tinuvin 791), dado que, está documentado en la bibliografía que el empleo de ambos componentes produce un efecto sinérgico (*Gugumus 2002*). Los HALS utilizados son aditivos de nueva generación, diseñados especialmente para incorporar en las formulaciones de los WPCs, pero no se ha estudiado todavía hasta que punto son efectivos en la prevención del envejecimiento de los WPCs. En este trabajo se ha intentado avanzar en este sentido, partiendo de las proporciones aconsejadas por el fabricante.

Las muestras se introdujeron en 10 portas que giran alrededor de un arco de xenon a 1 rpm. Las muestras se rotaron periódicamente con el fin de que estuvieran expuestas a la misma radiación. La radiación por filtros de arco de xenon es similar a la radiación solar, que consiste en radiación UV, visible e infrarroja. La exposición consistió en 102674 kJ/m^2 , equivalente a 479 días de exposición en la ciudad de A Coruña.

3.2 PROPIEDADES MECÁNICAS

Los ensayos de flexión de las muestras que han estado sometidas a radiación xenotest fueron realizados de acuerdo con el procedimiento descrito en la norma ISO 178. Se ha empleado una velocidad de ensayo de $5 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ a temperatura ambiente, para cada material estudiado se han roto un mínimo de ocho probetas. La figura 6.9 muestra los registros carga – extensión para las muestras que contienen fotoestabilizadores.

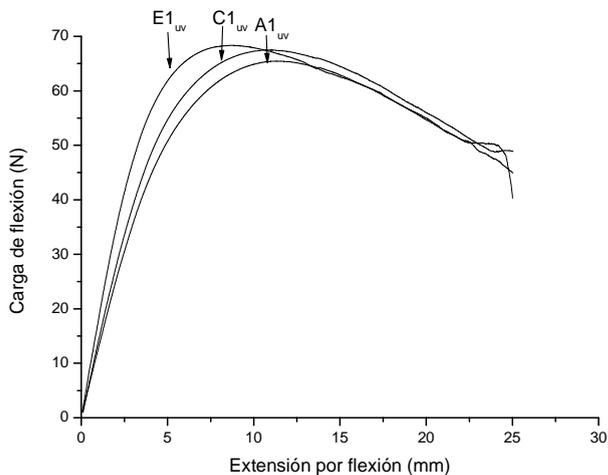


Figura 6.9 Gráfico carga – extensión correspondiente a las muestras $A1_{UV}$, $C1_{UV}$ y $E1_{UV}$ después de envejecimiento por radiación xenotest.

Tanto las muestras sin silano (A, C y E) como las muestras con silano y fotoestabilizadores ($A1_{UV}$, $C1_{UV}$ y $E1_{UV}$) no alcanzaron el punto de rotura en las condiciones de ensayo empleadas.

La figura 6.10 muestra el valor del módulo medido en flexión de las muestras antes y después de estar sometidas a radiación.

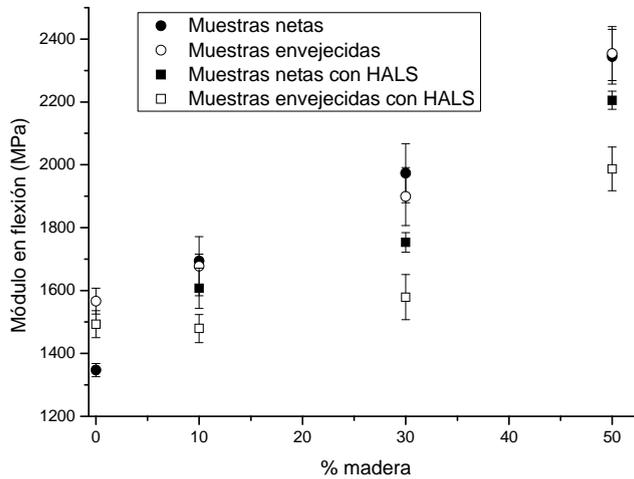


Figura 6.10 Módulo en flexión de las muestras netas y de las muestras envejecidas.

La adición de los HALS a la matriz de polipropileno produce un descenso en el valor del módulo en flexión. Esto puede ser debido a que los HALS contienen diéster en su estructura molecular, y por lo tanto, están presentes enlaces carbonilo que son susceptibles de sufrir degradación termooxidativa durante el proceso de extrusión. Con ello, se favorece la escisión de cadenas poliméricas que produce una pérdida de rigidez del material.

Como se vio anteriormente, el módulo en flexión de las muestras que no han estado sometidas a radiación aumenta con el contenido de madera. Sin embargo, después del envejecimiento, estos valores descienden ligeramente.

La adición de estabilizadores implica un ligero descenso en el módulo en flexión si se compara con las muestras que no lo contienen. Sin embargo, la adición de los fotoestabilizadores HALS no previene de la pérdida de rigidez de los materiales compuestos después del envejecimiento acelerado.

La resistencia a flexión de los materiales compuestos antes y después de la radiación se presenta en la figura 6.11.

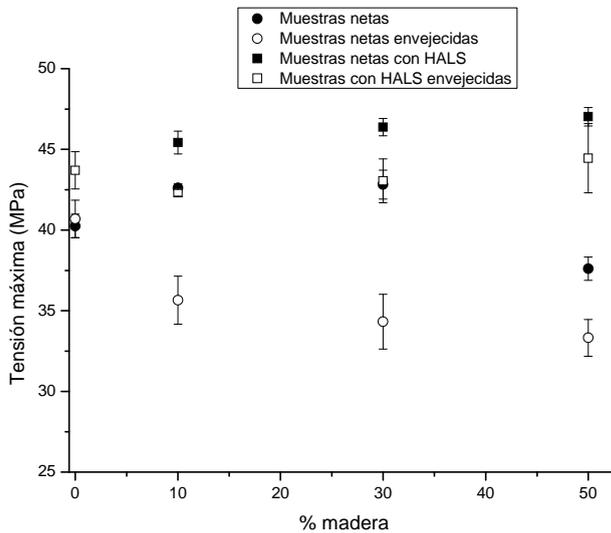
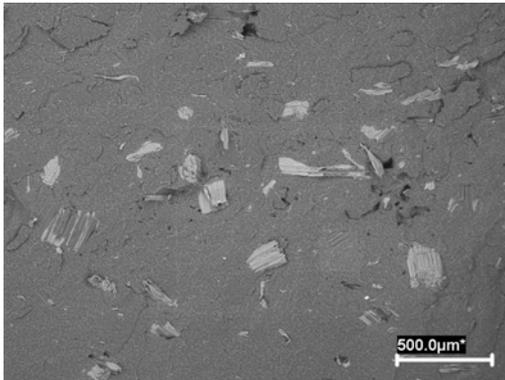


Figura 6.11 Tensión máxima en flexión de las muestras netas y de las muestras envejecidas.

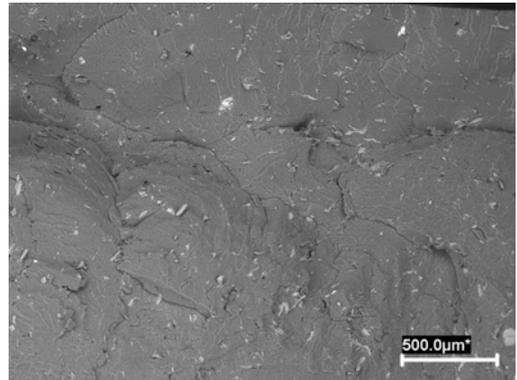
La exposición a la radiación xenotest hace que los valores de la tensión disminuyan. Sin embargo, esta reducción es mucho más acusada en las muestras que no contienen HALS (~6MPa). En las muestras con HALS, se mantienen prácticamente constantes los valores iniciales después de la degradación. En resumen, las muestras que contienen HALS en su formulación, alcanzan mayores valores de tensión pero, menores valores de módulo en flexión. Esto puede ser debido a que con la adición de los fotoestabilizadores se producen reacciones en la interfase que aumentan la resistencia del material. Aunque el mecanismo de reacción concreto no está completamente definido.

Con el objetivo de determinar los efectos causados por la radiación, se realiza un análisis morfológico por SEM, tanto de las superficies de fractura, como de la superficie de las probetas. Se han realizado micrografías tanto de muestras metalizadas como sin metalizar, las que se presentan a continuación corresponden a muestras sin metalizar.

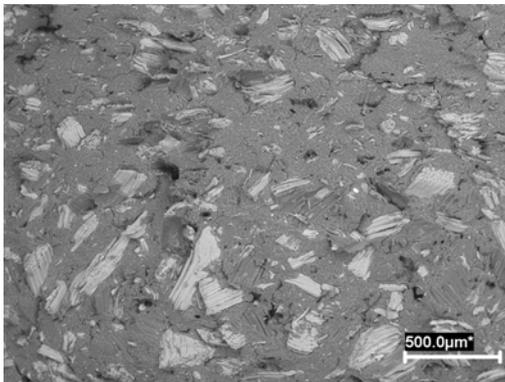
En la figura 6.12 se presentan las micrografías correspondientes a las superficies de fractura de las muestras que han estado sometidas a radiación.



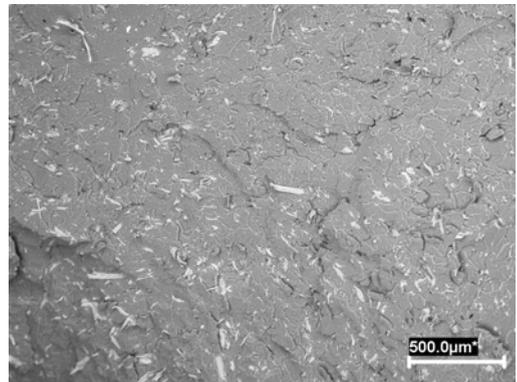
Muestra A1



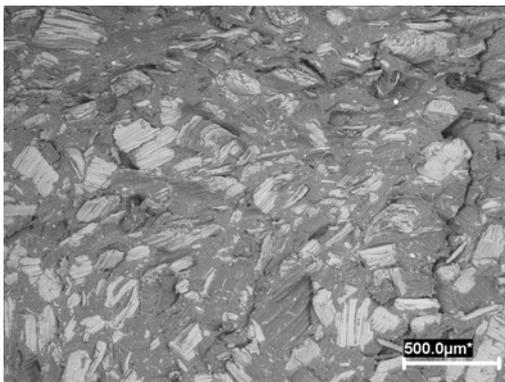
Muestra A1_{UV}



Muestra C1



Muestra C1_{UV}



Muestra E1



Muestra E1_{UV}

Figura 6.12 Superficie de fractura de la muestras envejecidas sin metalizar.

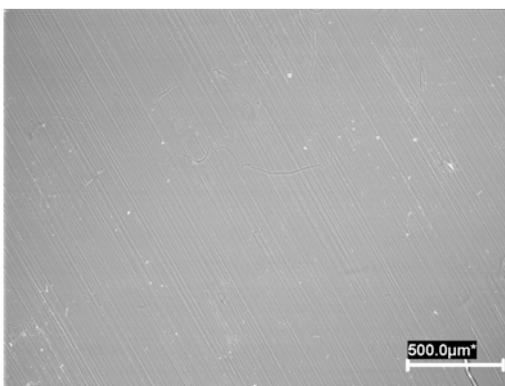
A la vista de las micrográficas, no se aprecian variaciones importantes en las superficies de fractura de las muestras con y sin aditivos ultravioleta, después del envejecimiento sufrido.

3.3 ANÁLISIS DE SUPERFICIE

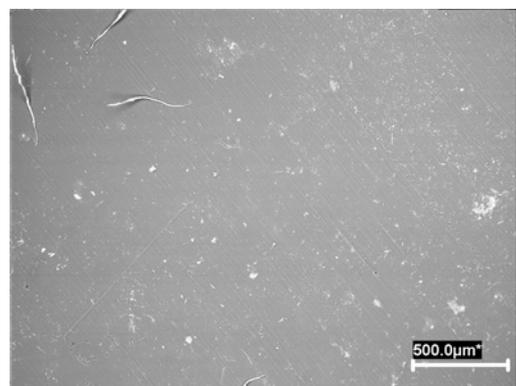
En análisis de las superficies es importante a la hora de utilizar los WPC para aplicaciones de exterior, dado que, como se ha comentado anteriormente, los efectos ambientales pueden modificar el aspecto superficial de los materiales. Para evaluar los cambios superficiales que han tenido lugar después de la exposición a la radiación xenotest, se realizaron análisis de la superficie de las probetas mediante microscopía electrónica de barrido, complementado con la medida del color mediante espectrofotometría.

3.3.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La figura 6.13 muestra las micrográficas correspondientes a las muestras que han estado sometidas a radiación.



Muestra A1



A1_{uv}

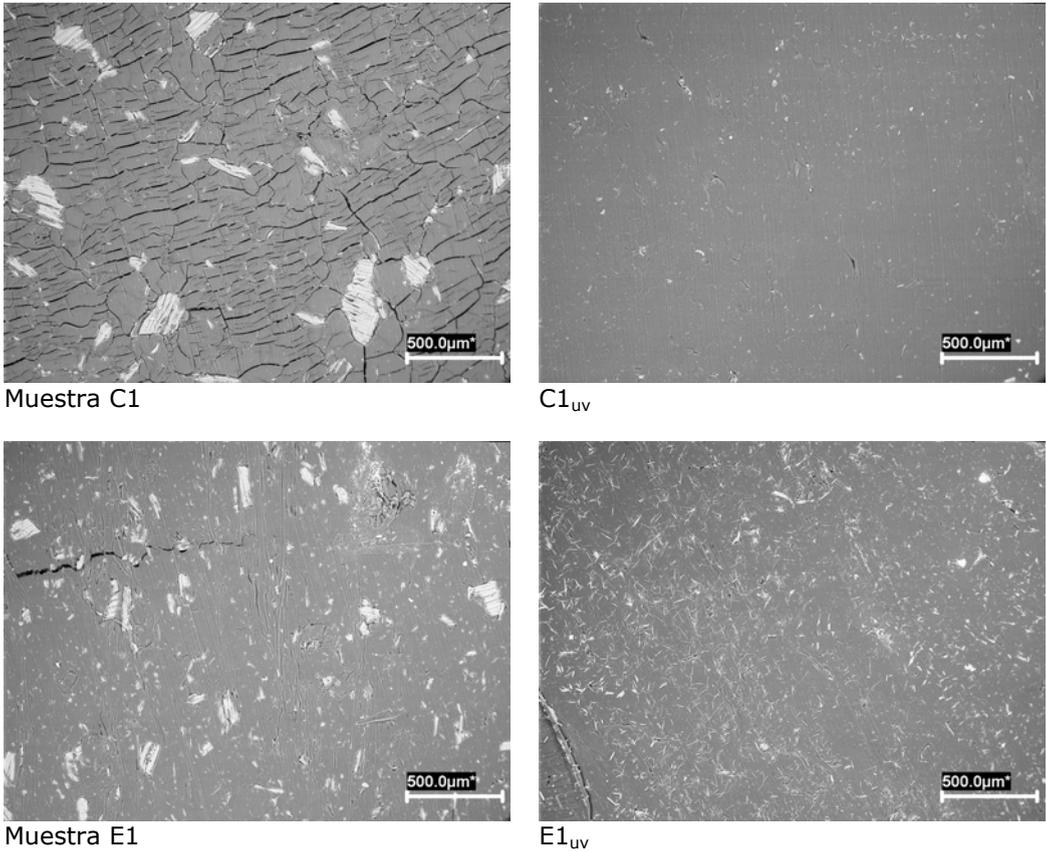


Figura 6.13 Micrografías de la superficie de las muestras inyectadas sin metalizar.

La fotooxidación del polipropileno causa lo que se conoce como cristalización química, provocando una densificación de las capas superficiales que producen el agrietamiento de la superficie, como ocurre en la muestra C1 y, parcialmente, en la muestra E1 (figura 6.13). La adición de estabilizantes UV previene la aparición del agrietamiento superficial, con lo que mejora la calidad superficial durante el tiempo de vida del material.

3.3.2 MEDIDA DEL COLOR

Se han medido los cambios de color de los materiales compuestos polipropileno - madera que se produjeron como consecuencia del envejecimiento por radiación Xenotest al que han sido expuestos. Se ha empleado un espectrofotómetro Konica Minolta CM - 2600d, empleando el sistema de color CIE Lab. La luminosidad (L^*) y las coordenadas de cromaticidad (a^* y b^*) se han determinado realizando cinco medidas de cada muestra. Los cambios de color debido al envejecimiento (ΔE) y la luminosidad (ΔL^*) se calculan a partir de los valores L^* , a^* , b^* . La coordenada a^* representa la dirección rojo - verde, mientras que la coordenada b^* representa la dirección amarillo - azul. El cambio total de color se calcula de acuerdo a la norma ASTM D 2244 como figura en la ecuación 6.2.

$$\Delta E = \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2} \quad \text{Ec. 6.2}$$

Donde los subíndices 1 y 2 indican antes y después de la exposición, respectivamente.

La medida de la luminosidad tanto del polipropileno como de los materiales compuestos se presenta en la figura 6.14. En esta figura se muestran los valores para las muestras con y sin fotoestabilizadores (absorbentes UV y estabilizadores HALS), antes y después del envejecimiento.

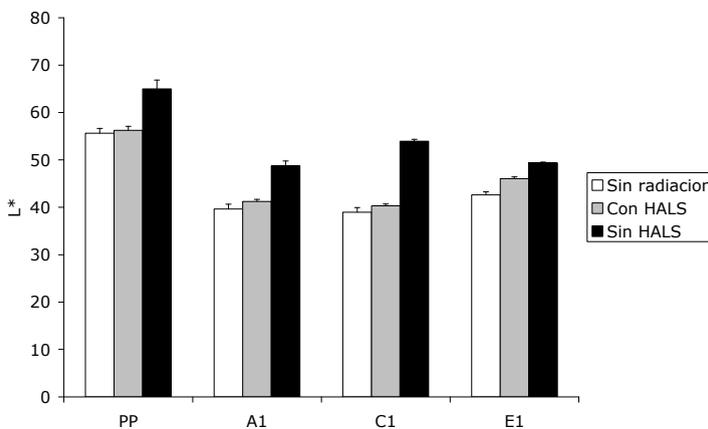


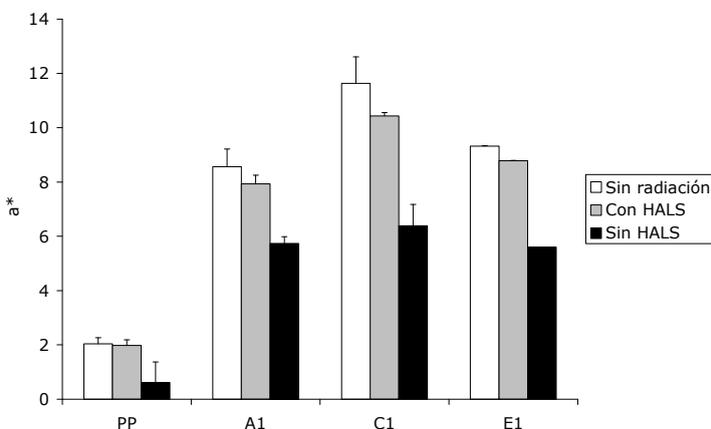
Figura 6.14 Medida de la luminosidad (L^*) para las muestras indicadas en la leyenda.

Se puede observar que la luminosidad del polipropileno y de los materiales compuestos que no contienen fotoestabilizadores aumenta después del envejecimiento por radiación. Estos resultados coinciden con los obtenidos por otros autores en mezclas de polietileno de alta densidad - madera (Stark 2006) y en mezclas PP / madera (Kiguchi 2007).

La luminosidad es la suma de la reflectancia que provienen de una muestra (área total bajo la curva espectral) y es independiente del matiz o de la tonalidad de la muestra. La luminosidad de los materiales compuestos se debe fundamentalmente al blanqueamiento del material que puede atribuirse principalmente a la madera.

Los fotoestabilizadores incorporados a la matriz de polipropileno, los UV y HALS, reducen la luminosidad del material compuesto, pero actuando de distinta forma. Así, el absorbente UV reduce la luminosidad porque absorbe radiación UV, y como resultado el material recibe menos radiación y el blanqueamiento de la madera es menor. Por otro lado, la adición de los HALS bloquea la absorción de radiación UV del material. Los HALS previenen de forma más efectiva el efecto de la luminosidad que los UV, pero la combinación de ambos es más efectiva.

En la figura 6.15 se presentan las coordenadas de cromaticidad a^* y b^* .



(a)

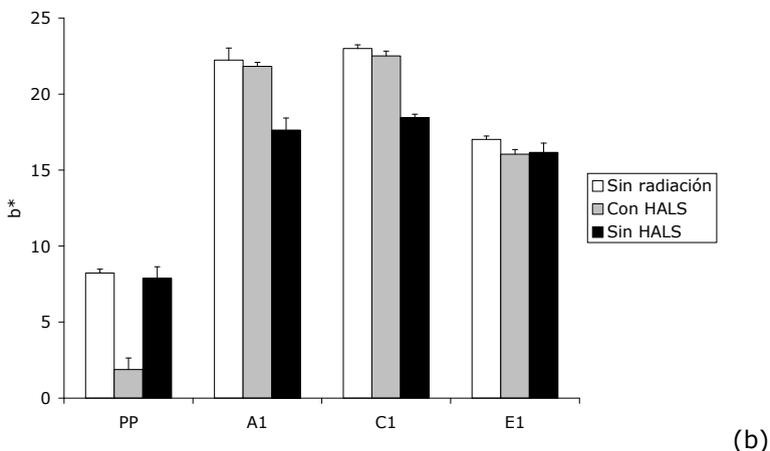


Figura 6.15 Coordenadas de cromaticidad a* y b*.

En cuanto a las coordenadas de cromaticidad a* y b*, por norma general, la exposición de los materiales compuestos a la radiación implica un descenso en la cromaticidad a* (figura 6.15 – a). Además, se observa un descenso, pero menos acusado, en la cromaticidad b*. La incorporación de los fotoestabilizadores a los materiales compuestos previene de manera efectiva la pérdida de a* y b*.

En la figura 6.16 se presenta el cambio de color (ΔE) para las muestras con y sin fotoestabilizadores.

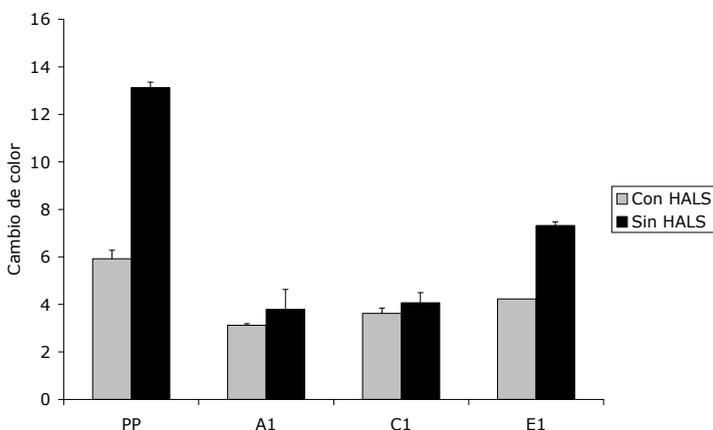


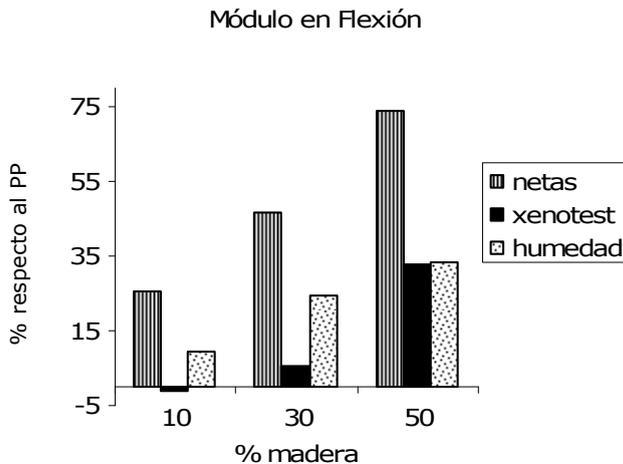
Figura 6.16 Representación del cambio de color (ΔE).

De nuevo, se pone de manifiesto la importancia de añadir fotoestabilizadores a las formulaciones, como era de esperar, la variación en el cambio de color es mayor en muestras que no los contienen. Así, el aspecto superficial de las probetas, una vez que han estado sometidas a radiación, se mantiene cuando se le añaden estabilizadores a las formulaciones. El cambio de color más importante se produce en el PP, seguido de la muestra E1, donde el contenido de madera es mayor, y por lo tanto el blanqueamiento producido también.

4 COMPARACIÓN DE LOS EFECTOS DE LA HUMEDAD Y RADIACIÓN EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS WPC

Con el objetivo de comparar los dos efectos ambientales estudiados en este capítulo (humedad y radiación), se representan en las siguientes figuras (6.17 – 6.18) las variaciones en las propiedades mecánicas de las muestras que han estado sometidas a humedad y de las muestras que han estado expuestas a radiación xenotest.

En la figura 6.17 se representan los porcentajes de variación, tanto del módulo como de la resistencia a flexión, de las muestras A1, C1 y E1 respecto al polipropileno.



(a)

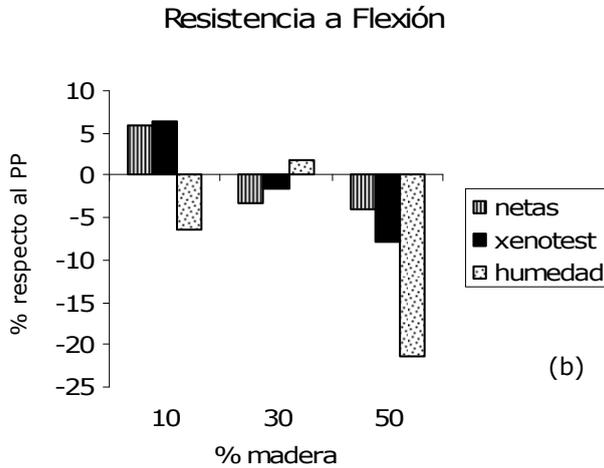
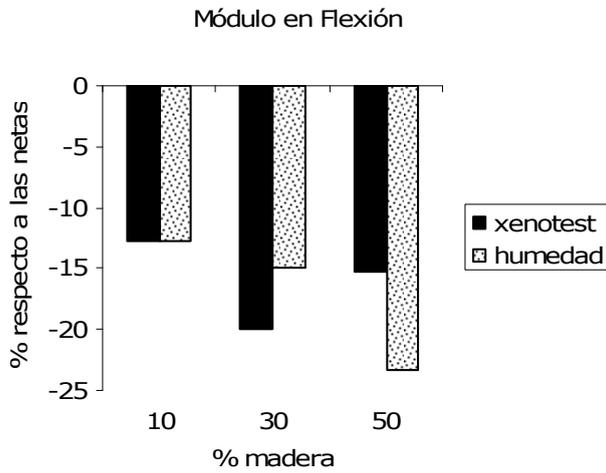


Figura 6.17 Variación del módulo en flexión (a) y de la resistencia a flexión (b) de las muestras A1, C1 y E1 respecto al polipropileno.

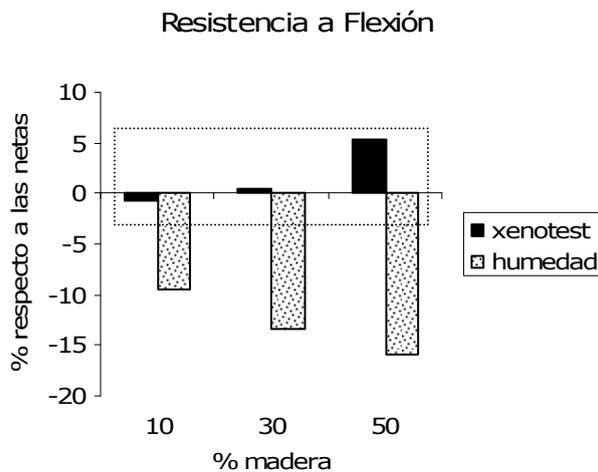
En cuanto al módulo, se observa una variación positiva en todas las muestras, excepto en la muestra A1_{UV}, en el que se produce un ligero descenso del valor del módulo con respecto al PP_{UV}, aunque no es significativo. El descenso en el módulo es mayor en las muestras que han estado sometidas a radiación que las que han estado inmersas en agua.

En cuanto a la resistencia a flexión, se aprecia únicamente un descenso claro en la muestra que contiene un 50% de madera que ha estado sumergido en agua. En el resto de las muestras, el porcentaje de variación respecto a los valores del polipropileno es menor del 10% lo cual, no es significativo en los datos mecánicos.

En la figura 6.18 se representa la variación del módulo y de la resistencia en flexión de las muestras A1, C1 y E1 respecto a los valores de las muestras que no han estado sometidas a ningún efecto ambiental.



(a)



(b)

Figura 6.18 Variación del módulo en flexión (a) y de la resistencia a flexión (b) de las muestras A1, C1 y E1 respecto a las muestras netas.

Se observa que, cuando los WPCs se exponen a la radiación de arco de xenon o a la humedad, sufren un descenso en el módulo como consecuencia del deterioro sufrido por la exposición a estos factores ambientales. En la muestra E1 que estuvo expuesta a humedad, el descenso en el módulo es más acusado, ya que las

muestras contienen un elevado contenido de madera y la absorción de humedad, como se vio anteriormente, es mucho mayor.

En cuanto a la resistencia a flexión, las variaciones son mínimas en las muestras que han estado sometidas a radiación xenotest. Sin embargo, las muestras que han estado sometidas a humedad presentan un descenso importante, fundamentalmente en la muestra con 50% de madera, ya que el elevado contenido de madera deteriora la adhesión interfacial.

Los aditivos HALS y los estabilizantes UV son válidos para prevenir el deterioro superficial debido a la radiación xenotest aunque no impiden un descenso en el módulo menor del 20% respecto a las muestras no envejecidas. Sería necesario optimizar las proporciones de dichos aditivos en las formulaciones para minimizar dicho efecto.

Sin embargo, es la absorción de humedad la que produce efectos más significativos en el descenso de propiedades mecánicas en flexión.

Por lo tanto, las muestras formuladas son efectivas en la prevención del deterioro causado por la absorción de la radiación xenotest, pero no tanto para prevenir los efectos adversos de la absorción de humedad.

CONCLUSIONES

- Los materiales compuestos absorben humedad cuando están inmersos en agua, siendo esta absorción mayor, cuanto mayor es el contenido de madera.
- Con el viniltrimetoxisilano añadido a la formulación, se reduce la absorción de humedad, dado que el agua tiene más restringida la accesibilidad a las regiones reactivas de la madera.
- En las muestras húmedas, se produce una reducción del módulo de almacenamiento tanto en la zona vítrea como en la zona gomosa. Encontrándose una reducción más acusada en las muestras que absorbieron más humedad, como era de esperar, ya que el agua tienen un efecto plastificante. Asimismo, se produce un descenso en la Tg de los materiales una vez que absorbieron humedad.
- En cuanto a las propiedades mecánicas de los materiales compuestos que absorbieron humedad, se observa un descenso en el módulo en flexión de las muestras húmedas, siendo menos acusada en muestras que contienen silano.
- Los valores de la tensión máxima descienden, si se comparan con las muestras secas. La tensión máxima de las muestras húmedas se mantiene constante hasta un 30% madera. Sin embargo, a porcentajes mayores, se produce un descenso dado que la presencia de agua es mucho mayor y, por lo tanto, tiene lugar un deterioro de la interfase que afecta a las propiedades mecánicas.
- Los WPC procesados con madera tratada con 1% de viniltrimetoxisilano, son menos sensibles a la absorción de agua en ambientes húmedos y por lo tanto mantienen mejor las propiedades macroscópicas de los materiales compuestos originales.

- Con la radiación xenotest, los materiales compuestos sufren un ligero empeoramiento de las propiedades mecánicas, produciéndose un descenso del módulo.
- Las superficies de las probetas muestran agrietamiento superficial, fundamentalmente en aquellas que no contienen HALS en su formulación.
- Los HALS mantienen la luminosidad de las muestras después del envejecimiento, y previenen el blanqueamiento de las mismas. Además, se reduce la pérdida de color después del envejecimiento.
- La combinación de aditivos estudiada (absorbentes UV y aminas impedidas, o HALS), previenen el deterioro superficial de los materiales producido por la radiación UV aunque no impiden el leve descenso en sus propiedades mecánicas.

Referencias

- Abadal M, Cermak R, Raab M, Verney V, Commereuc S, Fraisse F, Polym. Degrad. Stab. 91, 459 (2006)*
- Al- Malaika S, Polym. Degrad. Stab. 34, 1 (1991)*
- Areizaga J, Cortázar MM, Elorza JM, Iruin JJ, Polímeros. Ed. Síntesis. Cap.14 (2002)*
- Avella M, Casale L, Dell`Erba R, Martuscelli E, Marzetti A, J. Appl. Polym. Sci., 68, 1077 (1998)*
- Balatinecz JJ, Park B, J. Therm. Comp. Mater., 10, 476 (1997)*
- Bledzki AK, Farik O, Compos. Sci. Technol. 64, 693 (2004)*
- Bouza R, Lasagabaster A, Abad MJ, Barral L, J. Appl. Polym. Sci. 109, 1197 (2008)*
- Cantero G, Arbelaiz A, Mugika F, Valea A, Mondragón I, J. Reinf. Plast. Comp., 22, 1 (2003)*
- Czerny J, J. Appl. Polym. Sci. 16, 2623 (2003)*
- Costa FM, D`Almeida JRM, Polym –Plast. Technol. Eng., 38, 1081 (1999)*
- Dence CW, Lin SY, Methods in lignin chemistry. Springer – Verlag. Pág. 33 (1992)*
- Denisov ET, Mechanism of Polymer degradation and stabilization. Scott G. Elsevier Applied Science: London. Cap. 1 (1990)*
- Gächter R, Müller H, Plastics Additives Handbook. Light Stabilizers, Hanser Publishers, p.129 (1990)*
- Grassie N, Scott G, Polymer degradation and stabilization. Cambridge University Press. Cap. 2 (1985)*
- Gugumus F, Polym. Degrad. Stab. 40, 167 (1993)*
- Gugumus F, Polym. Degrad. Stab. 75, 309 (2002)*
- Hamid SH, Pritchard W, J. Appl. Polym. Sci. 43, 651 (1991)*
- Hons DNS, Wood and Cellulosic Chemistry, p. 512 New York: Marcel Dekker (2000)*
- Kiguchi M, Kataoka Y, Matsunaga H, Yamamoto K, Evans PD, J. Wood Sci. 53, 234 (2007)*

Kollman FFP, WA Cote, Principles of Wood Science and Technology. Springer Series in Wood Science, USA, p.524 (1984).

Lin Q, Zhou X, Dai G, J. Appl. Polym. Sci. 85, 2824 (2002)

Lu JZ, Wu Q, McNabb HS, Wood Fiber Sci. 32, 88 (2000)

Maldas D, Kokta BV, Raj R, Daneault C, Polymer 29, 1255 (1988)

Mansour SH, El-Nashar DE, Abd-El-Messieh SL, J. Appl. Polym. Sci. 102, 5861 (2006)

Marco C, Ciencia y Tecnología de Polímeros. Vol. II p.319 Ed. Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (2004)

Mark HF, Bikales NM, Overberger CG, Menges G. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. 2nd ed. Vol. 4. New York: Wiley Interscience Publication. P. 630 (1986)

Matuana LM, Kamdem DP, Zhang J, J. Appl. Polym. Sci, 80 1943 (2001)

Matuana LM, Kamdem DP, J. Appl. Polym. Sci, 42, 1657 (2002)

Muasher M, Sain M, Polym. Degrad. Stab. 91, 1156 (2006)

Nielsen LE, Mechanical properties of polymers and composites, Marcel Dekker, New York. Cap 4 (1974)

Pagés P, Carrasco F, Saurina J, Colom X, J. Appl. Polym. Sci. 60, 153 (1996)

Pielichowski K, Njuguna J, Termal Degradation of Polymeric Materials, Rapra Technology, United kingdom. Cap.3 (2005)

Qunfang Lin, Xiaodong Zhou, Gance Dai, J. Appl. Polym. Sci., 85, 2824 (2002)

Raj RG, Kokta BV, Daneault C, Polym. Mater. Sci. Eng. 59, 446 (1988)

Ranby B, J. Anal. Appl. Pyrolysi 15, 237 (1989)

Seldén R, Nyström B, Långstrom R, Polym. Comp., 25, 543 (2004)

Stark NM, Forest Prod. J. 49, 39 (1999)

Stark NM, J. Therm. Comp. Mater., 14, 421 (2001)

Stark NM, LM Matuana, J. Appl. Polym. Sci. 90, 2609 (2003)

Stark NM, J. Appl. Polym. Sci. 100, 3131 (2004)

Stark NM, LM Matuana, Polym. Degrad. Stab. 91, 3048 (2006)

Steckel V, Clemons CM, Thoemen H, J. Appl. Polym. Sci. 103, 752 (2007)

Taylor DR, J. Macrom. Sci. Part C Polym. Rev. 44, 351 (2004)

Wood Handbook: Wood as Engineering Material. Forest Products Laboratory, U.S. Department of Agriculture, pp. 4-1, 4-45 (1999)

Conclusiones

CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en la presente tesis, se pueden extraer las siguientes conclusiones principales:

1. El serrín presenta una distribución de tamaños discreta y un bajo contenido en lignina, apto para su uso como relleno en materiales compuestos con una matriz de polipropileno. El estudio reológico de las muestras con contenidos de madera hasta el 50%, revela que se pueden utilizar los mismos parámetros de procesamiento durante el moldeo por inyección y extrusión para todas las formulaciones. Los materiales compuestos que contienen hasta un 30% de serrín presentan índices de fluidez semejantes.
2. El análisis térmico de los materiales indica que las partículas de madera actúan como agente nucleante, aumentando la velocidad de cristalización del PP. El nivel de cristalinidad desarrollado en las mezclas entre un 10 y un 30% de serrín (A, B y C) se mantiene entre un 50 – 55% mientras que, con la adición de silano a las formulaciones, se obtienen valores mayores ya que se mejora la dispersión y se ve favorecida la formación de núcleos cristalinos. La doble endoterma del termograma de fusión prueba la existencia de procesos de reordenamiento cristalino. Asimismo, el análisis de las transiciones de fase mediante difracción de rayos X muestra la existencia de polimorfismo β en alguna de las formulaciones.
3. La degradación térmica del PP se ve afectada por la cantidad de madera presente en el material compuesto: la temperatura a la que se produce la

máxima velocidad de degradación varía hacia temperaturas más elevadas con el aumento de la cantidad de madera en las formulaciones. Por otro lado, la temperatura de degradación de la celulosa se mantiene constante.

4. Las propiedades dinamomecánicas indican que el modulo de almacenamiento aumenta con la cantidad de madera, obteniéndose un máximo en la muestra con 30% de serrín. La temperatura de transición vítrea del polipropileno aumenta proporcionalmente con la cantidad de madera, lo que puede atribuirse a la reducción de la movilidad de los segmentos amorfos del polipropileno cuando éste se encuentra introducido en los capilares de la madera. El pretratamiento de la madera con el organosilano no produce variaciones importantes en el modulo de almacenamiento, sin embargo, en la T_g se produce una reducción debido a que la modificación con el silano impide la inclusión del polipropileno en la madera, y por lo tanto, aumenta la movilidad de las cadenas de polipropileno.
5. En cuanto a las propiedades mecánicas, el módulo elástico en tracción aumenta en los materiales compuestos hasta un 30% de relleno. En las formulaciones que contienen silano, los parámetros mecánicos demuestran que se mejora la dispersión del serrín en la matriz de PP y se obtienen materiales menos rígidos. Además, el aumento de la resistencia a la tracción indica que el tratamiento con silano favorece también la adhesión entre el relleno y la matriz. Este comportamiento es similar al presentado por los materiales en los ensayos de flexión. El ajuste de los datos de σ_y al modelo de Pukánszky muestra que la adición de silano produce distribuciones más homogéneas, además de un aumento de la interacción entre el relleno y la matriz.
6. La resistencia al impacto de los WPCs alcanza un máximo en la muestra C1, de nuevo se pone de manifiesto que con la adición de silano, la resistencia de los materiales compuestos es mayor en composiciones inferiores al 30% de serrín.

7. El análisis morfológico de los materiales compuestos revela que la adición del silano en las formulaciones aumenta la dispersión del relleno en la matriz, y que el tratamiento superficial de las partículas de madera impide la inclusión del PP en las celdas, y como consecuencia aparecen más huecos y desciende la densidad de los materiales.

8. La absorción de humedad aumenta con el contenido de madera. Sin embargo con la adición de silano, la absorción de humedad disminuye, dado que el agua tiene más restringida la accesibilidad a las regiones reactivas de la madera. Se produce una reducción del módulo de almacenamiento en la zona vítrea en las muestras que absorbieron más humedad, ya que el agua produce un efecto plastificante. En cuanto a las propiedades mecánicas, se observa un descenso en el módulo en flexión de las muestras húmedas, siendo menos acusado en muestras que contienen silano. Con elevados contenidos de carga, se produce un descenso de la tensión máxima dado que el contenido de agua es mucho mayor y, por lo tanto, tiene lugar un deterioro de la interfase que afecta a las propiedades mecánicas.

9. Los materiales compuestos PP/madera después de estar sometidos a la radiación Xenotest, sufrieron un ligero empeoramiento de las propiedades mecánicas, tanto del módulo como de la tensión máxima en flexión. Las superficies de las probetas muestran "cracking", fundamentalmente aquellas que no contienen HALS en su formulación. La combinación de estabilizantes elegida para proteger los materiales del envejecimiento mantienen la luminosidad de las muestras, y previenen el blanqueamiento de las mismas.

En resumen, se han conseguido procesar formulaciones de polipropileno – madera aditivadas para tener buena resistencia a la humedad y a la radiación ultravioleta y con buenas propiedades mecánicas y térmicas.

Conclusiones

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, la formulación C1 (70/30 PP/serrín) con la madera tratada con un 1% de viniltrimetoxisilano y los aditivos (ayudante de procesado y estabilizantes UV) es la que obtuvo, en general, las mejores propiedades junto con una buena resistencia a la degradación producida por los efectos ambientales. Todo esto hace que sea la formulación ideal para múltiples aplicaciones industriales, sobre todo para productos diseñados para su uso en el exterior.

Anexo

**PUBLICACIONES RELACIONADAS
COMUNICACIONES A CONGRESOS**

Publicaciones relacionadas

Autores: R. Bouza, Z. Martin, M. A. Gómez, C. Marco, L. Barral

Título: SAXS/WAXS studies of the crystallization and melting behaviour of isotactic polypropylene with woodflour as reinforcement.

Journal Annual Report Desy – Hasylab (Hamburg 2004)

Autores: R. Bouza, C. Marco, Z. Martin, M. A. Gómez, G. Ellis, L. Barral

Título: The dynamic crystallization of polypropylene and wood-based composites.

J. Appl. Polym. Sci. 102: 6028 - 6036 (2006)

Autores: R. Bouza, C. Marco, Z. Martin, M. A. Gómez, G. Ellis, L. Barral

Título: Comportamiento de cristalización y fusión en compuestos de polipropileno y derivados de madera.

Revista Iberoamericana de Polímeros, 8 (1): 1- 19 (2007)

Autores: R. Bouza, A. Lasagabaster, M.J. Abad, L. Barral,

Título: Effects of vinyltrimethoxy silane on thermal properties and dynamic mechanical properties of polypropylene-woodflour composites.

J. Appl. Polym. Sci: 109, 1197- 1204 (2008)

Autores: R. Bouza, S-G Pardo, L. Barral, M.J. Abad

Título: Design of new polypropylene - wood flour composites: processing and physical characterization

Polymer Composites: En prensa (2008)

Autores: R. Bouza, C. Marco, G. Ellis, Z. Martin, M. A. Gómez, L. Barral

Título: Analysis of the isothermal crystallization of polypropylene / wood flour composites

J Termal Anal and Calorimetry: En prensa (2008)

Autores: R. Bouza, M. J. Abad, L. Barral, M. Ladra

Título: Effects of vinyltrimethoxy silane on mechanical properties and morphology of polypropylene-woodflour composites.

Polym. Eng. Sci., Enviado 2008

Autores: R. Bouza, M. J. Abad, L. Barral

Título: Silane effects on polypropylene/woodflour composites after accelerated weathering and moisture absorption.

Polym. Degrad. Stab., Enviado 2008

Comunicaciones en Congresos

Autores: R. Bouza, M.J. Abad, L. Barral

Título: Caracterización mecánica de materiales termoplásticos reforzados con serrín

Congreso: Jóvenes Investigadores de Polímeros 2004

Lugar celebración: Zarautz (San Sebastián) Fecha: 7-10 de Junio de 2004

Autores: R. Bouza, M. A. Gómez, C. Marco, L. Barral

Título: Analysis of the isothermal crystallization of polypropylene and woodflour by differential scanning calorimetry.

Congreso: "13th International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry"

Lugar celebración: Chia Laguna (Italia) Fecha: 12-19 de Septiembre de 2004

Autores: R. Bouza, C. Marco, Z. Martín, M.A. Gómez, L. Barral

Título: Análisis de la cristalización dinámica de compuestos de polipropileno y derivados de madera

Congreso: XXX Reunión de la Real Sociedad Española de Física.

Lugar celebración: Orense Fecha: 12-16 Septiembre 2005

Autores: R. Bouza, M.J. Abad, L. Barral, C. Ramírez

Título: Estudio de una formulación basada en polipropileno y serrín.

Congreso: IX Reunión del Grupo Especializado de Polímeros.

Lugar celebración: Jaca Fecha: 11-15 Septiembre 2005

Autores: R. Bouza, M.J. Abad, L. Barral, S. Garcia, A. Ares

Título: Crystalline structure and mechanical properties of polypropylene – wood flour composites

Congreso: European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry

Lugar celebración: Cracovia (Polonia) Fecha: 27-31 Agosto 2006

Autores: R. Bouza, M.J. Abad, L. Barral, S. Garcia-Garabal

Título: Dynamomechanical properties of polypropylene/woodflour composites compatibilized with an organosilane

Congreso: International Conference on Structural Analysis of Advanced Materials

Lugar celebración: Patras (Grecia) Fecha: 2-7 Septiembre 2007

Autores: R. Bouza, M.J. Abad, L. Barral, A. Ares

Título: Silane effects on polypropylene/woodflour composites after accelerated weathering and moisture absorption.

Congreso: 10th International Conference on progress in biofibre plastic composites

Lugar celebración: Universidad de Toronto (Canadá) Fecha: 12-13 Mayo 2008
