



Universitat de Girona

**APROVECHAMIENTO INTEGRAL DEL *Cannabis*
sativa COMO MATERIAL DE
REFUERZO/CARGA DEL POLIPROPILENO**

María Evangelina VALLEJOS

**ISBN: 84-690-0068-3
Dipòsit legal: GI-876-2006**



Universitat de Girona

**APROVECHAMIENTO INTEGRAL DEL
Cannabis sativa COMO MATERIAL DE REFUERZO/CARGA
DEL POLIPROPILENO**

María Evangelina VALLEJOS

TESIS DOCTORAL

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, AGRARIA Y TECNOLOGÍA
AGROALIMENTARIA**

**APROVECHAMIENTO INTEGRAL DEL
Cannabis sativa COMO MATERIAL DE REFUERZO/CARGA
DEL POLIPROPILENO**

Memoria presentada por

María Evangelina VALLEJOS

**para optar al grado de Doctora en Ciencia y Tecnología en las Industrias
Textiles y Papeleras**

GIRONA, 2006.

La Dra. FABIOLA VILASECA MORERA y el Dr. JOSÉ ALBERTO MÉNDEZ GONZÁLEZ del Departamento de Ingeniería Química, Agraria y Tecnología Agroalimentaria de la Universidad de Girona.

CERTIFICAN:

Que María Evangelina Vallejos, Ingeniero Químico y Master en Ciencias, ha realizado bajo su dirección el trabajo de investigación titulado: “Aprovechamiento integral del *Cannabis Sativa* como material de refuerzo/carga en polímeros termoplásticos” que presenta para optar al grado de Doctora en Ciencia y Tecnología en las Industrias Textiles y Papeleras

Para que así conste se expide el presente certificado en Girona,
25, de Abril de 2006.

Fdo.: Dra. Fabiola Vilaseca Morera
Profesora Lectora de la UDG

Fdo.: Dr. José Alberto Méndez González
Investigador “Juan de la Cierva”

A mi Padre
a mi Familia
a Má, Charo, y Juana

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero agradecer a los directores de la presente Tesis Doctoral. A la Dra. Fabiola Vilaseca Morera por el aporte y las recomendaciones en la dirección de la tesis. Al Dr. José Alberto Méndez Gonzáles por el esfuerzo y ayuda permanente, sin dejar de recordar situaciones en las cuales hasta ha asistido como técnico informático.

Un agradecimiento especial para el Dr. Pere Mutjé por haber contribuido a que mi estancia en España sea posible, también por su participación y supervisión en el presente trabajo.

También he de agradecer a la Universidad de Girona y al grupo LEPAMAP por el apoyo económico, técnico y personal durante mis estadía. Al Dr. Ángel López, por su ayuda en el desarrollo del trabajo de investigación para la obtención del DEA, así como también a M^a Àngels Pelach.

También agradezco a grupo del PROCyP, en especial a la Dra. María Cristina Area, por el apoyo que siempre me ha brindado. Al Ing. Claudio Pavlik que siempre está, un buen amigo y compañero. También a la Dra. Graciela Gavazzo, y a todo el grupo (Fernando, Carlos, Javier, Olga, Laura, Dorita, Thyna...).

También quiero recordar a todos aquellos los que me han acompañado y compartido este período de estudios, entre los que se encuentra el grupo LEPAMAP y la gente amable y eficiente del Serveis Tècnics de Recerca de la UDG. Gracias, también a los compañeros y a los profesores del curso de doctorado. Mil gracias a los compañeros del grupo LEPAMAP, por los momentos compartidos, que han contribuido a que mi estadía sea muy agradable, en especial a Nuria, Jordi, Juan Carlos, Joan Pere, Ángel, Antonio, David, Sussana; Pere, Farners, Laura...

No puedo olvidar a Remei y a su familia que me han hecho sentir como en mi casa. También a Marta y su familia de los que tengo muy buenos recuerdos. No quiero olvidarme de Loida, Santi, Gemma, Eduar, Samat, Dani, Peggy, Dolors y Josefa, con los que también he compartido buenos momentos.

Para terminar, gracias a toda la gente que me ha ayudado de una u otra forma. A Carmen, Yolanda, Mauricio y Enrique que siempre me han transmitido mucha alegría. Especialmente a mi madre que me cuida, y a alguien que me espera: Rafael, mi padre.

INDICE	PÁGINA
ÍNDICE GENERAL	i
ÍNDICE DE TABLAS	vii
ÍNDICE DE FIGURAS	xii
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
1.1 INTRODUCCIÓN	1
1.2 OBJETIVOS	7
1.3 BIBLIOGRAFÍA	8
CAPÍTULO 2: FUNDAMENTOS TEÓRICOS	9
2.1 INTRODUCCIÓN	9
2.2 LOS MATERIALES COMPUESTOS	14
2.2.1 Los materiales compuestos convencionales	16
2.2.1.1 Refuerzos convencionales	17
2.2.1.2 Matrices plásticas convencionales	19
2.2.2 Propiedades mecánicas de los materiales compuestos	20
2.2.3 Características y propiedades de los polímeros	27
2.2.3.1 Características de los polímeros termoplásticos	29
2.2.3.2 Características y propiedades del Polipropileno (PP)	34
2.2.3.3 Polipropileno modificado con anhídrido maleico (MAPP)	38
2.2.3.4 Compatibilización de la matriz	42
2.2.4 Interfase entre el refuerzo y la matriz	44
2.2.4.1 Mecanismos de adhesión fibra-matriz	46
2.2.4.2 Diferencia entre interfase e interface	50
2.3 CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES DE LAS FIBRAS NATURALES	51
2.3.1 Composición química y estructura de las fibras	52
2.3.2 Estructura de la pared de las fibras	55
2.3.3 Características y propiedades de las fibras naturales	56
2.3.4 Las fibras de cáñamo	57
2.3.3.1 Mercado y líneas de producto	60
2.3.3.1.1 Mercado de las fibras	62
2.3.3.1.2 Mercado de la cañamiza	63
2.3.3.1.3 Mercado de la semilla	64
2.3.3.2 Cultivo y procesamiento del cáñamo	64

2.4	MATERIALES COMPUESTOS REFORZADOS CON FIBRAS NATURALES	67
2.4.1	Materiales compuestos de termoplásticos reforzados con fibras naturales	67
2.4.2	Materiales compuestos de polipropileno reforzados con fibras naturales	69
2.4.3	Interfase de los materiales compuestos de polipropileno reforzados con fibras naturales	71
2.4.4	Comportamiento frente a la absorción de agua	72
2.4.5	Comportamiento térmico	75
2.5	MODIFICACIÓN QUÍMICA DE FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS	76
2.5.1	Mercerización	76
2.5.2	Silanización	81
2.5.3	Compatibilización con polipropileno modificado con anhídrido maleico	81
2.5.4	BIBLIOGRAFÍA	84
 CAPÍTULO 3: MATERIALES, EQUIPOS Y MÉTODOS EXPERIMENTALES		93
3.1	MATERIALES	93
3.1.1	Polipropileno	93
3.1.2	Filamentos de cáñamo	94
3.1.3	Pasta comercial de cáñamo blanqueado	94
3.1.4	Cañamiza	94
3.1.5	Serrín	95
3.1.6	Fibra de vidrio tipo E	95
3.1.7	Carbonato de calcio	95
3.1.8	Polipropileno modificado con anhídrido maleico (MAPP)	96
3.1.9	Dynasilane 9116	96
3.1.10	Xileno	96
3.1.11	Hidróxido de sodio	97
3.1.12	Antraquinona	97
3.2	EQUIPOS	97
3.2.1	Gillotina	98
3.2.2	Pulper	98
3.2.3	Equipos para el tratamiento de las fibras	98
3.2.4	Estufa	99
3.2.5	Molino mezclador de rodillos calientes	99
3.2.6	Molino de cuchillas	99
3.2.7	Máquina de inyección	100
3.2.8	Máquina universal para ensayos mecánicos	100

3.2.9	Péndulo de impacto Charpy	101
3.2.10	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	101
3.2.11	Microscopio óptico	102
3.2.12	Calorímetro diferencial de barrido (DSC)	102
3.2.13	Termobalanza (TGA)	103
3.2.14	Espectrómetro de infrarrojos (FTIR)	103
3.2.15	Plastómetro	103
3.2.16	Cámara climática	103
3.3	MÉTODOS EXPERIMENTALES	104
3.3.1	Reducción de la longitud de los filamentos	104
3.3.2	Lavado de los filamentos y separación de la cañamiza e impurezas	104
3.3.3	Determinación de las propiedades mecánicas de los filamentos de cáñamo	105
3.3.4	Determinación de las longitudes y secciones transversales de los filamentos	106
3.3.5	Tratamiento de los filamentos con agua a ebullición	106
3.3.6	Tratamiento con sosa/antraquinona	107
3.3.7	Tratamiento con Dynasilane 9116	107
3.3.8	Ensayo de hidrofobicidad	107
3.3.9	Microscopía electrónica de barrido - Espectroscopía de energía dispersiva (SEM-EDS).	108
3.3.10	Titulación coloidal	108
3.3.11	Medición del índice de fluidez	113
3.3.12	Mezcla de los materiales en el molino de rodillos calientes	113
3.3.13	Condiciones de inyección	114
3.3.14	Obtención de las granzas para inyección	114
3.3.15	Transformación de los materiales por inyección	115
3.3.16	Ensayo de resistencia a tracción	116
3.3.17	Ensayo de flexión	120
3.3.18	Ensayo de impacto	122
3.3.19	Peso específico de los materiales compuestos	123
3.3.20	Fracción en volumen de los materiales	124
3.3.21	Técnica de recuperación de las fibras de refuerzo	124
3.3.22	Absorción de humedad	125
3.3.23	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	128
3.3.24	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	128
3.3.25.	Termogravimetría (TGA)	131
3.3.26	Espectroscopía de infrarrojos (FTIR)	131
3.4	PREPARACIÓN DE MATERIALES	132
3.4.1	Preparación de los materiales formados por la mezcla PP/MAPP	132

3.4.2	Preparación de los materiales compuestos reforzados con cáñamo	133
CAPÍTULO 4: CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES		137
4.1	INTRODUCCIÓN	137
4.1.1	CARACTERIZACIÓN DEL PP	138
4.1.1.1	Propiedades características	138
4.1.1.2	Espectroscopía de infrarrojo (FTIR)	139
4.1.1.3	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	140
4.1.1.4	Índice de fluidez	141
4.1.1.5	Peso específico y fracción en volumen	141
4.1.1.6	Propiedades mecánicas	142
4.1.2	CARACTERIZACIÓN DEL POLIPROPILENO MODIFICADO CON ANÍDRIDO MALEICO	143
4.1.2.1	Propiedades características	143
4.1.2.2	Espectroscopía de infrarrojo (FTIR)	144
4.1.2.3	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	145
4.1.3	CARACTERIZACIÓN DE LA PLANTA DE CÁÑAMO	146
4.1.4	CARACTERIZACIÓN DE LOS FILAMENTOS DE CÁÑAMO	147
4.1.4.1	Distribución de diámetros de los filamentos	147
4.1.4.2	Resistencia a tracción del filamento	148
4.1.4.3	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	150
4.1.4.4	Espectroscopía de infrarrojo (FTIR)	152
4.1.4.5	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	153
4.1.4.6	Peso específico del cáñamo	154
4.1.5	CARACTERIZACIÓN DE CAÑAMIZA DE CÁÑAMO	154
4.1.5.1	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	155
4.1.5.2	Espectroscopía de infrarrojo (FTIR)	155
4.1.5.3	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	157
4.1.5.4	Peso específico de la cañamiza de cáñamo	157
4.1.6	CARACTERIZACIÓN DE FIBRAS TRATADAS CON SILANOS	158
4.1.7	POLARIDAD DE LOS MATERIALES	158
CAPÍTULO 5: EFECTO DEL POLIPROPILENO MODIFICADO CON ANHÍDRIDO MALEICO EN LAS PROPIEDADES DEL POLIPROPILENO SIN REFORZAR		161
5.1	INTRODUCCIÓN	161
5.2	PROPIEDADES MECÁNICAS DE LAS MEZCLAS DE POLIPROPILENO COMPATIBILIZADO CON POLIPROPILENO MODIFICADO CON ANHÍDRIDO MALEICO (MAPP)	166
5.2.1	Propiedades mecánicas a tracción	166

5.2.1.1	Tensión máxima a tracción	167
5.2.1.2	Alargamiento máximo a tracción	168
5.2.1.3	Módulo de Young	169
5.2.1.4	Tenacidad	169
5.2.2	Propiedades mecánicas a flexión	169
5.2.2.1	Tensión máxima a flexión	170
5.2.2.2	Alargamiento máximo a flexión	171
5.2.2.3	Módulo elástico	171
5.2.2.4	Espectroscopía de infrarrojos (FTIR)	171
5.4	Calorimetría diferencial de barrido (DSC) y Termogravimetría (TGA)	172
5.5	Índice de fluidez (MFI) de las mezclas	176
5.6	Bibliografía	178
CAPÍTULO 6: EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE LOS MATERIALES		179
COMPUESTOS REFORZADOS CON FILAMENTOS DE CÁÑAMO		
6.1	INTRODUCCIÓN	179
6.2	PROPIEDADES DE LOS MATERIALES COMPUESTOS REFORZADOS CON FILAMENTO DE CÁÑAMO	180
6.2.1	Efecto del porcentaje de refuerzo sobre las propiedades mecánicas	181
6.2.1.1	Propiedades mecánicas a tracción	181
6.2.1.2	Propiedades mecánicas a flexión e impacto	196
6.2.2	Calorimetría diferencia por barrido (DSC) y Termogravimetría (TGA)	199
6.2.3	Absorción de humedad	203
6.2.4	Efecto de los tratamientos de los filamentos con silanos sobre las propiedades mecánicas	207
6.3	PROPIEDADES DE LOS MATERIALES CON MAPP COMO AGENTE DE COMPATIBILIZACIÓN	216
6.3.1	Efecto del porcentaje de refuerzo sobre las propiedades mecánicas	216
6.3.1.1	Propiedades mecánicas a tracción	216
6.3.1.2	Propiedades mecánicas a flexión e impacto	250
6.3.3	Calorimetría diferencial de barrido (DSC) y Termogravimetría (TGA)	255
6.3.4	Absorción de humedad	258
6.3.5	Efecto de los tratamientos de los filamentos sobre las propiedades de los materiales compuestos compatibilizados con MAPP	261
6.4	COMPARACIÓN DE LOS MATERIALES CON REFUERZO DE CÁÑAMO Y FIBRA DE VIDRIO	263
6.4.1	Propiedades mecánicas a tracción	263
6.4.2	Propiedades mecánicas a flexión e impacto	265
6.4.3	Comparación de las propiedades específicas respecto a los materiales compuestos de fibra de vidrio	267

6.5	BIBLIOGRAFÍA	270
CAPÍTULO 7: EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE LOS MATERIALES		273
	COMPUESTOS REFORZADOS CON CAÑAMIZA	
7.1	INTRODUCCIÓN	273
7.2	PROPIEDADES DE LOS MATERIALES COMPUESTOS REFORZADOS CON CAÑAMIZA	275
7.2.1	Propiedades mecánicas a tracción	275
7.2.2	Propiedades mecánicas a flexión e impacto	285
7.2.3	Calorimetría diferencial por barrido (DSC) y Termogravimetría (TGA)	288
7.2.4	Absorción de humedad	291
7.3	PROPIEDADES DE LOS MATERIALES COMPUESTOS CON MAPP COMO AGENTE DE COMPATIBILIZACIÓN	296
7.3.1	Propiedades mecánicas a tracción	296
7.3.2	Propiedades mecánicas a flexión e impacto	305
7.3.3	Calorimetría diferencial de barrido (DSC) y termogravimetría (TGA)	309
7.3.4	Absorción de humedad	311
7.4	EFFECTO DEL CONTENIDO DE CAÑAMIZA EN LOS FILAMENTOS	313
7.5	COMPARACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS MATERIALES COMPUESTOS CARGADOS/REFORZADOS CON CAÑAMIZA RESPECTO A AQUELLOS CARGADOS CON CaCO_3 Y SERRÍN	317
7.6	PROPIEDADES ESPECÍFICAS DE LOS MATERIALES COMPUESTOS	322
7.7.	BIBLIOGRAFÍA	326
CAPÍTULO 8: RESUMEN DEL TRABAJO Y CONCLUSIONES GENERALES		327
8.1	RESUMEN DEL TRABAJO REALIZADO	327
8.2	CONCLUSIONES GENERALES	328
	BIBLIOGRAFÍA GENERAL	333

ÍNDICE DE TABLAS**PÀGINAS**

Tabla 1.1	Propiedades intrínsecas a tracción, propiedades específicas y coste por unidad de cada propiedad para algunas fibras sintéticas.	2
Tabla 1.2	Propiedades intrínsecas a tracción, propiedades específicas y coste por unidad de cada propiedad para algunas fibras naturales.	3
Tabla 2.1	Composición y propiedades de los distintos tipos de vidrios.	17
Tabla 2.2	Factores para algunas geometrías del refuerzo en los materiales compuestos.	23
Tabla 2.3	Comparación de las propiedades mecánicas y térmicas entre el PP y otros polímeros.	37
Tabla 2.4	Comparación de propiedades mecánicas del PP cargado o reforzado con fibra de vidrio.	37
Tabla 2.5	Composición y dimensiones de algunas fibras naturales.	54
Tabla 2.6	Propiedades mecánicas de algunas fibras naturales	57
Tabla 3.1	Propiedades del Dynasilan 9116 según las especificaciones del fabricante.	96
Tabla 3.2	Principales características de la máquina de inyección.	100
Tabla 3.3	Valores adimensionales teóricos de la ley de Fick para láminas	127
Tabla 3.4	Composición de los materiales de la mezcla PP/MAPP, sin reforzar.	132
Tabla 3.5	Composición de los materiales compuestos reforzados con cáñamo.	134
Tabla 4.1	Caracterización de las propiedades del PP, especificadas por el comerciante.	138
Tabla 4.2	Bandas características del espectro FTIR del polipropileno.	140
Tabla 4.3	Propiedades mecánicas a tracción de los materiales compuestos de polipropileno reforzado con filamento.	142
Tabla 4.4	Propiedades del polipropileno modificado con anhídrido maleico (MAPP).	143
Tabla 4.5	Bandas características del espectro FTIR del MAPP.	145
Tabla 4.6	Distribución de los diámetros de los filamentos de cáñamo.	148
Tabla 4.7	Resistencias a tracción y módulo de Young del filamento de cáñamo en función de su longitud.	148
Tabla 4.8	Bandas del espectro infrarrojo de los filamentos de cáñamo.	152
Tabla 4.9	Bandas del espectro infrarrojo de la cañamiza de cáñamo.	156
Tabla 4.10	Polaridad de los materiales determinada por titulación coloidal.	159

Tabla 5.1	Correspondencias entre los porcentajes de MAPP en la mezcla PP/MAPP en base al peso de polipropileno y los porcentajes en los materiales compuestos reforzados expresados en base al peso de refuerzo.	166
Tabla 5.2	Propiedades mecánicas de las mezclas PP-MAPP.	167
Tabla 5.3	Propiedades a flexión de los materiales de PP / MAPP.	170
Tabla 5.4	Temperaturas de fusión y cristalinidades de las mezclas de MAPP/PP obtenidas a partir de calorimetría diferencial de barrido (DSC).	173
Tabla 5.5	Temperaturas a las que produce un 10 y 50% de pérdida de peso del PP, MAPP y las mezclas PP/MAPP.	176
Tabla 5.6	Índice de fluidez de las mezclas de PP/MAPP.	177
Tabla 6.1	Propiedades mecánicas a tracción de los materiales compuestos de polipropileno reforzado con filamento (Desvío estándar).	182
Tabla 6.2	Longitudes y anchos medios de los filamentos, y la relación entre ambos.	187
Tabla 6.3	Distribución de las longitudes de filamentos extraídos.	188
Tabla 6.4	Tensión a tracción de los filamentos y de los materiales compuestos.	192
Tabla 6.5	Módulo de Young experimental y teórico de los filamentos en función de la longitud.	195
Tabla 6.6	Propiedades mecánicas a flexión e impacto de los materiales compuestos reforzados con filamento.	196
Tabla 6.7	Temperaturas y entalpías de fusión de las mezclas MAPP/PP.	202
Tabla 6.8	Absorción de humedad de los materiales compuestos a 23°C y 50% HR.	205
Tabla 6.9	Absorción de humedad de los materiales compuestos por inmersión en agua a 23°C.	207
Tabla 6.10	Propiedades mecánicas de los materiales compuestos reforzados con 40% en peso de filamentos tratados con silano.	211
Tabla 6.11	Propiedades mecánicas a tracción de los materiales compuestos reforzados con 40% en peso de filamentos tratados.	212
Tabla 6.12	Polaridad del PP y distintas fibras de cáñamo.	215
Tabla 6.13	Propiedades mecánicas a tracción de los materiales compuestos reforzados con filamento, en función del contenido de MAPP.	216
Tabla 6.14	Incrementos de la tensión máxima a tracción respecto del polipropileno.	219
Tabla 6.15	Incrementos de la tensión máxima a tracción respecto a los materiales compuestos sin MAPP.	220
Tabla 6.16	Composición química de los filamentos de cáñamo.	228

Tabla 6.17	Relación entre los moles de anhídrido maleico por 1 mol de OH.	230
Tabla 6.18	Longitudes medias y distribución de longitudes de los filamentos extraídos en función del porcentaje de refuerzo y de MAPP.	235
Tabla 6.19	Longitudes medias y anchuras y la relación l/ϕ de los filamentos extraídos en función del porcentaje de refuerzo y de MAPP.	236
Tabla 6.20	Tensión intrínseca a tracción de los filamentos en el material compuesto, en función de la longitud media de los filamentos.	238
Tabla 6.21	Factor de acoplamiento en función del porcentaje de refuerzo y del porcentaje de MAPP sobre peso de PP.	239
Tabla 6.22	Tensión a tracción teórica de los materiales compuestos, según el modelo de Piggott.	244
Tabla 6.23	Módulo de Young de los filamentos en función de la longitud y el contenido de MAPP.	247
Tabla 6.24	Factores de acoplamiento para el módulo de Young.	248
Tabla 6.25	Módulo de Young teóricos de los materiales compuestos.	249
Tabla 6.26	Propiedades a flexión de los materiales reforzados con filamentos de cáñamo y compatibilizados con MAPP.	250
Tabla 6.27	Incrementos de la tensión máxima a flexión respecto al polipropileno.	253
Tabla 6.28	Incrementos de la tensión máxima a flexión respecto los materiales compuestos sin MAPP.	253
Tabla 6.29	Temperaturas, entalpías y cristalinidades y calores de fusión de los materiales compuestos con 8% MAPP.	256
Tabla 6.30	Absorción de humedad de los materiales sin y con 8% de MAPP (23 °C y 50% HR).	259
Tabla 6.31	Absorción de humedad de los materiales sin y con 8% de MAPP (inmersión en agua 23 °C).	261
Tabla 6.32	Propiedades mecánicas a tracción, flexión e impacto de los materiales compuestos reforzados con 40% en peso de filamentos tratados, compatibilizados con 6% MAPP.	262
Tabla 6.33	Propiedades a tracción de los materiales compuestos reforzados con fibra de vidrio (Desvío estándar).	264
Tabla 6.34	Propiedades a flexión de los materiales compuestos reforzados con fibra de vidrio.	266
Tabla 6.35	Propiedades mecánicas específicas a tracción y flexión de los materiales compuestos reforzados con filamento, en función del contenido de MAPP.	268
Tabla 7.1	Propiedades mecánicas a tracción de los materiales compuestos reforzados con cañamiza.	276
Tabla 7.2	Polaridad de los materiales evaluada por titulación coloidal.	279

Tabla 7.3	Propiedades mecánicas a flexión de los materiales compuestos reforzados con cañamiza.	285
Tabla 7.4	Temperaturas y entalpías de fusión de los compuestos de cañamiza obtenidas por DSC.	289
Tabla 7.5	Absorción de humedad de los materiales compuestos reforzados con cañamiza a 23°C y 50% HR.	293
Tabla 7.6	Absorción de humedad de los materiales compuestos por inmersión en agua a 23°C.	295
Tabla 7.7	Propiedades a tracción de los materiales compuestos cargados/reforzados con cañamiza y compatibilizados con MAPP.	297
Tabla 7.8	Incrementos (en %) de la tensión máxima a tracción de los materiales compuestos con respecto al polipropileno.	298
Tabla 7.9	Incrementos (en %) de la tensión máxima a tracción de los materiales compuestos con MAPP con respecto a los materiales compuestos sin MAPP.	299
Tabla 7.10	Propiedades a flexión e impacto de los materiales compuestos de cañamiza con agente compatibilizante MAPP.	306
Tabla 7.11	Incrementos (en %) de la tensión máxima a flexión de los materiales compuestos respecto al polipropileno.	307
Tabla 7.12	Incrementos (en %) de la tensión máxima a flexión de los materiales compuestos con MAPP respecto a los materiales compuestos sin MAPP.	308
Tabla 7.13	Temperaturas y entalpías de fusión de los materiales compuestos con un 8% MAPP.	309
Tabla 7.14	Absorción de humedad de los materiales sin y con 8% de MAPP (23 °C y 50% HR).	312
Tabla 7.15	Absorción de humedad de los materiales sin y con 8% de MAPP (inmersión en agua 23 °C).	313
Tabla 7.16	Propiedades mecánicas a tracción de los materiales compuestos de polipropileno con un 40% de refuerzo de mezclas filamento/cañamiza (6% MAPP).	314
Tabla 7.17	Propiedades mecánicas a flexión de los materiales compuestos de polipropileno con un 40% de refuerzo de mezclas filamento/cañamiza (6% MAPP).	316
Tabla 7.18	Propiedades a tracción del PP y de los materiales compuestos cargados con un 40% en peso de cañamiza, CaCO ₃ o serrín.	318
Tabla 7.19	Propiedades mecánicas del PP y los materiales compuestos cargados con un 40% en peso de cañamiza, CaCO ₃ y serrín y con un 6% de MAPP.	320

Tabla 7.20	Propiedades mecánicas específicas a tracción y flexión de los materiales compuestos reforzados con cañamiza, en función del contenido de MAPP.	323
Tabla 7.21	Propiedades mecánicas específicas a tracción y flexión de los materiales compuestos reforzados con un 40% de cañamiza, CaCO ₃ y serrín.	324

ÍNDICE DE FIGURAS**PÀGINA**

Figura 1.1	Proceso industrial de obtención y separación de los filamentos y la paja de la planta de cáñamo.	6
Figura 2.1	Materiales compuestos A) reforzados con fibras y B) cargados con partículas.	15
Figura 2.2	Balance de fuerzas de a tracción en un material compuesto.	20
Figura 2.3	Comparación de la resistencia a tracción y módulo de Young de distintos materiales.	26
Figura 2.4	Diferencias entre las estructuras de los polímeros termoplásticos, termoestables y elastómeros.	28
Figura 2.5	Estructura de los polímeros termoplásticos amorfos y cristalinos.	30
Figura 2.6	Estructura de las esferulitas de los polímeros	31
Figura 2.7	Diagrama de esfuerzo-alargamiento de polímeros termoplásticos.	33
Figura 2.8	Estructuras isotáctica, sindiotáctica, y atáctica del polipropileno.	36
Figura 2.9	Reacciones de descomposición del iniciador y abstracción del hidrógeno.	40
Figura 2.10	Esquema de las reacciones para la determinación del número ácido y de saponificación de una muestra MAPP.	41
Figura 2.11	Propiedades mecánicas de los materiales según la curva esfuerzo deformación.	45
Figura 2.12	Ángulo de contacto y tensiones superficiales para una gota de líquido en una superficie sólida. S (sólido), L (líquido), y V (vapor), respectivamente.	47
Figura 2.13	Unión formada por enmarañamiento molecular después de la interdifusión.	48
Figura 2.14	A) Unión formada por atracción electrostática, B) Grupos catiónicos al final de las moléculas atraídos hacia una superficie aniónica, dando como resultado la orientación de polímeros en la superficie.	48
Figura 2.15	Enlace químico formado entre los grupos A de una superficie y los grupos B de la otra superficie.	49
Figura 2.16	Unión mecánica formada cuando un polímero líquido moja una superficie sólida rugosa.	50
Figura 2.17	Característica de la interface fibra/matriz en un material compuesto.	51
Figura 2.18	Estructura química de la unidad estructural de celobiosa de la molécula de celulosa.	53
Figura 2.19	Estructura de la pared de las fibras naturales.	55
Figura 2.20	Estructura de la sección transversal del tallo de una planta de cáñamo.	58

Figura 2.21	Principales países productores de fibra de cáñamo. Recurso: FAO, FAOSTAT 2005.	61
Figura 2.22	Producción mundial de fibra de cáñamo a nivel mundial (1961-2004). Recurso: FAO, FAOSTAT 2005.	62
Figura 2.23	Rendimientos característicos de una plantación de cáñamo.	66
Figura 2.24	Estructura típica de las fibras sin tratamiento (A) y las fibras tratadas por alcalinización (B).	78
Figura 2.25	Reacciones de hidrólisis y condensación de los alcoxisilanos.	80
Figura 2.26	Mecanismo propuesto para la esterificación inducida.	82
Figura 3.1	Muestra de filamento de cáñamo preparado para ensayo de tracción.	105
Figura 3.2	Estructura de los polímeros MGCh y PVSK.	109
Figura 3.3	Reacción de precipitación.	110
Figura 3.4	Estructura del indicador TBO.	110
Figura 3.5	Reacción con el indicador	111
Figura 3.6	Acción de los rodillos sobre la matriz y el material que se adiciona para la mezcla.	114
Figura 3.7	Esfuerzos verdaderos (parte superior) y nominales (parte inferior) en función de la deformación.	116
Figura 3.8	Esquema del ensayo a tracción de los materiales.	116
Figura 3.9	Forma y dimensiones de las probetas empleadas en los ensayos de tracción.	118
Figura 3.10	Determinación del módulo de Young.	119
Figura 3.11	Trabajo a rotura determinado a partir de la curva fuerza-alargamiento.	120
Figura 3.12	Esquema del ensayo a flexión.	121
Figura 3.13	Péndulo de impacto Charpy.	122
Figura 3.14	Transiciones en los polímeros con capacidad para cristalizar.	130
Figura 3.15	Esquema del trabajo realizado con PP con MAPP sin reforzar.	133
Figura 3.16	Esquema general del trabajo realizado con materiales compuestos.	135
Figura 4.1	Espectro de FTIR del polipropileno	139
Figura 4.2	Curva del comportamiento térmico del polipropileno (DSC).	141
Figura 4.3	Espectro del polipropileno modificado con anhídrido maleico (MAPP) por FTIR.	144
Figura 4.4	Curva del comportamiento térmico del MAPP (DSC).	146
Figura 4.5	Fotografía de la planta de cáñamo.	146
Figura 4.6	A) Sección del tallo de la planta de cáñamo, B) Microfotografía SEM de la sección transversal del tallo.	147
Figura 4.7	Gráfica de las resistencias a tracción del filamento de cáñamo en función de la longitud ensayada.	148

Figura 4.8	Gráfica del módulo de Young en función de la longitud de filamento de cáñamo.	150
Figura 4.9	Microfotografía de A) un haz de filamentos de cáñamo, B) un filamento individualizado de cáñamo.	151
Figura 4.10	Superficie de un filamento de cáñamo.	151
Figura 4.11	Espectro FTIR del filamento de cáñamo.	153
Figura 4.12	Termograma de DSC de los filamentos de cáñamo.	154
Figura 4.13	Microfotografía de A) la cañamiza, B) vasos espiralados.	155
Figura 4.14	Espectro FTIR de la cañamiza de cáñamo.	156
Figura 4.15	Termograma de DSC de la cañamiza de cáñamo.	157
Figura 5.1	Espectros FTIR del PP, MAPP y mezclas PP/MAPP.	172
Figura 5.2	Influencia en la temperatura de fusión de la mezcla con el incremento del contenido en MAPP.	174
Figura 5.3	Curvas fusión del PP, MAPP y mezclas MAPP/PP.	175
Figura 5.4	Curvas de degradación del PP, MAPP y mezcla de PP/MAPP.	176
Figura 6.1	Tensión máxima a tracción de los materiales compuestos en función del contenido de refuerzo.	183
Figura 6.2	Microfotografías SEM de las probetas ensayadas a tracción e impacto de los materiales compuestos reforzados con 40% en peso de filamento.	186
Figura 6.3	Longitud de los filamentos extraídos y la relación longitud/ancho en función del porcentaje de refuerzo.	188
Figura 6.4	Distribución de longitud de filamentos extraídos de los materiales con 20, 30 y 40% en peso de refuerzo.	189
Figura 6.5	Esfuerzos de tracción y de corte sobre un filamento en el seno de la matriz.	191
Figura 6.6	A) Módulos de Young y B) alargamientos a rotura a tracción de los materiales compuestos reforzados con filamentos.	193
Figura 6.7	Correlación entre el módulo de Young y el alargamiento para el 20, 30 y 40% en peso de refuerzo.	194
Figura 6.8	Tensión máxima a flexión de los materiales compuestos en función del porcentaje de filamento.	197
Figura 6.9	A) Módulos elásticos y B) alargamientos a rotura a flexión de los materiales compuestos reforzados con filamentos.	198
Figura 6.10.	Correlación entre el módulo elástico y el alargamiento a flexión en función del porcentaje de refuerzo.	198
Figura 6.11	Resistencia al impacto Charpy de los materiales compuestos reforzados con filamentos.	199
Figura 6.12	Termogramas obtenidos por calorimetría diferencial de barrido.	200

Figura 6.13	Termogramas de DSC de los materiales reforzados con 20, 30 y 0% en peso de filamento.	201
Figura 6.14	Termogramas de TGA del polipropileno y de los filamentos.	202
Figura 6.15	Termogramas de TGA del PP, el filamento y los materiales reforzados con 20, 30 y 40% en peso de filamento.	203
Figura 6.16	Absorción de humedad de los materiales compuestos reforzados a 23°C y 50% HR.	204
Figura 6.17	Absorción de humedad de los materiales compuestos reforzados por inmersión en agua a 23 °C.	205
Figura 6.18	Absorción de agua por inmersión (23 °C) y por exposición a la humedad ambiente (23 °C y 50% HR) en función del porcentaje de refuerzo.	206
Figura 6.19	Estructura molecular del Dynasilan 9116.	207
Figura 6.20	Mecanismo de absorción y condensación de la modificación de los filamentos con el silano Dynasilan 9116.	208
Figura 6.21	Espectro SEM-EDS de los filamentos sin tratar.	209
Figura 6.22	Espectro SEM-EDS de los filamentos tratados con Dynasilan 9116.	210
Figura 6.23	Configuraciones para la adsorción del silano sobre la superficie de la fibra.	214
Figura 6.24	Tensión máxima a tracción en función de los porcentajes de refuerzo y de MAPP.	218
Figura 6.25	Tensión máxima a tracción óptima de los materiales compatibilizados con MAPP en función del porcentaje del refuerzo.	218
Figura 6.26	Tensión máxima a tracción y valores óptimos de la de los materiales compatibilizados con 6% de MAPP.	220
Figura 6.27	Espectros de FTIR: 1) polipropileno modificado con anhídrido maleico (MAPP), 2) filamento de cáñamo, 3) material compuesto con MAPP, 4) diferencia entre 2 y 3.	222
Figura 6.28	Ensayo de hidrofobicidad de los filamentos tratados con Dynasilan 9116.	223
Figura 6.29	Unidades elementales de celobiosa en las cadenas antiparalelas de Mayer.	225
Figura 6.30	Estructura teórica de un filamento de cáñamo.	226
Figura 6.31	Unidades precursoras de los polímeros de hemicelulosa y lignina, y estructura de una pectina.	229
Figura 6.32	Microfotografías SEM de las secciones a rotura de las probetas rotas a tracción.	233
Figura 6.33	Relación longitud/ancho en función del contenido de refuerzo y el porcentaje de MAPP.	237

Figura 6.34	Factor de acoplamiento en función del porcentaje de MAPP y del porcentaje de refuerzo.	240
Figura 6.35	Mecanismo de reacción del MAPP con las fibras lignocelulósicas.	241
Figura 6.36	Valores óptimos de la tensión máxima a tracción en función del porcentaje de refuerzo.	242
Figura 6.37	Tensión a tracción teórico de los materiales compuestos en función de la relación longitud/anchura.	245
Figura 6.38	Módulo de Young en función del porcentaje de refuerzo.	246
Figura 6.39	Tensión máxima a flexión en función de los porcentajes de refuerzo y de MAPP.	251
Figura 6.40	Valores óptimos de la tensión máxima a flexión de los materiales compatibilizados con 6% de MAPP.	252
Figura 6.41	Módulo elástico en función del porcentaje de refuerzo de los materiales que contienen un 6% de MAPP.	255
Figura 6.42	Termogramas de los materiales con y sin 8% de MAPP.	256
Figura 6.43	Termograma de TGA del polipropileno y de los materiales compuestos con 8% MAPP.	257
Figura 6.44	Absorción de humedad en función del contenido de fibra y de MAPP (23 °C, 50% HR).	258
Figura 6.45	Absorción de humedad en función del contenido de fibra y de MAPP (inmersión en agua a 23 °C).	260
Figura 7.1	Tensión máxima a tracción de los materiales compuestos reforzados con cañamiza.	277
Figura 7.2	Comparación de las tensiones máximas a tracción en función del tipo y porcentaje de refuerzo.	278
Figura 7.3	Estructura morfológica longitudinal de la cañamiza (A), y estructura de la sección transversal del tallo de una planta de cáñamo (B).	280
Figura 7.4	Microfotografías SEM de la sección a rotura de probetas a tracción; 40% cañamiza.	281
Figura 7.5	Módulo de Young (A) y alargamiento a rotura (B) de los materiales compuestos reforzados con cañamiza.	283
Figura 7.6	Comparación del módulo de Young en función del tipo y porcentaje de refuerzo.	283
Figura 7.7	Tenacidad de los compuestos con distintos porcentajes de cañamiza.	284
Figura 7.8	Evolución de las propiedades a flexión (A) e impacto (B) de los materiales reforzados con cañamiza en función del porcentaje de refuerzo.	286
Figura 7.9	Resistencia al impacto de los compuestos reforzados con cañamiza y con filamento de cáñamo a los distintos porcentajes de refuerzo.	287

Figura 7.10	Comparación de los módulos elásticos en función del tipo y porcentaje de refuerzo.	288
Figura 7.11	Termogramas de DSC de los materiales reforzados con 20, 30 y 40% en peso de cañamiza.	289
Figura 7.12	Termogramas obtenidos por TGA de los materiales reforzados con 20, 30 y 40% en peso de cañamiza.	291
Figura 7.13	Absorción de humedad de los materiales compuestos reforzados con cañamiza a 23°C y 50% HR.	292
Figura 7.14	Comparativa de los porcentajes de absorción de humedad de los materiales compuestos reforzados con cañamiza y con filamento de cáñamo.	294
Figura 7.15	Absorción de humedad de los materiales compuestos reforzados con cañamiza por inmersión en agua a 23 °C.	294
Figura 7.16	Comparación del porcentaje de absorción de agua por inmersión de los compuestos de cañamiza y filamento.	296
Figura 7.17	Tensión máxima a tracción en función de los porcentajes de refuerzo y de MAPP:	298
Figura 7.18	Tensión máxima a tracción y valores óptimos de los materiales compatibilizados con 6% de MAPP.	300
Figura 7.19	Microfotografías SEM de la sección de probetas rota a tracción; 40% cañamiza, y 6% MAPP.	303
Figura 7.20	Tenacidad de los materiales compuestos de cañamiza con y sin MAPP.	304
Figura 7.21	Tensión máxima a flexión de los compuestos de cañamiza compatibilizados con MAPP.	307
Figura 7.22	Termogramas obtenidos por calorimetría diferencial de barrido (DSC).	309
Figura 7.23	Curvas termogravimétricas del PP y de los materiales reforzados con diferentes porcentajes de cañamiza compatibilizadas con un 8% de MAPP.	310
Figura 7.24	Absorción de humedad total en función del porcentaje de refuerzo y de MAPP.	311
Figura 7.25	Influencia del porcentaje de cañamiza presente en el filamento sobre la tensión a tracción para compuestos con un 40% de refuerzo.	315
Figura 7.26	Tensiones máximas a tracción y flexión del PP y de sus compuestos cargados con un 40% de cañamiza, CaCO ₃ o serrín	319
Figura 7.27	Módulos elásticos a tracción y flexión del PP y de sus compuestos cargados con un 40% de cañamiza, CaCO ₃ o serrín.	320

Figura 7.28	Tensión máxima a tracción y flexión de los compuestos con o sin agente compatibilizante MAPP.	328
Figura 7.29	Resistencias específicas a tracción y flexión de los materiales cargados con un 40% de cañamiza, CaCO_3 y serrín, y en ausencia o con un 6% de MAPP.	325

ABREVIATURA

ζ :	Factor de la influencia de la geometría de la fase de refuerzo
ε_m :	Deformación
F :	Fuerza aplicada al material compuesto
F_f :	Fuerza en la fibra
F_m :	Fuerza en la matriz
σ :	Esfuerzo
σ_f :	Esfuerzo en la fibra
σ_m :	Esfuerzo en la matriz
A :	Sección transversal de la fibra
f :	Fracción en volumen de fibra en el material compuesto.
P_c :	Propiedad característica de la matriz
P_m :	Propiedad de la fase que reforzaba
P_f :	Propiedad de la fibra de refuerzo
ASA:	poli(acrilonitrilo-estireno-acrilonitrilo)
CA:	acetato de celulosa
CAB:	Acetobutirato de celulosa
C _T :	Carga máxima
DS:	Dicloro dietil silano
DSC:	Calorimetría diferencial de barrido
E _T :	Módulo de Young
GPa:	Giga pascales
GS:	aminopropil trietoxi silano
M_∞	Contenido de humedad en el equilibrio
MAPP:	Polipropileno modificado con anhídrido maleico
MF:	Urea-formaldehido
M_t :	Contenido de humedad a un tiempo t
NR:	Caucho natural
PBR:	Polibutadieno
PE:	Polietileno
PET:	Polietilentereftalato
PF:	Fenol-formaldehido melamina-formaldehido

PMMA: Poli(metacrilato de metilo)
PMMA: Polimetacrilato de metilo
PP: Polipropileno
PS: Poliestireno
PS-BD: Poliestireno-butadieno
PSU: Polisulfona
PVC: cloruro de polivinilo
SEM: Microscopía electrónica de barrido
TG: Termogravimetría
UF: Epóxi, entre otros.
 ρ : Densidad
FTIR: Espectroscopía de infrarrojo

CAPÍTULO 1

Introducción y objetivos

RESUMEN

En este capítulo se desarrolla una introducción general al tema de estudio de la tesis, así como la justificación y alcance de la misma para finalizar con la descripción de los objetivos centrales de esta tesis doctoral.

1.1 INTRODUCCIÓN

Los materiales lignocelulósicos fueron y son utilizados tradicionalmente como materiales de relleno o carga en matrices plásticas con objeto de abaratar costes. En este sentido, su bajo precio en relación con la matriz los hace sumamente atractivos cuando no se requieren propiedades estructurales importantes. Ejemplos de ello son los serrines, papeles reciclados, residuos textiles tipo algodón etc. Sin embargo, cuando se requieren materiales con propiedades estructurales significativas se ha recurrido al uso de fibras sintéticas con propiedades mecánicas intrínsecas elevadas, capaces de dotar al material compuesto de la resistencia y rigidez requeridas. Como fibras sintéticas convencionales típicas se encuentran la fibra de vidrio, fibra de carbono, aramida e incluso materiales metálicos y cerámicos. Los costes de este tipo de refuerzo no son despreciables. Así, la fibra de vidrio E, que es el refuerzo más ampliamente utilizado, tiene un coste por kilogramo comprendido entre 1,8 y 2,4 €. Para aplicaciones que requieren altas prestaciones en propiedades mecánicas, se utilizan las fibras de carbono y aramida cuyos precio por kilogramo se sitúan por encima de los 30 €.

En la tabla 1.1 se presentan las propiedades intrínsecas a tracción, tensión máxima y módulo de Young, así como sus propiedades intrínsecas específicas y el coste por unidad de cada propiedad de algunas fibras sintéticas.

Tabla 1.1. Propiedades intrínsecas a tracción, propiedades específicas y coste por unidad de cada propiedad para algunas fibras sintéticas [1].

Refuerzo	C_T (MPa)	E_T (GPa)	ρ (g/cm ³)	Precio (€/kg)	C_T / ρ (MPa·cm ³ /g)	E_T / ρ (GPa·cm ³ /g)	Precio / C_T (€·10 ⁻³ / kg·MPa)	Precio / E_T (€·10 ⁻² / kg·GPa)
Vidrio E	3447	76	2,6	2,1	1325	29,2	0,6	2,7
Carbono MT	5102	241	1,8	42,5	2835	134	8,3	17,6
Carbono LT	6205	296	1,8	132	3447	165	21	44,6
Kevlar 29	3620	41	1,44	31,5	2514	28,5	8,7	76,8
Kevlar 149	3475	186	1,47	66	2364	126,5	18,9	35,5

C_T : Tensión máxima (resistencia)

C_T/ρ : Resistencia específica

E_T : Módulo de Young

E_T/ρ : Módulo elástico específico

ρ : densidad

La tabla permite comparar las propiedades mecánicas intrínsecas y específicas de estas fibras y analizar el coste asociado a cada unidad de propiedad, o sea, conocer el valor de cada unidad de magnitud de su resistencia y rigidez. Así, la fibra de vidrio E es la fibra sintética más económica y presenta una resistencia específica muy aceptable, con un valor de módulo específico que iguala al de algunas fibras de aramida, como la Kevlar 29. Concretamente, las fibras de vidrio E son 30 veces más económicas que las de aramida Kevlar 29, en términos de coste por unidad de rigidez (€/kg·GPa). De ahí que las fibras de vidrio son el material más frecuentemente utilizado como refuerzo de matrices poliméricas par la obtención de materiales compuestos con altas prestaciones. Aunque, de entre las fibras sintéticas, las fibras de carbono serían las que ofrecen propiedades mecánicas específicas muy por encima de las otras, mientras que su coste por unidad de propiedad es comparable, o incluso inferior, al de las fibras de aramida.

Sin embargo, a parte de los beneficios físico-mecánicos que estas fibras aportan a los materiales compuestos, el uso de fibras sintéticas conlleva la obtención de materiales difícilmente reciclables y con un alto porcentaje de materia inerte que persiste al final de la vida útil de los productos. Por ello, y a pesar de la elevada

capacidad de refuerzo atribuible a estas fibras, la legislación actual está forzando día a día la utilización de materiales más respetuosos con el medioambiente, sea por su reciclabilidad o por el menor impacto ambiental que provoquen sus residuos. De ahí que, actualmente, se invierten muchos esfuerzos en desarrollar nuevos materiales a partir de recursos renovables, reciclables y, en general, más compatibles con el medioambiente.

Ello explica que, desde las dos últimas décadas, se ha recurrido al uso de fibras naturales procedentes de plantas anuales para aplicarlas como refuerzo de matrices poliméricas, en sustitución de las fibras minerales y sintéticas. Las fibras procedentes de plantas anuales son de naturaleza lignocelulósica, como las madereras. Pero difieren de éstas últimas en su estructura y composición (menos leñosa y con menor contenido en lignina), por lo que sus filamentos confieren mayor rigidez al material compuesto. Además, su ligereza (baja densidad) y reciclabilidad las hace especialmente interesantes tanto desde un punto de vista económico como por su menor impacto ambiental, comparativamente con las fibras sintéticas. Algunos filamentos de plantas anuales y sus propiedades intrínsecas, específicas, así como su coste por unidad de propiedad se encuentran en la tabla 1.2.

Tabla 1.2. Propiedades intrínsecas a tracción, propiedades específicas y coste por unidad de cada propiedad para algunas fibras naturales [2].

Refuerzo	C_T (MPa)	E_T (GPa)	ρ (g/cm ³)	Precio (€/kg)	C_T / ρ (MPa·cm ³ /g)	E_T / ρ (GPa·cm ³ /g)	Precio / C_T (€·10 ⁻³ / kg·MPa)	Precio / E_T (€·10 ⁻² / kg·GPa)
Lino	1150	50	1,40	0,5	821	35,7	0,43	1
Cáñamo	725	40	1,48	0,4	490	27	0,55	1
Sisal	650	38	1,33	0,65	488	28,5	1	1,7
Abacá	980	--	1,50	1,25	650	--	1,27	--
Yute	600	20	1,46	0,5	410	13,7	0,8	2,5

C_T : Tensión máxima (resistencia)

E_T : Módulo elástico de Young

ρ : densidad

C_T/ρ : Resistencia específica

E_T/ρ : Módulo elástico específico

Se puede observar que las propiedades mecánicas intrínsecas de los filamentos naturales no son menospreciables, sobretodo si se tiene en cuenta el valor de sus propiedades específicas. Así, los filamentos naturales presentan un módulo

específico comparable al de la fibra de vidrio E, aunque una resistencia específica inferior, en 1,5 y 2,75 veces respectivamente para los filamentos de lino y cáñamo. De lo que se desprende que los filamentos naturales pueden llegar a ser competitivos en cuanto a propiedades mecánicas específicas de sus productos, y que lo son sobretodo en cuanto a precio. Además, su baja densidad los hace especialmente atractivos para aquellos sectores industriales donde el peso representa un ahorro energético considerable, como es el sector de la automoción. Asimismo, el hecho de que puedan ser reciclables, y que presenten un contenido en cenizas inferior al 2%, hace que los filamentos naturales cumplan con los requisitos impuestos por las leyes de protección medioambiental. Cabe mencionar, también, que los filamentos naturales son un recurso renovable y que su cultivo contribuye al equilibrio territorial, a la vez que su aplicación como refuerzo de materiales plásticos valoriza un producto del sector primario y ayuda a disminuir los excedentes procedentes del sector agrícola. A estas propiedades, hay que añadir el hecho de que los filamentos naturales son menos abrasivos con los equipos y maquinaria de transformación, y su manipulación es menos dañina para la salud humana. Por todo ello, los filamentos de plantas anuales pueden ser considerados como potenciales sustitutos de las fibras sintéticas en el refuerzo de matrices poliméricas.

Sin embargo, a pesar de todos los beneficios asociados al uso de filamentos procedentes de plantas anuales, su aplicación real como refuerzo de matrices poliméricas es aún limitada, debido a la incompatibilidad de este tipo de refuerzos, de naturaleza polar, con las matrices plásticas, habitualmente con un marcado carácter apolar. En los materiales compuestos, la calidad de la interfase condiciona la bondad en la transmisión de esfuerzos entre componentes. Así, cuanto mejor sea la mojabilidad del refuerzo por parte de la matriz y cuanto mayor el nivel de adhesión interfacial, mayor será la capacidad de refuerzo de las fibras escogidas. Para superar esta deficiencia, la literatura propone distintas metodologías que se centran fundamentalmente en la modificación de las propiedades superficiales, sea del refuerzo sea de la matriz, con el fin de asemejar las energías de superficie de los componentes y con ello la cohesión de ambos en la interfase. Por ello, el presente trabajo aborda también el estudio de la modificación superficial de los componentes con el fin de mejorar la acción de refuerzo de los filamentos naturales.

La procedencia de las fibras naturales es diversa. Así, el cultivo de lino y el cáñamo se encuentra en regiones de clima templado, como Europa, mientras que el sisal y el yute proceden de regiones tropicales o sub-tropicales, y el abacá se cultiva en países ecuatorianos. Así, de entre los cultivos propios de la Unión Europea, el lino es el que presenta unas propiedades mecánicas intrínsecas más favorables para el refuerzo de materiales compuestos. Sin embargo, tradicionalmente, el lino se ha utilizado en el sector textil para la fabricación de tejidos muy apreciados por su apariencia al tacto y frescor, que confieren ya un alto valor añadido a este recurso natural. Por ello, el presente trabajo se dedica a explorar la aplicación de filamentos de cáñamo como material de refuerzo de matrices termoplásticas.

A partir de la planta de cáñamo (*Cannabis Sativa L.*) se obtienen fundamentalmente los filamentos y la cañamiza de cáñamo. El tratamiento de la planta de cáñamo tiene como objeto la separación de los filamentos del tallo [3] para su aprovechamiento, habitualmente, como materia prima en las industrias papelera. En la Figura 1.1 se muestra un diagrama del proceso [4] para la obtención de los filamentos de cáñamo con la consiguiente separación de la cañamiza de cáñamo. A partir de la etapa de separación de filamentos y cañamiza (etapa 4 en el diagrama) la principal fracción de cañamiza se separa de la línea principal del proceso obteniéndose cañamiza que puede ser fragmentada y clasificada en diferentes fracciones (etapa 7 en el diagrama del proceso). La cañamiza de cáñamo constituye un excedente o subproducto importante de las plantas de obtención de cáñamo para la industria, ya que representa alrededor del 50 – 55 % en peso.

Por ello, la separación del filamento de cáñamo de la cañamiza representa un coste de producción que aumenta cuanto menor es el porcentaje de cañamiza que se desea en la materia prima. Por tanto, la utilización de este subproducto en el mismo sector (como refuerzo de materiales compuestos) generaría un valor añadido a la producción de cáñamo que equilibraría los costes de producción haciendo que el cultivo de esta planta repercutiera en un mayor desarrollo industrial y social de las zonas geográficas en las cuales se cultiva.

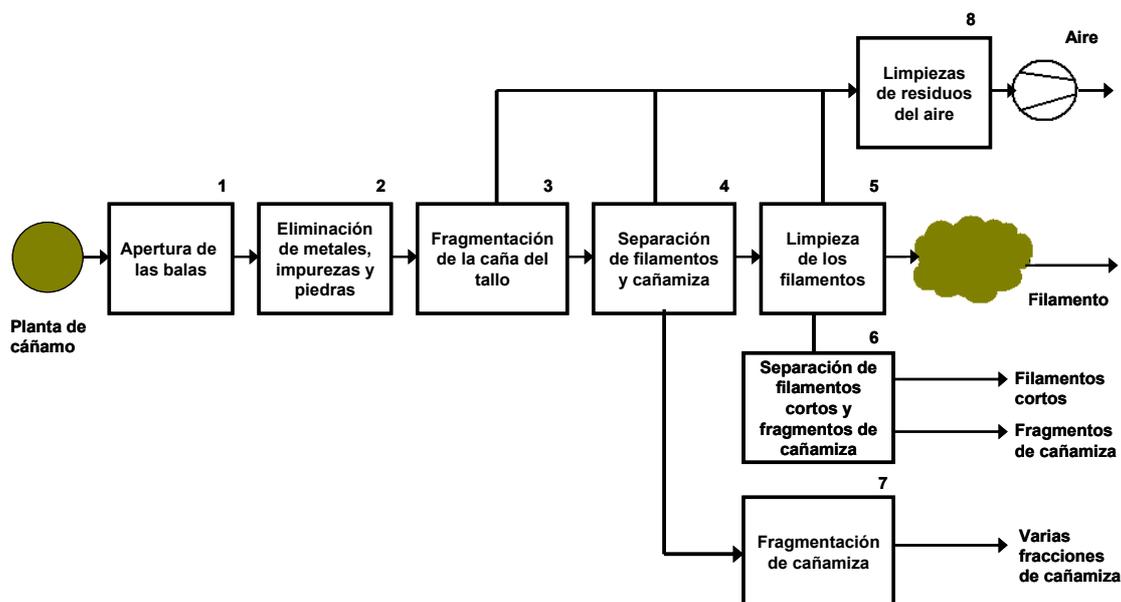


Figura 1.1. Proceso industrial de obtención y separación de los filamentos y la paja de la planta de cáñamo [4].

Es por ello que con el presente estudio se pretende también evaluar el efecto de la utilización de cañamiza de cáñamo como carga/refuerzo de matrices poliméricas, sea para lograr únicamente el abaratamiento de costes sea para mejorar la estabilidad dimensional o la respuesta mecánica de sus compuestos.

Finalmente, de entre los polímeros termoplásticos de mayor consumo destacan el polietileno, el polipropileno, el cloruro de polivinilo, el poliestireno y el nylon. De todos ellos, el polipropileno es uno de los termoplásticos más vendidos en el mundo, con una demanda anual estimada de 40 millones de toneladas. Sus incrementos anuales de consumo han sido próximos al 10% durante las últimas décadas, confirmando su grado de aceptación en los mercados. La buena acogida que ha tenido ha estado directamente relacionada con su versatilidad, sus buenas propiedades físicas y la competitividad económica de sus procesos de producción. Así, es un material idóneo para muchas aplicaciones gracias a su baja densidad, alta dureza y resistencia a la abrasión, alta rigidez, buena resistencia al calor y excelente resistencia química. Es un producto inerte, totalmente reciclable, su incineración no tiene ningún efecto contaminante, y su tecnología de producción es la de menor impacto ambiental. De todo ello deriva la elección de este termoplástico como matriz del presente estudio.

1.2 OBJETIVOS

Por todo lo mencionado, los objetivos concretos de la presente tesis doctoral son:

- Estudiar la capacidad de refuerzo de los filamentos de cáñamo aplicados a la obtención de materiales compuestos de polipropileno.
- Evaluar el efecto de la modificación superficial de los filamentos sobre las propiedades mecánicas de los materiales compuestos estudiados.
- Evaluar el efecto de la modificación de la matriz sobre las propiedades mecánicas de los materiales compuestos de filamento de cáñamo y polipropileno.
- Estudiar la capacidad de carga/refuerzo de la cañamiza de cáñamo aplicada a la obtención de materiales compuestos de polipropileno y evaluar su comportamiento comparativamente con el que ofrecen otras cargas convencionales y, alternativamente, los filamentos de cáñamo.

Se pretende, así, estudiar la viabilidad del aprovechamiento integral de la planta de cáñamo para su aplicación como refuerzo en matrices termoplásticas tipo polipropileno.

1.3 BIBLIOGRAFÍA

1. Owens Corinig; Tecnología de los composites/Plásticos reforzados, Michaeli/Wegener/Capella, Hanser Editorial (1992).
2. Bledzki, A. K.; Gassan J. (1999). Composites reinforced with cellulose based fibres, *Prog. Polym. Sci.* **24**(2): 221–274.
3. Vallejos, M.E.; Gironès, J.; Vilaseca, F.; Méndez, J.A.; López, A.; Mutjé, P. (2006) Polipropileno reforzado con filamentos de cáñamo: estudio de la influencia del polipropileno modificado con anhídrido maleico como agente compatibilizante *Afinidad*, **63**(523) Mayo-Junio (en prensa).
4. Munder F.; Füll, C.; Hempel, H. (2005) Natural fibers, biopolymers and biocomposites Editado por Mohanty A.K., Misra, M, Drzal, L.T., Taylor and Francis Group.

CAPÍTULO 2

Fundamentos teóricos

2.1 INTRODUCCIÓN

A lo largo del desarrollo de la Humanidad, el hombre ha ido incorporando materiales en sus actividades cotidianas para la confección de piezas, objetos, herramientas o artículos para comercializar, con el fin de dar solución a sus necesidades vitales, sociales y económicas. Entre los primeros materiales utilizados como materia prima se encuentran la madera, el hueso, la piedra, los metales, las resinas, el vidrio y las cerámicas, entre otros. La evolución de la humanidad siempre ha estado condicionada por el descubrimiento de nuevos materiales. Las edades de piedra, del cobre, del bronce, del hierro, constituyeron etapas en las cuales el hombre, a través del conocimiento y manejo de nuevos materiales y técnicas desarrolló nuevas estructuras políticas y sociales. Las antiguas civilizaciones tales como la egipcia, griega y romana sumaron nuevos conocimientos referentes a los materiales y la construcción sobre los cuales se ha fundado parte del conocimiento de la arquitectura y la ingeniería moderna.

Tras la revolución industrial que caracteriza la etapa final del siglo XIX y los comienzos del siglo XX, se produjo un crecimiento veloz tanto en el desarrollo y producción de materiales que condicionó en mayor o menor medida el desarrollo de las naciones productoras.

Durante la primera y segunda Guerra Mundial, se emprendió la búsqueda de materiales alternativos a los frecuentemente utilizados como metales, cerámicos, entre otros, a través de proyectos de investigación a cargo de entidades militares.

Esta época se caracteriza por el empleo de un inmenso rango de materiales. Así mismo, la evolución de los materiales es rápida y el rango de sus propiedades es muy variado. El avance de la transformación de los materiales junto con el ingenio aumentaron los campos de aplicación y la concepción de los diseños.

Durante la década de los setenta, surgen nuevos retos dentro del campo de los materiales, tales como la reducción de peso, el incremento de las propiedades de los materiales para las aeronáutica y aeroespacial, la reducción del tamaño de los componentes de telecomunicación, la maximización de las capacidades de almacenamiento de información, el manejo y transmisión de datos, entre otros.

El último cuarto del siglo XX, se ha caracterizado por la búsqueda de materiales para satisfacer y mejorar las prestaciones específicas de materiales empleados en aplicaciones concretas, siendo la competitividad económica, una exigencia adicional. Así, se ha llegado a recurrir al efecto sinérgico que deriva de la combinación de algunos materiales, como es el caso de los materiales híbridos basados en materiales poliméricos. Entre estos materiales se encuentran materiales compuestos, esencialmente constituidos por una matriz continua: orgánica, metálica o cerámica y una fase dispersa de naturaleza distinta a la matriz. Las mejores propiedades de estos materiales respecto a las propiedades de sus constituyentes individuales, se debe al carácter heterogéneo y a la óptima transferencia de esfuerzos entre los componente a través de la interfase de unión. Los materiales compuestos tienen una larga historia de aplicaciones, aunque su origen es incierto. En el transcurso de la historia se tiene referencias de algunas formas de material compuesto. Por ejemplo, de material compuesto confeccionado por el hombre en los inicios de la civilización lo constituyen las chozas de adobe paja, moradas que sentaron las bases de las construcciones actuales. La paja fue utilizada por los israelitas para consolidar ladrillos de fango, así como el laminado fue utilizado por los antiguos egipcios. Al contrario de lo que se pudiera pensar, el concepto de material compuesto es tan antiguo como la naturaleza misma. Un buen ejemplo de ello lo podemos observar en la madera, la cual combina fibras de celulosa de estructura tubular con una matriz de lignina.

Este elevado incremento en el conocimiento y producción de nuevos materiales ha dado lugar a un elevado consumo de todo tipo de materiales, lo que ha motivado en las últimas décadas una creciente preocupación de la sociedad por los problemas medioambientales que se derivan de los residuos generados por estos materiales una vez finalizada su vida útil. Así, los objetivos de la investigación científico-técnica se centran en la búsqueda de nuevos materiales capaces de satisfacer los requerimientos del mercado y que sean a la vez respetuosos con el medioambiente. En este sentido los polímeros sintéticos son motivos de serios problemas medioambientales, debido a su estabilidad química y microbiológica, que los hace resistentes a la degradación al final de su vida útil. Por ello, desde las últimas décadas se está prestando especial atención a aquellos estudios que tienen como fin sustituir dichos polímeros sintéticos por los polímeros procedentes de fuentes renovables y biodegradables.

Los materiales poliméricos se producen desde hace más de un siglo, y el crecimiento de su consumo ha ido acompañado del desarrollo tecnológico y de nuevos materiales. En cambio, el desarrollo de procesos que permitan el reciclado de estos productos ha sido escaso teniendo en cuenta las exigencias de las políticas ambientales.

Los materiales polímeros se emplean para producir una gran variedad de productos cotidianos que van desde los envases, componentes en las industrias de automoción, vivienda y textil, hasta materiales de aplicación específica en tecnología informática, médica o aeroespacial. El consumo mundial de materiales plásticos se estima que ha pasado de 10 millones de toneladas métricas en 1978 hasta 60 millones de toneladas métricas en el año 2000. También se estima que se recupera o recicla menos del 15% de los materiales plásticos generados como residuos [1].

En cuanto al destino final de los materiales plásticos, el depósito en los vertederos, no es una solución adecuada debido a su reducida degradabilidad, ya que su descomposición genera gases y compuestos de bajo peso molecular nocivos para el medioambiente. Los plásticos contenidos en los residuos sólidos urbanos son mayoritariamente polietileno (PE) y polipropileno (PP), representando ambos casi el

60% del volumen total de residuos. En menor proporción están el poliestireno (PS), cloruro de polivinilo (PVC), polietilentereftalato (PET), poliestireno-butadieno (PS-BD), y poli(metacrilato de metilo) (PMMA). Una vía de eliminación alternativa al almacenamiento es la combustión para la recuperación de energía dado que estos materiales poseen un elevado poder calorífico. Pero este procedimiento también genera efluentes gaseosos y residuos sólidos de más bajo peso molecular cuya producción está sujeta a fuertes controles medioambientales [1].

En lo que respecta a los materiales compuestos de matriz polimérica, éstos han sido elaborados industrialmente desde principios del siglo pasado mediante el empleo de fibras celulósicas en resinas fenólicas, también con fibras de vidrio como refuerzo de poliéster insaturado, llegando a convertirse en productos de consumo masivo desde hace casi setenta años.

Tradicionalmente, los materiales compuestos se han elaborado a partir de la fibra de vidrio, de carbón o de aramida como refuerzos de matrices tales como resinas epoxi o fenólicas, poliéster insaturados o poliuretanos. Estos materiales compuestos son difíciles de eliminar después su uso, debido a que son muy estables y por lo tanto presentan dificultades para la separación y el reciclado de sus componentes.

En las últimas décadas, las fibras de materiales lignocelulósicos provenientes de recursos renovables se han presentado en la industria de los materiales compuestos, como una alternativa a los materiales de refuerzo convencionales. En este sentido se han realizando proyectos de investigación y desarrollo de nuevos materiales compuestos reforzados con fibras de madera y fibras derivadas de cultivos anuales en matrices poliméricas tanto sintéticas como naturales.

Los materiales lignocelulósicos se pueden obtener de fibras de las maderas de coníferas y frondosas, o de las fibras naturales provenientes del tallo, hoja, o semilla de plantas anuales. Desde hace siglos, las fibras naturales se han utilizado principalmente para la elaboración de sacos, alfombras, y ropa. En la actualidad, la industria de los componentes para automóvil es uno de los principales consumidores de fibras naturales tales como kenaf, cáñamo, lino, yute y sisal.

Las ventajas de las fibras naturales sobre los materiales de refuerzo o tensión tradicionales son su bajo costo, baja densidad, elevada rigidez, aceptable resistencias específicas, buenas propiedades térmicas y biodegradabilidad. Teniendo en cuenta un punto de vista operativo, las fibras celulósicas dan lugar a un menor efecto abrasivo del equipamiento de transformación así como una disminución de efectos adversos sobre el manipulador, tales como irritación dérmica y respiratoria. Por otro lado desde un punto de vista económico, el precio de estas fibras se encuentra en un intervalo comprendido entre 0,3 – 0,5 euros/kg, frente a un mínimo de 1,2 euros/kg que cuestan las fibras de vidrio [2].

A pesar del gran interés que existe en la sustitución de las fibras de vidrio por las fibras naturales como refuerzo de materiales poliméricos, existen claras limitaciones en su aplicación derivadas de su naturaleza y composición que dificultan su aplicabilidad. Una de estas limitaciones está relacionada con su menor resistencia mecánica, comparada con la de las fibras de vidrio, que se traduce en inferiores propiedades físico-mecánicas de los materiales compuestos. A este impedimento se debe el mejor control de la longitud y diámetro de las fibras de vidrio así como el conocimiento de tratamientos superficiales efectivos para su compatibilización con la matriz polimérica. Por otro lado, la elevada capacidad higroscópica de las fibras celulósicas provoca una absorción de humedad que puede dar lugar a la degradación de las fibras por la presencia de hongos o microorganismos, además de repercutir en la estabilidad dimensional del sistema. Otro inconveniente de las fibras naturales es su naturaleza polar la cual disminuye su compatibilidad con las matrices poliméricas de naturaleza apolar, perjudicando su dispersión e impregnación por el polímero, afectando a la adhesión fibra-matriz. Además, la naturaleza hidrofílica de las fibras celulósicas es la responsable de que las fibras se aglomeren cuando están secas, por la formación de enlaces de hidrógeno entre las fibras, lo que causa dificultades tecnológicas para mejorar su manipulación y dispersión en el proceso de producción. Otra desventaja es la temperatura relativamente baja de procesamiento requerida debida a la posibilidad de degradación de las fibras y/o a la posibilidad de emisiones de volátiles que podrían afectar a las propiedades de los materiales compuestos. La temperatura de procesamiento para las fibras naturales está limitada a 200 °C, aunque es posible emplear temperaturas superiores durante periodos de procesamiento más cortos.

Finalmente, es necesario recurrir a tratamientos superficiales para compatibilizar y hacer efectiva la unión fibra-matriz en la interfase.

Para mejorar las características interfaciales y las propiedades finales de los materiales compuestos reforzados con fibras lignocelulósicas se han empleado distintos métodos físicos y químicos de modificación superficial [3]. La modificación de estos materiales se lleva a cabo para lograr una mayor compatibilidad del refuerzo con la matriz polimérica, un mayor grado de individualización de fibras, la eliminación de ceras, e hidrofobización.

Con el fin de superar la incompatibilidad debida a la diferente polaridad superficial de los componentes de los materiales compuestos se han empleado diferentes metodologías. De entre estas metodologías cabe destacar el uso de agentes de acoplamiento, técnicas de modificación superficial, tales como tratamientos alcalinos, acetilación, co-polimerización por injerto. Entre los tratamientos utilizados para la modificación de la superficie se pueden mencionar el injerto de monómeros y la acetilación. Estos tratamientos se realizan a través de compatibilizadores o agentes de acoplamiento para mejorar la eficiencia de la transferencia de esfuerzos a través de la interfase [3].

Recientemente, se ha descrito la utilización de un polipropileno modificado con anhídrido maleico (MAPP) para mejorar la compatibilización entre las fibras naturales y las matrices poliolefínicas y así mejorar la adhesión fibra-matriz en la interfase [4]. Así, cuando se utiliza MAPP como agente de compatibilización, las resistencias mecánicas puede aumentar debido a una mayor adhesión refuerzo – matriz [4-11].

2.2 LOS MATERIALES COMPUESTOS

El término de material compuesto (en inglés, *composite*), se aplica a aquellos materiales que resultan de la combinación de dos o más componentes que se encuentran combinados a nivel macroscópico, y cuyo comportamiento mecánico y propiedades son superiores a los de los materiales que lo constituyen cuando

actúan independientemente. Este término abarca tanto a los materiales reforzados con fibras, como a los materiales cargados de partículas, figura 2.1.

Estos materiales están formados por una fase discontinua, constituyendo el refuerzo/carga, y por una fase continua basada en la matriz polimérica. La matriz contribuye con un conjunto de propiedades, y su función es estabilizar y repartir las tensiones entre los refuerzos. La fase de refuerzo o dispersa en la matriz aporta un conjunto de propiedades diferentes, soportando la tensión mecánica del material.

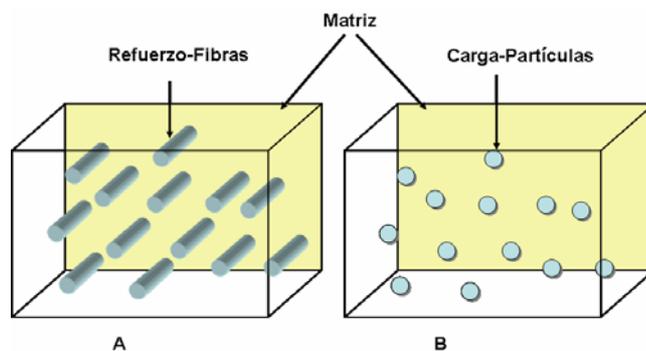


Figura 2.1. Materiales compuestos A) reforzados con fibras y B) cargados con partículas.

Las propiedades de los materiales compuestos dependerán de las propiedades de los materiales que lo constituyen, y también, del contenido, geometría, y distribución del material de refuerzo/carga en el seno de la matriz. El contenido del material de refuerzo/carga se expresa como una fracción en volumen o peso del total del material compuesto. El grado de distribución de este material en la matriz determina la homogeneidad o uniformidad del sistema. La geometría y la orientación del refuerzo/carga influyen en la anisotropía del sistema.

Un ejemplo de material compuesto que se puede encontrar en la naturaleza es la fibra natural y maderera, donde la lignina conforma la matriz reforzada con fibrillas de celulosa. Ya en la antigüedad existen antecedentes del uso de estos materiales por el hombre, cuando los egipcios comenzaron a usar en la construcción ladrillos formados con paja y arcilla secados al sol. Desde entonces, el desarrollo de los materiales compuestos ha tenido un gran avance. Actualmente el mercado de los

materiales compuesto ofrece nuevos productos con mayores propiedades mecánicas, rigidez, y resistencia a la acción química y térmica.

Los materiales compuestos se clasifican generalmente en cuatro categorías según el tipo de matriz. Las matrices pueden ser poliméricas, metálicas, cerámicas y de carbón. En el caso de los materiales de matrices plásticas reforzadas con fibra existen en el mercado desde hace más de cincuenta años, y han sido utilizados generalmente para sustituir a los materiales tradicionales tales como la madera, el aluminio y el acero. Las ventajas significativas sobre estos materiales tradicionales incluyen una mayor resistencia, menor peso, mayor resistencia a la corrosión, estabilidad dimensional, una mayor resistencia dieléctrica, y flexibilidad para mejorar los diseños.

2.2.1 Los materiales compuestos convencionales

En el diseño de un material compuesto, en primer lugar es necesario identificar las variables relacionadas a los materiales constituyentes que contribuirán a las propiedades mecánicas y físicas del material compuesto. Por tanto, se han de obtener modelos matemáticos y físicos que describan cual de las propiedades de los componentes individuales se ha de combinar para dar lugar a las propiedades de los materiales compuestos, con el fin de satisfacer los requerimientos de las aplicaciones específicas. Estos requerimientos son tales como poseer una resistencia y rigidez mínima específica o una conductividad térmica apropiada. Además, los materiales compuestos deben ofrecer unas ventajas específicas en términos de costos o rendimientos respecto a las alternativas convencionales.

Para comprender los parámetros que se deben considerar en el diseño del material compuesto y la selección del refuerzo, un buen ejemplo es el material reforzado con fibra de vidrio. La tensión a ruptura que puede soportar una pieza de fibra de vidrio, cuando sufre esfuerzos a tracción, compresión, o flexión, depende del tamaño de la pieza, su espesor, ancho y longitud. La tensión a ruptura también depende del contenido de fibra de vidrio de la pieza. Hay muchos tipos de fibra de vidrio que son empleados para la elaboración de materiales compuestos, y estas fibras pueden ser

fibras largas o cortas, estar alineadas en una misma dirección, en forma de telas tejidas o alineadas al azar.

Las variables micro-estructurales que controlan las propiedades de los materiales compuestos incluyen las propiedades de la matriz, las propiedades del refuerzo, así como su forma, tamaño y orientación en el seno del componente polimérico.

2.2.1.1 Refuerzos convencionales

La fibra de vidrio es el tipo de refuerzo más empleado debido a sus propiedades intrínsecas y a su bajo costo. Se usan para reforzar matrices plásticas de materiales estructurales y productos de moldeo. Las fibras de vidrio más utilizadas son la tipo E (eléctricos) y S (de alta resistencia). Las fibras de vidrio presentan menor resistencia y rigidez que las fibras de carbono y aramida, aunque tienen mayor densidad y capacidad de deformación. De todas formas, debido a su bajo precio y su versatilidad son muy utilizadas como refuerzo de plásticos. Algunas características de las los tipos de vidrio que se emplean en la industria se muestra en la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Composición y propiedades de los distintos tipos de vidrios [13].

Fibra	Composición						Propiedades			
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	B ₂ O ₃	ZrO ₂	Otros	Módulo (GPa)	Resistencia (MPa)	Densidad (g/cm ³)	T _m o T _a (°C)
A	73	1	0,1	-	-	25,9				
E	52-56	12-16	0-0,5	8-13	-	16-31	72	1700 - 2100	2,50	1500
AR	60-70	0-5	-	-	15-20	10-30	70	1500 - 1900		
C	59-64	3-5	0,1-0,3	6-7	-	23-29				
S	50-85	10-35	-	-	-	4-25	80	2000 - 2500	2,54	1400

El vidrio tipo E y S son los más empleados. El vidrio tipo C es resistente a los ácidos, pero se emplea poco como refuerzo. El vidrio tipo A es el vidrio que se

emplea en ventanas y no se suele emplear en la fabricación de fibras. El vidrio AR es resistente al álcali y se emplea como refuerzo de cemento.

Las fibras de vidrio más utilizadas son la tipo E y S. Las fibras tipo E son resistentes a la inmersión en agua, mientras que las tipo S poseen elevada rigidez y resistencia mecánica.

Las fibras de vidrio se encuentran disponibles como filamentos cortados de fibras que conforman haces de aproximadamente cien fibras cuya longitud oscila entre 3 – 40 mm. También se hallan como filamentos cortos con longitudes de 30 – 40 mm orientados de forma aleatoria adheridos generalmente por acetato de polivinilo para formar un manto que se impregnan con resinas poliéster o epoxi. Estas fibras también son comercializadas como bobinas de filamentos continuos de gran longitud enrollados sobre un cilindro o dispuestos como un tejido de filamentos.

Las fibras de vidrio presentan menor resistencia y rigidez que las fibras de carbono y aramida, aunque tienen mayor densidad y capacidad de deformación. De todas formas, debido a su bajo precio y su versatilidad son muy utilizadas como refuerzo de plásticos.

Los materiales compuestos formados por matrices plásticas reforzadas con fibras de carbono se caracterizan por poseer una combinación ligera, de gran resistencia y rigidez que hacen que su uso sea preferente para aplicaciones aeroespaciales. El precio relativamente elevado de las fibras de carbono limita su uso en algunas aplicaciones industriales, como por ejemplo del automóvil.

La fibra de aramida está constituida por un polímero de poliamida con una estructura molecular muy rígida. Los enlaces de hidrógeno mantienen unidas a las cadenas poliméricas en la dirección transversal a la fibra confiriendo una alta resistencia en la dirección longitudinal y baja resistencia en la dirección transversal. La aramida se usa en la fabricación de materiales compuestos para aplicaciones en que se requiere bajo peso, alta rigidez, y una alta resistencias a la fatiga y a la rotura. Los tipos comerciales más empleados son el Kevlar 29 y el Kevlar 49. El Kevlar 29 tiene una densidad baja y alta una resistencia mecánica y ha sido diseñado para aplicaciones como protección balística, cuerdas y cables. Esta

aramida también se emplea como refuerzo de materiales plásticos en aplicaciones aeroespaciales, navales, automoción y otras aplicaciones industriales. El Kevlar 49 se caracteriza por una baja densidad, alta resistencia y rigidez.

Comparativamente, las fibras de carbono proporcionan una mejor combinación de elevada resistencia, alta rigidez y baja densidad pero tienen menor capacidad de deformación. La fibra de aramida Kevlar 49 tiene una combinación de alta resistencia, baja densidad, mayor capacidad de deformación y alta resistencia al impacto; aunque su rigidez es menor que la fibra de carbono. La fibra de vidrio posee menor resistencia y rigidez y mayor densidad. Las fibras de vidrio S tienen mayores resistencias y capacidad de deformación que las tipo E. La utilización de las fibras de vidrio es mayor debido a su bajo coste.

2.2.1.2 Matrices plásticas convencionales

Las resinas de poliéster insaturado y epoxi han sido las resinas de naturaleza polimérica más utilizadas como matriz para la fabricación de plásticos reforzados con fibras tales como vidrio, carbono o aramida. Comparativamente las resinas de poliéster han sido más frecuentemente utilizadas para la preparación de materiales compuestos debido a su bajo costo aunque su resistencia sea inferior a la de las resinas epoxi. Estos materiales se suelen emplear en cascos de barcos, paneles de construcción y paneles estructurales de automóviles y aeronaves. Las resinas epoxi son de mayor coste pero presentan mejores propiedades de resistencia y menor contracción después del curado, comparadas con las resinas poliéster.

La resistencia de los materiales compuestos reforzados con fibra de vidrio relacionada con el contenido y orientación de las fibras. Cuanto mayor es el porcentaje en peso del refuerzo, mayor es la resistencia del plástico reforzado. A su vez, cuanto más orientadas se encuentran las fibras, mayores serán las resistencias mecánicas del material compuesto reforzado.

Las resinas epoxi son utilizadas como matrices para fibras de carbono aunque para algunas aplicaciones también se utilizan otras resinas como polímidas, polisulfuro

de fenileno o polisulfonas. Los materiales compuestos con fibra de carbono han desplazado a los metales en algunas aplicaciones en las que la reducción de peso es un factor importante.

2.2.2 Propiedades mecánicas de los materiales compuestos

Cuando se somete a tracción a un material compuesto reforzados con fibras orientadas en la dirección del esfuerzo de tracción, y se encuentra en un estado de equilibrio de fuerzas, la fuerza aplicada al material compuesto (F), debería ser respondida por una fuerza igual y opuesta en la fibra (F_f), y en la matriz (F_m), tal y como se esquematiza en la figura 2.2. Generalmente se trabaja en términos de esfuerzo (σ), que es la fuerza por unidad de área, en lugar de la fuerza.

Así, la fuerza aplicada sobre las fibras es igual al esfuerzo sobre la fibra (σ_f), multiplicado por la superficie de la sección transversal de la fibra (A). El área de la sección transversal del material compuesto ocupado por las fibras es $f \cdot A$. De modo similar la fuerza sobre la matriz es el esfuerzo en la matriz (σ_m) multiplicado por el área de la sección transversal de la matriz en el material compuesto, es decir, $((1 - f) \cdot A)$.

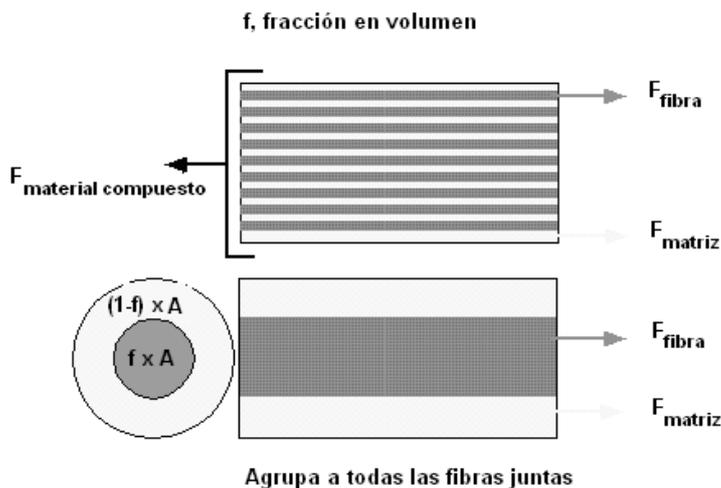


Figura 2.2 Balance de fuerzas de a tracción en un material compuesto.

Por tanto, la ecuación de equilibrios de fuerzas se plantea como,

$$F = F_m + F_f \quad (2.1)$$

$$\sigma A = \sigma_m(1-f)A + \sigma_f f A \quad (2.2)$$

$$\sigma = \sigma_m(1-f) + \sigma_f f \quad (2.3)$$

Los esfuerzos aplicados a las fibras y en la matriz son diferentes. Según la Ley de Hooke, la fuerza o el esfuerzo experimentado para un material es proporcional a la deformación inducida, cuando los esfuerzos están por debajo del límite elástico (ecuación 2.4):

$$\sigma = E\varepsilon \quad (2.4)$$

donde E es el módulo de elasticidad y es más alto cuando más rígido es el material. Por compatibilidad, la deformación debería ser la misma tanto para la fibra como para la matriz. Así, se obtiene la regla de las mezclas.

$$E\varepsilon = (1-f)E_m\varepsilon + fE_f\varepsilon \quad (2.5)$$

$$E = (1-f)E_m + fE_f \quad (2.6)$$

donde E , E_f y E_m son los módulos del material compuesto, del refuerzo y de la matriz polimérica, respectivamente, y f es la fracción en volumen de fibra en el material compuesto.

En el diseño de materiales compuestos se utiliza la Ley de Mezclas o Regla de Mezclas, dada por la ecuación 2.6 con la que se puede predecir el módulo del material compuesto en función del módulo de sus componentes. La mayoría de los materiales compuestos poliméricos cargados con fibras son anisótropos, razón por la cual sus propiedades son independientes de la dirección considerada. En algunos casos todas las fibras están alineadas en una dirección dando lugar a un material orientado uniaxialmente.

En la práctica es muy difícil conseguir una adición superior al 60% en volumen de fibras lo cual supone un límite práctico para la rigidez máxima del material compuesto de $0,6 \times E_f$. La regla de mezclas es apropiada para el estudio del módulo a tracción o módulo de Young, (E) en la dirección axial.

Las ecuaciones de Halpin-Tsai son un sistema de relaciones empíricas que permiten expresar la propiedad de un material compuesto en términos de las propiedades la matriz y las fases de refuerzo junto con sus proporciones y geometría. Estas ecuaciones se derivan del ajuste matemático para soluciones de elasticidad exacta y que se han confirmado por medidas experimentales. Halpin y Tsai demostraron que la propiedad de un material compuesto P_c se podría expresar en términos de la propiedad característica de la matriz P_m y de la fase que reforzaba (o fibra) P_f usando las ecuaciones 2.7 y 2.8:

$$P_c = P_m \left(\frac{1 + \zeta \eta f}{1 - \eta f} \right) \quad (2.7)$$

$$\eta = \frac{\left(\left(\frac{P_f}{P_m} \right) - 1 \right)}{\left(\left(\frac{P_f}{P_m} \right) + \zeta \right)} \quad (2.8)$$

El factor ζ se utiliza para describir la influencia de la geometría de la fase de refuerzo en una propiedad particular. Este factor es diferente para diversas propiedades en el material compuesto. La tabla 2.2 abajo resume este factor para diferentes geometrías típicas.

En todos los sistemas de materiales compuestos las ecuaciones son inválidas por encima de $f=0,9$ puesto que estas fracciones de volumen de fibras son imposibles geoméricamente.

Tabla 2.2 Factores para algunas geometrías del refuerzo en los materiales compuestos.

Geometría	E_x	E_y	ν	G
Fibras continua alineadas	$fE_f + (1-f)E_m$	$\frac{E_f E_m}{fE_m + (1-f)E_f}$ o $\zeta = 2 + 40f^{10}$	$f\nu_f + (1-f)\nu_m$	$\zeta = 1 + 40f^{10}$ o $G_m \left(\frac{G_f(1+f) + G_m(1-f)}{G_m(1+f) + G_f(1-f)} \right)$
Partículas esféricas	$\zeta = 2 + 40f^{10}$	$\zeta = 2 + 40f^{10}$	$f\nu_f + (1-f)\nu_m$	$\zeta = 1 + 40f^{10}$
Fibras cortas orientadas	$l < l_c \quad E_m \left(1 - f \left(1 - \frac{l}{2d} \right) \right)$ $l \geq l_c \quad fE_f \left(1 - \frac{l_c}{2l} \right) + (1-f)E_m$	$\zeta = 2 + 40f^{10}$	$f\nu_f + (1-f)\nu_m$	$\zeta = 1 + 40f^{10}$
Placas orientadas	$\zeta = 2 \left(\frac{l}{t} \right) + 40f^{10}$	$\zeta = 2 \left(\frac{w}{t} \right) + 40f^{10}$	$f\nu_f + (1-f)\nu_m$	$\zeta = \left(\frac{l+w}{2t} \right)^{1.73} + 40f^{10}$
Whiskers orientados	$\zeta = 2 \left(\frac{l}{d} \right) + 40f^{10}$	$\zeta = 2 + 40f^{10}$	$f\nu_f + (1-f)\nu_m$	$\zeta = \left(\frac{l}{d} \right)^{1.73} + 40f^{10}$

Cuando las fracciones en volumen de las fibras en el material compuesto son bajas, la matriz constituye la sección principal que soporta la tensión, y la adición de fibras aumenta gradualmente la resistencia mientras que la tensión aplicada se reparte entre las fibras y la matriz. Sin embargo, cuando el esfuerzo en el material compuesto alcanza el valor de la tensión a ruptura de la matriz, la matriz fallará. Toda la tensión entonces se transferirá inmediatamente a las fibras, que ocupando una fracción pequeña del área de la muestra sufrirá un salto grande de esfuerzo y ellas también fallarán. Cuando el material compuesto se deforma, el módulo elástico es lineal. La deformación del esfuerzo alrededor de la cual la matriz se fracturará, ε_m , el esfuerzo en el material compuesto se puede determinar aplicando la ley de Hooke para la fibra y la matriz cuando aún se encuentra dentro del comportamiento elástico.

$$\sigma = E\varepsilon_m \tag{2.9}$$

$$\sigma = fE_f\varepsilon_m + (1-f)\sigma_m \tag{2.10}$$

El esfuerzo en la matriz, σ_m , es ahora igual ahora al esfuerzo de ruptura de la matriz, pero el esfuerzo en la fibra sigue siendo mucho menor que el esfuerzo de rotura de la fibra. Después de la ruptura de la matriz, dependiendo del modo de

tensión, cualquiera de los puntos extremos del material compuesto es una tensión fija o constante donde hay un peso muerto que cuelga del extremo del material compuesto. En última instancia, la distinción es inaplicable a la fuerza total del compuesto pero afecta a la forma de la curva esfuerzo-deformación.

Antes de que la matriz se rompa, la tensión en el material compuesto es,

$$F = \sigma A = (fE_f \varepsilon_m + (1-f)\sigma_m)A \quad (2.11)$$

$$\sigma = \frac{F}{fA} = \frac{fE_f \varepsilon_m + (1-f)\sigma_m}{f} \quad (2.12)$$

Después de que la matriz haya fallado, solamente las fibras han de soportar la tensión, y el esfuerzo en la fibra aumenta hasta

$$E_f \varepsilon_m = \frac{(1-f)\sigma_m}{f} \quad (2.13)$$

Si este aumento supera el esfuerzo de ruptura de las fibras entonces las fibras también fallarán. Esto es más probable que suceda cuando f , la fracción en volumen de fibras es pequeña y cuando la resistencia de la matriz es grande. Esto se llama fractura controlada por la matriz. Sin embargo, si el aumento del esfuerzo no es suficiente para romper las fibras entonces la tensión puede aumentarse hasta que las fibras se rompen es decir,

$$\sigma = fE_f \varepsilon_f = f\sigma_1 \quad (2.14)$$

siendo controlada la fractura por parte de la fibra.

En muchos casos, el uso de fibras continuas es un inconveniente, por ejemplo en los materiales compuestos que son moldeados por inyección, donde las fibras cortas muestran mayor aptitud. Una característica interesante de los materiales compuestos que contienen fibras cortas es que son casi tan resistentes como aquellos que contienen fibras continuas; siempre que las fibras excedan de la longitud crítica. Las fibras más cortas, con una longitud inferior a la longitud crítica,

no alcanzará su tensión máxima, disminuyendo así su eficiencia. Con valores de longitud de fibra superiores a la longitud crítica, las fibras alcanzarán una fracción de aumento de la tensión aplicada y pueden romperse antes que la matriz especialmente si la matriz tiene cierta ductilidad, como por ejemplo, las matrices termoplásticas. Por lo tanto es necesario determinar cual es la longitud crítica de la fibra.

La relación esfuerzo-deformación de los materiales compuestos es difícil de predecir ya que a los fenómenos de fractura son complejos debido a la anisotropía y heterogeneidad, a los diferentes modos de fractura, a la influencia de la adhesión interfacial, al grado de orientación de las fibras, a la concentración de esfuerzos en los extremos de las fibras y la naturaleza más o menos dúctil o quebradiza de los materiales compuestos.

Solamente en el caso de fibras largas, orientadas y ensayadas a tracción, la resistencia puede estimarse a partir de la regla de las mezclas, según la ecuación 2.15.

$$R_c = R_1V_1 + R_2V_2 \quad (2.15)$$

La adhesión interfacial entre dos fases es un factor importante para poder determinar la resistencia del material compuesto. La influencia de la resistencia interfacial no siempre es clara, ya que aun sin existir una buena adhesión interfacial, es necesaria una determinada cantidad de energía para extraer una fibra de la matriz donde se encuentra.

La resistencia al impacto es un comportamiento más complejo, ya que depende de la disipación de la energía durante el propio impacto en sí. Las fibras poseen dos mecanismos de disipación de energía. Uno de los mecanismos es la extracción de las fibras por fricción mecánica y el otro es la fractura controlada de la interfase enfocada a frenar la propagación de una grieta. Sin embargo las fibras tienden, simultáneamente, a reducir la resistencia al impacto mediante dos mecanismos. En el primero mecanismo reducen drásticamente la elongación y por tanto el área bajo la curva esfuerzo-deformación, mientras que en el segundo aparecen contracciones

de esfuerzos en los extremos de las fibras o en zonas de baja adhesión y en los puntos de contacto con otras fibras.

Los parámetros utilizados para medir las propiedades relativas de los distintos materiales compuestos son la resistencia específica y el módulo específico. El módulo específico se define como la relación entre el módulo (E) y la densidad del material (ρ), mientras que la resistencia específica (σ) se indica como la relación entre la resistencia y la densidad del material (ρ), ecuaciones 2.16 y 2.17, respectivamente.

$$\text{Resistencia específica} = \frac{\sigma}{\rho} \tag{2.16}$$

$$\text{Módulo específico} = \frac{E}{\rho} \tag{2.17}$$

En la figura 2.3 se pueden observar la comparación de las propiedades mecánicas de algunos materiales compuestos.

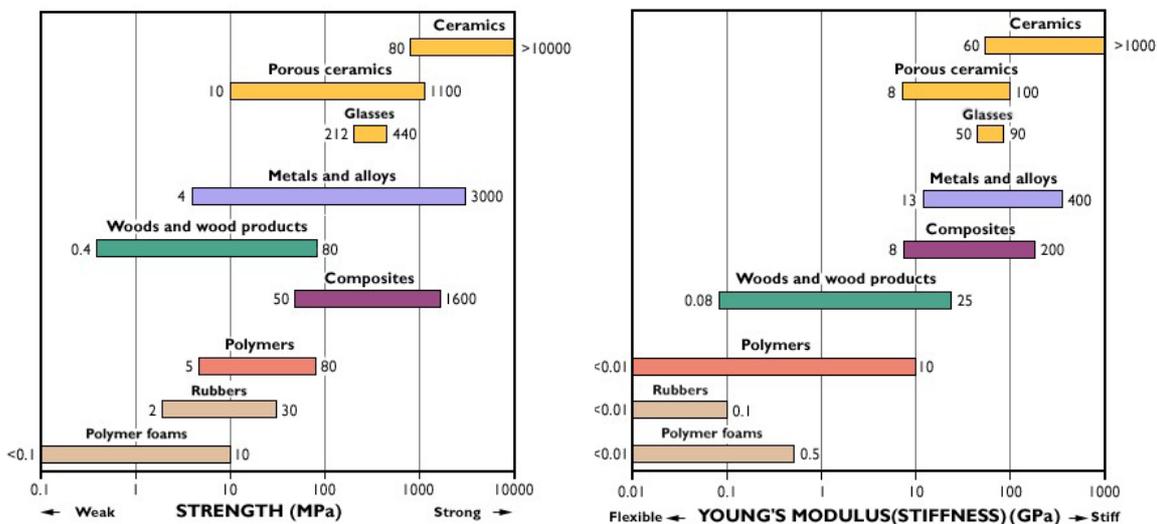


Figura 2.3. Comparación de la resistencia a tracción y módulo de Young de distintos materiales [14].

En relación a las fibras, los factores que influyen en las propiedades mecánicas del material compuesto son la longitud, orientación, forma, y tipo. Las fibras largas y continuas son fáciles de orientar y procesar, mientras que las fibras cortas son más difíciles de orientar. Las fibras largas presentan algunas ventajas sobre las fibras cortas, tales como mejor resistencia al impacto, baja contracción, mejor acabado superficial y mejor estabilidad dimensional, aunque las fibras cortas tienen pocos defectos y por lo tanto ofrecen mayor resistencia a tracción. La orientación de las fibras en una dirección dada otorga rigidez y resistencias más elevadas en esta dirección. El tipo de material fibroso influye directamente sobre las propiedades mecánicas del material compuesto a través de sus propiedades intrínsecas.

La matriz generalmente presenta menores propiedades mecánicas que las fibras y contribuye en el material compuesto con el módulo, la resistencia a la compresión, el coeficiente de expansión térmica y la resistencia térmica y de fatiga. La función de la matriz es la de vincular a las fibras entre sí, transmitirles los esfuerzos, protegerlas del medio externo y de daños debidos a su manipulación.

La calidad de la interfase fibra-matriz determina la eficiencia en la transferencia de esfuerzos desde la matriz a las fibras. La interfase puede estar formada por uniones químicas, y físicas, en algunos casos se puede producir más de un tipo de unión. Las propiedades del material compuesto dependen de las propiedades de los componentes, así como de las propiedades de la interfase entre éstos.

2.2.3 Características y propiedades de los polímeros

Uno de los posibles criterios para la clasificación de los materiales poliméricos se fundamenta en la estructura de sus cadenas macromoleculares resultando materiales termoestables, elastómeros y termoplásticos. La figura 2.4 muestra de forma esquemática las estructuras de las cadenas poliméricas de estos tres tipos de polímeros.

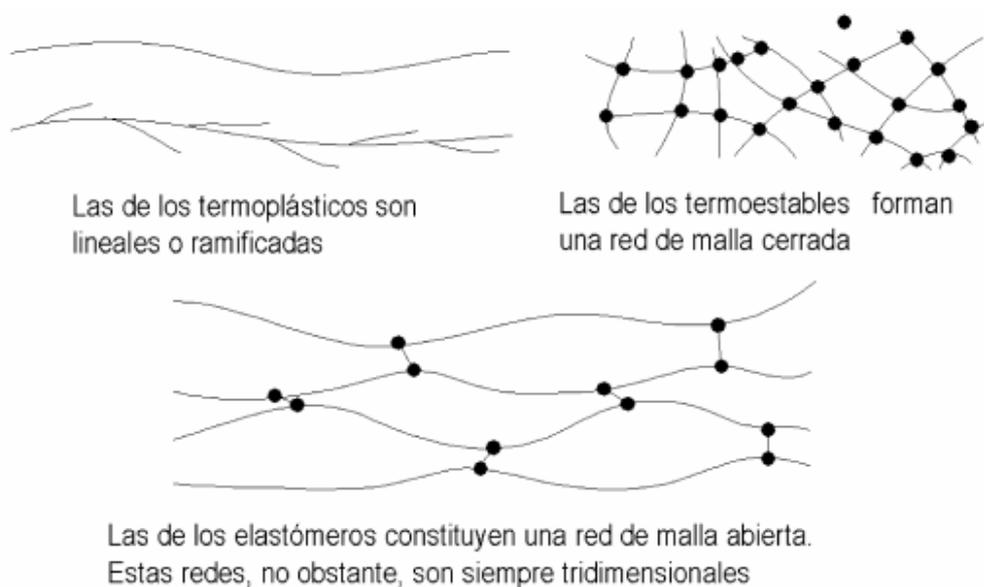


Figura 2.4 Diferencias entre las estructuras de los polímeros termoplásticos, termoestables y elastómeros [15].

Los materiales termoplásticos son polímeros lineales, que pueden estar ramificados o no. A modo de ejemplo, algunos materiales que forman parte de este grupo son el polietileno (PE), el polipropileno (PP), el poliestireno (PS) y el cloruro de polivinilo (PVC).

Los termoestables constan de estructuras moleculares tridimensionales, y reticuladas. Las reticulaciones tienen lugar durante el primer moldeo, ya que después no pueden cambiar su forma. Las características más importantes de las matrices termoestables son su mayor rigidez, y temperatura máxima de uso comparadas con las de los polímeros termoplásticos. Entre los polímeros termoestables se encuentran a fenol-formaldehído (PF), melamina-formaldehído (MF), urea-formaldehído (UF) y epóxi, entre otros.

Los elastómeros se componen de moléculas reticuladas de malla menos cerradas. El número de puntos de unión depende del número de grupos funcionales del monómero de partida e influye sobre la elasticidad del material. La reticulación se origina durante el primer moldeo ya que después resulta imposible cualquier cambio de forma o la soldadura. Esto polímeros se caracterizan por su gran flexibilidad y

elasticidad. A este grupo pertenecen el látex, caucho natural (NR), polibutadieno (PBR), entre otros.

2.2.3.1 Características de los polímeros termoplásticos

Los materiales termoplásticos pueden ser amorfos o semicristalinos. Como puede observarse en la figura 2.5, los termoplásticos amorfos constan de cadenas moleculares largas que cuando se forman dan lugar a una estructura molecular absolutamente desordenada, o también denominada amorfa. Estos materiales no cristalizan debido a que su estructura es asimétrica o por impedimento de las ramificaciones laterales, y suelen ser transparentes. Presentan en general buenas propiedades ópticas y poca contracción durante la transformación. Las moléculas ramificadas están próximas entre sí pero carecen de unión química, lo cual permite la transformación de los termoplásticos amorfos por extrusión, inyección y termoconformado. Entre los termoplásticos amorfos se encuentran el polimetacrilato de metilo (PMMA), el poli(acrilonitrilo-estireno-acrilonitrilo) (ASA), acetato de celulosa (CA), acetobutirato de celulosa (CAB), polisulfona (PSU), entre otros.

Los termoplásticos semicristalinos presentan zonas en las cuales las macromoléculas poseen un alto ordenamiento espacial. Tales ordenamientos se dan en estructuras moleculares simétricas. La cristalización hace que los termoplásticos semicristalinos sean, por lo general, traslúcidos o, cuando la porción cristalina es muy elevada, opacos. La contracción debida al proceso de transformación es superior que sufren los polímeros amorfos, presentando un mejor comportamiento mecánico. Además, tienen un mejor comportamiento mecánico que los amorfos. Las posibilidades de transformación son similares a las de los termoplásticos amorfos, con la salvedad de que las condiciones de enfriamiento (temperatura del molde), tienen una gran importancia, debido a la cristalinidad que adquieren según sea la velocidad de enfriamiento. Los termoplásticos semicristalinos más importantes son: polietileno de baja densidad (PE-LD), polietileno de alta densidad (PE-HD), polipropileno (PP), poliamidas (PA), polietilertereftalato (PET), entre otros.

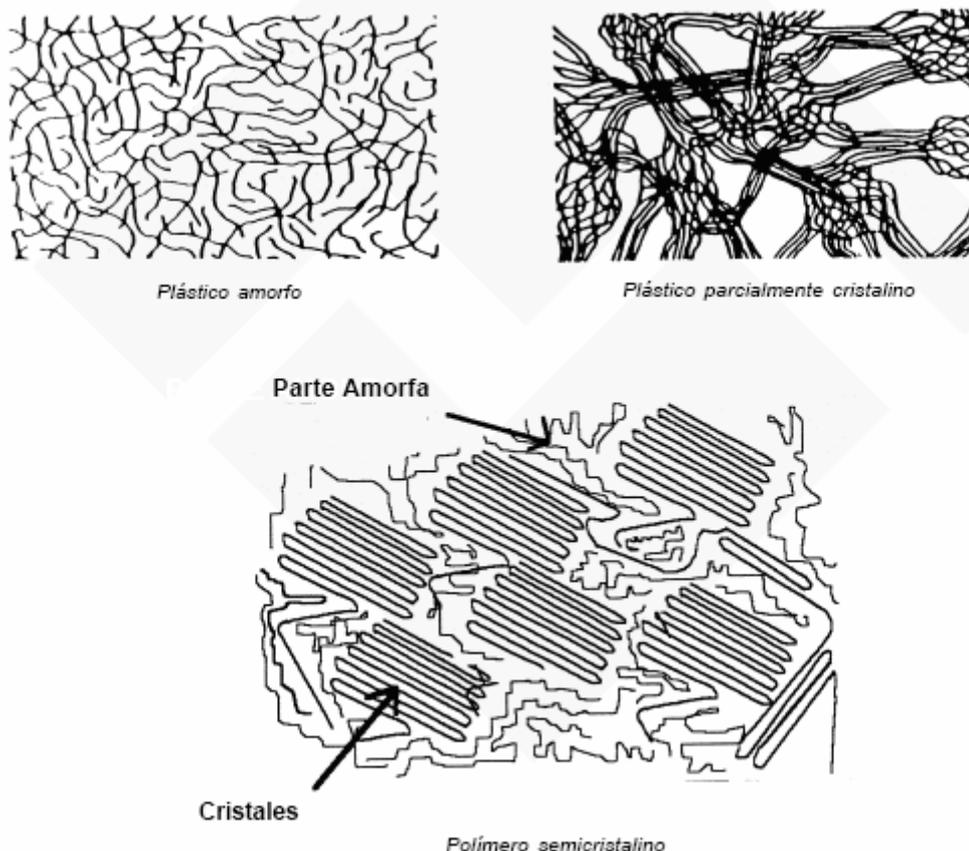


Figura 2.5. Estructura de los polímeros termoplásticos amorfos y cristalinos [15].

Las propiedades de los materiales termoplásticos, tanto de los amorfos como de los semicristalinos, dependen de la estructura química de los monómeros de partida, la longitud de la macromolécula, el grado de cristalinidad, y las fuerzas intermoleculares.

En los polímeros semicristalinos, las moléculas del polímero se pliegan sobre sí mismas formando láminas que son las que constituyen la estructura principal de un polímero cristalino. El crecimiento ocurre en todas direcciones dando lugar en ocasiones a la formación de esferulitas. Las esferulitas están constituidas por ordenamientos supramoleculares a partir de núcleos cristalinos, por enfriamiento lento, figura 2.6.

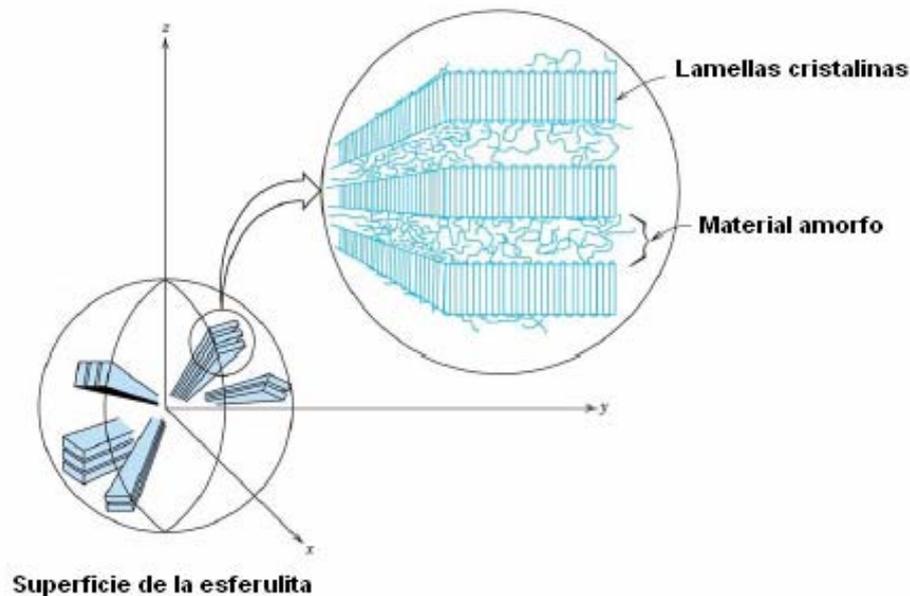


Figura 2.6. Estructura de las esferulitas de los polímeros [16].

El grado de cristalinidad de un polímero fundamentalmente depende del volumen de su estructura molecular. Las moléculas formadas por agrupaciones de átomos voluminosos, tienden a empaquetarse menos, logrando un menor grado de cristalinidad. Para un mismo polímero, pueden obtenerse grados de cristalinidad distintos en función de la velocidad de enfriamiento. Cuanto menor es la velocidad de enfriamiento, mayor es el grado de cristalinidad y el tamaño de los cristales.

Para un polímero dado, un mayor grado de cristalinidad representa una mayor rigidez, mayor resistencia a la tracción, mayor resistencia a la fluencia, mayor resistencia térmica, mayor viscosidad y temperatura de fusión, mayor contracción por moldeo, mayor postcontracción y tendencia al alabeo.

El grado de polimerización es una magnitud característica de los termoplásticos y se define como el número de unidades monoméricas que componen la cadena molecular. En general, los plásticos se componen de moléculas con diferente longitud de cadena, pero con una distribución de longitud de cadena con un perfil similar a la campana de Gauss.

El efecto del grado de polimerización sobre las propiedades mecánicas del polímero se puede resumir como:

Si aumenta el grado de polimerización	Si disminuye el grado de polimerización
Aumenta la viscosidad	Disminuye la tendencia a cristalizar
Aumenta la resistencia a la tracción	Disminuye el hinchamiento
Aumenta la resistencia al desgarro	Disminuye la tensofibración
Aumenta el alargamiento a rotura	Aumenta la dureza
Aumenta la resistencia al impacto	

Dentro de una cadena molecular los átomos permanecen unidos entre sí, gracias al establecimiento de enlaces covalentes, relativamente estables a altas temperaturas. Las cadenas moleculares permanecen juntas entre sí gracias a enlaces relativamente débiles, entre átomos de distintas cadenas, como las fuerzas de Van der Waals, las interacciones dipolares o los enlaces de hidrógeno.

El aumento de temperatura en un material termoplástico se traduce en un incremento de energía de la estructura molecular, que pone en vibración a todo el conjunto de la misma. A una determinada temperatura, la vibración es tan intensa que provoca la ruptura de las fuerzas intermoleculares, que mantiene unidas a las distintas moléculas entre sí, quedando éstas libres individualmente para poder desplazarse, unas respecto de las otras. La facilidad de deslizamiento de unas moléculas respecto de las otras es lo que conocemos como fluidez de un material, y que viene controlada, para cada material, por la longitud de sus cadenas moleculares.

La resistencia de los polímeros a los agentes químicos depende de la estructura química y los grupos funcionales presentes de las unidades monoméricas de las cuales están formados, y de la accesibilidad que presentan los grupos funcionales a los reactivos químicos.

Para valorar las propiedades mecánicas a tracción de los plásticos en relación a otros materiales, se emplean los diagramas de esfuerzo-alargamiento obtenidos a partir de los ensayos a tracción de los materiales. Esta representación contiene en el eje Y, el esfuerzo aplicado sobre una probeta de material, mientras que en el eje X se encuentran los alargamientos resultantes de la aplicación de la tensión.

Una probeta de metal sometida a esfuerzos crecientes de tracción, se alarga de forma proporcional a la tensión aplicada, figura 2.7. La representación de este comportamiento es una línea recta. Los metales, mientras no se llegue a su límite de resistencia, se comportan de una manera elástica, es decir, los alargamientos son proporcionales a los esfuerzos, y son reversibles. Esto significa que si la tensión cesa, la probeta recupera las dimensiones originales. Los alargamientos de los metales son pequeños debido a su elevada rigidez.

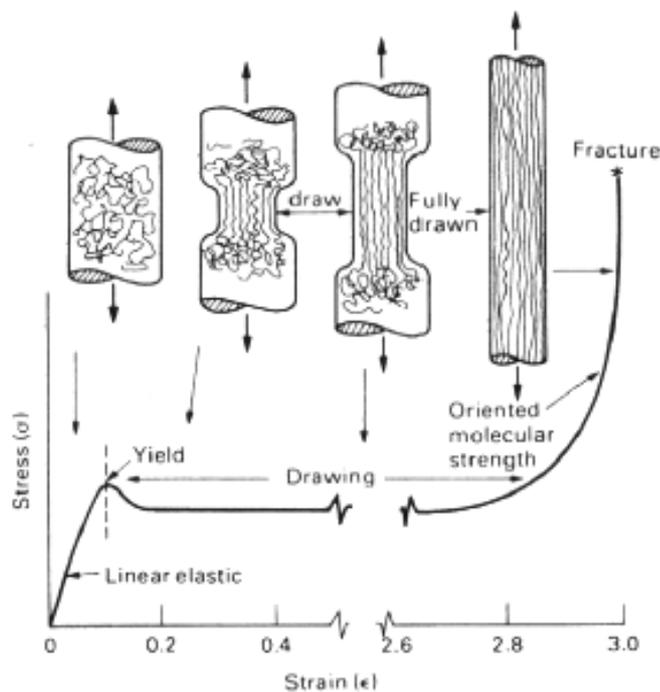


Figura 2.7. Diagrama de esfuerzo-alargamiento de polímeros termoplásticos [14].

Los plásticos en cambio, y en especial los termoplásticos, tienen un intervalo de comportamiento elástico relativamente corto. A partir de cierto alargamiento empiezan las deformaciones o alargamientos plásticos, o sea, deformaciones permanentes o irreversibles. Si la tensión cesa, el polímero no es capaz de recuperar su forma y dimensiones iniciales, debido a que las macromoléculas que lo componen han sido estiradas en exceso. La representación gráfica de este comportamiento es una curva, cuyo inicio es asimilable a una recta (zona elástica).

La forma concreta de la curva depende en gran medida de la rigidez del material, y de si contiene o no refuerzos o cargas. Los termoplásticos reforzados con fibras

presentan curvas con gran pendiente, y acaban de manera brusca al alcanzarse su punto de rotura. Los plásticos no reforzados presentan curvas con menor pendiente y alargamientos mayores, que culminan en un máximo (punto de fluencia), a partir del cual la curva desciende (la pendiente se vuelve negativa). Es decir, que se puede seguir estirando la probeta bajo esfuerzos a tracción inferiores a los empleados para llegar al punto de fluencia. El plástico cede, debido a que su estructura interna inicial se ha perdido y ya no ofrece tanta resistencia a ser estirado. A este fenómeno se le conoce como fluencia en frío, porque es similar al proceso de fluidez en el estado fundido, con la diferencia de que se produce a temperaturas muy inferiores a las de fusión y por efecto de la fuerza ejercida. Si se sigue estirando la probeta más allá de su intervalo de fluencia en frío, la curva vuelve a aumentar de pendiente y se vuelven a requerir grandes esfuerzos para proseguir el alargamiento. Ello se debe a que las macromoléculas, se han orientado en la dirección del esfuerzo, ofreciendo nuevamente una gran resistencia al mismo. Este fenómeno es aprovechado industrialmente en la fabricación de monofilamentos y film monoorientado y biorientado. Cuando el alargamiento llega a valores muy grandes, se produce la rotura, por puro desgarramiento de las macromoléculas, que se ven obligadas a deslizarse unas por encima de otras.

2.2.3.2 Características y propiedades del Polipropileno (PP)

El polipropileno (PP), es un polímero termoplástico de gran consumo, y sus aplicaciones han crecido significativamente debido a que es un polímero muy versátil, es decir, posee gran capacidad para ser modificado y diseñado para distintas aplicaciones específicas. Debido a su comportamiento térmico y reológico, cuando se encuentra fundido, puede ser procesado en un amplio intervalo de condiciones que van desde el moldeo por inyección hasta el soplado. Su baja densidad, de aproximadamente $0,90 \text{ g/cm}^3$ le asegura una creciente penetración en el mercado, tanto por sus propiedades mecánicas como por su baja relación costo/volumen. Los productos de polipropileno poseen una mayor flexibilidad y simplicidad para el reciclado, debido a su alta resistencia química y medioambiental, y su baja densidad que favorece la separación de otros materiales.

Las propiedades físicas, químicas y mecánicas del polipropileno le permiten ser aplicado en una amplia variedad de productos formados mediante procesos de extrusión o de inyección. El polipropileno (PP) es una poliolefina que se sintetiza mediante catálisis a partir del propileno para formar un homopolímero o copolímeros con otras olefinas.

La capacidad de producción mundial de PP en el año 2004 ha sido de 36 millones de toneladas, con un crecimiento medio anual del 6%. La capacidad de consumo mundial estimada para el año 2005 ha sido de 42 millones de toneladas. En España, la capacidad de producción de polipropileno es de 680.000 toneladas, siendo el mercado del envase y el embalaje, y de la automoción los principales consumidores, representando más del 50% del consumo del mercado total. Basf, Hoechst y Repsol son las tres compañías que producen polipropileno en España, en los complejos de Tarragona y Puertollano [17].

El polipropileno es el plástico más ligero, y ofrece un buen equilibrio entre propiedades térmicas (mayores que el polietileno) y químicas, teniendo presente sus moderadas propiedades mecánicas. Se caracteriza principalmente por tener una excelente resistencia a la flexión, una buena resistencia a las fisuras por tensión, excelente resistencia química, buena resistencia al impacto por encima de 0°C, buena estabilidad térmica, baja densidad y bajo coste de producción.

La estructura de la unidad monomérica del PP, el propileno, tiene un carbono asimétrico que induce el fenómeno de la tacticidad a la estructura macromolecular. Atendiendo a un criterio basado en esta tacticidad, existen tres posibles estructuras del PP estereo-regular: atático, sindiotático e isotático, cada una de ellas caracterizada por diferentes propiedades reológicas, físicas y mecánicas. Estas se diferencian por la posición de los grupos metilo con respecto a la estructura espacial de la cadena del polímero, tal y como se muestra en la figura 2.8.

Las formas isotáticas y sindiotáticas, dada su gran regularidad, tienden a adquirir en el estado sólido una disposición espacial ordenada, semicristalina, que confiere al material unas propiedades físicas excepcionales. La forma atática, en cambio, no tiene ningún tipo de cristalinidad debido a su carencia de todo tipo de orden. Los

procesos industriales más empleados están dirigidos hacia la fabricación de polipropileno isotáctico que es el que ha despertado mayor interés comercial.

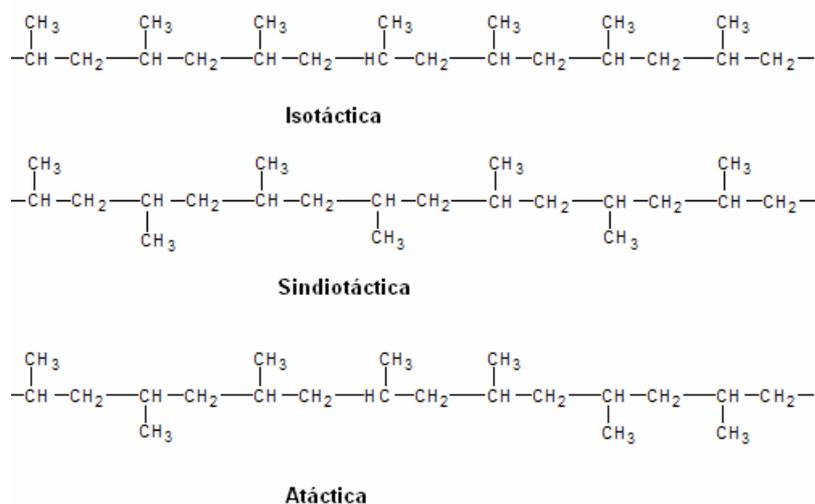


Figura 2.8. Estructuras isotáctica, sindiotáctica, y atáctica del polipropileno [15].

Es un termoplástico semicristalino, no polar, se puede alcanzar un grado de cristalinidad entre un 60 y un 70% debido al predominio de la ordenación isotáctica de los grupos metilo. Las cargas y los materiales de refuerzo más comúnmente empleados son el talco, la harina de madera o serrín, la fibra de vidrio, las esferas de vidrio, los «mats» de fibra de vidrio para reforzar piezas de gran extensión, y el negro de humo.

Su tonalidad natural va desde ligeramente transparente hasta opaca, que dependerá del mayor o menor grado de cristalinidad. Se puede teñir con colores opacos con un alto brillo superficial. Posee rigidez, dureza y resistencia mecánica más altas que el polietileno (PE), pero con menor resistencia al impacto en probeta con entalla. Se puede fijar con clavos.

A temperatura elevada como la de transformación, el PP puro tiende a oxidarse, por tanto, todos los tipos de PP se tienen que estabilizar. Su temperatura de uso máxima en aire es de hasta 100 °C, pero si la estabilización es más fuerte y están reforzados, se puede alcanzar una temperatura ligeramente más alta.

Si se compara al polipropileno con el polietileno (PE), el cual es otro polímero muy empleado en la industria, en general, ambos presentan propiedades semejantes, aunque el polipropileno posee una densidad menor, un mayor rango de temperaturas de aplicación y mayor rigidez. En la tabla 2.3 se comparan las propiedades del polipropileno con otros polímeros.

Tabla 2.3. Comparación de las propiedades mecánicas y térmicas entre el PP y otros polímeros [17].

Polímero	Resistencia a la tracción (MPa)	Módulo a flexión (GPa)	Alargamiento a la rotura (%)	Resistencia al impacto Izod (kJ/m)	Temperatura máxima de servicio (°C)
PS	34	3,4	1,6	0,02	50
PET	75	3,0	70,0	0,02	115
PVC	51	3,0	60,0	0,08	50
ABS	47	2,7	8,0	0,20	70
HDPE	32	1,3	150,0	0,15	55
LDPE	10	0,3	400,0	No rompe	50
PP	33	1,5	150,0	0,07	100

La presencia de refuerzo/carga en la matriz de polipropileno produce una mejora sustancial en la rigidez y en la resistencia térmica del material, aumentando la resistencia a tracción, el módulo de elasticidad y el de Young, disminuyendo la deformación dimensional, el alabeo y contracción. En la tabla 2.4 se comparan las propiedades de algunos materiales compuestos.

Tabla 2.4. Comparación de propiedades mecánicas del PP cargado o reforzado FV: fibra de vidrio [18].

Propiedad	PP	PP/20% talco	PP/20% CaCO ₃	PP/20% FV
Módulo de flexión (GPa)	1,5	2,3	2,0	3,8
Resistencia a tracción (MPa)	33	32	26	35
Alargamiento a rotura (%)	150	15	80	2
Resistencia al impacto Izod con entalla (kJ/m)	0,07	0,03	0,05	0,08
Absorción de agua (%)	0,02	0,02	0,04	0,03

La principal limitación del polipropileno es su carácter apolar que impide su compatibilización con otros polímeros como son las poliamidas, los poliésteres, los policarbonatos, y los elastómeros entre otros, así como también con diferentes tipos de refuerzos tales como la fibra de vidrio y materiales lignocelulósicos. Este efecto

limita sus aplicaciones en el desarrollo de nuevos materiales. La compatibilización es una forma modificar esta característica del PP para hacerlo más compatible con otros materiales, como las cargas minerales, materiales de refuerzo u otros polímeros que en su mayoría contienen grupos polares en su estructura. Los agentes de acoplamiento o de compatibilización que se suelen emplear en la industria son silanos, titanatos, y copolímeros, como por ejemplo, el polipropileno modificado con anhídrido maleico.

2.2.3.3 Polipropileno modificado con anhídrido maleico (MAPP)

La introducción de grupos funcionales polares en las cadenas del PP permite mejorar la compatibilidad con el refuerzo polar y alcanzar una dispersión homogénea de aditivos, cargas y refuerzos. La introducción de grupos polares en las cadenas de PP se lleva a cabo mediante reacciones con especies que contienen grupos funcionales polares en sus estructuras, tales como grupos éster, ácido carboxílico y anhídrido. Uno de los métodos más utilizado actualmente para funcionalizar el PP es mediante reacciones de injerto de un monómero polar en sus cadenas, empleando un peróxido orgánico como iniciador radical.

Las reacciones de funcionalización se realizan generando en primer lugar “sitios” activos en las cadenas del polipropileno, mediante la adición de iniciadores radicalarios, y posteriormente permitiendo que estos “sitios” activos sirvan para reaccionar con el monómero. Mediante las reacciones de funcionalización, el componente injertado queda unido por un enlace covalente a la poliolefina como una cadena lateral.

El anhídrido maleico es uno de los componentes utilizado para funcionalizar el polipropileno mediante reacciones de injerto, aunque otras especies también han sido usadas, tales como ácido acrílico, estireno, metacrilato de metilo, ésteres de ácido maleico, etc.

Los peróxidos orgánicos son compuestos que pueden descomponerse térmicamente para producir radicales libres. Estos radicales abstraen átomos de hidrógenos de carbonos terciarios de las cadenas de polipropileno, ya que son

termodinámicamente lábiles, generando así “sitios” radicalarios en la matriz, tal y como se recoge en las reacciones de la figura 2.9.

Después de la formación del macroradical de polipropileno, la reacción de injerto puede desarrollarse de dos modos diferentes. El primero está basado en la ruptura previa del macroradical de polipropileno que consiste en una reacción intramolecular rápida denominada ruptura β . que tiene lugar antes de que ocurra el injerto del monómero o de la especie a injertar en la cadena polimérica. El otro modo es mediante el injerto del monómero en el macroradical de polipropileno ya generado antes de que éste experimente una ruptura β .

Como resultado de la ruptura β , se generan dos cadenas de polipropileno de menor peso molecular implicando una degradación del polímero. En consecuencia, una de estas cadenas contiene un doble enlace terminal, mientras que la segunda cadena de polipropileno termina con un sitio radical donde se situará el injerto del monómero.

Si la molécula que se injerta en el macro-radical de polipropileno es un monómero, éste pueda actuar como un nuevo centro activo adicionando, a través de una reacción en cadena, nuevas moléculas de monómero y así se propagará el injerto. Si la molécula adicionada no tiene la capacidad de continuar la etapa de propagación entonces la reacción terminará y el injerto será solamente la molécula adicionada, tal y como ocurre en el caso del anhídrido maleico.

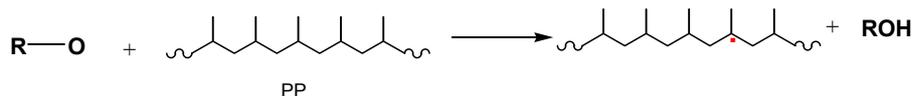
La extrusión reactiva es una metodología para la producción de poliolefinas modificadas con anhídrido maleico [19]. La poliolefina, el anhídrido maleico y el peróxido se introducen en la extrusora durante un tiempo de residencia corto que permita el control del número ácido del polímero.

Descomposición del iniciador



Peróxido orgánico

Abstracción del hidrógeno



Ruptura β



Injerto del anhídrido maleico en el PP

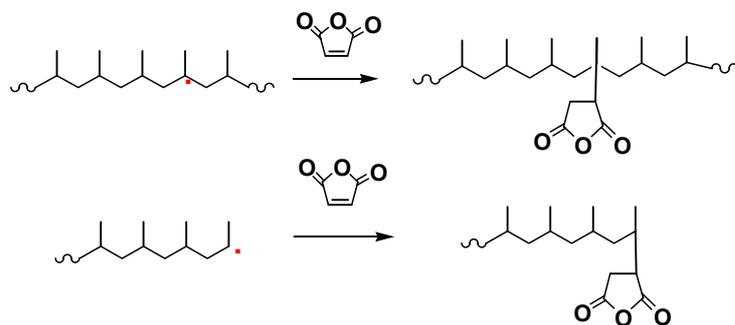


Figura 2.9. Reacciones de descomposición del iniciador y abstracción del hidrógeno [19].

El número ácido es una medida de la cantidad de anhídrido maleico contenido en el polímero y se determina mediante una titulación. El número ácido es definido según las especificaciones técnicas ASTM 13861 como los miligramos de hidróxido de potasio (KOH) requerido para neutralizar 1 g de muestra. Una disolución de KOH en metanol se emplea para titular la poliolefina modifica con anhídrido maleico, la cual ha sido disuelta en un solvente en caliente (por ejemplo xileno). La solución de KOH neutraliza uno de los grupos carboxilo del anillo del anhídrido maleico para crear un medio ácido/éster. Otra medida del grado de injerto es el número de saponificación

y refleja la neutralización de ambos grupos carbonilos del anillo del anhídrido maleico y es usualmente dos veces el número ácido. En la figura 2.10 se muestra un esquema de las reacciones que se producen durante la prueba del número ácido y de saponificación.

La obtención de un valor muy elevado de número ácido de una muestra se puede atribuir a la reacción de hidrólisis que ocurre en las condiciones de titulación. La reacción de hidrólisis abre el anillo del anhídrido para generar dos grupos ácidos, los cuales son neutralizados durante la titulación.

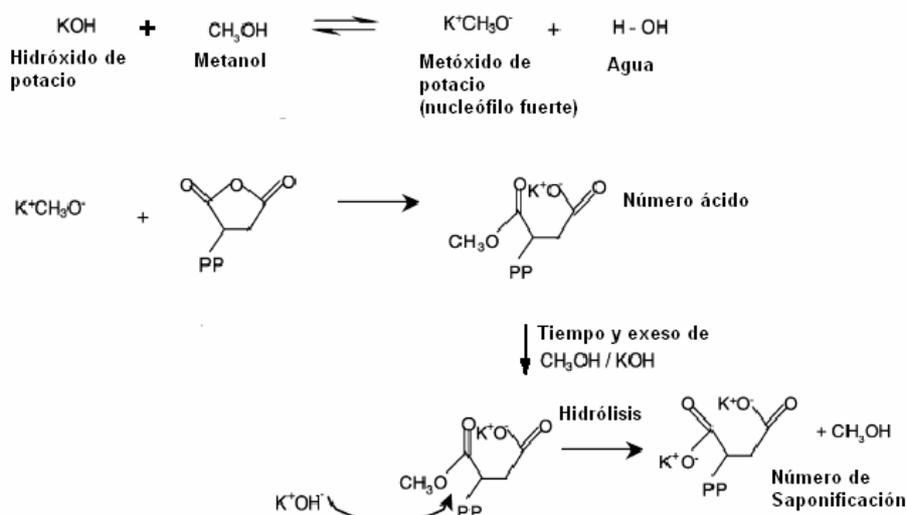


Figura 2.10. Esquema de las reacciones para la determinación del número ácido y de saponificación de una muestra MAPP [19].

Los métodos de producción de éste polímero modificado requieren que las cantidades de peróxido y anhídrido maleico sean elevadas para incrementar el número ácido lo cual también incrementa la degradación de la cadena por ruptura β. Un peso molecular bajo no permitiría una suficiente interacción con la matriz polimérica. Por contra, un elevado peso molecular podría impedir que el PP modificado se situara en la interfase. Un número ácido bajo podría generar un número insuficiente de grupos reactivos para unirse al refuerzo polar. Mientras que un número ácido alto podría mantener los grupos reactivos anhídrido demasiado cerca de superficie polar y no permitir la suficiente interacción en la fase continua

no polar. Desde un punto de vista teórico, el grado de injerto del anhídrido maleico en el polipropileno debe presentar una suficiente funcionalización, que permita la formación de enlaces covalentes con las cargas/refuerzos, y un peso molecular suficiente para que se produzca la difusión de sus cadenas macromoleculares de MAPP entre las de la matriz, y así, producir una red formada por ambos tipos de cadenas, induciendo la cocrystalización de ambas estructuras poliméricas.

2.2.3.3 Compatibilización de la matriz

El empleo de un polímero y de un compatibilizador implica la formación de una mezcla binaria. Las mezclas de polímeros suelen ser inmiscibles debido a los valores positivos de la entalpía de mezcla y la poca contribución a la energía libre de la mezcla. Por otro lado tensión interfacial resultante es elevada, generando una pobre adhesión que conduce a propiedades mecánicas deficientes.

Los compatibilizadores se aplican in situ durante el proceso de fusión. Una adecuada selección del compatibilizador puede reducir la tensión interfacial entre los componentes del material compuesto, y así mejorar sus propiedades mecánicas. Para ello es importante determinar la cantidad crítica del compatibilizador y el área interfacial ocupada por éste, necesaria para obtener una tensión superficial más baja y prevenir la coalescencia de partículas.

La miscibilidad de mezclas de polímeros ha sido investigada tanto teórica como experimentalmente en las últimas décadas. En general, en los diferentes sistemas se ha observado los fenómenos de co-cristalización y separación de fases.

El PP y el MAPP pueden co-cristalizar entre ambos o en fases separadas, dependiendo del peso molecular y el contenido de anhídrido maleico. En el caso de pesos moleculares altos y contenidos de anhídrido maleico bajos, ambos polímeros tienden a co-cristalizar, por el contrario, podría ocurrir una separación de fases, lo cual influiría significativamente en las propiedades de los materiales formados por las mezclas de PP/MAPP. También se han realizado estudios sobre la dependencia de la morfología de fases sobre los tratamientos térmicos de mezclas PP y MAPP de bajo peso molecular y elevado contenido de anhídrido maleico y se han

analizado la naturaleza de la co-cristalización y la separación de fases en las mezclas concluyendo que las mezclas de PP/MAPP muestran una sola endoterma de fusión o doble, dependiendo de la condición de cristalización [20]. Los picos dobles se corresponden con los picos de fusión del PP puro y el MAPP, respectivamente, implicando la fusión separada de las diferentes lamelas de cristales, mientras que el pico único corresponde a los co-cristales de la mezcla. También se ha estudiado el comportamiento de la cristalización del PP y del MAPP y han señalado que la presencia de una pequeña cantidad de MAPP en la fusión del PP ha influido en la velocidad y proporción de la cristalización del PP. También han señalado que la adición del MAPP aumenta el número de núcleos efectivos para la cristalización, actuando como agente nucleante [21].

Generalmente, las mezclas de polímeros pueden producir cambios en la temperatura de transición vítrea (T_g), densidad, y propiedades mecánicas. También se debe tener en cuenta que podrían presentar intervalos de composición en los cuales no se mezclan, produciéndose una separación de fases. Cuando se mezclan dos polímeros se obtiene un polímero con propiedades intermedias entre ambos y dicha mezcla afecta a la temperatura de transición vítrea, densidad, dureza, y resistencia mecánica. En este sentido, se ha indicado que la adición de un 2% MAPP en peso de PP, produce cambios en las propiedades mecánicas a tracción y flexión de la matriz sin refuerzo [22].

En las mezclas de polímeros, para lograr sistemas con adecuadas propiedades mecánicas, no es necesario que se produzca una completa miscibilidad. Sin embargo, las características del material tenderían a mejorar con el incremento de compatibilidad de ambos componentes. Cuando la compatibilidad aumenta, el tamaño del dominio de la fase dispersa disminuye y aumentaría la capacidad de transferencia de esfuerzos de una fase a otra sin separación. Si la composición de este co-polímero es tal que cada una de las unidades repetidas es químicamente compatible (o idéntica) con la fase en la mezcla, los co-polímeros tenderían a congregarse en la interfase. Esta acción permite alcanzar arreglos entre el co-polímero y cada fase, de este modo se consolida la unión entre las dos fases, disminuyendo la tensión interfacial. Para que el co-polímero sea efectivo debe localizarse en la interfase. Durante la fusión, las macromoléculas se encuentran

menos móviles que las moléculas pequeñas. Considerando el tiempo relativamente corto para pasar al estado fundido de muchos materiales cuando se procesan, es fácil imaginar que los co-polímeros podrían no tener suficiente tiempo para difundirse en la región interfacial, como es el caso de los co-polímeros que se forman in situ en la interfase.

Un tema de interés es conocer el efecto que tiene el proceso de compatibilización sobre las propiedades finales del material. En especial, saber si el menor peso molecular del MAPP podrían afectar las propiedades mecánicas del sistema, o si la presencia de un alto contenido de grupos polares del MAPP, podrían llevar a disminuir la compatibilidad de la mezclas con el PP, afectando adversamente a sus propiedades mecánicas.

2.2.4 Interfase entre el refuerzo y la matriz

La estructura y las propiedades de la interfase refuerzo-matriz determinan las propiedades físicas y mecánicas de los materiales compuestos. Los esfuerzos que actúan sobre la matriz se transmiten a las fibras a través de esta interfase. Para aprovechar las propiedades de resistencia y rigidez de las fibras, estas deberán estar fuertemente unidas a la matriz. El conocimiento de las propiedades de la interfase es fundamental para comprender las propiedades de los materiales compuestos.

Los materiales compuestos con interfases débiles tienen una resistencia y rigidez relativamente bajas pero una alta resistencia a la rotura, mientras que los materiales con interfases fuertes tienen una resistencia y rigidez alta pero son muy frágiles. El efecto está relacionado con la capacidad de separar y extraer las fibras de la matriz durante la propagación de la fractura.

La interfase es un factor importante para controlar la tenacidad. La tenacidad (en inglés, *toughness*) posee un significado completamente diferente al de la dureza (en inglés, *hardness*). La tenacidad se define como la capacidad que tiene un material para absorber energía sin romperse, figura 2.11.

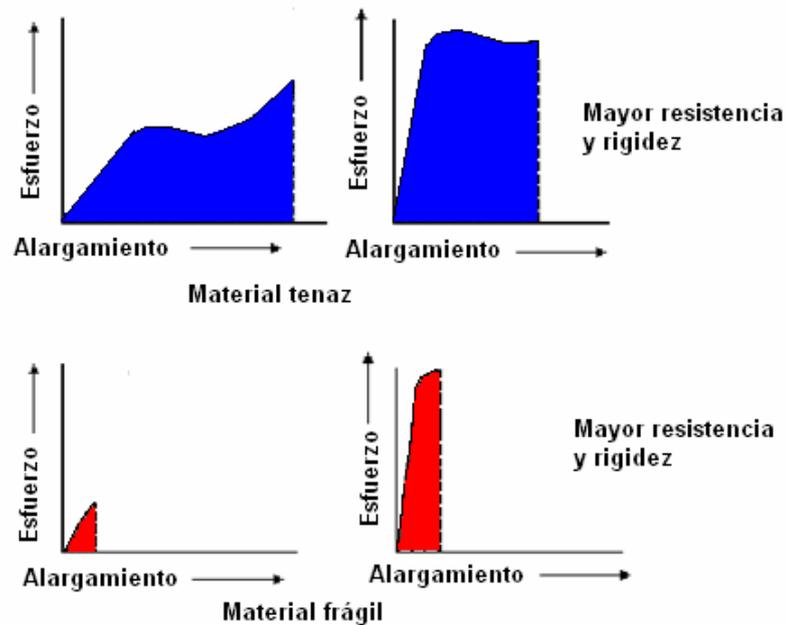


Figura 2.11. Propiedades mecánicas de los materiales según la curva esfuerzo deformación [13].

Las roturas internas producidas en los materiales cuando son sometidos a esfuerzos, se propagan más rápidamente cuanto menos tenaz sea el material. Si el material es blando, es decir, se deforma con facilidad, la parte del material que rodea a la rotura se deforma. Este proceso consume energía, lo que retarda la propagación de la rotura y consigue que el material sea tenaz. En los materiales duros esta deformación no puede ocurrir por lo que las roturas disponen de mucha más energía para propagarse, lo que lleva al material a tener una baja tenacidad.

La interfase es específica para cada sistema fibra-matriz debido a que depende de la ordenación atómica y de las propiedades químicas de la fibra y de la conformación molecular y constitución química de la matriz de polímeros.

2.2.4.1 Mecanismos de adhesión fibra-matriz

La adhesión entre la fibra y la matriz puede ser atribuida a cinco mecanismos que pueden tener lugar en la interfase, ya sea aisladamente o en combinación, para producir la unión entre ambos materiales. Los mecanismos de adhesión pueden ser por adsorción y humectación, interdifusión, adhesión y otros dos.

El mecanismo de adhesión por adsorción y humectación es un tipo de interacción física que se produce cuando dos superficies eléctricamente neutras se encuentran lo suficientemente cerca, como para provocar una atracción física. Esta atracción se puede comprender mejor considerando el caso de humectación de las superficies sólidas por líquidos. En el caso de dos sólidos colocados juntos, la rugosidad de la superficie en una escala microscópica impide que las superficies entren en contacto excepto en puntos aislados, y por tanto, la adhesión total será débil. Para una humectación efectiva de la superficie de una fibra la resina o polímero líquido o fundido debe cubrir cada saliente y cada entrante de la superficie para desplazar todo el aire, tal y como se muestra en la figura 2.12.

El fenómeno de humectación puede entenderse a través de la ecuación de Dupré 1.5 para el trabajo termodinámico de adhesión (W_A), donde γ_1 y γ_2 son las energías libres de la superficie del líquido y del sólido respectivamente, y γ_{12} es la energía libre de la interfase sólido-líquido.

$$W_A = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (2.18)$$

Esta ecuación puede relacionarse con la situación física de una gota líquida sobre una superficie sólida, mediante la ecuación de Young. Cuando se resuelve el equilibrio de las fuerzas en la dirección horizontal en el punto A, entonces la ecuación de Young 1.6 establece:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (2.19)$$

donde γ_{SV} , γ_{SL} y γ_{LV} son las energías libres de superficie o tensiones superficiales de las interfases sólido-vapor, sólido-líquido y líquido-vapor, respectivamente, y θ es el ángulo de contacto. Para que se produzca una humectación espontánea el valor de

θ debe ser 0° . La tensión superficial de los sólidos es muy difícil de medir mientras que la tensión superficial de los líquidos puede ser determinada de forma relativamente sencilla. La medida de γ_{SV} , puede ser obtenida a partir de la forma en que líquido de γ_{LV} conocida moja al sólido.

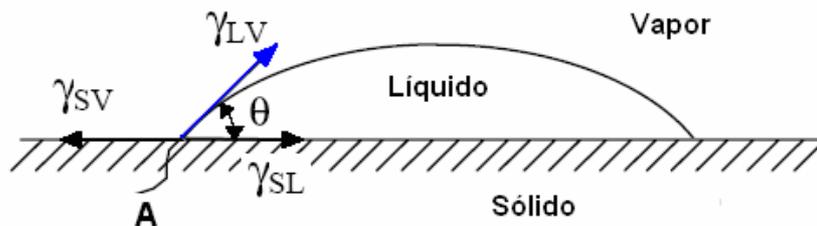


Figura 2.12. Ángulo de contacto y tensiones superficiales para una gota de líquido en una superficie sólida. S (sólido), L (líquido), y V (vapor), respectivamente [23].

Puede obtenerse un valor de W_A combinando las ecuaciones 1.5 y 1.6, y haciendo $\gamma_1 = \gamma_{SL}$, $\gamma_2 = \gamma_{LV}$ y $\gamma_{12} = \gamma_{SL}$.

$$W_A = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (2.20)$$

W_A resulta de fuerzas de dispersión molecular. Sin embargo, este enlace físico es difícil de conseguir debido a que la superficie puede estar contaminada de manera que la energía superficial efectiva es mucho menor que la del sólido. La presencia de aire y otros gases atrapados en la superficie sólida, y la aparición de grandes esfuerzos de contracción durante el proceso de curado, También dificultan el enlace físico. Por otro lado, la impregnación es particularmente importante en los procesos de fabricación de materiales compuestos.

El mecanismo de interdifusión permite formar una unión entre dos superficies de polímeros a través de la difusión de las moléculas de polímero de una de las superficies, en la red molecular de la otra. La fuerza de unión dependerá del grado de enmarañamiento molecular y del número de moléculas implicadas, tal y como se esquematiza en la figura 2.13. La interdifusión puede ser promovida por la presencia de agentes plastificantes y disolventes, y su efectividad dependerá del

grado de difusión de la conformación molecular, de los constituyentes que intervengan y de la facilidad de movimiento molecular. La interdifusión puede explicar en parte el por qué de la unión que se consigue cuando las fibras están recubiertas con un polímero antes de incorporarse al otro. El mecanismo de interdifusión ha sido llamado autoadhesión en relación con los adhesivos.

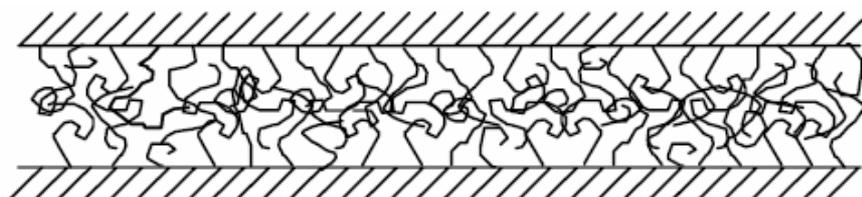


Figura 2.13. Unión formada por enmarañamiento molecular después de la interdifusión [23].

En el mecanismo de adhesión debido a la atracción electrostática, las fuerzas de atracción se producen entre dos superficies cuando una de ellas lleva una tensión neta positiva y la otra una tensión neta negativa, como en el caso de las interacciones ácido-base y del enlace iónico. La fuerza de la interfase dependerá de la densidad de tensión (figura 2.14).

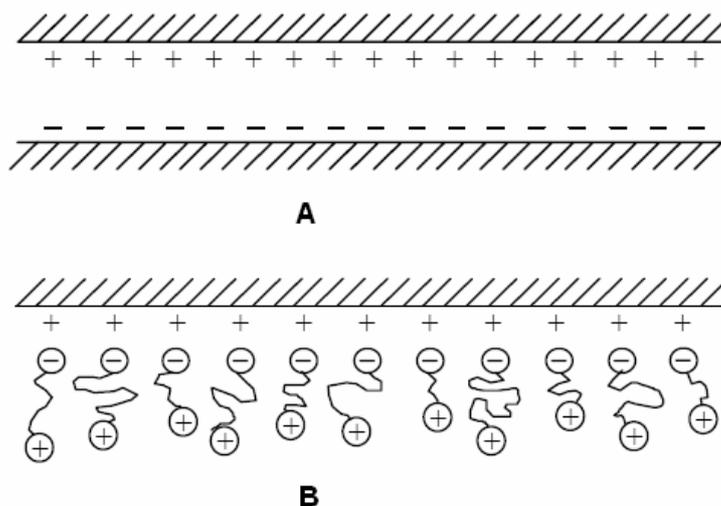


Figura 2.14. A) Unión formada por atracción electrostática, B) Grupos catiónicos al final de las moléculas atraídos hacia una superficie aniónica, dando como resultado la orientación de polímeros en la superficie [23].

Aunque la atracción electrostática probablemente no contribuirá de forma determinante a la unión fibra-matriz de los materiales compuestos, tendrá un papel importante en el proceso de fijación de los agentes que se unen sobre la superficie del refuerzo, por ejemplo en el caso de la fibra de vidrio.

En los mecanismos de adhesión por enlace químico, se forma un enlace químico entre un grupo químico de la superficie de la fibra y un grupo químico compatible de la matriz, como es mostrado en la figura 2.15. La fuerza de la unión dependerá del número y del tipo de enlaces y su ruptura condicionará el fallo de la superficie.

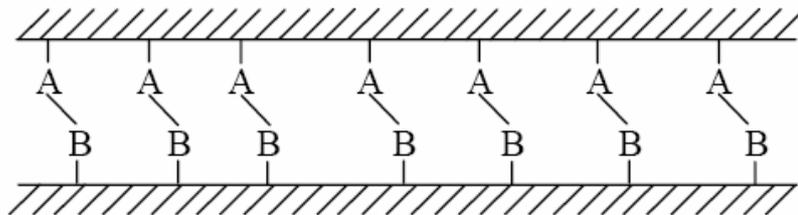


Figura 2.15. Enlace químico formado entre los grupos A de una superficie y los grupos B de la otra superficie [23].

Finalmente, en el mecanismo de adhesión mecánica, la interacción se produce únicamente por la interpenetración mecánica de dos superficies. Una resina que moje completamente la superficie de la fibra seguirá cada detalle de esta superficie, pero la resistencia a tracción de esta interfase probablemente no será alta a menos que haya un gran número de entrantes y salientes en la superficie de la fibra, tal y como se observa en la figura 2.16. La resistencia a la cizalla puede ser muy significativa y dependerá del grado de rugosidad de la superficie de la fibra.

Además de los aspectos geométricos de la adhesión mecánica, existen muchos esfuerzos internos dentro del material compuesto que se desarrollan durante las operaciones de procesado y el ensayo mecánico, que afectan a la resistencia aparente de la unión fibra-matriz.

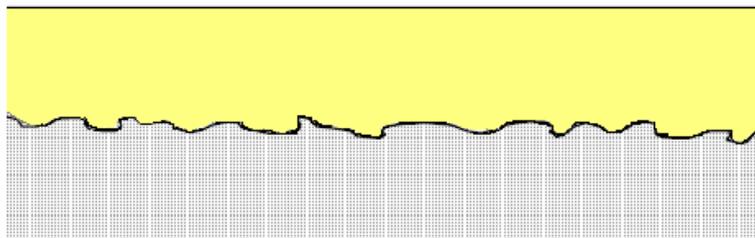


Figura 2.16. Unión mecánica formada cuando un polímero líquido moja una superficie sólida rugosa [23].

2.2.4.2 Diferencia entre interfase e interface

La interfase se define como la región bidimensional entre la fibra y la matriz que tienen características intermedias entre ambos componentes. Las moléculas de la matriz se pueden anclar a la superficie de la fibra por reacción química o adsorción, determinando el grado de la adhesión interfacial. En ciertos casos, la interfase se puede componer de un constituyente adicional tal como un agente de unión o como capa intermediaria entre los dos componentes material compuesto [24].

La región que separa el polímero del refuerzo fibroso es muy importante para la transferencia de esfuerzos. Esta región originalmente fue llamada interfase pero ahora es vista como interface debido a su naturaleza heterogénea tridimensional. No es una fase distinta, pues la interfase no tiene un límite claro. Se ve más como una región de transición que no posee ni las características de la fibra, ni tampoco las de la matriz. Una interface menos rígida que el polímero circundante daría lugar a una rigidez y una resistencia más bajas, pero con una mayor resistencia a la fractura. En este caso la ruptura se propaga transversalmente a través del material compuesto siendo probable que se desvíe de su trayectoria y crezca a lo largo de la interfase fibra-matriz dando como resultado la separación y/o extracción de la fibra. Por otra parte, una interface que sea más rígida que el polímero circundante daría a material compuesto una menor resistencia a la fractura pero más resistente y rígida. Esta interfase fuerte, puede asegurar que el material compuesto sea capaz de soportar las tensiones incluso cuando algunas fibras estén rotas, debido a que las tensiones pueden ser transferidas a las porciones intactas de las fibras rotas y las fibras sin ruptura. La naturaleza de la interfase varía con según el material compuesto. El término de interface se utiliza como un término general para

categorizar la región polimérica que rodea una fibra, figura 2.17 Cuando las propiedades de la fractura del material compuesto son un criterio importante es más ventajosa una interfase relativamente débil.

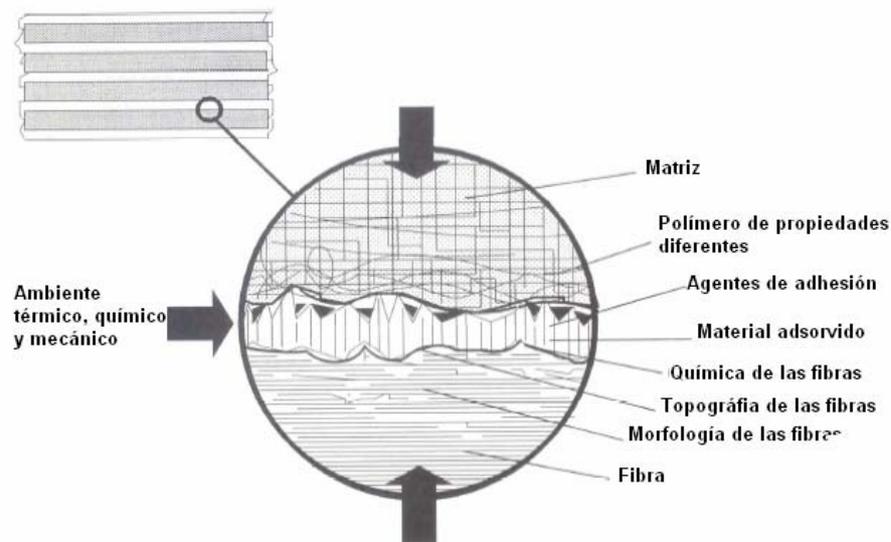


Figura 2.17. Característica de la interface fibra/matriz en un material compuesto [24].

La tensión aplicada directamente a la matriz en la superficie de material compuesto se transfiere a las fibras más cercas a la superficie y continúa de fibra a fibra vía matriz e interfase. Si la interfase es débil, la transferencia de tensión es ineficiente lo cual afecta desfavorablemente a las propiedades mecánicas.

2.3 CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES DE LAS FIBRAS NATURALES

Bajo el término genérico de fibra se aplica a un amplio rango de materiales fibrosos localizados en diferentes partes de las plantas, como por ejemplo, las fibras del tallo de cáñamo, las fibras de las hojas de sisal, y las fibras de las semillas del algodón. Las plantas están constituidas por fibras, las cuales son responsables de su estructura. Las dimensiones de estas fibras varían según el tipo de plantas, poseyendo una forma alargada y una elevada relación longitud/diámetro. Las fibras que han sido más frecuentemente estudiadas son las fibras madereras, ya que la

madera es la materia prima de la industria papelera, y muchos de las referencias y teorías disponibles están basados en este tipo de fibras. Sin embargo, se asume que muchas de las observaciones hechas en las fibras de madera pueden ser aplicadas también a las fibras de otras plantas.

2.3.1 Composición química y estructura de las fibras

La pared de las fibras está principalmente compuesta por tres tipos de polímeros: la celulosa, las hemicelulosas y la lignina. Estos polímeros difieren en su composición molecular y estructural y por lo tanto muestran diferentes propiedades físicas. El contenido de estos tres polímeros varía considerablemente entre los tipo plantas.

Las condiciones climáticas, edad y proceso de pulpeado influyen en la estructura de las fibras y en su composición química. La celulosa, en el lino, ramio y cáñamo, se encuentra asociada a pectinas.

La celulosa es un polímero lineal constituido por unidades de monómeros de D-glucosa unidos entre sí por enlaces glucosídicos en la configuración $\beta(1-4)$, formando moléculas de celobiosa la cual es la unidad que se repite en la cadena polimérica. La unidad estructural β -D glucopiranososa contiene tres grupos hidroxilos libres, donde uno de ellos es primario, mientras que los otros dos son secundarios (figura 2.18).

La molécula de celulosa forma enlaces de hidrógenos intra e intermoleculares. Estos enlaces tienen una gran importancia en lo que respecta a la morfología, rigidez, orientación, resistencia y reactividad de las cadenas celulósicas. Los enlaces intermoleculares permiten alcanzar un ordenamiento de las moléculas que genera zonas de alta cristalinidad. Esta zona es poco reactiva debido a la falta de penetrabilidad de los reactivos y solventes. Mientras que las zonas más desordenadas dan como resultado regiones amorfas más accesibles y por lo tanto más reactiva bajo la acción de agentes químicos, sin afectar a la estructura cristalina.

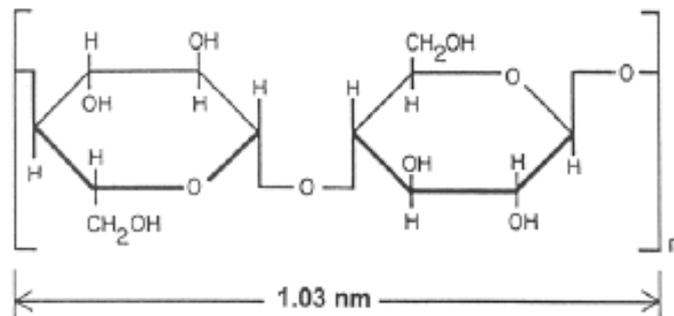


Figura 2.18. Estructura química de la unidad estructural de celobiosa de la molécula de celulosa.

La celulosa se sintetiza en la membrana de la pared celular de las plantas, donde se generan simultáneamente numerosas cadenas de celulosa paralelas que forman una unidad elemental fibrilar denominado filamento micelar. Estos filamentos se combinan en microfibrilas, las cuales son consideradas como las unidades más pequeñas de cadenas de celulosa. El número de cadenas de celulosa en una microfibrilla oscila entre 30 y 200 dependiendo del tipo de planta. En algunas regiones de las microfibrilas la estructura molecular es altamente ordenada debido a la existencia de enlaces de puente de hidrógeno que unen a las cadenas de celulosa formando cristales. El grado de cristalinidad varía con el tipo de planta. Por ejemplo, en las fibras de madera la cristalinidad es del 60-70% mientras que en las fibras de algodón es del 40-45%.

Las hemicelulosas abarcan grupos de polisacáridos de estructura química heterogénea (excepto pectina) constituidos por combinaciones de polisacáridos de cinco y seis átomos de carbono tales como la xilosa y la arabinosa, y la glucosa, manosa y galactosa, respectivamente. En comparación con la celulosa, los polímeros de las hemicelulosas generalmente se caracterizan por tener una longitud limitada (un máximo de 150 unidades) y por ser no lineales y ramificados.

Las hemicelulosas se diferencian de la celulosa en tres aspectos importantes. En primer lugar las hemicelulosas contienen diferentes tipos de monosacáridos mientras que la celulosa contiene solamente las unidades de β-D-glucopiranososa. En segundo lugar las hemicelulosas presentan un alto grado de ramificación de la cadena principal, mientras que la celulosa es un polímero estrictamente lineal. Por

último, el grado de polimerización de la celulosa nativa es de diez a cientos de veces más elevado que el de la hemicelulosa. A diferencia de la celulosa, los constituyentes de la hemicelulosa difieren de una planta a otra.

La lignina es un polímero hidrocarbonado con componentes alifáticos y aromáticos altamente ramificado, compuesto por unidades fenilpropano organizadas en una estructura tridimensional muy compleja. Los detalles estructurales difieren de una planta a otra. En la tabla 2.5 se presenta las composiciones y dimensiones de algunos tipos de fibra.

Tabla 2.5. Composición y dimensiones de algunas fibras naturales [3,24,25,27,43,50].

Fibra	Diámetro (µm)	Longitud (mm)	L/D	Celulosa	Hemicelulosa	Lignina
Cáñamo	5-55	10-51	1000	57-77	14-17	9-13
Lino	9-70	5-38	1750	-	-	-
Yute	2-5	10-25	100	-	-	-
Ramio	60-250	11-80	2400	-	-	-
Sisal	1-8	8-41	150	43-62	21-24	7-9
Algodón	10-40	12-38	900	85-96	1-3	0,7-1,6
Trigo	0,4-3.2	8-34	90	29-51	26-32	16-21
Madera:						
Coníferas	3,3	33	100	38-49	7-26	23-34
Frondosas	1,0	20	50			

La hemicelulosa forma una estructura intermolecular poco ordenada, y por lo tanto sus grupos hidroxilo no establecen enlaces de hidrógeno intermoleculares. Debido a esta característica, la hemicelulosa es el polímero de la pared de la fibra con mayor capacidad de absorción de agua. Los grupos hidroxilo en las regiones cristalinas de la celulosa se enlazan a los grupos hidroxilos de cadenas vecinas de celulosa, y la capacidad de la absorción de agua de la celulosa por lo tanto está limitada, y se confina a las regiones amorfas. La lignina El polímero de la pared de la célula con la menor capacidad absorción de agua. La absorción de agua puede ser reducida notablemente si el contenido en hemicelulosa disminuye, ya sea como resultado de la alcalización o por la sustitución de los grupos hidroxilos por otros grupos menos polares. Esta modificación de grupos hidroxilo es la base de la

modificación y funcionalización de la celulosa. Así hay reacciones de la acetilación [26], de la silanización [27] y el tratamiento con formaldehído y anhídrido maleico.

2.3.2 Estructura de la pared de las fibras

Se acepta generalmente que los tres principales polímeros que componen la estructura de la fibra no están uniformemente mezclados. Los polímeros de hemicelulosas unen las microfibrilas de la celulosa por enlaces de hidrógeno formando una capa alrededor de las fibrillas, y estas unidades de celulosa/hemicelulosa se encuentran dentro de una matriz de lignina. Además de la organización de los componentes químicos, la complejidad estructural de la pared de la célula se incrementa por la organización en un número de capas que se diferencian por el ángulo que presentan las microfibrilas de celulosa con respecto al eje longitudinal de la fibra, también llamado ángulo fibrillar.

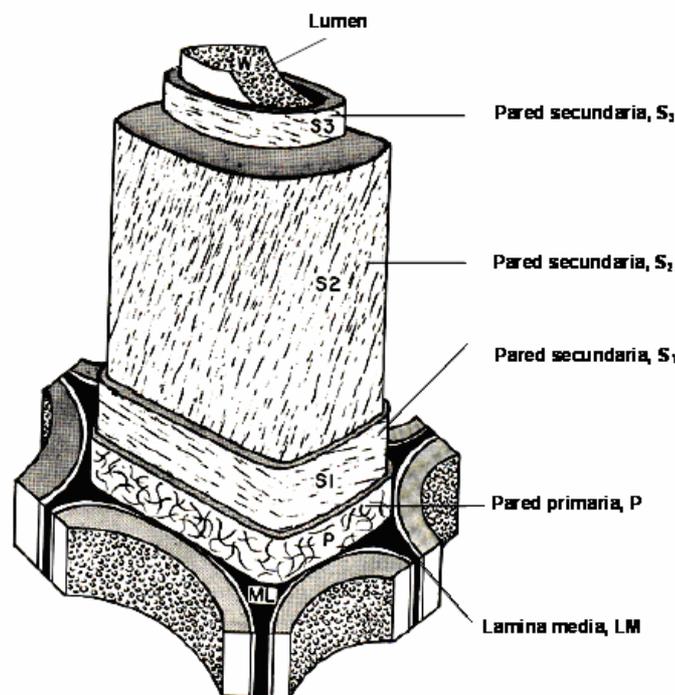


Figura 2.19. Estructura de la pared de las fibras naturales [24].

Durante el crecimiento de la fibra en la planta, la pared celular está forada solamente por la capa primaria. En esta capa, las microfibrillas se depositan predominantemente en la dirección transversal al eje longitudinal de la fibra. Después de que el crecimiento haya sido completado, se distinguen tres capas indicadas como capas secundarias S_1 , S_2 y S_3 . En la figura 2.19 se observa las diferentes capas que conforman su estructura.

El ángulo microfibrilar en las capas S_1 y S_3 es grande, significando que las microfibrillas están orientadas casi transversalmente al eje de la fibra. El ángulo microfibrilar en la capa S_2 es pequeño, y por lo tanto estas fibrillas están orientadas paralelas al eje de la fibra. En las fibras de madera, el ángulo microfibrilar en la capa S_2 está en el orden de $3-50^\circ$ y en fibras naturales es menor a 10° . Puesto que la capa S_2 es la capa más grande, representando cerca del 60-80% de la pared de las fibras de madera, el pequeño ángulo microfibrilar de esta capa controla las características anisotrópicas de las fibras.

2.3.3 Características y propiedades de las fibras naturales

Las fibras naturales pueden ser consideradas en sí mismas como materiales compuestos reforzados por microfibrillas rígidas y resistentes de la celulosa dentro de una matriz viscoelástica formada por un complejo hemicelulosa/lignina. Considerando las energías de enlace entre los átomos en la estructura molecular de la celulosa, el módulo de Young y la resistencia a tracción de la celulosa cristalina se ha estimado que están en el orden de 60-120 GPa y 12-19 GPa, respectivamente, los cuales pueden tomarse como límites máximos para el comportamiento a tracción de las fibras naturales.

Algunos aspectos estructurales contribuyen a que tales resistencias no puedan ser alcanzadas en la práctica, entre los cuales se pueden destacar: el grado de cristalinidad de la celulosa, el ángulo microfibrilar y el contenido en celulosa. El módulo de Young en el caso de las fibras de cáñamo se encuentra en un intervalo entre 30 y 60 GPa y 0,3-0,8 GPa. En la tabla 2.6 se comparan las propiedades mecánicas de algunas fibras naturales.

Tabla 2.6. Propiedades mecánicas de algunas fibras naturales [3,24,25,27,28,50,43].

Fibra	Densidad (g/cm ³)	Resistencia a rotura (MPa)	Módulo de Young (GPa)	Elongación a rotura (%)	Módulo específico
Cáñamo	1,48	600 - 1100	32 - 70	1,6	47
Lino	1,54	344 - 1035	27 - 80	2,7 - 3,2	43 - 57
Sisal	1,45	510-850	9 - 38	2,0 - 2,5	9 - 29
Yute	1,3-1,5	393 - 1000	10 - 59	1,5 - 1,8	7 - 38
Algodón	1,50-1,60	287 - 597	5,5 - 12,6	7,0 - 8,0	-
Ramio	1,5	400 - 398	24 - 128	3,6 - 3,8	-
Coco	1,20-1,44	175	4-6	30,0	-
Conífera Kraft	1,5	1000	40	-	-
Bagazo	1,25	290	17	-	-
Bambú	1,50	575	27	3,0	-
Banana	1,35	500	12	5,9	-
Fibra de vidrio tipo E	2,5	2000 - 3500	70 - 73	2,5	28 - 29

2.3.3 Las fibras de cáñamo

El cáñamo (*Cannabis sativa*) pertenece a la familia Cannabaceae. El cáñamo utilizado en la industria contiene menos del 1 % sobre una base de peso seco del componente psicoactivo delta-9-tetrahidrocanabinol (THC).

Debido a los importantes excedentes derivados del sector agrícola, la Unión Europea ha promovido el cultivo de plantas anuales tales como el cáñamo (*Cannabis Sativa* L), como alternativa a los cultivos tradicionales. Tal incentivo, ha motivado la realización de numerosos estudios como son, el de los antecedentes del cultivo en Europa [29], el de la agronomía y rendimientos de los cultivos [30,31] el de la optimización de procesos de enriado [32,33,34], el del procesamiento [35,36], el de la producción [37], y el de los aspectos económicos [38]. Con la promoción de estos cultivos se contribuye al mantenimiento del equilibrio territorial, además de constituir una alternativa con valor añadido cuando se aplican a sectores industrialmente avanzados.

El cáñamo ha sido empleado tradicionalmente en el sector industrial papelerero y textil. En las últimas décadas, el sector de los materiales compuestos se ha sumado

al aprovechamiento de este recurso fibroso, utilizándolo como refuerzo en materiales compuestos. La aplicación del cáñamo en estos materiales ha requerido del estudio de sus propiedades químicas y físicas [39,40,41], el desarrollo de tratamientos físicos y químicos para la mejora de su adhesión con la matriz polimérica [42,43,44,45,46,47], el análisis de su comportamiento como refuerzo en diferentes matrices poliméricas [47,48,49,50,51,52] y, concretamente, se ha estudiado su aplicación como refuerzo de polipropileno (PP) [53].

La figura 2.20 muestra un esquema de la sección transversal del tallo de una planta de cáñamo. Los filamentos fibrosos se encuentran formando un anillo entre la epidermis y el cambium. El cambium separa los filamentos de la médula leñosa del tallo [40,43,53].

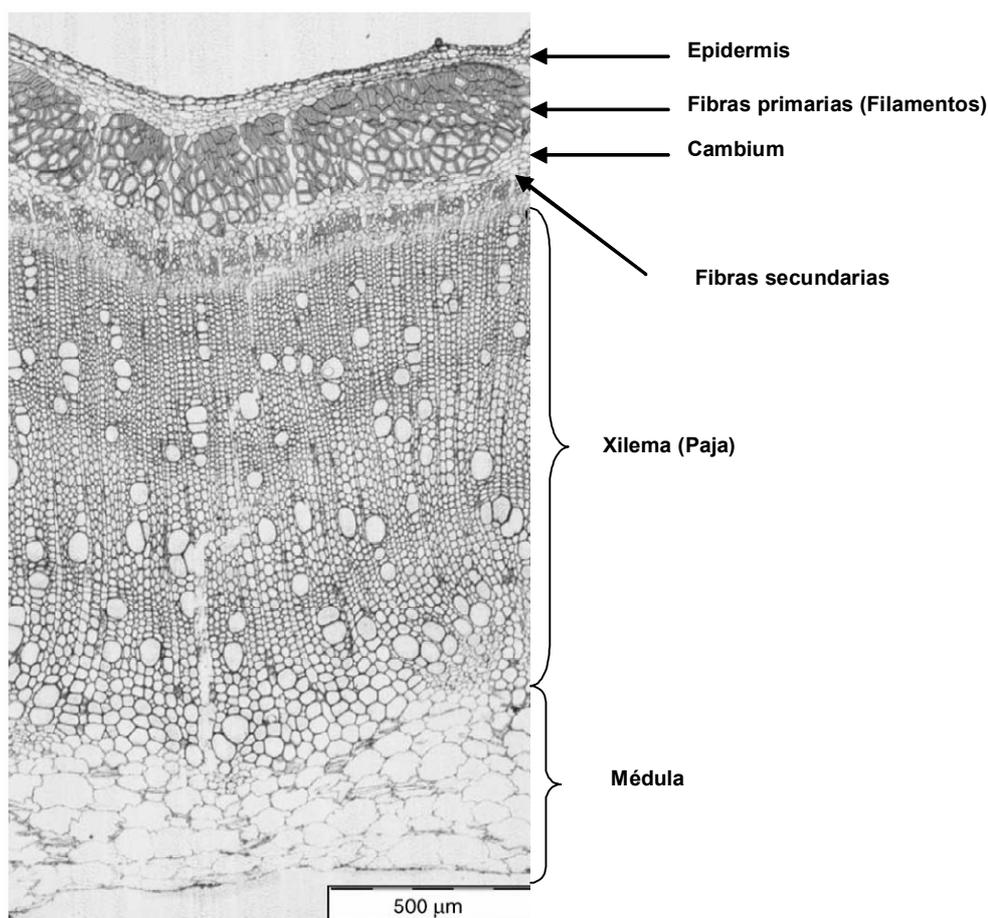


Figura 2.20. Estructura de la sección transversal del tallo de una planta de cáñamo [54].

El tallo de la planta de cáñamo está constituido básicamente por dos tipos de materiales fibrosos. El interior del tallo contiene una médula leñosa constituida por fibras cortas de donde proviene la cañamiza, mientras que la porción externa contiene los filamento utilizados industrialmente. La composición del tallo seco suele ser 50 – 55% de cañamiza, 30 – 35% de filamento y 10 – 15% de impurezas. El primer antecedente sobre el cultivo y utilización del cáñamo proviene de China, donde probablemente se originó la especie. Existen antecedentes de que los chinos utilizaban sus semillas hace 4000 años, con fines medicinales. Los movimientos migratorios posiblemente trajeron al cáñamo hasta Europa donde se distribuyó extensamente durante el siglo XVI, como cultivo para obtener fibras y semillas. Hasta comienzos del siglo pasado, el mundo occidental dependió de la utilización de las fibras naturales, tales como el lino y el cáñamo, para la producción de materiales textiles, cuerdas, lona y papel.

El mercado de fibra de cáñamo evolucionó en diferentes etapas. En Estados Unidos el crecimiento del mercado estuvo relacionado con el desarrollo comercial de la industria del cordaje, debido a la fuerte demanda de lona y cordaje para la Marina de Guerra de los Estados Unidos. Sin embargo, el crecimiento de la producción de algodón en el sur de los Estados Unidos, y de las importaciones más baratas de yute y abacá disminuyeron la producción local de cáñamo.

El mercado de la fibra de cáñamo decayó al comenzar la producción de plásticos y otras fibras sintéticas. Los problemas del vertido de estos materiales, en su mayoría biodegradables, como residuos y la contaminación que de ellos se deriva, renovaron el interés en las tecnologías consideradas compatible con el medio ambiente, biodegradables, y reciclables para la producción de materiales.

La importancia del cáñamo en el mercado de las fibras naturales fue variando con el tiempo, según el costo de la producción, la legalidad de su cultivo, la disponibilidad de tecnología para el procesamiento, la competencia con fibras sintéticas y también con las fibras naturales. En 1937 en Estados Unidos, la producción de cáñamo quedó bajo el control regulador del Departamento del Hacienda. Esta entidad requirió el registro y licencia de todos los productores de cáñamo, como un esfuerzo para restringir la producción de la marihuana. Durante la

Segunda Guerra Mundial las importaciones de abacá y yute disminuyeron por lo que el gobierno estableció un programa de emergencia para producir cáñamo como sustituto local. Después de la guerra, la producción declinó rápidamente con el reinicio de las importaciones y reimposición de las restricciones legales.

Desde 1990, en Gran Bretaña, Alemania, Austria, y Suiza se ha legalizado la producción de las variedades que contenían menos de un 0.3 % de THC. Canadá y Australia legalizaron la producción del cáñamo en 1998. En otros países, tales como China, Rusia, y Hungría, la producción del cáñamo nunca fue proscrita.

La Unión Europea (EU) reglamentó la producción del cáñamo en 1989, incluyendo el registro del área de cultivo por adelantado, el uso de semillas certificadas como variedad baja en THC, y la realización de pruebas de campo para determinar el contenido de THC en los cultivos. La producción máxima en la Península Ibérica se obtuvo en la segunda mitad del siglo XIX, reduciéndose después gradualmente por la disminución de la navegación a vela, que era uno de los grandes consumidores de cabos de fibra cáñamo, y por la dificultad en conseguir una mecanización en su transformación, a precios razonables, en función de sus aplicaciones. En España, entre los años 1925 y 1930, se cultivaron una media de 610 hectáreas, principalmente en la provincia de Alicante. En 1970 se desarrolló en España, por primera vez, el cultivo del cáñamo monoico, en sustitución del cáñamo común, de tipo dioico. A partir de esta fecha, el cultivo del cáñamo en España recupera su importancia y aumenta de una manera gradual hasta la actualidad.

Las principales ventajas del cultivo del cáñamo son su crecimiento rápido y su adaptabilidad a la mayoría de terrenos, protege el suelo, descontaminándolo de los metales pesados y ayudando a absorber los nitratos de los fertilizantes. Constituye un excelente precedente al cultivo anual de trigo ya que deja el campo provisto de elementos fertilizantes, permitiendo un buen arranque de los cultivos precoces de este cereal.

2.3.3.1 Mercado y líneas de producto

La producción mundial de fibra de cáñamo en el año 2003 alcanzó 83.290 tm. China y España son los principales productores mundiales de fibra de cáñamo, representan el 45 y 18% de la producción mundial, respectivamente (FAO, 2004). La figura 2.21 muestra los principales países productores de fibra de cáñamo por países a nivel mundial. El 4% restante corresponde a Rumania, Turquía, Hungría, Ucrania, entre otros (FAOSTAT 2005).

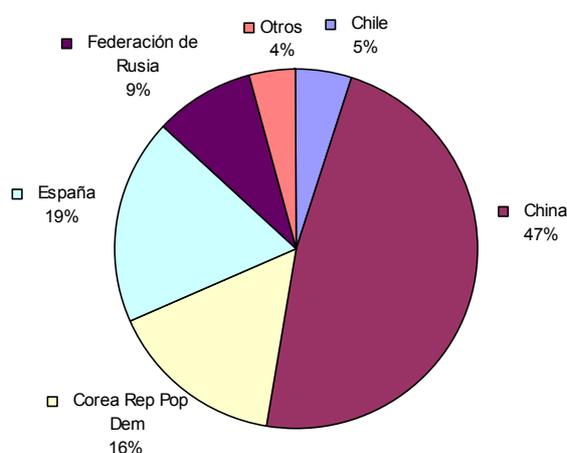


Figura 2.21. Principales países productores de fibra de cáñamo. Recurso: FAO, FAOSTAT 2005.

La evolución de la producción del mercado de fibras de cáñamo durante la segunda mitad del siglo XX se muestra en la figura 2.22. Como se puede observar, en los últimos años existió una disminución de la producción, debido a la disminución de los subsidios para su cultivo y la competencia con otras fibras naturales y sintéticas.

La Asociación Europea del Cáñamo Industrial (EIHA, European Industrial Hemp Association) en base a encuestas realizadas en el mercado del cáñamo industrial, señaló que dentro de la Unión Europea (UE), actualmente existen 10 compañías responsables del procesamiento primario del cáñamo, además de otras 5 - 10 compañías en la Europa Oriental. Entre estas compañías se encuentran Agro-Dienst, BaFa, Hemcore, Hempflax, Hemprom, LCDA y Vernaro. Estas compañías representan del 80 al 90% del mercado de producción de fibra de cáñamo en la

Unión Europea (UE), constituyendo una buena base representativa de la información de mercado.

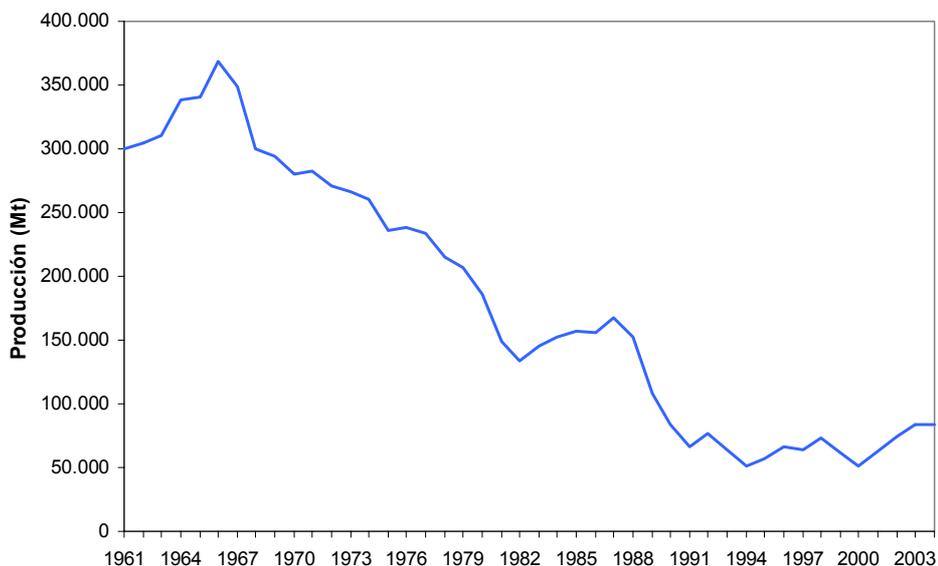


Figura 2.22. Producción mundial de fibra de cáñamo a nivel mundial (1961-2004). Recurso: FAO, FAOSTAT 2005.

En el 2002 el área total de cultivo de cáñamo de la EIHA alcanzó 10.380 ha (71% del área total en la UE destinado al cáñamo). La producción media de tallos secos llegó a 6 tm/ha. La cantidad de fibra de cáñamo producida en la UE ha aumentado continuamente en los últimos años y alcanzó más de 25.000 tm en el 2002. La EIHA ha producido más de 18.000 tm de fibras de cáñamo en 2001 y más de 21.000 t en 2002, representando 80-90% de producción total de la UE. También se produjeron cerca de 31.000 tm de cañamiza y más de 5.300 t de semillas de cáñamo como subproductos.

2.3.3.1.1 Mercado de las fibras

El sector de las pulpas especiales para papeles de cigarrillo y aplicaciones técnicas representa la línea de productos más importante, utilizando el 70 - 80% del

mercado de fibra de cáñamo. En este sector la demanda ha disminuido, ya que hace 5 años, era más de 95%, esperándose un pobre desarrollo económico de este sector debido a que no se han producido progresos técnicos significativos y/o de desarrollo de nuevos campos de aplicación. Francia es el principal consumidor de la fibra de cáñamo en el sector de las pulpas especiales.

El mercado de la fibra de cáñamo dentro del sector de la industria del automóvil, ascendió hasta cerca de 15% del mercado (menos de 1% en 1996). El uso de componentes de automóviles moldeados por compresión de fibra natural/termoplástico o termoestable, como paneles de puerta o cubiertas de maletero, se aplica a una gran cantidad de modelos de automóviles europeos. Se utilizan de 5 - 10 kilogramos de fibras naturales por vehículo. Durante el año 2002, aproximadamente 25.000 t de fibras naturales se utilizaron en la industria automovilística europea. Esta tendencia de crecimiento continuará en los años próximos como consecuencia del establecimiento de nuevas técnicas de producción.

El sector de la construcción (materiales aislantes) consume el 5% de las fibras de cáñamo de la UE (2001: aproximadamente. 6.5%). Las ventas de estos productos dependen de la situación general de la industria de la construcción, que muestra tendencias contrarias entre países de la UE. En Alemania, el gobierno ha comenzado a apoyar a programas para la introducción en el mercado de materiales aislantes basados en fibras naturales, causando un impulso de las ventas.

Otros sectores de aplicación representan aproximadamente el 1% incluyendo calzados, lechos de animales, entre otros. Los usos tradicionales de la fibra de cáñamo, tales como textiles, no desempeñan un papel importante en la producción de fibra de cáñamo en la UE.

2.3.3.1.2 Mercado de la cañamiza

La cañamiza es la parte interna leñosa del tallo de la planta de cáñamo, que se fragmenta y separa de la fibra durante el procesamiento. Dependiendo del

contenido residual de cañamiza en las fibras, la relación cañamiza/fibra varía de 1,5 a 2. La producción total de la UE de cañamiza fue aproximadamente 40.000 tm.

El sector de la transformación de la cañamiza para la obtención de lechos de animales emplea aproximadamente 95% de la cañamiza de cáñamo. De esta cantidad, el 87 % se emplea como lecho de caballo, y el resto como lecho de animales pequeños (11%) y cría de aves de corral (2%). La cañamiza de cáñamo se comercializa como lecho para animales principalmente debido a sus características de buena absorción de líquidos, fácil utilización y posibilidad de uso como fertilizante después de uso. El sector de la construcción (5%) utiliza la cañamiza como material de aislamiento para la preparación de tableros, o como aditivo para los ladrillos.

2.3.3.1.3 Mercado de la semilla

En la UE se produce un total estimado de 6.000 tm/año de semillas de cáñamo, principalmente en las regiones meridionales. El sector para alimento de animales representa 95% del mercado, comercializado como pienso, y principalmente como semillas para alimento para pájaros. La atracción de este sector depende fuertemente de la relación de cambio del Dólar y de su impacto en la competitividad con las importaciones de China. El sector de la alimentación y de la cosmética constituye el 5% restante utilizando las semillas en la producción de alimentos en la forma de granos enteros, y como aceite de cáñamo. Una pequeña parte se destina al sector de cosmético. La extensión de estos sectores depende principalmente de una adecuada comercialización.

2.3.3.2 ***Cultivo y procesamiento del cáñamo***

Esta planta requiere humedad y nutrientes durante su crecimiento. Es una planta similar al lino, kenaf, y yute. El interior del tallo contiene una médula leñosa constituida por fibras cortas de donde proviene la cañamiza, mientras que la porción externa contiene las fibras utilizadas industrialmente.

El enriado es un proceso microbiano que rompe los enlaces químicos que mantienen unido al material fibroso que forma el tallo, permitiendo la separación de las fibras de la médula leñosa que constituye la cañamiza. Los tipos tradicionales de enriado son el enriado en campo y el enriado en agua. En el enriado en el campo o al rocío, los tallos de las plantas se cortan y se dejan en el campo para su descomposición. El proceso se supervisa para asegurarse de que las fibras de la estopa se separan de la médula leñosa sin mucho deterioro en la calidad de las fibras. Para que la acción microbiana ocurra, es necesaria la presencia de humedad, aunque el clima debe ser bastante seco para que los tallos se sequen. La variación en las condiciones atmosféricas afecta a la calidad de la fibra. El enriado en el campo se ha utilizado extensivamente porque es barato, mecanizado, y no utiliza agua.

El enriado en agua produce fibras más uniformes y de más alta calidad, pero el proceso tiene un coste superior al del enriado en el campo. Los tallos se sumergen en agua (ríos, charcas, o tanques) y se supervisan con frecuencia. El proceso utiliza grandes volúmenes de agua limpia que deben ser tratados antes de ser descargados. El enriado en agua se ha abandonado en gran parte en países donde el trabajo es costoso o existen regulaciones ambientales.

El uso de microorganismos mejorados o el uso de enzimas pueden permitir la obtención de fibras de mayor calidad. El enriado en agua y la separación de fibras largas prevalece en la Europa Oriental, permitiendo una producción de fibra de calidad textil, mientras que en UE solamente se practica el enriado en el campo [41].

Una tercera metodología para la separación de los componentes fibrosos del cáñamo es el de la explosión por vapor de agua, el cual está reemplazando parcialmente al proceso de enriado. En el proceso de explosión por vapor, las fibras se impregnan con vapor y/o aditivos, a presión y temperatura elevadas, de modo que entre las fibras de los filamentos fibrosos. Así, las sustancias de la lámina media, que mantienen adheridas a las fibras, son fragmentadas y solubilizadas en el agua.

Una vez que los tallos son enriados, sufren un proceso de separación mecánica o de ruptura, en el que los tallos se pasan entre rodillos estriados y se rompe la médula leñosa o cañamiza, separando por una parte la cañamiza de la fibra y por otra parte la estopa. La cañamiza y la fibra restantes se separan en un proceso llamado de agramado. Los filamentos de fibra se zarandean, separando la cañamiza y las fibras rotas o cortas de la fibra larga restante. La fibra y la cañamiza también se pueden separar con una máquina llamada decortificador. La metodología utilizada para el procesamiento, tales como el del enriado y la explosión por vapor, constituye uno de los factores importantes para la obtención de fibra de calidad. La figura 2.23 muestra los rendimientos típicos de una plantación de cáñamo.

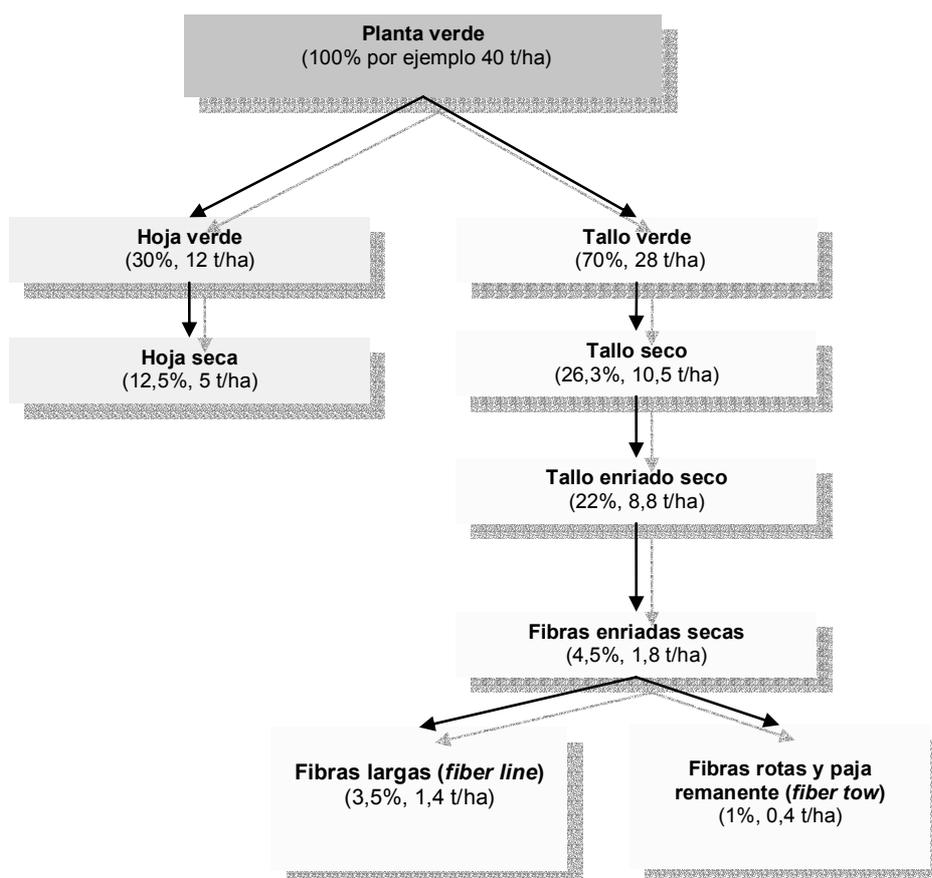


Figura 2.23. Rendimientos característicos de una plantación de cáñamo [38].

2.4 MATERIALES COMPUESTOS REFORZADOS CON FIBRAS NATURALES

2.4.1 Materiales compuestos de termoplásticos reforzados con fibras naturales

El procesamiento de los materiales compuestos de matriz termoplástica reforzadas con fibras naturales involucra la extrusión de los componentes a la temperatura de fusión del polímero seguido de operaciones de transformación tales como inyección o termo-conformación. Las interacciones fibra-fibra y fibra-matriz determinan las propiedades de estos materiales compuestos. Cuando la adhesión entre la fibra y la matriz no es eficaz, las fibras no funcionan como un material de refuerzo efectivo. Las fibras celulósicas tienden a formar agregados y por lo tanto no pueden mezclarse bien con la matriz apolar, lo cual no permite alcanzar una distribución uniforme en la matriz. Las características superficiales de la fibra de refuerzo es un factor que influye en la distribución de esfuerzos desde la matriz a la fibra. Por esta razón se suele recurrir a tratamientos para la modificación de las superficies de las fibras con aditivos adecuados antes de su procesamiento para lograr una buena dispersión y una significativa mejora en las propiedades mecánicas de los materiales compuestos.

En el caso de matrices termoplásticas, las propiedades de los materiales compuestos también están influenciadas por los parámetros de procesamiento tales como el tiempo y la velocidad de mezcla, y la temperatura de la composición de la mezcla. La resistencia a tracción de los materiales compuestos no varía linealmente con estos parámetros, razón por la cual es importante que sean optimizados teniendo en cuenta la longitud de la fibra y la dispersión de fibras necesarias para obtener las mejores propiedades.

La incorporación de las fibras celulósicas en las matrices termoplásticas lleva asociada una insuficiente dispersión de éstas dentro de la matriz polimérica debido a las fuertes interacciones por enlaces de hidrógeno que se establecen entre las fibras, los cuales mantienen unidas a las fibras entre sí. El tratamiento de las fibras o la aplicación de cualquier otro tratamiento que modifique la incompatibilidad de las superficies pueden reducir este problema.

Algunos de los tratamientos que se suelen emplear para mejorar el procesamiento son la adición de ácido esteárico, adición de aceite mineral, silanos y algunas olefinas modificadas. La concentración de estos aditivos es aproximadamente 1% respecto del peso de las fibras. El ácido esteárico es muy efectivo para la dispersión de las fibras en la matriz, debido a que reduce la interacción fibra-fibra. Los aceites minerales actúan como lubricantes que se absorben sobre la superficie de las fibras y de este modo facilitan su separación en la matriz.

Los materiales compuestos reforzados con polímeros termoplásticos ofrecen algunas ventajas respecto a los preparados con materiales termoestables: menor tiempo en el ciclo de producción, mejor tenacidad, y potencial para su reciclado. En particular, los materiales compuestos con matriz de polipropileno, se pueden producir mediante diversas técnicas de procesamiento tales como moldeo por inyección y por compresión. En cualquiera de las formas de moldeo que se suelen emplear, la interfase fibra-matriz es un factor determinante en las propiedades finales del material. La cristalización del polipropileno es un proceso complejo debido a que presenta tres formas cristalinas. La forma cristalina más común es la α -monocíclica. La forma β se obtiene mediante agentes de nucleación, mientras que la forma γ es raramente observada. Durante el procesamiento de los materiales compuestos que emplean polipropileno como matriz, los cambios de la morfología de la matriz que se encuentra alrededor de las fibras afectan a la adhesión y pueden ser tratados como otro parámetro de la interfase.

Respecto a la influencia de la transcristalinidad en las propiedades mecánicas de los materiales compuestos, la mayoría de los trabajos realizados al respecto indican que mejora las propiedades mecánicas de los materiales compuestos. La capa transcristalina produce diferentes efectos sobre las propiedades mecánicas, mejorando significativamente la resistencia a tracción y el módulo. También se ha observado que en los ensayos a tracción de fibras individualizadas que se reduce el número de fragmentos en los que la fibra se rompe.

2.4.2 Materiales compuestos de polipropileno reforzados con fibras naturales

A partir de los estudios de la influencia de los parámetros de procesamiento sobre el crecimiento de la capa cristalina, en el caso de materiales compuestos de polipropileno reforzado con fibras naturales, se ha indicado que el incremento de la velocidad de enfriamiento durante el moldeo facilita el crecimiento de la capa transcristalina en la interfase. Un incremento de la temperatura de cristalización resulta en un cambio de la morfología de transcristalinidad a esferulitas. Para todas las fibras empleadas en matrices de polipropileno las regiones transcristalinizadas son idénticas por debajo de 138 °C y no se ha observado transcristalización por encima de esta temperatura. Trabajos referidos a las propiedades mecánicas, térmicas, morfológicas y dinámicas del PP y de los materiales compuestos reforzados con fibras celulósicas empleando polipropileno modificado con anhídrido maleico (MAPP) como compatibilizador [55,56], mostraron un incremento de la temperatura de cristalización y de la cristalinidad, como consecuencia del efecto de nucleación de las superficies de la fibra, generando la formación de las regiones transcristalinas. También observaron que los materiales compuestos aumentaron su rigidez con el incremento del contenido de fibras, y una mejor adhesión fibra-matriz. También indicaron que los enlaces químicos que ocurren durante la transformación se atribuyen a la reacción entre el grupo funcional del anhídrido del MAPP con los grupos hidroxilo de la celulosa, de la superficie de la fibra. Además de las interacciones físicas, los enlaces covalentes y de hidrógeno mejoran la adhesión interfacial y la compatibilización entre la celulosa y el PP, mejorando de este modo, la dispersión del refuerzo/carga en la matriz.

En otro estudio relacionado con el comportamiento de las propiedades mecánicas de estos materiales compuestos, estudiaron las propiedades mecánicas de los materiales compuestos de matriz de polipropileno con un 40% de refuerzo de varios tipos de fibras tales como papel de periódico, pulpa kraft, y cáñamo, además del efecto de la adición de MAPP de bajo peso molecular. Indicaron que el MAPP puede ser empleado como un eficiente modificador de la interfase debido a las significativas mejoras que produce en las propiedades mecánicas de los materiales compuestos y que la cantidad óptima de MAPP se encuentra alrededor de 3-4% en

peso respecto del material compuesto [57]. Los materiales compuestos reforzados con las fibras de la pulpa kraft y cáñamo mostraron las mejores propiedades a tracción, flexión y resistencia al impacto sin entalla respecto a los materiales compuestos reforzados con fibra de vidrio, para los mismos porcentajes de tensión. También indicaron que los materiales compuestos híbridos con un 10% de fibra de vidrio y un 30% de cáñamo mostraron solo leves mejoras en las propiedades mecánicas. En los materiales compuestos reforzados con fibra de papel periódico con porcentajes de MAPP entre 0 y 5% en peso del material compuesto, la resistencia a tracción se incrementó conforme se incrementaron la cantidad de MAPP en el material compuesto. La resistencia a tracción se incrementó desde 32,3 MPa en los materiales sin el agente de acoplamiento, hasta 40,9 MPa con la adición de un 1% de MAPP, alcanzando un incremento máximo de la resistencia a tracción con un 4% de MAPP.

Al aumentar el porcentaje de los grupos anhídrido también se incrementa la interacción ácido-base y/o enlaces de hidrógeno conduciendo a una mejor interacción entre la fibra y el agente de acoplamiento. Al incrementar el peso molecular del MAPP también mejora la compatibilidad debido a una mejor interacción por fuerzas de Van der Waals. Las mejoras de la resistencia a tracción indica que este agente de acoplamiento mejora la mojabilidad de la fibra por el polímero conduciendo a una mejor dispersión de las fibras por el polímero, lo cual conduce a un aumento de la eficiencia de la transferencia de esfuerzos de la matriz a la fibra.

Por otra parte, la orientación de las fibras durante el moldeo por inyección también contribuye a las propiedades de resistencia. El módulo es una propiedad del material compuesto y generalmente se considera que es una función lineal del contenido de carga/refuerzo. Los módulos de Young son principalmente dependientes del esfuerzo inicial al que es sometido el material compuesto, y se mide en la pendiente de la curva esfuerzo-deformación en la etapa inicial donde prácticamente no se encuentra influenciado por la resistencia interfacial entre la fibra y la matriz.

Las propiedades mecánicas a flexión de los materiales compuestos muestran las mismas tendencias que las propiedades mecánicas a tracción alcanzando en los materiales con un 4% de MAPP un incremento máximo del 62% en la resistencia a flexión, respecto a los materiales sin MAPP. El módulo a flexión está poco afectado por la adición de este agente de acoplamiento. La resistencia al impacto Izod en los materiales compuestos con entalla es menor en aquellos sin entallar. Esto es debido a la energía adicional requerida para la propagación de la ruptura existente.

Una excesiva interacción entre la matriz y la fibra puede provocar una disminución de la resistencia al impacto a causa de la falla debida a la fragilidad del material, mientras que una pobre adhesión causaría la falla por la extracción de las fibras. Por esta razón, para tener una resistencia al impacto alta es importante una óptima interacción fibra-matriz. La mejora en la resistencia al impacto sin entalla se puede atribuir a una dispersión más homogénea de las fibras como resultado de la mejor mojabilidad de las fibras al incrementar la concentración del MAPP. Este efecto conduce a una distribución más uniforme de los esfuerzos aplicados y requiere más energía para la separación de las fibras y la subsiguiente extracción de fibras que causa la falla al impacto en materiales compuestos de fibra corta.

2.4.3 Interfase de los materiales compuestos de polipropileno reforzados con fibras naturales

La interfase en los materiales compuestos es la parte de la matriz circundante a la superficie de la fibra, y que presentan propiedades locales diferentes a la matriz. El tamaño y tipo de la interfase es muy variable y depende de la naturaleza de las fibras y de su superficie, así como de la matriz polimérica. La transferencia de esfuerzos en los materiales compuestos está generalmente influenciada por la interfase. Las propiedades mecánicas de estos materiales dependen principalmente de la eficiencia de la transferencia de esfuerzos desde la matriz a las fibras, lo cual requiere una óptima adhesión entre la fibra y el polímero. Una interfase delgada afecta a la transferencia de tensión, razón por la cual los materiales compuestos muestran una visible falta de adhesión entre las fibras y la matriz. Por otro lado una interfase fuerte puede causar la ruptura de las fibras adyacentes y por lo tanto

reducir la capacidad del material compuesto de absorber energía antes de la rotura. Una interfase fuerte da lugar a un material con alta resistencia y rigidez pero de naturaleza frágil, en el cual la ruptura se propaga con facilidad tanto a través de la fibra como de la matriz [55].

En cambio, una interfase débil reduce la eficiencia de transferencia de esfuerzos de la matriz a las fibras, por lo cual las resistencias y la rigidez son más bajas. En este caso, la propagación de la ruptura a través del material compuesto, es más probable que crezca a lo largo de la interfase fibra-matriz, lo cual resulta en una separación y/o extracción de las fibras.

Las interacciones en la región de la interfase en los materiales compuestos de matriz termoplástica semicristalina dependen de factores tales como la morfología de la matriz, las características superficiales de las fibras como la rugosidad o la presencia de grupos reactivos, la existencia de esfuerzos residuales, y el módulo de la fibra y de la matriz. Muchas de estas características están determinadas por las condiciones de procesamiento, entre las cuales se indican la temperatura de moldeo, la velocidad de enfriamiento, y el tiempo y la temperatura de permanencia.

Cuando una fibra está embebida en una matriz termoplástica fundida, esta puede actuar como un punto de nucleación para el crecimiento de esferulitas. Cuando estos sitios se encuentran a lo largo de la superficie de la fibra, el crecimiento de las esferulitas se encuentra restringido en la dirección lateral. De este modo se produce una capa denominada transcristalinidad, que alcanzaría a cubrir toda la fibra [55]. Básicamente, se produce una cristalización orientada que se encuentra en la interfase fibra-matriz. Para que ocurra la transcristalinidad, es necesario que la velocidad de nucleación en la fibra sea mayor que en la matriz. Este fenómeno podría mejorar la capacidad de transferencia de esfuerzos a lo largo de la interfase fibra-matriz. La transcristalinidad depende de la topografía de la fibra, la composición química y la energía de la superficie de la fibra.

2.4.4 Comportamiento frente a la absorción de agua

Debido a la naturaleza hidrofílica de las fibras naturales, la capacidad de absorción de agua de los materiales compuestos que contienen estas fibras, puede limitar sus

aplicaciones. La absorción de humedad en este tipo de refuerzo se produce de manera diferente que en los materiales compuestos. La capacidad de absorción de humedad de las fibras puede ser reducida mediante tratamientos superficiales, con el fin de hacerla menos hidrofílica, aunque estos tratamientos implican costos adicionales. Una buena humectación de la fibra por parte de la matriz y una adecuada unión fibra-matriz podrían disminuir la velocidad de absorción y cantidad de agua absorbida en la región de la interfase del material compuesto [58].

La absorción de humedad de los filamentos tiene lugar en tres etapas. Durante la primera etapa se produce la difusión del vapor de agua a través del aire hasta la superficie de la fibra. La segunda etapa involucra la difusión a través del aire en los espacios entre las fibras hasta la superficie de una fibra. En la última etapa se produce la difusión del agua de la superficie de la fibra hacia su interior. El tiempo necesario para la absorción de agua y el coeficiente de difusión de las fibras es difícil de determinar según la ley de Fick.

La penetración de humedad en los materiales compuestos se produce a través de tres mecanismos diferentes. El principal proceso consiste en la difusión de las moléculas de agua entre las cadenas del polímero. Otro mecanismo consiste en la absorción por capilaridad en los espacios y en las fallas de la interfase fibra-matriz, debido a una insuficiente humectación e impregnación de las fibras por la matriz. El tercer mecanismo es el transporte de agua a través de micro-fallas en la matriz, formadas durante el proceso de transformación.

La curva de absorción de agua puede representarse por la ecuación 2.21. Donde M_t es el contenido de humedad a un tiempo t , M_∞ es el contenido de humedad en el equilibrio, k y n son constantes.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = kt^n \quad (2.21)$$

El valor de n depende del mecanismo de difusión, en el caso de la absorción de humedad de materiales plásticos reforzados con fibras naturales, la difusión sigue la ley de Fick, siendo n igual a $\frac{1}{2}$.

La absorción de agua en los materiales compuestos que contiene fibras naturales podría provocar una disminución de las propiedades mecánicas y por lo tanto restringiría sus aplicaciones. La absorción de agua puede llegar hasta la interfase fibra-matriz o incluso hasta la pared celular. La presencia de agua en la pared celular podría producir un hinchamiento que afectaría a la estabilidad dimensional del producto [59].

Recientemente se ha introducido la teoría de la percolación en los mecanismos de absorción de humedad tomando como modelo a los materiales compuestos de polipropileno reforzados con cáscara de arroz [60]. Indicaron que para cantidades elevadas de refuerzo predomina el mecanismo de difusión según la ley de Fick, mientras que para cantidades bajas de refuerzo predomina el mecanismo de percolación.

Los materiales compuestos de polipropileno cargado con un 15, 25 y 35% en peso de tres tipos diferentes de cargas: alfa celulosa purificada, fibras de papel de periódico, y harina de madera que además fueron compatibilizados con un 2% de MAPP muestran significativas diferencias en cuanto a sus características de absorción de agua según sea el tipo y la cantidad de fibra empleada. La absorción de agua se incrementa con el aumento del contenido en peso de carga. Después de 24 horas en remojo en agua a temperatura ambiente, los materiales compuestos reforzados con papel de periódico han absorbido más cantidad de agua que aquellos cargados con harina de madera, 1,03 y 0,83% en peso respectivamente. Mientras que los materiales que contienen alfa celulosa absorbieron el 0,42% en peso.

En otro trabajo, se ha indicado que la cantidad de agua absorbida en materiales compuestos de polipropileno reforzados con un 50% en peso de fibras de kenaf ha sido del 1,05% después de 24 horas de remojo en agua, significativamente superior a cualquier sistema cargado con carga mineral [7]. También en otros trabajos se estudiaron la capacidad de absorción de agua de materiales compuestos de

polipropileno reforzado con fibra de yute después de 24 horas en remojo y después de dos horas en ebullición [6]. Estos investigadores han indicado que la capacidad de absorción de agua incrementa con el contenido de fibra en el material compuesto. Sin embargo, cuando se emplea el MAPP como compatibilizador esta capacidad disminuye para igual contenido de fibra. Esta disminución se atribuye al hecho que algunos grupos hidroxilos, responsables del carácter hidrofílico de las fibras, han reaccionado con el grupo anhídrido para formar enlaces ésteres y de este modo el número de grupos hidroxilos disminuye.

Así mismo se ha indicado la disminución de las propiedades a tracción de los materiales compuestos cuando absorben humedad [61,62] y que con la adición del MAPP la absorción de agua disminuye significativamente. Por otro lado, se ha señalado que después de un largo periodo de inmersión en agua las propiedades mecánicas disminuyen [63].

2.4.5 Comportamiento térmico

El análisis térmico es una metodología analítica importante para comprender la relación entre la estructura y las propiedades así como para el desarrollo de tecnologías para la producción industrial de materiales poliméricos así como materiales compuestos reforzados con fibra. Por otra parte, es una técnica útil para determinar la estabilidad térmica de los materiales. Además, es posible cuantificar la cantidad de humedad y de volátiles presentes que puede causar el deterioro en los materiales compuestos. En el caso de las fibras celulósicas, la degradación de la lignina se produce alrededor de los 200 °C, y otros polisacáridos, principalmente la celulosa, se oxidan y se degradan a temperaturas más altas [64]. La mayoría de las fibras naturales pierden su resistencia alrededor de 160 °C.

Una de las metodologías aceptadas para estudiar las características térmicas de materiales poliméricos es la termogravimetría (TG). Los datos termogravimétricos indican un número de etapas o de saltos térmicos, informando de la pérdida de peso del material en cada etapa, de la temperatura del umbral, etc. La termogravimetría proporciona información sobre la naturaleza y el grado de la

degradación del material. Otra metodología utilizada para el estudio de las propiedades térmicas de los sistemas poliméricos es la calorimetría diferencial de barrido (DSC), donde la velocidad del flujo de calor asociada a un evento térmico puede medirse en función del tiempo y de la temperatura permitiendo la obtención de información cuantitativa sobre la fusión y las fases de transición del material compuesto.

Las medidas de DSC señalaron un aumento de la temperatura de cristalización y la cristalinidad, como consecuencia de la adición de fibras a la matriz de PP. Esto se atribuye al efecto nucleante de las superficies de la fibra, que resultan en la formación de regiones transcristalinas. Con el aumento del contenido de fibra, el pico de fusión del PP se desplazó a temperaturas más altas. El grueso de la capa transcristalina formada depende de la temperatura y tiempo de cristalización [64].

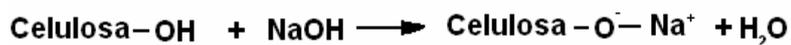
2.5 MODIFICACIÓN QUÍMICA DE LAS FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS

Las fibras naturales son aptas para la modificación química debido a la presencia de los grupos funcionales reactivos en su superficie. Las características superficiales tales como humectabilidad, adhesión, adherencia, tensión superficial, o porosidad se pueden mejorar mediante la modificación de los grupos hidroxilo de la superficie. Las irregularidades de la superficie de la fibra desempeñan un papel importante en el anclaje mecánico. Las propiedades interfaciales pueden mejorarse mediante la modificación adecuada de los componentes, dando lugar a cambios de las interacciones físicas y químicas en la interfase. En la literatura se puede encontrar una gran cantidad de trabajos que se han realizado en el área de la modificación de la fibra, entre los cuales se pueden resaltar algunas reseñas sobre los diversos tipos de tratamiento químico y de su influencia en las propiedades de los materiales compuestos [3,24,50,64].

2.5.1 Mercerización

El tratamiento alcalino modifica las características superficiales de las fibras, mediante la eliminación de impurezas y de este modo produce una topografía

rugosa que da lugar a una mejor interacción fibra-matriz. Uno de los métodos más comunes de alcalinización, que consiste en el tratamiento de las fibras con hidróxido de sodio. El hidróxido de sodio reacciona con las fibras según la reacción.



El hidróxido de sodio produce un efecto de mercerización en las fibras, lo cual incrementa la cantidad de celulosa amorfa, es decir, cambia la estructura de la celulosa nativa I a celulosa nativa II. La alcalinización de-polimeriza la estructura molecular de la celulosa nativa I, promoviendo longitud de cadenas más cortas [52].

El tratamiento alcalino de fibras de yute afecta a las propiedades a tracción de las fibras, haciendo las regiones interfibrilares menos densas y menos rígidas de modo que las fibrillas son capaces de reordenarse a lo largo de la dirección del esfuerzo a tracción. Estos ordenamientos permiten una mejor distribución de los esfuerzos, desarrollando de este modo resistencias mecánicas superiores. La eliminación gradual de la lignina, hace más plástica y más homogénea la lámina media entre fibras. En algunas fibras se producen cambios en la cristalinidad como resultado del tratamiento alcalino. El aumento en el índice de la cristalinidad se debe a la eliminación de los materiales de cementación, que mejora el ordenamiento de las cadenas de la celulosa. Además, el tratamiento con NaOH conduce a una disminución del ángulo fibrilar y a un aumento en la orientación molecular.

Estudios de las propiedades de varias fibras tratadas superficialmente mediante alcalinización, encontraron que las fibras de cáñamo poseen una alta cristalinidad y estabilidad térmica en comparación con las fibras de kapoc, sisal y yute. De este resultado se interpreta que el cáñamo posee menos grupos hidroxilos disponibles para reaccionar con los agentes químicos. También determinaron que la degradación es despreciable en los tratamientos a temperatura ambiente y concentraciones entre el 0,8 y 8% en peso de NaOH, figura 2.24 [52].

Los resultados de algunas investigaciones indican que el tratamiento de alcalinización incrementa las propiedades mecánicas debido a una mayor rugosidad

superficial de las fibras como consecuencia de la eliminación de algunos de sus componentes. El incremento del área de contacto interfacial fibra-matriz favorece el mecanismo de adhesión por anclaje mecánico [65,66].

Otras investigaciones han indicado que las mejoras en las propiedades mecánicas de los materiales compuestos se deben a que el tratamiento alcalino elimina parte de la lignina disminuyendo el potencial para la aglomeración, resultando en una mejor dispersión de las fibras en la matriz. Las aglomeraciones de fibras se comportan como partículas de mayor tamaño que las fibras, causando una reducción de la superficie efectiva de adhesión. El tratamiento alcalino además de eliminar las grasas de la superficie, también elimina parcialmente las hemicelulosas y la lignina, favoreciendo la interacción fibra-matriz [11].

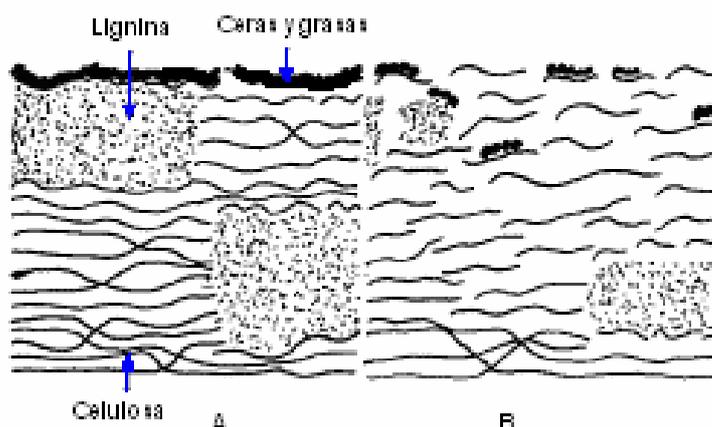
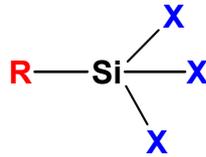


Figura 2.24. Estructura típica de las fibras sin tratamiento (A) y las fibras tratadas por alcalinización (B) [66].

En contraposición a todo lo anteriormente mencionado, existen trabajos donde se ha indicado que este tratamiento no produce cambios significativos en las propiedades mecánicas de los materiales compuestos [67].

2.5.2 Silanización

La estructura general de los órgano-silanos funcionales es:



donde R es un grupo funcional que se encuentra unido al silicio mediante un enlace covalente. La adhesión con el polímero ocurre a través de este grupo. El grupo X, puede reaccionar después de hidrolizarse, con los grupos activos del sustrato, o bien a través de condensación con otros compuestos de silicio. Los silanoles formados en disolución se adhieren a la superficie estableciéndose enlaces de hidrógeno con los grupos OH de la parte inorgánica. Las características de la adhesión van a depender de los grupos químicos constituyentes del compuesto organosilano, de los aditivos y solventes y del tipo de refuerzo.

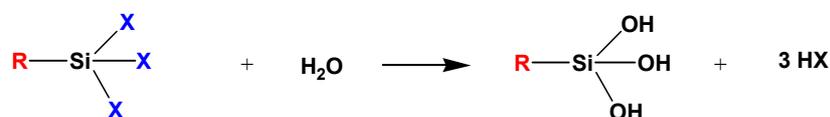
Cuando el agua empleada en el tratamiento se evapora ocurre una reacción de condensación sobre la superficie del refuerzo y sobre los grupos silanol resultando en una capa de polisiloxano enlazada al refuerzo. La reacción del grupo organofuncional del silano actúa como puente entre el polímero y el refuerzo. Por esta razón es muy importante la selección de un grupo R que presente compatibilidad química con el polímero.

El mecanismo de interacción involucra las reacciones, mostradas en la figura 2.25:

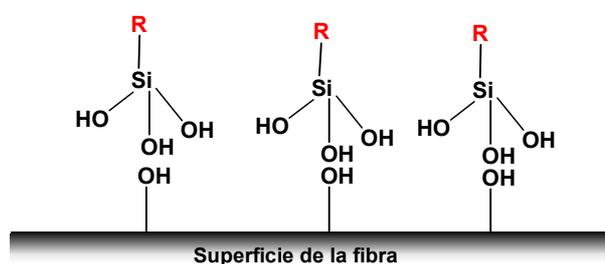
- Reacción del grupo X: hidrólisis del silano, adhesión a la superficie del sustrato, condensación.
- Reacción del grupo R: enlace con el polímero.

La respuesta del silano es dependiente de varios factores entre los que se puede indicar el tiempo de hidrólisis, el grupo órgano funcional del silano, la temperatura y el pH.

Reacción de hidrólisis



Adsorción sobre la superficie de la fibra



Condensación

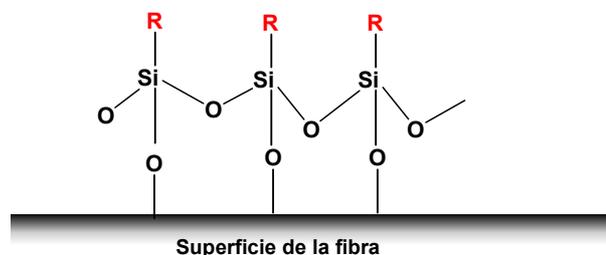


Figura 2.25. Reacciones de hidrólisis y condensación de los alcoxisilanos [67].

Un trabajo referente a la modificación superficial de las fibras de pino mediante el empleo silanos del tipo γ aminopropil trietoxi silano (GS) y el dicloro dietil silano (DS) [68], ha indicado que la modificación de la superficie de la fibra había ocurrido en la mayoría de las muestras como consecuencia de la reacción de los grupos hidroxilos de la fibra y el silano. Otros trabajos basados en la modificación de fibras de papel periódico [69] así como también de cáscaras de arroz tratados con varios tipos de silanos, han señalado que al acoplamiento ocurre y que los silanoles están

absorbidos a la superficie de las fibras por mecanismos de enlace éter entre los silanoles y los grupos hidroxilos de las fibras y por enlace de hidrógeno.

El tratamiento superficial mediante silano como agente de acoplamiento mejora las propiedades mecánicas debido a que se mejora la adhesión fibra-matriz, aunque las propiedades a tracción dependen de la concentración de silano utilizada. Para las altas concentraciones de silano los valores de la fuerza a tracción disminuyen. En general, los silanos se aplican en concentraciones del orden de un 0,1 a 2% [65,67].

2.5.3 Compatibilización con polipropileno modificado con anhídrido maleico

Para producir un incremento significativo de las propiedades mecánicas de los materiales compuestos, además de la compatibilización, es necesario que ocurra una fuerte unión química, como sería el enlace covalente, entre la superficie del material lignocelulósico y la matriz. En este caso, con la adición de pequeñas cantidades del copolímero anhídrido maleico-co-propileno (MAPP) se potencia la formación de enlaces covalentes entre éste agente y los grupos hidroxilo de la celulosa. El MAPP posee la misma estructura molecular que el PP pero con grupos anhídrido maleico injertados en la cadena. Este grupo anhídrido le aporta un cierto grado de polaridad, y también promueve la formación de enlaces éster y enlaces de hidrógeno con los grupos hidroxilo de celulosa. El enlace covalente entre el anhídrido del MAPP y los grupos hidroxilo de la celulosa causa una mejor transferencia de esfuerzos de la matriz a las fibras.

El mecanismo de reacción entre las fibras y el MAPP se muestra en la figura 2.26.

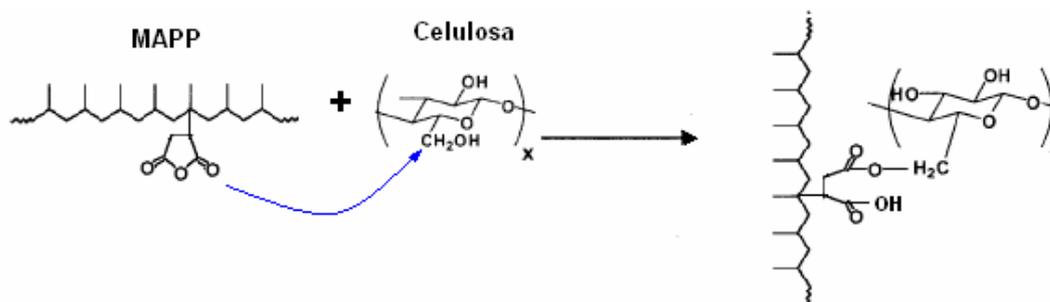


Figura 2.26. Mecanismo propuesto para la esterificación inducida [68].

Un trabajo referente a los materiales compuestos de fibras de yute con la granza de polipropileno y MAPP como compatibilizador señalaron que las resistencias a flexión y tracción mejoraron casi un 100 y 120% respectivamente, respecto de aquellos sin MAPP, y la resistencia al impacto sin entalla mejoró un 175% [6].

También se ha señalado que los módulos a tracción, los módulos a flexión, y la tenacidad de con entalla no sufrieron cambios con la adición de este compatibilizador. Otros trabajos también han señalado las mejoras en la resistencia a tracción con la adición de MAPP en los materiales compuestos debido ha una mejora en la adhesión interfacial [70].

Qiu *et al.* [8] estudiaron los materiales compuestos de polipropileno reforzados con fibras celulósicas de elevada cristalinidad compatibilizados con MAPP. La microscopía electrónica de barrido (SEM) reveló que la adición de MAPP genera interacciones fuertes entre matriz y las fibras celulósicas. Todas las fibras son encapsuladas por la matriz y se unen firmemente en su seno. La resistencia a tracción y el módulo de Young de los materiales que contienen MAPP, aumentan con el incremento del contenido de MAPP y el contenido de celulosa, en contraste a la disminución de la resistencia a tracción de los materiales compuestos sin MAPP cuando se incrementa el contenido de fibras celulósicas. Las fibras celulósicas actúan como agente nucleante de la cristalización de polipropileno, que también es promovida por la adición de MAPP con un aumento de la temperatura de cristalización de los materiales compuestos. Por consiguiente, la celulosa y MAPP facilitan la estabilidad termo-oxidativa de los materiales compuestos en el siguiente orden: MAPP/celulosa > PP/MAPP/celulosa > PP/celulosa > PP.

AMASH *et al.* [56] investigaron las características mecánicas, térmicas, morfológicas y dinámicas de los materiales compuestos reforzados con tipos diferentes de fibras celulósicas, y emplearon MAPP como compatibilizador. Los materiales mostraron un aumento en la temperatura de la cristalización y la cristalinidad. Esto se atribuye a un efecto nucleante de las superficies de la fibra, dando por resultado la formación de las regiones del transcristalina observadas por un método óptico. También se evidenció un aumento de la rigidez y una reducción en los valores de absorción de humedad con el incremento del contenido de fibras. Los resultados son coincidentes con las observaciones morfológicas, que verifican una mejora en la adhesión interfacial entre la fibra y la matriz.

KEENER *et al.* [9] utilizaron MAPP como agente de acoplamiento en los materiales compuestos que contienen cargas y fibras de refuerzos. Las poliolefinas modificadas con anhídrido maleico (MAPO) permiten lograr una fabricación económica y una interacción eficiente del anhídrido maleico con la superficie de los refuerzos. El funcionamiento máximo fue demostrado en materiales compuestos del polipropileno con fibras naturales con un MAPP que posee un balance apropiado de peso molecular y contenido de anhídrido maleico. Las fuerzas a flexión y a tracción de los materiales compuestos con un 30% en peso de fibra aumentaron más del 60% con Epolene G-3015.

KARMAKER *et al.* [10] estudiaron los materiales compuestos de polipropileno reforzados con fibras de yute preparados por inyección empleando MAPP como compatibilizador. Observaron que las fibras sufrían un significativo deterioro durante el moldeo por inyección, y que esto había tenido un efecto negativo sobre las propiedades mecánicas. El empleo de MAPP como agente de acoplamiento mejoró las resistencias a tracción y a flexión, aunque los módulos mostraron no ser influenciados por la adición del MAPP.

2.6 BIBLIOGRAFIA

- 1 Arandes, J. M.; Bilbao, J., Valerio, D. L. (2004) Reciclado de residuos plásticos, *Revista Iberoamericana de Polímeros* 5(1): 28-45.
- 2 Agrofibra S.L. (2004) Informe Técnico. comercialagrofibra@telefonica.net.
- 3 Bledzki, A. K.; Gassan J. (1999) Composites reinforced with cellulose based fibres, *Progress in Polymer Science* 24, 221–274 (1999).
- 4 Felix, J. M.; Gatenholm P. (1991). The Nature of Adhesion in Composites of Modified Cellulose Fibers and Polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 42: 609-620.
- 5 Arbelaiz, A.; Fernández, B.; Ramos, J. A.; Retegi, A.; Llano-Ponte, R.; Mondragon, I. (2005). Mechanical properties of short flax fibre bundle/polypropylene composites: Influence of matrix/fibre modification, fibre content, water uptake and recycling, *Composites Science and Technology* 65: 1582–1592
- 6 Rana, A. K.; Mandal, A.; Mitra, B. C.; Jacobson, R.; Rowell, R.; Banerjee, A. (1998). Short Jute Fiber-Reinforced Polypropylene Composites: Effect of Compatibilizer, *Journal of Applied Polymer Science* 69: 329-338.
- 7 Rowell, R.M.; Sanadi, A. R.; Caulfield, D. F.; Jacobson, R. E. (1997) Utilization of natural fibers in plastic composites: Problems and Opportunities, *Lignocellulosica-Plastics Composites* 23-51, <http://www.fpl.fs.fed.us/documnts/pdf1997/rowel97d.pdf>.
- 8 Qiu, W.; Zhang, F.; Endo, T.; Hirotsu, T. (2004) Milling-Induced Esterification between Cellulose and Maleated Polypropylene, *Journal of Applied Polymer Science*, 91: 1703–1709.
- 9 Keener, T. J.; Stuart, R. K.; Brown, T. K. (2004). Maleated coupling agents for natural fibre composites. *Composites: Part A* 35:357–362.
- 10 Karmaker, A. C.; J. Youngquist, A. (1996) Injection Molding of Polypropylene Reinforced with Short Jute Fibers. *Journal of Applied Polymer Science* 62:1147-1151.
- 11 Albano, C.; Ichazo, M.; González, J.; Delgado, M; Poleo, R. (2001) Effects of filler treatments on the mechanical and morphological behavior of PP+wood flour and PP+sisal fiber, *Mat Res Innovat* 4:284–293
- 12 Arbelaiz, A.; Fernández, B.; Ramos, J. A.; Retegi, A.; Llano-Ponte, R.; Mondragon, I. (2005). Mechanical properties of flax fibre/polypropylene composites. Influence of fibre/matrix modification and glass fibre hybridization, *Composites: A* 65(10): 1–8.
- 13 Dereck, H. (1998) *Materiales Compuestos* [versión española por Rogelio Areal Guerra y Antonio Areal Calama], Reverté, Barcelona, 254.
- 14 Engineering Department University of Cambridge <http://www-materials.eng.cam.ac.uk/>

-
- 15 Curso de inyección de plásticos, Asociación Catalana de Empresas de Moldes y Matrices
 - 16 Gruenwald, G.; *Plastics. How Structure Determines Properties*, Hensler (1993).
 - 17 Marco, C; Gómez, M. A. Allis, G. (2004) *Poliiolefinas. Polipropileno. Estructura, morfología, propiedades, aplicaciones. Ciencia y tecnología de materiales poliméricos. Instituto de ciencia y tecnología de polímeros (CSIC), Madrid, 2004.*
 - 18 Marco, C; Gómez, M. A. Allis, G. (2004) *Poliiolefinas. Polipropileno. Estructura, morfología, propiedades, aplicaciones. Ciencia y tecnología de materiales poliméricos. Instituto de ciencia y tecnología de polímeros (CSIC), Madrid.*
 - 19 Keener, T.J.; Stuart, R. K.; Brown, T. K. (2004) Maleated coupling agents for natural fibre composites, *Composites A* (35): 357–362.
 - 20 Cho, K.; Li, F.; Choi, J. (1999). Crystallization and melting behavior of polypropylene and maleated polypropylene blends, *Polymer* 40(7): 1719–1729.
 - 21 Seo, Y.; Kima, J., Kim, K. U.; Kim, Y. C. (2000). Study of the crystallization behaviors of polypropylene and maleic anhydride grafted polypropylene, *Polymer* 41(7): 2639–2646.
 - 22 Rowell, R. M.; Han, J. S.; Rowell, J. S. (2000), Characterization and factors effecting fiber properties”; *Natural Polymers and Agrofibers Based Composites - São Carlos - Brazil*, 115-134.
 - 23 Kim, J-K; Mai, Y. W. (1998) *Engineered interfaces in fiber reinforced composites. Chapter 1, Elsevier Sciene.*
 - 24 Jacob, M.; Joseph, S., Pothan, L. A.; Thomas, S. (2005) A study of advances in characterization of interfaces and fiber surfaces in lignocellulosic fiber-reinforced composites. *Composite Interfaces* 12(1-2): 95–124.
 - 25 Mohanty, A. K.; Misra, M.; Drzal, L. T. (2002). Sustainable bio-composites from renewable resources: opportunities and challenges in the green materials world”; *Journal of Polymers and the Environment* 10(1 y 2): 19-26.
 - 26 Rowell, R. M. (1998) *Property enhanced natural fiber composite materials based on chemical modification. Science and Technology of Polymers and Advanced Materials, Plenum Press, New York.*
 - 27 Gassan, J.; Bledzki. A. K. (1999) Possibilities for improving the mechanical properties of jute/epoxy composites by alkali treatment of fibres. *Composites Science and Technology*, 59(9): 1303-1309.
 - 28 Bos, H. L.; Van Den Oever, M. J. A.; Peters, O. C. J. J. (2002) Tensile and compressive properties of flax fibres for natural fibre reinforced composites. *Journal of Materials Science* 37: 1683 – 1692.

- 29 Laurent Bouby; (2002). Le chanvre (*Cannabis sativa* L.): une plante cultivée à la fin de l'âge du Fer en France du Sud-Ouest ? *C. R. Palevol* 1(2): 89–95 (Bouby, L. 2002)
- 30 Sankari, H. S. (2000). Comparison of bast fibre yield and mechanical fibre properties of hemp (*Cannabis sativa* L.) cultivars, *Industrial Crops and Products* 11(1): 73–84.
- 31 Linger, P.; Müssig, J; Fischer, H.; Kobert, J. (2002). Industrial hemp (*Cannabis sativa* L.) growing on heavy metal contaminated soil: fibre quality and phytoremediation potential, *Industrial Crops and Products* 16(1): 33–42.
- 32 Kymäläinen, H. R.; Koivula, M.; Kuisma, R.; Sjöberg, A. M.; Pehkonen, A. (2004). Technologically indicative properties of straw fractions of flax, linseed (*Linum usitatissimum* L.) and fibre hemp (*Cannabis sativa* L.), *Bioresource Technology* 94(1): 57–63.
- 33 Nilsson, D.; Svennerstedt, B.; Wretfors, C. (2005). Adsorption Equilibrium Moisture Contents of Flax Straw, Hemp Stalks and Reed Canary Grass, *Biosystems Engineering*, 91(1): 35-43. Nilsson et al. 2005
- 34 Di Candilo, M.; Ranalli, P.; Bozzi, C.; Focher, B.; Mastromei, G. (2000). Preliminary results of tests facing with the controlled retting of hemp, *Industrial Crops and Products* 11(2): 197–203.
- 35 Chen, Y.; Gratton, J. L.; Liu, J. (2004). Power Requirements of Hemp Cutting and Conditioning, *Biosystems Engineering* 87(4): 417–424.
- 36 Hobson, R. N.; Hepworth, D. G.; Bruce, D. M. (2001). Quality of Fibre Separated from Unretted Hemp Stems by Decortication, *J. agric. Engng Res.* 78(2): 153-158.
- 37 Bruce, D. M.; Hobson, R. N.; Hamer, P. J. C.; White, R. P. (2005). Drying of Hemp for Long Fibre Production, *Biosystems Engineering*, 91(1): 45-59.
- 38 Alden, D. M.; Proops, J. L. R.; Gay, P. W. (1998). Industrial hemp's double dividend: a study for the USA *Ecological, Economics* 25(3): 291–301.
- 39 Keller, A.; Leupin, M.; Mediavilla, V.; Wintermantel, E. (2001). Influence of the growth stage of industrial hemp on chemical and physical properties of the fibres, *Industrial Crops and Products* 13(1): 35–48.
- 40 Vignon, M. R.; Garcia-Jaldon, C. (1996). Structural features of the pectic polysaccharides isolated from retted hemp bast fibres, *Carbohydrate Research* 296(1): 249-260.
- 41 Prasad, B. M.; Sain, M. N.; Roy, D. N. (2004). Structural property correlation of thermally treated hemp fiber, *Macromol. Mater. Eng.*, 289: 581-592.

-
- 42 Ouajai, S.; Shanks, R. A. (2005). Composition, structure and thermal degradation of hemp cellulose after chemical treatments, *Polymer Degradation and Stability*, 89(2): 327-335.
- 43 Garcia-Jaldon, C.; Dupeyre, D.; Vignon, M. R. (1998). Fibres from semi-retted hemp bundles by Steam explosion treatment, *Biomass and bioenergy* **14**(3): 251-260.
- 44 Tserki, V.; Zafeiropoulos, N. E.; Simon, F.; Panayiotou, C. (2004). A study of the effect of acetylation and propionylationsurface treatments on natural fibres, *Composites A*36(8): 1–9.
- 45 Aziz, S. H.; Ansell, M. P. (2004). The effect of alkalization and fibre alignment on the mechanical and thermal properties of kenaf and hemp bast fibre composites: Part 1 – polyester resin matrix, *Composites Science and Technology* 64(9): 1219–1230.
- 46 Aziz, S. H.; Ansell, M. P. (2004); The effect of alkalization and fibre alignment on the mechanical and thermal properties of kenaf and hemp bast fibre composites: part 2 – cashew nut shell liquid matrix, *Composites Science and Technology* **64**(9): 1231–1238.
- 47 Hepworth, D. G.; Hobson, D. M.; Bruce, J. W.; Farrent, R. N. (2000). The use of unretted hemp fibre in composite manufacture, *Composites* **A31**(11): 1279–1283.
- 48 Ferreira, J. M.; Silva, H.; Costa, J. D.; Richardson, M. (2005). Stress analysis of lap joints involving natural fibre reinforced interface layers, *Composites*: **B36**(1): 1–7.
- 49 Maffezzoli, A.; Calò, E.; Zurlo, S.; Mele, G.; Tarzia, A.; Stifani, C. (2004). Cardanol based matrix biocomposites reinforced with natural fibres, *Composites Science and Technology* 64(6): 839–845.
- 50 Eichhorn, S. J.; Young, R. J. (2004). Composite micromechanics of hemp fibres and epoxy resin microdroplets, *Composites Science and Technology* 64(5): 767–772.
- 51 Wielage, B.; Lampke, T.; Utschick, H.; Soergel, F. (2003). Processing of natural-fibre reinforced polymers and the resulting dynamic–mechanical properties, *Journal of Materials Processing Technology* 139(1-3): 140–146.
- 52 Mwaikambo, L. Y.; Ansell, M. P. (2003). Hemp fibre reinforced cashew nut shell liquid composites, *Composites Science and Technology* **63**(9): 1297–1305.

- 53 Vignon, M. R.; Dupeyre, D.; Garcia-Jaldon C. (1996). Morphological characterization of steam exploded hemp fibers and their utilization in polypropylene-based composites, *Bioresource Technok.* 58(2): 203-215.
- 54 Schäfer, T.; Honermeier, B.; (2005). Effect of sowing date and plant density on the cell morphology of hemp (*Cannabis sativa* L.), *Industrial Crops and Products* Artículo en prensa.
- 55 Mukhopadhyay, S.; Deopura, B. L. (2003) Interface Behavior in Polypropylene Composites Department of Textile Technology, *Journal of Thermoplastic Composite Materials* 16(6): 479-495.
- 56 Amash, A.; Zugenmaier, P. (2000). Morphology and properties of isotropic and oriented samples of cellulose fibre–polypropylene composites, *Polymer*, **41**(4), 1589-1596.
- 57 Sain, M.; Suhara, P. Law S. (2005) Interface Modification and Mechanical Properties of Natural Fiber-Polyolefin Composite Products, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 24(2): 121-130.
- 58 Qiu, W.; Zhang, F.; Endo, T.; Hirotsu, T. (2004) Milling-Induced Esterification between Cellulose and Maleated Polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 91, 1703–1709.
- 59 Espert, A.; Vilaplana, F.; Karlsson, S. (2004) Comparison of water absorption in natural cellulosic fibres from wood and one-year crops in polypropylene composites and its influence on their mechanical properties *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 35(11): 1267-1276.
- 60 Wang, W.; Sain M.; Cooper, P.A. (2006) Study of moisture absorption in natural fiber plastic composites, *Composites Science and Technology* 66:379–386.
- 61 Doan, T-T.L, Gao, S.-L.; Mäder, E. (2006), Jute/polypropylene composites I. Effect of matrix modification *Composites Science and Technology* 66(7-8): 952-963.
- 62 Fernanda M.B. Coutinho, Thais H.S. Costa Performance of polypropylene–wood fiber composites, *Polymer Testing* 18 (1999) 581–587
- 63 Arbelaz, A., Fernández, B.; Ramos, J. A.; Mondragon, I. (2006) Thermal and crystallization studies of short flax fibre reinforced polypropylene matrix composites: Effect of treatments, *Thermochimica Acta*, 440(2): 111-121.
- 64 Joseph, P.V.; Joseph, K.; Thomas, S.; Pillai, C.K.S.; Prasad, V.S.; Groeninckx, G.; Sarkissova, M (2003) The thermal and crystallisation studies of short sisal fibre reinforced polypropylene composites. *Composites: Part A* 34: 253–266

-
- 65 Herrera-Franco, P.J.; Valadez-González A. (2005) A study of the mechanical properties of short natural-fiber reinforced composites, *Composites Part B: Engineering* 36(8): 597-608.
- 66 Ray, D.; Sarkar, B K; Rana, A K.; Bose, N R. (2001) Effect of alkali treated jute fibres on composite properties, *Bull. Mater. Sci.*, 24(2): 129–135.
- 67 Valadez-González, A.; Cervantes, J.M.; Olayo, R.; Herrera-Franco, P.J. (1999) Chemical modification of henequén fibers with an organosilane coupling agent, *Composites: Part B* 30 (1999) 321–331.
- 68 Pickering, K. L.; Abdalla, A.; Ji, C.; McDonald; A. G.; Franich, R. A. (2003) The effect of silane coupling agents on radiata pine fibre for use in thermoplastic matrix composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 34(10): 915-926.
- 69 Matuana, L. M.; Balatinecz, J. J.; Park, C. B.; Sodhi, R. N. S. (1999) X-ray photoelectron spectroscopy study of silane-treated newsprint-fibers, *Wood Science and Technology* 33: 259-270.
- 70 Hornsby, P. R.; Hinrichsen, E.; Tarverdi, K. (1997) Preparation and properties of polypropylene composites reinforced with wheat and flax straw fibres Part II Analysis of composite microstructure and mechanical properties. *Journal of Materials Science* 32:1009-1015.

CAPÍTULO 3

Materiales, equipos y métodos experimentales

RESUMEN

Este capítulo contiene la descripción de los procedimientos experimentales empleados para la preparación de las materias primas y otros productos empleados, la transformación de los materiales en probetas normalizadas, los materiales, los equipos y métodos y procedimientos empleados durante el desarrollo del trabajo experimental. Se incluye una descripción de los ensayos mecánicos, indicando los parámetros utilizados para la determinación de estas propiedades. Se describen además los métodos de caracterización de los materiales de refuerzo y de los materiales compuestos obtenidos.

3.1 MATERIALES

En este apartado, se describen las principales características de los materiales que se han utilizado para la realización de la parte experimental del trabajo. Para cada uno de ellos se indican las principales características y se presentan los valores de sus propiedades mecánicas más importantes. También se presentan la información suministrada por los fabricantes o proveedores de los productos de las diferentes materias primas.

3.1.1 Polipropileno

El polipropileno en forma de granza ISPLEN PP 090 G2M fue empleado como matriz polimérica y ha sido suministrado por REPSOL - YPF. La denominación ISPLEN corresponde al grado de polipropileno sin carga, tanto para los

homopolímeros como para los copolímeros en bloque y al azar, independientemente del tipo de aplicación. Este polímero posee una fluidez media que permite la dispersión y la procesabilidad del material compuesto. Este material se encuentra en forma de granzas de color blanco semitransparente.

3.1.2 Filamentos de cáñamo

Los filamentos de cáñamo, con un contenido en cañamiza del 25% en peso han sido suministrados por Agrofibra S. L., procedentes de cultivos de las comarcas del Solsonès y Bergada (Cataluña).

Los filamentos presentaban longitudes iniciales de 20-30 cm, y fueron cortados con una guillotina a una longitud nominal de 10 mm. La cañamiza fue eliminada en una celda de flotación. Los filamentos se secaron en estufa Dycometal a 80°C durante 24 horas, antes de emplearse como refuerzo.

3.1.3 Pasta comercial de cáñamo blanqueado

Para evaluar el efecto de la lignina sobre en la modificación química de los filamentos se ha empleado pasta comercial de cáñamo suministrado por CELULOSA DE LEVANTE, S.A. (CELESA), de Tortosa (Tarragona). Es un tipo de pasta especial empleada para la manufactura de papel de cigarrillos debido a su elevada opacidad y resistencia a tracción. La pasta empleada ha sido blanqueada por un proceso de libre de cloro elemental (ECF).

3.1.4 Cañamiza

La cañamiza también ha sido suministrada por Agrofibra S. L., y procede también de cultivos de las comarcas del Solsonès y Bergadà (Cataluña).

La cañamiza es un producto secundario del proceso de obtención de filamentos de cáñamo. Este material posee una estructura leñosa, con fibras diferentes a de los filamentos. La longitud varía un rango de 0,5 - 2 cm.

3.1.5 Serrín

Para comparar el potencial de la cañamiza con otros tipos cargas se utilizó también como carga lignocelulósica Serrín procedente de madera de pino de Mas Clarà de Domeny S.L. (Girona).

3.1.6 Fibra de vidrio tipo E

La fibra de vidrio empleada como refuerzo del polipropileno son del vidrio tipo E de Vetrotex (Chambery Cedex, Francia) fue suministrada por Maben S. L (Banyoles), y su longitud media era de 1 cm.

Las propiedades mecánicas de estas fibras de vidrio son:

- Resistencia a tracción: 3,4 - 3,5 MPa
- Módulo elástico a tracción: 72 – 73 MPa
- Alargamiento a rotura: 3,3 – 4,8 %
- Peso específico: 2,5 g/cm³

3.1.7 Carbonato de calcio

El carbonato de calcio empleado como carga del polipropileno es Omyacarb T-CL, suministrado por Clarianacal S.A. (L'Arboc, Tarragona). El peso específico del carbonato de calcio es del orden de 2,6 - 2,7 g/cm³.

3.1.8 Polipropileno modificado con anhídrido maleico (MAPP)

Un polipropileno modificado con anhídrido maleico (MAPP), Epolene G 3015, suministrado por Eastman España S. L. fue utilizado como agente de acoplamiento, de compatibilización y promotor de la adhesión entre la matriz de PP y el refuerzo. Este material se encuentra en forma de granzas, de color amarillento semitransparente.

3.1.9 Dynasilane 9116

El Hexadeciltrimetoxisilano $C_{16}H_{33}-Si(OCH_3)_3$ es silano alquilfuncional de cadena larga. Es un líquido claro de cadena larga y soluble en solventes no polares orgánicos. Poseen una baja volatilidad y viscosidad como se indica en la tabla 3.1. Durante la hidrólisis reacciona con el agua para dar una cierta cantidad de metanol.

Se emplea para tratar cargas minerales y pigmentos o superficies orgánicas en general. Cuando las cargas o refuerzos utilizados en polímeros, son tratadas con el Dynasilan 9116, el grupo funcional alquilo de cadena larga, permiten una mejor dispersión, mayor capacidad de carga, y reduce la capacidad de absorber agua.

Tabla 3.1. Propiedades del Dynasilan 9116 según las especificaciones del fabricante.

Propiedad	Unidad	Valor estándar
Punto de inflamación (DIN 51758)	°C	165
Densidad (20 °C) (DIN 51757)	g/cm ³	0,89
Viscosidad dinámica (20°C) (DIN 53015)	mPa·s (cSt)	7
Punto de ebullición (100 hPa) (DIN 51751)	°C	180

3.1.10 Xileno

Para recuperar las fibras contenidas en los materiales compuestos, se ha empleado xileno como solvente para disolver la matriz de polipropileno.

- Fórmula: $C_6H_4(CH_3)_2$
- Masa molecular: 106,2 g/mol
- Temperatura de ebullición: 139 °C
- Densidad: 0,86 g/cm³

3.1.11 Hidróxido de sodio

Para el tratamiento con sosa/antraquinona se ha empleado hidróxido de sodio sólido con un grado de pureza mayor al 99%.

3.1.12 Antraquinona

La antraquinona es de Badische Anilin & Soda Fabril AG (Alemania). La antraquinona se caracteriza por ser una sustancia orgánica de peso molecular 208,23 g, presentando una coloración amarilla cristalina, su densidad es de 1,438. Fórmula molecular: $C_{14}H_8O_2$ y peso molecular: 208,22 g/mol.

3.2 EQUIPOS

En este apartado se describen los equipos que se han empleado para la realización de la parte experimental. Incluyen los equipos de laboratorio para la preparación y el tratamiento de los filamentos, también de aquellos utilizados para la transformación, y los equipos empleados para la caracterización de las propiedades de los materiales.

3.2.1 Guillotina

Los filamentos se han cortado en una guillotina Metrotec. Esta guillotina es del tipo que se emplea para cortar papeles. Posee una regla graduada, que permite regular la longitud del corte.

3.2.2 Pulper

El proceso de lavado de los filamentos y la separación de materiales no deseados como la cañamiza, e impurezas presentes como polvo, arena, y otros materiales contaminantes, se ha llevado a cabo en un pulper fabricado por Metrotec. La capacidad del pulper es de 50 litros, y posee un rotor con un rango de velocidades de 0-2000 rpm. Se ha utilizado un rotor plano para bajas consistencias, es decir para suspensiones con concentraciones menores a 7 g de material por cada 100 g de suspensión (0,7%).

3.2.3 Equipos para el tratamiento de las fibras

Para los tratamientos de ebullición y alcalino con sosa/antraquinona se ha empleado un reactor encamisado de 10 litros, equipado con un sistema de calentamiento por agua caliente, para lo cual se emplean resistencias eléctricas. El agua caliente se recircula por la cámara del encamisado mediante una bomba de recirculación.

Para el tratamiento con silano se ha empleado por un reactor de vidrio de 2 litros de capacidad, que en el caso de trabajar con temperatura elevadas se emplea un baño termoestabilizado.

3.2.4 Estufa

El secado se ha realizado en una estufa Dicometal modelo AFA 288. La estufa cuenta con un controlador de temperatura que permite el control y la programación de las temperaturas de calentamiento. Además, cuenta con un sistema de aire caliente de recirculación forzada para la evacuación del aire saturado de humedad.

3.2.5 Molino mezclador de rodillos calientes

El molino mezclador de rodillos calientes (IQAP LAB SL de Roda del Ter, Girona) consta de dos rodillos de superficie cromada calentados mediante resistencias eléctrica, con respectivos controladores de temperatura.

Ambos rodillos giran en forma concéntrica, y la luz entre ambos se regula manualmente de modo de obtener diferentes efectos de cizalla sobre el material. Los materiales se agregan entre los dos rodillos, y la mezcla se produce mediante la combinación la acción térmica y de cizalladura, así como por la mezcla realizada manualmente con una pala de madera.

El material que se funde se va distribuyendo sobre la superficie de los rodillos. Los parámetros de este equipo corresponden a la temperatura de los rodillos, la luz entre ambos y el tiempo de permanencia del material.

3.2.6 Molino de cuchillas

Se ha empleado el molino de cuchillas para reducir el tamaño de los materiales compuestos a tamaño de granzas adecuado para que puedan ser transformados por inyección. El molino ha sido fabricado por AGRIMPSA de Sant Adrià del Besos, Barcelona. El molino consta de dos cuchillas cortantes giratorias. En la parte inferior de la cámara donde se encuentran las cuchillas se encuentra una rejilla para regular el tamaño de corte del material. Las rejillas empleadas en este trabajo

poseen una luz de 10 mm. En la parte superior del equipo se encuentra la tolva de alimentación. La alimentación se ha realizado en forma manual.

3.2.7 Máquina de inyección

Los materiales se conformaron mediante moldeo por inyección. El equipo de inyección Meteor-40 (Mateu&Solé S.A., Barcelona), permite obtener probetas normalizadas para ensayo mecánico de tracción, flexión, impacto y dureza, en forma discontinua. Algunas de las características técnicas de la máquina de inyección se indican en la tabla 3.2.

La inyección se ha realizado empleando un molde de acero de acuerdo con la norma ASTM 3641. Las muestras obtenidas fueron acondicionadas de acuerdo a la norma ASTM D618.

Tabla 3.2. Principales características de la máquina de inyección.

Características de la máquina de inyección	
Diámetro del tornillo	26 mm
Presión de inyección máxima	1300 kp/cm ²
Velocidad de inyección máxima	45 cm ³ /s
Carrera máxima del tornillo	0 a 300 rpm
Capacidad de alimentación de la tolva	20 kg
Potencia de calefacción	2,2 kW
Fuerza de cierre de la boquilla	5300 kp
Peso máximo inyectable	41 g

3.2.8 Máquina universal para ensayos mecánicos

Los ensayos de las propiedades de tracción y flexión se realizaron en una máquina universal para ensayos de tracción Instron 1122, según la norma ISO 527-1:2000 e

UNE – ISO-178:2003. Las propiedades a tracción y flexión obtenidas incluyen: los módulos, la carga, la deformación, el trabajo y la energía absorbida a la rotura del material. Los datos de cada ensayos son registrados y tratados de forma automática por un programa informático Geslab Hawk, que registra los valores de fuerza – deformación y realiza el cálculo de las propiedades. La capacidad del equipo es de 5 kN. La velocidad del cabezal empleada ha sido 2 y 10 mm/min para los ensayos de tracción y flexión, respectivamente.

Los accesorios para el ensayo de tracción incluyen un juego de mordazas de accionamiento manual donde se sitúa la probeta de ensayo que debe ser sometida a esfuerzos de tracción.

Para el ensayo de tracción se emplea un puente con dos apoyos que permite regular la distancia entre apoyos. La probeta ha ensayar se coloca sobre estos apoyos y un punzón colocado en la parte superior se sitúa sobre la pieza a ensayar.

3.2.9 Péndulo de impacto Charpy

Las medidas de resistencia al impacto se han realizado en un péndulo Charpy, bajo norma ISO 179-1-2000. Que consiste de un péndulo que se encuentra sujeto a una cierta altura, y que al ser liberado impacta con una velocidad y energía constante sobre la probeta de ensayo. El peso del péndulo es de 2,074 kg y la longitud del brazo es de 380 mm. El registro consiste en un sistema mecánico formado por una escala graduada y una aguja indicadora.

3.2.10 Microscopio electrónico de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (Zeiss modelo DMS 960), permite el estudio de la morfología de la superficie de los materiales de refuerzo y de la sección de rotura de las probetas ensayadas a tracción. La observación de la sección de rotura permite conocer el grado de la adhesión refuerzo-matriz. Las características técnicas son las siguientes:

Voltaje de aceleración	30-49 kV
Aumentos	4x-300.000x
Resolución	25-4 nm

3.2.11 Microscopio óptico

El microscopio óptico empleado para la obtención de fotografías de las fibras recuperadas de los materiales inyectados del tipo Leica, DMR-XA. Dispone de una capacidad de aumento de 50 a 1500, y una resolución de 0,2 μm . El registro de imagen es Sony y el equipo Trinitron. Para el tratamiento de las fotografías obtenidas con el microscopio óptico se utilizó el programa de análisis de imagen SigmaScan Pro 5.

3.2.12 Calorímetro diferencial de barrido (DSC)

Este equipo permite evaluar los procesos térmicos que experimentan los materiales cuando son sometidos a ensayos realizados a velocidad de calentamiento constante. El aparato empleado es DSC 820 Metler Toledo. La diferencia de calor suministrado a la muestra y a la muestra de referencia, ambas expuestas al mismo programa de temperaturas, es registrada y procesada de forma automática por el equipo mediante el programa Star. El flujo de calor se corresponde con una potencia transmitida y por lo tanto se mide en vatios (W) o miliwatios (mW). La integración del calor suministrado con respecto al tiempo se representa en $\text{mW seg} = \text{mJ}$. La energía transmitida corresponde a un cambio igual a la entalpía de la muestra. Esta técnica permite evaluar el comportamiento de materiales termoplásticos, tales como su identificación, y composición en caso de mezclas, el porcentaje de cristalinidad, y su capacidad calorífica, entre otros. La velocidad de calentamiento empleado para realizar los ensayos ha sido 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Los ensayos se han realizado en atmósfera inerte con nitrógeno.

3.2.13 Termobalanza (TGA)

La termogravimetría se ha realizado con el equipo TGA/851 Metler. Este se compone de una balanza de alta precisión, un horno de calentamiento por radiación y un termopar. La atmósfera puede ser inerte (nitrógeno o argón) o reactiva (aire sintético), el caudal del gas es regulable.

3.2.14 Espectrómetro de infrarrojos (FTIR)

El espectrómetro Matson modelo Satellite FTIR, utiliza la transformada de Fourier para el procesamiento de los datos, que cubre el espectro del infrarrojo medio (6000 - 400 cm^{-1}). La resolución del número de onda es de 128 - 0,75 cm^{-1} . El procesamiento de los datos se realizó con el programa de análisis WinFirstTlite.

3.2.15 Plastómetro

La medida del grado de fluidez de los materiales fundidos se ha realizado mediante un plastómetro Melt Flow Quick Index modelo P/N 7021.000. El plastómetro está formado por un cilindro calentado por calefacción eléctrica con un sistema de control de temperatura en el punto de entrada del material, el interior del cilindro y la salida del material. El material a fundir se introduce en un cilindro interior que posee una tobera desmontable en la parte inferior, por donde fluye el material fundido. El flujo del material a través del orificio de la tobera es inducido por la presión de un embolo con un peso estándar para ejercer una presión determinada sobre el material fundido. La determinación del índice de fluidez consiste en medir el peso de material fundido que ha salido por el orificio de la tobera durante 10 minutos.

3.2.16 Cámara climática

La cámara climática empleada es de Dycometal, Sant Boi de Llobregat (Barcelona), posee una capacidad de 1000 litros, y puede ser programada para trabajar en un

amplio rango de temperaturas de -15 a 150 °C y 15 a 98% de humedades relativa. Las características principales de la cámara climática son circulación de aire de tiro forzado mediante motoventilador ubicado en el fondo de la cámara. Sistema de calefacción por resistencias eléctricas blindadas. La medición de las temperaturas se realiza mediante termorresistencias y la medición de la humedad mediante sonda del tipo capacitivo. Posee un sistema de seguridad mediante termostato independiente en caso que se ocurra sobre temperatura se produce la desconexión del sistema de calefacción.

3.3 MÉTODOS EXPERIMENTALES

3.3.1 Reducción de la longitud de los filamentos

El cáñamo se presenta en balas que presentan los filamentos y porcentajes variables de cañamiza. Estos filamentos se han cortado con una guillotina para obtener una longitud promedio de aproximadamente 10 mm. La reducción de la longitud se realiza para facilitar la dispersión en la matriz de polipropileno. De este modo, se evita la tendencia de los filamentos a enredarse y aglomerarse durante el proceso de mezcla.

3.3.2 Lavado de los filamentos y separación de la cañamiza e impurezas

El proceso de lavado y separación de la cañamiza y otras impurezas presentes (polvo, arena, y otros materiales contaminantes) se ha llevado a cabo en un pulper. La utilización del pulper ha permitido el lavado de los filamentos cortados mediante una leve agitación, durante 20 minutos. De este modo se mantienen separados a los filamentos, favoreciendo la separación de la cañamiza.

3.3.3 Determinación de las propiedades mecánicas de los filamentos de cáñamo

Los ensayos para determinar las propiedades mecánicas a tracción de los filamentos, tales como resistencia a tracción y módulo Young han sido realizados en los laboratorios según la norma ASTM D3822-01, del Centro de Investigación Científica del Yucatán, México. Para tal fin, se seleccionaron filamentos de cáñamo, han sido alineados y fijados individualmente con adhesivo sobre unos marcos de cartón con orificios rectangulares iguales a la longitud tomada para el ensayo de las muestras, como se muestra en la figura 3.1. Se trabajó con longitudes de los orificios rectangulares de 1, $\frac{3}{4}$, $\frac{1}{2}$, y $\frac{1}{4}$ pulgada.

Los ensayos a tracción se realizaron en un marco de cargas modelo Minimat, equipado con una celda de carga de 200 Newtons. Este ensayo se realizó siguiendo el procedimiento indicado en la norma ASTM D3379-75. La velocidad del ensayo ha sido constante y fue fijada como 10% de la longitud inicial de la muestra a ensayar por minuto, considerando que la longitud de rotura de la muestra es inferior al 8%. El equipo tiene un programa informático que permiten registrar los valores de esfuerzo – deformación durante el ensayo de tracción.

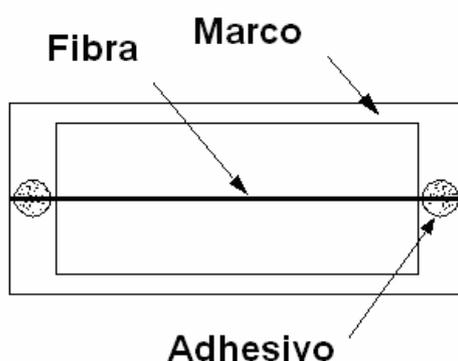


Figura 3.1. Muestra de filamento de cáñamo preparado para ensayo de tracción.

El marco de cartón se sujeta en uno de sus extremos con una mordaza fija y el otro extremo se sujeta a una mordaza móvil que se desplaza a velocidad constante. La mordaza fija está conectada a una celda de carga que registra la fuerza aplicada mientras el filamento se va tensando hasta que se fractura.

El comportamiento de un filamento individual sometido a una fuerza de tracción puede caracterizarse mediante la curva esfuerzo - deformación. Esta curva en su inicio presenta un comportamiento lineal característico de la zona elástica del material. La pendiente de ésta sección determina el módulo de Young del filamento.

3.3.4 Determinación de las longitudes y secciones transversales de los filamentos

Para medir los diámetros de los filamentos se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido, marca JEOL 6360LV, del Centro de Investigación Científica del Yucatán, México. Se trabajó bajo vacío, aplicando una carga de 27 Pa y con un voltaje de aceleración de 20 kV. Las muestras no fueron recubiertas. La medición de los diámetros se realizó empleando el programa SigmaScan Pro 5. El diámetro de los filamentos fue medido en tres puntos diferentes de su longitud, la parte central y en ambos extremos de la fibra. Las medidas se realizaron sobre un total de 72 filamentos.

3.3.5 Tratamiento de los filamentos con agua a ebullición

Para eliminar remover pecinas y ceras de la superficie de los filamentos se realizó el tratamiento en un reactor encamisado de 10 litros capacidad, y calentado por agua caliente hasta ebullición. Los filamentos lavados y cortados en una concentración de 20 g/l, se trataron durante una hora, tras lo cual, se filtraron los filamentos para extraer la máxima cantidad de agua posible. El secado se ha realizado en una estufa a 80 °C, durante 24 h.

3.3.6 Tratamiento con sosa/antraquinona

El tratamiento con sosa/antraquinona se llevó a cabo en un reactor encamisado de 10 litros de capacidad, calentado a 80 °C. Los filamentos lavados y cortados en una proporción de 20 g/l, se trataron con una solución conteniendo 20 g/l de NaOH y 1% de en peso de fibra de antraquinona (AQ). El tratamiento de las fibras se realizó bajo condiciones de agitación, durante 2 h. Los filamentos tratados se filtraron y se secaron en una estufa a 80 °C, durante 24 h.

3.3.7 Tratamiento con Dynasilane 9116

El tratamiento con Octadecil-trimetoxisilane (Dynasilan 9116, Degusta S.A.) ha consistido en una hidrólisis previa del silano en una solución de metoxipropanol conteniendo 2% silano. La hidrólisis se llevó a cabo en un reactor de vidrio de 2 litros de capacidad, a una temperatura de 40 °C mediante un baño de agua a igual temperatura y un pH 4 con ácido acético, bajo agitación a 90 rpm, y durante 2 h. Transcurrido este tiempo se adicionó el material a tratar. El tratamiento de las fibras se realizó bajo condiciones de agitación, durante 2 h. Los filamentos se han filtrado y secado en estufa a 80 °C, durante 24 h.

3.3.8 Ensayo de hidrofobicidad

Esta técnica empírica permite evaluar en forma cualitativa si los filamentos que han recibido algún tipo de tratamiento han cambiado sus características superficiales. Dado que las fibras celulósicas y lignocelulósicas son hidrofílicas debido a que los grupos hidroxilos de la celulosa forman enlaces de hidrógeno con el agua, cuando son tratados con agentes de acoplamiento tales como los silanos, esta capacidad debería disminuir. Una técnica empírica para determinar la hidrofobicidad de los filamentos consiste en sumergir los filamentos en una mezcla de dos líquidos de diferente polaridad, en este ensayo se empleó una mezcla de 50% de hexano/agua. Estos dos líquidos son inmiscibles y el hexano ocupa la parte superior de la mezcla debido a que es menos denso que el agua. Para diferenciar las fases se pueden

emplear colorantes tales como permanganato que es soluble en la fase acuosa. El tratamiento es efectivo cuando los filamentos permanecen en la interfase entre ambos líquidos, dado que es más compatible con la fase de hexano de polaridad menor. En cambio, si el tratamiento no ha sido eficaz, los filamentos absorberán agua y pasarán rápidamente a la fase acuosa, permaneciendo en el fondo de esta fase.

3.3.9 Microscopía electrónica de barrido - Espectroscopía de energía dispersiva (SEM-EDS).

Es una herramienta analítica que permite aumentar una imagen hasta 100.000 veces y también, a través de un accesorio analítico que expone una muestra a una columna de electrones en un sistema al vacío. El registro de las interacciones de los electrones con la muestra crean una imagen que permite visualizar en la superficie rasgos extremadamente pequeños. Esta técnica permite realizar el análisis elemental de la superficie de una muestra y analizar su composición elemental. En este caso se ha empleado para conocer si los agentes de acoplamiento Dynasilan 9116 han sido adsorbidos en la superficie de los filamentos y/o ha reaccionado con los grupos hidroxilos de la superficie de los filamentos.

3.3.10 Titulación coloidal

Para determinar la polaridad se ha empleado la técnica de titulación coloidal (MUTJE, P *et al.* 1989). La técnica de titulación coloidal es un método cuantitativo para la evaluación de la polaridad de suspensiones. Esta técnica ha sido estudiada por Tereyama en 1948 y posteriormente ha sido modificada por Senju y Sakata en 1953. Esta técnica se suele emplear en la titulación de aguas residuales y en dispersiones coloidales, sin embargo su aplicación en la fabricación de papel como un medio para la caracterización de la carga superficial de las suspensiones fibrosas y aditivos, es relativamente reciente.

La titulación puede llevarse a cabo de la misma manera que las titulaciones ácido-base, utilizando un indicador para conocer el punto de equivalencia o bien, por la aparición de precipitado. Actualmente, también existen tituladores automáticos para la determinación de la demanda catiónica de las suspensiones. Como polímeros estándar perfectamente caracterizados, se han utilizado el metil-glicol-chitosan (MGCh) catiónico en forma de ioduro y el polivinil sulfato potásico (PVSK) cuyas estructuras quedan reflejadas en la figura 3.2.

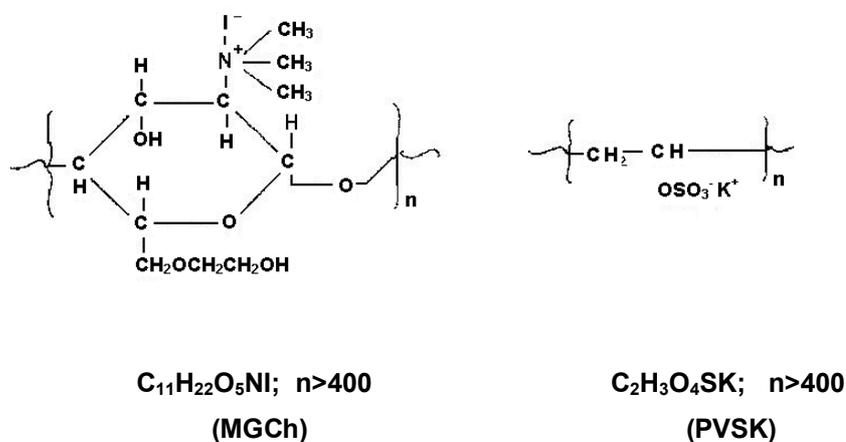


Figura 3.2. Estructura de los polímeros MGCh y PVSK.

Para algunos autores, estos dos polímeros interaccionan estequiométricamente o casi estequiométricamente, mientras que para otros autores, esta interacción es no estequiométrica. Lo que sí sucede es que el punto de equivalencia entre los dos polímeros es reproducible.

La interacción de los dos polímeros da lugar a un precipitado insoluble, no iónico, cerca del punto isoeléctrico, según la reacción que se muestra en la figura 3.3.

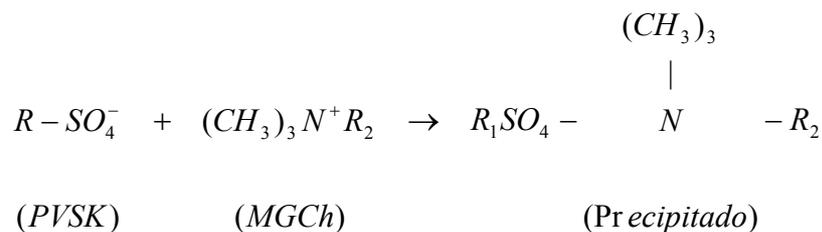


Figura 3.3. Reacción de precipitación.

La visualización del precipitado en el punto de equivalencia es difícil pudiéndose determinar éste mediante un indicador como el azul de o-toluidina (TBO), cuya estructura se muestra en la figura 3.4.

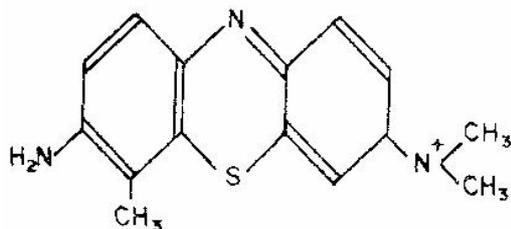


Figura 3.4. Estructura del indicador TBO.

Este indicador tiene la propiedad que en presencia de polímero aniónico, cambia de color de azul a rosa y, en presencia de polímero catiónico permanece azul. Inicialmente, este indicador no cambia de color ya que el polímero aniónico interacciona rápidamente con el catiónico. Cuando todo el polímero catiónico ha precipitado totalmente, cualquier cantidad de polímero aniónico adicional interacciona con el indicador produciéndose el cambio de color según la reacción que se indica es la figura 3.5.

Teóricamente la adsorción del polímero estándar catiónico por parte de las fibras de celulosa debe producirse por parte de los grupos iónicos parcial o totalmente ionizados, es decir, grupos carboxílicos. Generalmente la cantidad de grupos carboxílicos presente en la suspensión papelera es muy baja y no se corresponde

estequiométricamente con la del polímero catiónico. Ello hace pensar que se produce adsorción superficial en la superficie de los sólidos en suspensión mediante fuerzas de London-Van der Waals (MUTJÉ, P.1989).

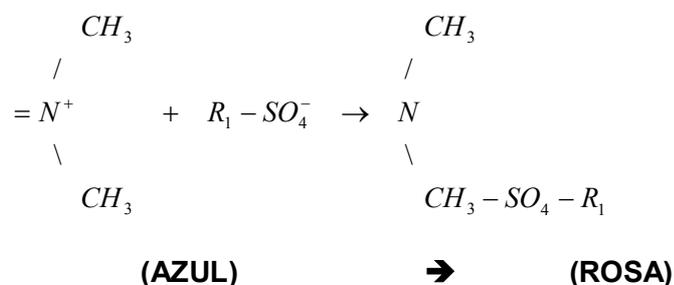


Figura 3.5. Reacción con el indicador

En el caso de las suspensiones de cargas minerales, éstas presentan adsorción superficial y la presencia de grupos iónicos es más bien escasa. Un estudio realizado demostró que un factor muy importante para una misma constitución química de un material es su superficie específica. Cuanto mayor es esta superficie específica (m^2/g) mayor es la demanda o fijación de polímero catiónico (Mutjé et al., 1989). En el presente trabajo se han aplicado los conocimientos experimentales sobre la demanda catiónica de suspensiones papeleras para la determinación de la polaridad de los materiales que intervienen en la fabricación de materiales compuestos, partiendo de matrices termoplásticos derivadas del petróleo y productos naturales de origen vegetal tales como fibras, filamentos y cañamizas.

Para la evaluación de la demanda catiónica mediante la técnica de titulación coloidal, los diferentes materiales han sido cortados y se han clasificado por tamaño para que en todos los casos la fracción estudiada tuviera aproximadamente el mismo tamaño. EL objetivo es minimizar el efecto de la superficie específica y maximizar el efecto de la constitución química.

El procedimiento operatorio ha consistido en preparar una suspensión del 1% con el material analizar. A 25 ml de esta suspensión se le añaden 4 ml de metil-glicol-chitosan y se agita para que se produzca la absorción del polímero sobre la

superficie a analizar. Luego se centrifuga durante 15 minutos a 3000 rpm y se toman 10 ml del líquido filtrado y se valora con PVSK N/400, determinándose el volumen de PVSK consumido (V_c). Terminada la valoración se determina el peso seco del material que se analiza (W_c).

Luego a 25 ml de agua utilizada en la dilución de la suspensión se añaden 4 ml de metil-glicol-chitosan se titula con PVSK N/400 siendo B_c el volumen de PVSK consumido en la valoración. Las valoraciones pueden determinarse por aparición de precipitado o un indicador.

Los equivalentes gramos de MGCh presentes antes de la adsorción por la pasta se determina como según la ecuación 3.1, donde f_A es el factor de actividad de la disolución de PVSK.

$$Eq.g \text{ MGCh} = \frac{1}{400} \frac{B_c}{1000} f_A \quad (3.1)$$

Los equivalentes gramos de MGCh presentes después de la adsorción se determina como según la ecuación 3.2, donde (29/100) es el factor de corrección ya que se han tomado 10 ml de un total de 29 ml.

$$Eq.g \text{ MGCh no absorbidos} = \frac{29}{100} \frac{1}{400} \frac{V_c}{1000} f_A \quad (3.2)$$

Los equivalentes gramos de MGCh adsorbidos se determinan de la diferencia entre los eq. g MGCh añadidos menos los eq. g MGCh no absorbidos según la ecuación 3.3.

$$Eq.g \text{ MGCh absorbidos} = \frac{1}{400} \frac{(B_c - 2,9V_c)}{1000} f_A \quad (3.3)$$

Los equivalentes gramos de MGCh adsorbidos por gramo de muestra analizada se determinan mediante la ecuación 3.4.

$$\frac{Eq.g \text{ MGCh absorbidos}}{g \text{ material}} = \frac{1}{400} \frac{(B_c - 2,9V_c)}{1000} \frac{f_A}{W_c} \quad (3.4)$$

3.3.11 Medición del índice de fluidez

El equipo empleado para medir el grado de fluidez es el indicado en la sección 3.2.15. La determinación se realiza introduciendo el material a analizar en una cámara cilíndrica a la temperatura de 230 °C y se hace fluir a través mediante un pistón de 2,16 kg. Las determinaciones se han realizado por triplicado. El índice de fluidez se expresa como los gramos que fluyen en 10 minutos.

3.3.12 Mezcla de los materiales en el molino de rodillos calientes

La mezcla de los materiales consiste en la fusión del PP en un molino mezclador de rodillos calientes. Una vez fundido el PP se agrega el material de refuerzo, para obtener láminas uniformemente mezcladas, semejantes a “crêpes”. La mezcla se realiza manualmente con una pala de madera. La figura 3.6 muestra el esquema de la acción de los rodillos en el proceso de mezcla de los materiales.

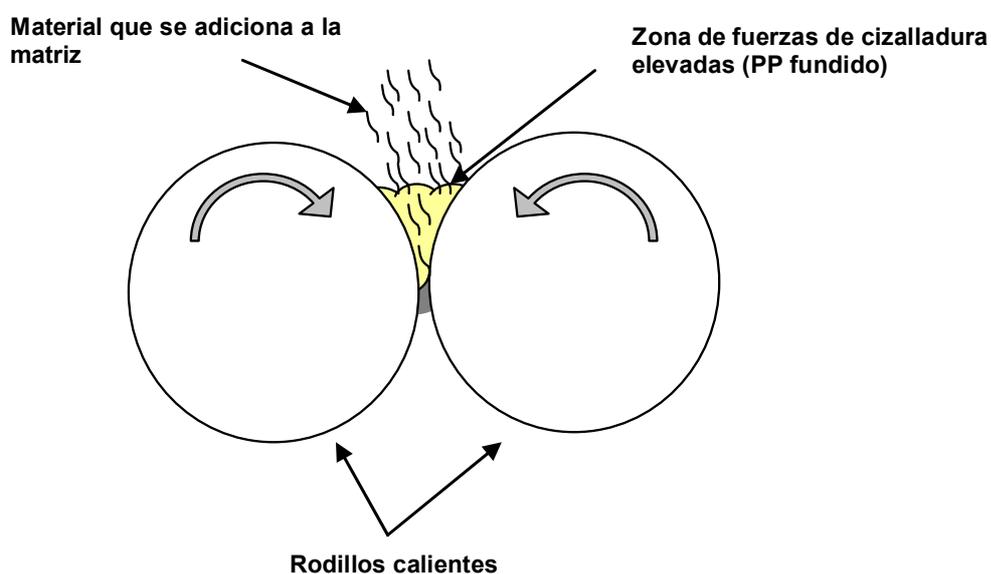


Figura 3.6. Acción de los rodillos sobre la matriz y el material que se adiciona para la mezcla.

3.3.13 Condiciones de inyección

Por el efecto la presión y de la temperatura, el polipropileno se funde sobre los rodillos formando una película en su superficie. Cuando se observa que este polímero se encuentra completamente fundido, se adiciona el material de refuerzo. El tiempo de mezcla empleado es alrededor de 6 minutos. Una vez terminada la mezcla, se detienen el equipo y la “crêp” formada se retira.

3.3.14 Obtención de las granzas para inyección

Las “crêpes” obtenidas en el molino de rodillo caliente ha sido trasformada en granza para inyección en un molino de cuchillas con un tamiz de 10 mm de luz. El molino es limpiado por aspiración, cada vez que se tritura un material para evitar la contaminación con otros materiales. Una vez triturado los materiales son homogenizados manualmente para asegurar una uniformidad del material a inyectar. Antes de la inyección esto materiales se secan durante 24 h en estufa para evitar la presencia de humedad en el material a inyectar.

3.3.15 Transformación de los materiales por inyección

Las granzas se cargan en una tolva que descarga en un extremo de un cilindro calefaccionado. Las granzas transportadas por el husillo, semejante a un tornillo, por diferentes zonas de calentamiento. Una vez fundido el material se inyecta al molde, donde se enfría durante a temperatura y tiempo fijados, tras lo cual es expulsado.

Las condiciones de inyección fueron las siguientes:

- 1ª zona del cilindro: 175 °C
- 2ª zona del cilindro: 175 °C
- 3ª zona del cilindro: 190 °C
- Calefacción de la boquilla: 28%

- Velocidad de inyección: 6
- Velocidad del husillo: 3

La máquina de inyección ha sido ajustada para obtener las mejores condiciones de carga y descarga del material, mediante el control del peso de cada serie de probetas una vez expulsadas de la cámara de inyección.

Las condiciones de inyección de las probetas han sido:

- Carga: 54 - 55 mm
- Descarga del material: 56 - 57 mm
- Segunda presión: 430 kg/cm²

3.3.16 Ensayo de resistencia a tracción

Los ensayos de esfuerzo - deformación por tracción permiten medir la fuerza necesaria para producir la deformación a una velocidad de estiramiento constante registrándose automáticamente los valores de la fuerza y la variación de la longitud de la probeta. La fuerza necesaria para producir dicha deformación dependerá de las dimensiones iniciales de la probeta a ensayar, de ahí que el término esfuerzo se refiere a la fuerza por unidad de superficie, cuya unidad es MPa (10⁶ N/m²). Generalmente los esfuerzos son nominales, es decir, referidos a la sección inicial de la probeta, figura 3.7. Cuando se puede determinar la superficie instantánea de la probeta se usa el término de esfuerzo verdadero. Una característica significativa es que en la representación de esfuerzos verdaderos no se observa a bajas deformaciones el máximo correspondiente al inicio de la formación del cuello.

Los ensayos se pueden realizar a diversas temperaturas, a diferentes velocidades de estiramiento o deformación. La velocidad de estiramiento es la velocidad a la que se desplaza el cabezal del dinamómetro, es decir, el incremento de la longitud de la probeta por unidad de tiempo.

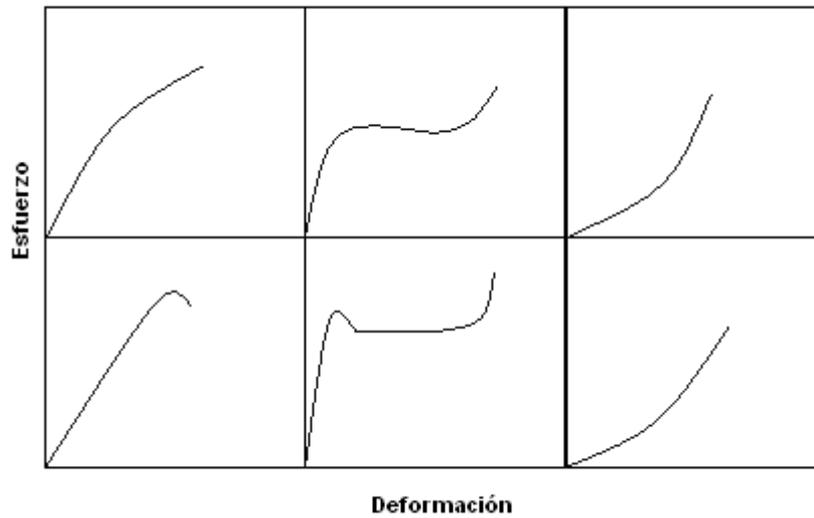


Figura 3.7. Esfuerzos verdaderos (parte superior) y nominales (parte inferior) en función de la deformación.

Mientras que la velocidad de deformación se define como la deformación por unidad de tiempo, los ensayos de esfuerzo-deformación se rigen por la velocidad de deformación. En la figura 3.8 se describe como transcurre el ensayo a tracción cuando una probeta se encuentra sujeta entre las mordazas y es estirada por una fuerza F .

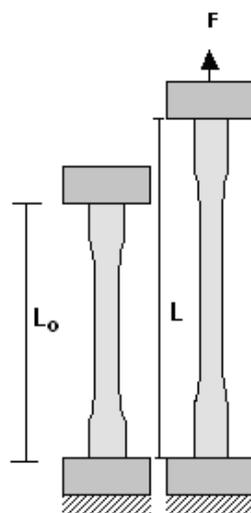


Figura 3.8. Esquema del ensayo a tracción de los materiales.

Los ensayos de fuerza deformación dan información permite conocer el esfuerzo a tracción, fuerza a tracción por unidad de superficie que soporta la probeta durante el ensayo, la rigidez u oposición del material a deformarse, la resistencia a tracción definida como el esfuerzo máximo soportado por la probeta antes de romperse y la tenacidad del material, calculada como el área bajo la curva esfuerzo-deformación, que representa el trabajo requerido para romper el material. Cuando los ensayos se realizan a elevadas velocidades de deformación, la tenacidad se puede relacionar con la resistencia al impacto.

La rigidez o módulo de Young del sistema se determina a partir de la pendiente de la curva esfuerzo-deformación a bajas deformaciones (2 - 3%). Este módulo se relaciona con el comportamiento elástico del material, es decir que si cesa la fuerza que origina la deformación el material recupera su forma y dimensiones iniciales. Al continuar con el proceso de deformación se alcanza la zona de deformación plástica, donde la deformación se hace permanente. Los materiales polímeros son viscoelásticos, por lo cual una vez pasado el punto de fluencia la deformación se compone de una componente elástica y otra plástica, existiendo una leve recuperación.

Los ensayos de las propiedades de tracción se realizaron en un equipo Instron 1122, según la norma ISO 527-1:2000. Las propiedades a tracción obtenidas incluyen: el módulo de Young, la tensión, la deformación, el trabajo y la energía absorbida a la rotura del material. La probeta se sujeta por sus extremos entre dos mordazas y se somete a una fuerza axial de tracción a lo largo de su eje longitudinal. Conforme se aplica la fuerza, la probeta se deforma hasta la rotura. De este modo se mide la capacidad del material para soportar la fuerza a tracción y las deformaciones que se producen antes de romperse. En la figura 3.9 se muestra forma y las dimensiones de las probetas empleadas en los ensayos de tracción.

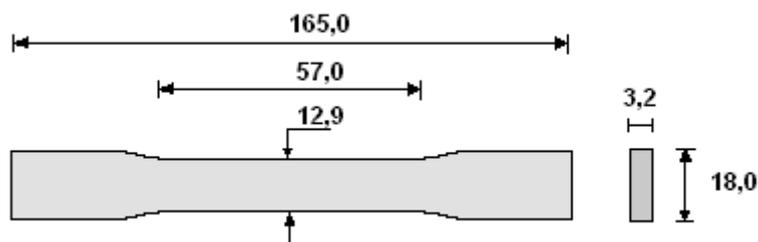


Figura 3.9. Forma y dimensiones de las probetas empleadas en los ensayos de tracción.

La curva fuerza - deformación permite determinar las propiedades a tracción de los materiales. A continuación se definen algunos conceptos importantes para la comprensión y evaluación de los resultados.

Cuando los esfuerzos se realizan en la zona elástica, se aplica la ley de Hooke, que relaciona el módulo elástico, con el alargamiento y el esfuerzo o tensión. El esfuerzo o tensión está dado por la ecuación 3.5, donde E es el módulo elástico y ε es el alargamiento

$$\sigma = E * \varepsilon \quad (3.5)$$

El esfuerzo y la deformación a la tracción se definen como se indica en la ecuación 3.6 y 3.7, donde F es la fuerza aplicada, A es la sección transversal de la probeta, ΔL es el incremento de la longitud de referencia, y L_o es la longitud inicial de la probeta.

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (3.6)$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_o} \quad (3.7)$$

El módulo de elasticidad a la tracción o módulo de Young se deduce de las ecuaciones anteriores, y se da en la ecuación 3.8. Donde $\Delta\sigma$ es el incremento del

esfuerzo en la zona elástica y $\Delta\varepsilon$ es el incremento de la deformación en la zona elástica. El módulo de Young, según norma, se evalúa en la zona de la curva esfuerzo - deformación correspondiente al intervalo de alargamiento de 0,05 – 0,25%, figura 3.10.

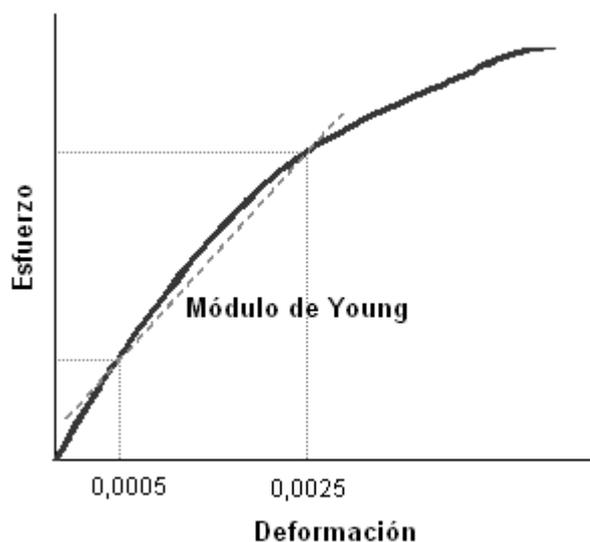


Figura 3.10. Determinación del módulo de Young.

$$E = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} \quad (3.8)$$

La tenacidad (K_c) se define como se indica en la ecuación 3.9, donde v es el volumen de la probeta.

$$K_c = v \int F^* dL \quad \text{ó} \quad K_c = v \int \sigma^* d\varepsilon \quad (3.9)$$

En la figura 3.11 se observa la curva fuerza – alargamiento, que muestra a la tenacidad como la energía por el material antes de romper.



Figura 3.11. Trabajo a rotura determinado a partir de la curva fuerza-alargamiento.

3.3.17 Ensayo de flexión

La resistencia a flexión y el módulo elástico de los materiales se expresa según la ecuación 3.10.

$$R_F = \frac{3FL}{2wh^2} \quad (3.10)$$

Donde, R_F es la tensión máxima a flexión, F es la fuerza máxima a rotura, L es la distancia entre los puntos de apoyo, w y h son el ancho y el espesor de las probetas, respectivamente. Los valores de fuerza - deformación se registraron de modo de representar las curvas esfuerzo - deformación, de forma similar como se procedió al realizar los ensayos de resistencia a tracción.

El módulo elástico se calcula en la región elástica según la ecuación 3.11.

$$M_F = \frac{L^3 F}{4wh^3 \delta} \quad (3.11)$$

Donde M_F es el módulo elástico, y δ es la deflexión o flecha de la probeta al aplicarse una fuerza F , figura 3.12.

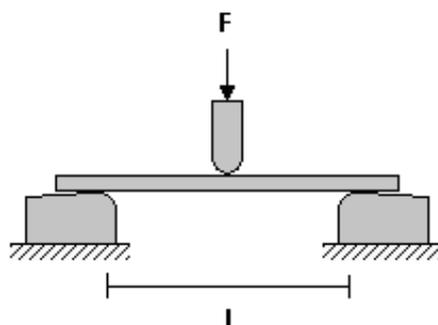


Figura 3.12. Esquema del ensayo a flexión.

Durante el ensayo a flexión la mitad de la probeta trabaja a compresión y la mitad inferior a tracción. Las probetas son de forma rectangular y poseen una longitud de 127 mm y un espesor de 12,7 mm.

Tanto los ensayos de tracción como los de flexión se realizaron en una máquina de ensayos universales INSTRON. La máquina se encuentra conectada a un ordenador, para registrar los datos y valores de cada ensayo, mediante el programa GESLAB. Los accesorios empleados para el ensayo de tracción son diferentes de los empleados para los ensayos de flexión. Para el ensayo de tracción se emplean dos mordazas, una fija y otra móvil, que permite sujetar a las probetas por sus extremos, mientras que para realizar los ensayos de flexión se emplean una base fija con puntos de apoyo regulables sobre los que se apoya las probetas. A una distancia equidistante entre los apoyos una cuña móvil se sitúa sobre la probeta y el ensayo consiste en aumentar progresivamente el valor de la fuerza sobre la cuña móvil hasta provocar la rotura del material.

Antes de comenzar los ensayos se introduce las dimensiones de las probetas en el programa GESLAB, y se indica también la velocidad del ensayo. Las velocidades empleadas en los ensayos de tracción y flexión han sido 2 y 10 mm/min, respectivamente. Durante la realización del ensayo el programa registra y representa la curva fuerza – deformación. Al finalizar el ensayo, el programa además de la curva fuerza – deformación, presenta los valores de fuerza, tensión, y alargamiento máximos, así como el trabajo a rotura y los módulos.

3.3.18 Ensayo de impacto

Los ensayos de impacto permiten conocer el comportamiento de un material ante la aplicación de una tensión a una velocidad elevada. El ensayo de impacto empleado ha sido el ensayo Charpy, que consta de un péndulo que inicia su movimiento a una altura h_0 , e impacta a la probeta a una altura h_1 menor, figura 3.13. Conociendo h_0 y h_1 se puede calcular las diferencias de energía potencial, que es la energía de impacto absorbida durante la rotura de la probeta. La energía absorbida se expresa en Julios.

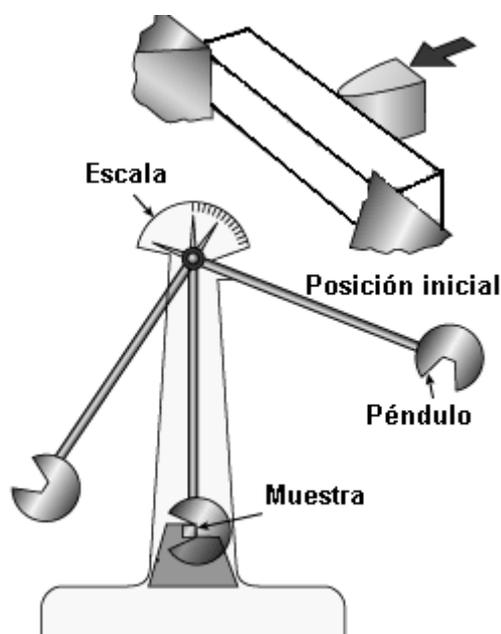


Figura 3.13. Péndulo de impacto Charpy.

Los ensayos se realizaron sin entalla y la energía absorbida por el impacto referida a la sección transversal de la probeta. La unidad empleada es el J/m^2 . Este ensayo se realizó bajo la norma UNE-EN-ISO 179-1:2001.

3.3.19 Peso específico de los materiales compuestos

Los pesos específicos de los materiales compuestos se han determinado mediante picnometría, para la medida de la densidad de un sólido. El procedimiento consiste en pesar un picnómetro lleno de agua destilada hasta su enrase junto a un vidrio de reloj y anotar el peso del conjunto (m_1). Luego se coloca el sólido problema encima del vidrio de reloj y pesa el conjunto (m_2), y finalmente se mete el sólido dentro del picnómetro. El nivel del agua sube en su interior e incluso puede que se salga fuera del picnómetro. Se retira el agua que esté por encima de la señal de aforo y se seca el picnómetro por fuera si fuese necesario, y se pesa nuevamente el conjunto, pero esta vez con el sólido metido dentro del picnómetro, y éste, perfectamente enrasado y seco por fuera (m_3).

De este modo se obtiene el peso del material y el peso de agua desalojado por el material. El volumen del sólido coincide con el volumen del agua destilada que ha desalojado del interior del picnómetro. Aplicando la fórmula 3.12 de la densidad relativa al agua.

$$Densidad = \frac{\frac{Masa\ del\ sólido}{Volumen\ del\ sólido}}{\frac{Masa\ del\ agua}{Volumen\ del\ agua}} \quad (3.12)$$

Como el volumen del sólido y el volumen del agua desalojada por el mismo son idénticos, la fórmula queda reducida a las ecuaciones 3.13 y 3.14:

$$Densidad\ relativa\ del\ sólido = \frac{Masa\ del\ sólido}{Masa\ del\ agua} \quad (3.13)$$

$$Densidad\ del\ sólido = \frac{m_1 - m_2}{m_2 - m_3} \quad (3.14)$$

Mientras que el peso específico de la fibra se determina según la ecuación 3.15:

$$\rho_f = \frac{m_f \rho_m}{\frac{\rho_m}{\rho_c}(m_m + m_f) - m_m} \quad (3.15)$$

Donde, m_c es el peso del material compuesto, m_m es el peso de la matriz, m_f es el peso de la fibra, ρ_m es el peso específico de la matriz, ρ_c es el peso específico del material compuesto y ρ_f es el peso específico de la fibra.

3.3.20 Fracción en volumen de los materiales

La fracción en volumen del refuerzo y la matriz en de los materiales compuestos se han determinando a partir de la ecuaciones 3.16, 3.17, 3.18 y 3.19.

$$X_f = \frac{V_f}{V_c} * 100 \quad (3.16)$$

$$X_m = \frac{V_m}{V_c} * 100 \quad (3.17)$$

$$V = \frac{m}{\rho} \quad (3.18)$$

$$V_c = V_f + V_m \quad (3.19)$$

Donde X_f y X_m son las fracciones en volumen de los filamentos y la matriz respectivamente, y V_f , V_m y V_c son los volúmenes de los filamentos, matriz y material compuesto respectivamente, y ρ es la densidad.

3.3.21 Técnica de recuperación de las fibras de refuerzo

Para conocer el efecto de las operaciones de procesamiento sobre las dimensiones de los filamentos, estos han sido recuperados de los materiales compuestos. El

procedimiento consiste en disolver la matriz con un solvente orgánico sin que se afecte químicamente a los filamentos.

Los filamentos fueron extraídos del material compuesto mediante la dilución del polipropileno con xileno caliente por extracción Soxhlet a 150 °C, durante 24 h. Los filamentos extraídos se han secado en estufa a 80 °C para evaporar el xileno.

Una vez obtenidos de los filamentos extraídos fueron analizados con un microscopio óptico, en el cual se han tomado fotografías sobre las cuales se han medido la longitud y el diámetro de los filamentos. Las fotografías digitales obtenidas con el microscopio óptico, fueron tratadas con el programa de análisis de imagen SigmaScan Pro 5.

3.3.22 Absorción de humedad

Los materiales compuestos reforzados con materiales lignocelulósicos expuestos a la acción de la humedad ambiente y al agua se hallan sometido a cambios dimensionales, como por ejemplo hinchamiento, motivado por la absorción de agua, la extracción de algunos constituyentes solubles en agua, y cambios en sus propiedades.

El contenido de humedad en equilibrio a 23 °C y 50% de humedad relativa puede utilizarse para comparar la cantidad de agua absorbida por los diferentes tipos de materiales compuestos cuando se exponen a la humedad. El contenido humedad en condiciones de no equilibrio puede utilizarse para comparar la cantidad de agua adsorbida por el material en condición de inmersión del material en agua y determinar la constante de difusión del material cuando se emplean probetas de materiales compuestos de dimensiones definidas. La norma UNE-En ISO 62 describe los procedimientos para determinar la cantidad de agua absorbida por una probeta de plástico de dimensiones definidas, cuando se exponen a 23° C y 50% de humedad relativa, y también cuando se sumerge en agua en condiciones de humedad del aire controladas. Para cada material evaluado se emplearon al menos tres probetas.

Para cada probeta se calcula el porcentaje de cambio de en masa, c , relativa a la masa inicial empleando la ecuación 3.12, donde m_1 y m_2 son las masas de las probetas después del secado inicial y antes de la inmersión y después de la inmersión, en miligramos.

$$c = \frac{m_2 - m_1}{m_1} * 100 \quad (3.12)$$

En el caso de materiales con forma de láminas se puede calcular el coeficiente de difusión, D , la absorción de agua en el punto de saturación, c_s , describiendo experimentalmente la dependencia entre el tiempo observado y el contenido de agua mediante la ecuación 3.13.

$$c(t) = c_s - c_s \frac{8}{\pi^2} \sum_{k=1}^{20} \frac{1}{(2k-1)^2} \exp\left[-\frac{(2k-1)^2 D \pi^2}{d^2} t\right] \quad (3.13)$$

Donde $k = 1, 2, 3, \dots, 20$; d es el espesor de la probeta. La absorción de agua correlaciona bien con la ley de Fick, y puede calcularse un coeficiente de difusión independiente del tiempo. En este caso el contenido de agua en el punto de saturación, c_s , así como el coeficiente de difusión, D , expresado en milímetros cuadrados por segundo pueden determinarse mediante el ajuste de los datos experimentales a la ley de Fick para láminas sin que se alcance un valor de masa constante. El contenido de agua en el punto de saturación se expresa como c_s cuando el ensayo es por inmersión en agua, mientras cuando es por exposición al aire con un contenido de humedad relativa de 50% es c_s (50%).

Se ha encontrado que para láminas el valor de la pendiente es 0,5 para se obtienen las ecuaciones 3.15, 3.16 y 3.17.

$$c \leq 0.51c_s \quad (3.15)$$

$$\frac{c}{c_s} \leq 0,51 \quad (3.16)$$

$$\frac{D\pi^2 t}{d^2} \leq 0,50 \quad (3.17)$$

Donde t es el tiempo de inmersión de la probeta en agua o aire húmedo, en segundos, y d es el espesor de la probeta en milímetros. En el caso que se cumpla la ecuación 3.18 debe emplearse el valor $c=c_s$.

$$\frac{D\pi^2 t}{d^2} \geq 5 \quad (3.18)$$

En la tabla 3.3 se dan algunos valores adicionales teóricos de la ley de Fick para láminas.

Tabla 3.3. Valores adimensionales teóricos de la ley de Fick para láminas

$D\pi^2 t/d^2$	c/c_s
0,01	0,07
0,10	0,22
0,50	0,51
0,70	0,60
1,00	0,70
1,50	0,82
2,00	0,89
3,00	0,96
4,00	0,99
5,00	1,00

3.3.23 Microscopía electrónico de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (Zeiss modelo DMS 960), permite el estudio de la morfología de la superficie de los materiales de refuerzo y de la sección de rotura de las probetas ensayadas a tracción. La observación de la sección de rotura permite conocer el grado de la adhesión refuerzo-matriz. Las características técnicas son las siguientes:

Voltaje de aceleración	30-49 kV
Aumentos	4x-300.000x
Resolución	25-4 nm

El microscopio óptico (Laica modelo DMR-XA) se utilizó para obtener fotografías de los filamentos de cáñamo que fueron procesados mediante análisis de imagen mediante el programa SigmaScan Pro, y de este modo determinar la distribución de tamaño de los filamentos de cáñamo. Las especificaciones técnicas:

Aumentos	50-1.600
Resolución	0,2 μm

3.3.24 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El DSC es un análisis térmico que permite determinar cambios de entalpía y entropía en función de la temperatura. Este análisis mide los efectos térmicos asociados a cambios físicos y químicos de una sustancia cuya temperatura aumenta o disminuye a velocidad constante. Realiza el registro, en función del tiempo, de la diferencia de energía que se debe suministrar para que la muestra y la referencia se mantengan a la misma temperatura.

Esta diferencia de energía es equivalente a la energía térmica absorbida disipada en el curso de una transición de la muestra, obteniéndose máximos o mínimos para los diferentes cambios físicos y químicos, cuya área es proporcional al cambio entálpico asociado a la transición. Los valores determinados son la temperatura de

transición vítrea (T_g), y/o temperatura de cristalización, (T_c), y de fusión T_m , el calor específico (ΔC_p), entalpía de fisión (ΔH_m), y cristalización (ΔH_c) que deben normalizarse por el peso de la muestra.

Los polímeros pueden ser semicristalinos o amorfos. Las regiones amorfas se caracterizan por estar desordenadas, mientras que las regiones cristalinas presentan un cierto orden. Un polímero amorfo se vuelve rígido y quebradizo cuando se encuentra por debajo de su T_g , y blando y flexible cuando sobrepasa dicha temperatura, esta transición existente en todos los polímeros se corresponde con un proceso endotérmico. El calentamiento del polímero a temperaturas superiores a su T_g , provoca un aumento de la movilidad de las cadenas, de modo que si su regularidad es suficiente puede adoptar posiciones ordenadas formando cristales. Durante el proceso de cristalización se libera calor, es decir, se trata de un proceso exotérmico y la temperatura a la que ocurre se denomina temperatura de cristalización (T_c). Algunos polímeros no cristalizan. El aumento gradual de la temperatura aumenta el movimiento molecular de modo que los cristales formados desaparecen durante el proceso de fisión caracterizado por la temperatura de fusión (T_m), y es un cambio endotérmico del polímero. El diagrama de la figura 3.14 muestra las diferentes transiciones que pueden tener lugar en los polímeros con capacidad de cristalizar durante el calentamiento.

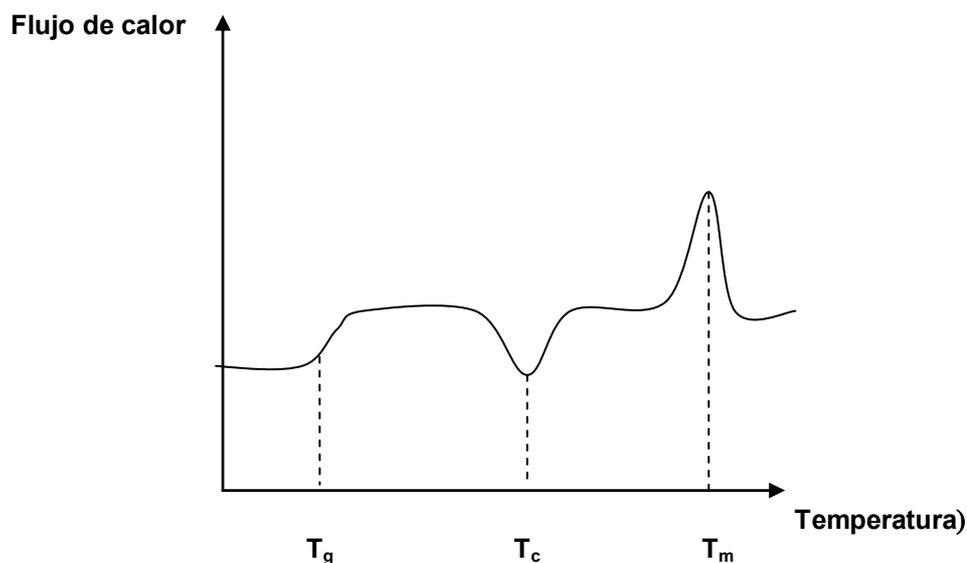


Figura 3.14. Transiciones en los polímeros con capacidad para cristalizar.

La temperatura de fusión está asociada con las fuerzas intermoleculares, y se relaciona en forma inversa con la flexibilidad de la cadena. Esta temperatura corresponde con el pico máximo a que ocurre la fusión.

La integración del área bajo la curva proporciona el calor aparente de fusión (ΔH_m) correspondiente a la transición de la fase cristalina. Si se conoce el calor de fusión de un polímero 100% cristalino, es posible determinar el grado de cristalinidad de ese polímero sometido a cualquier historia previa mediante la ecuación 3.19.

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^{100\%}} \quad (3.19)$$

Donde, X_c es el grado de cristalinidad del material, ΔH_m es la entalpía específica de fusión, y $\Delta H_m^{100\%}$ es la entalpía específica de fusión del polímero 100% cristalino.

Algunos polímeros son polimorfos y la muestra puede tener dos o más tipos de cristalitas que funde a diferentes temperaturas, dando múltiples picos de fusión, que corresponden a diferentes celdillas cristalinas presentes en la muestra.

El aparato empleado es DSC 820 Metler Toledo. El flujo de calor se corresponde con una potencia transmitida y se mide en Watios o mW. La integración de la potencia con respecto al tiempo se representa en mWs = mJ. La energía transmitida corresponde a un cambio igual a la entalpía de la muestra.

3.3.25. Termogravimetría (TGA)

La termogravimetría es una técnica que mide los cambios de masa de una muestra en función de la temperatura y puede realizarse a temperatura constante (régimen isotérmico) o variando la temperatura (régimen dinámico). Durante la termogravimetría se determina la masa (m) y la temperatura (T) de una muestra aumentando la temperatura a una velocidad constante si el régimen es dinámico. El termograma obtenido permite evaluar los cambios de masa que se producen a diferentes temperaturas, indicando las transformaciones que tienen lugar a cada momento. El criterio que se emplea para la determinación de la estabilidad térmica es calcular la temperatura de inicio de la transformación.

3.3.26 Espectroscopía de infrarrojos (FTIR)

Cuando las moléculas son excitadas por la absorción de una radiación sufren transiciones electrónicas, vibracionales, y rotacionales. La vibración infrarroja provoca la vibración de grupos de átomos de la muestra que se analiza. La muestra absorbe energía en regiones de la parte infrarroja del espectro, produciendo la excitación molecular a una frecuencia o longitud de onda característica.

El espectro de infrarrojo FTIR permite la identificación de los grupos funcionales que presentan bandas de absorción en la zona del infrarrojo.

El equipo (Matsen modelo Satellite FTIR) utiliza la transformada de Fourier para el procesamiento de los datos, que cubre el espectro del infrarrojo medio (6.000-400 cm^{-1}). La resolución del número de onda es de 128-0,75 cm^{-1} . El procesamiento de los datos se realizó con el programa de análisis WinFirstTlite.

El análisis de FTIR se empleó para caracterizar los materiales y detectar nuevos enlaces químicos entre el material lignocelulósico y el MAPP.

3.4 PREPARACIÓN DE MATERIALES

La parte experimental del presente trabajo ha consistido en la caracterización de la matriz y los refuerzos empleados, además de la caracterización de los materiales obtenidos. En este apartado se describen las metodologías experimentales empleadas para la elaboración de los distintos materiales y la caracterización de sus propiedades.

3.4.1 Preparación de los materiales formados por la mezcla PP/MAPP

Para estudiar la influencia del MAPP en las propiedades del polipropileno se han preparado materiales formados por la mezcla de polipropileno con distintos porcentajes de MAPP, sin refuerzo.

Tabla 3.4. Composición de los materiales de la mezcla PP/MAPP, sin reforzar.

PP (%)	MAPP (%)
100,00	0,00
99,50	0,50
99,00	1,00
98,50	1,50
98,00	2,00
97,43	2,57
96,57	3,43
96,00	4,00
94,70	5,30

Las probetas de PP puro fueron elaboradas a partir de la granza comercial. La transformación a probetas se ha realizado por inyección directa de estas granzas, sin pasar por el molino de rodillos caliente. Las mezclas PP/MAPP, se realizaron en el molino de rodillos calientes, de donde se obtuvieron materiales con forma de “crêps”.

Estos materiales se trituraron en el molino de cuchillas y fueron posteriormente inyectadas. Las propiedades de los materiales se analizaron a través de la caracterización mecánica, espectroscópica y térmica. La tabla 3.4 muestra la composición de estos materiales, y la figura 3.15 presenta un esquema de la preparación y caracterización de los materiales.

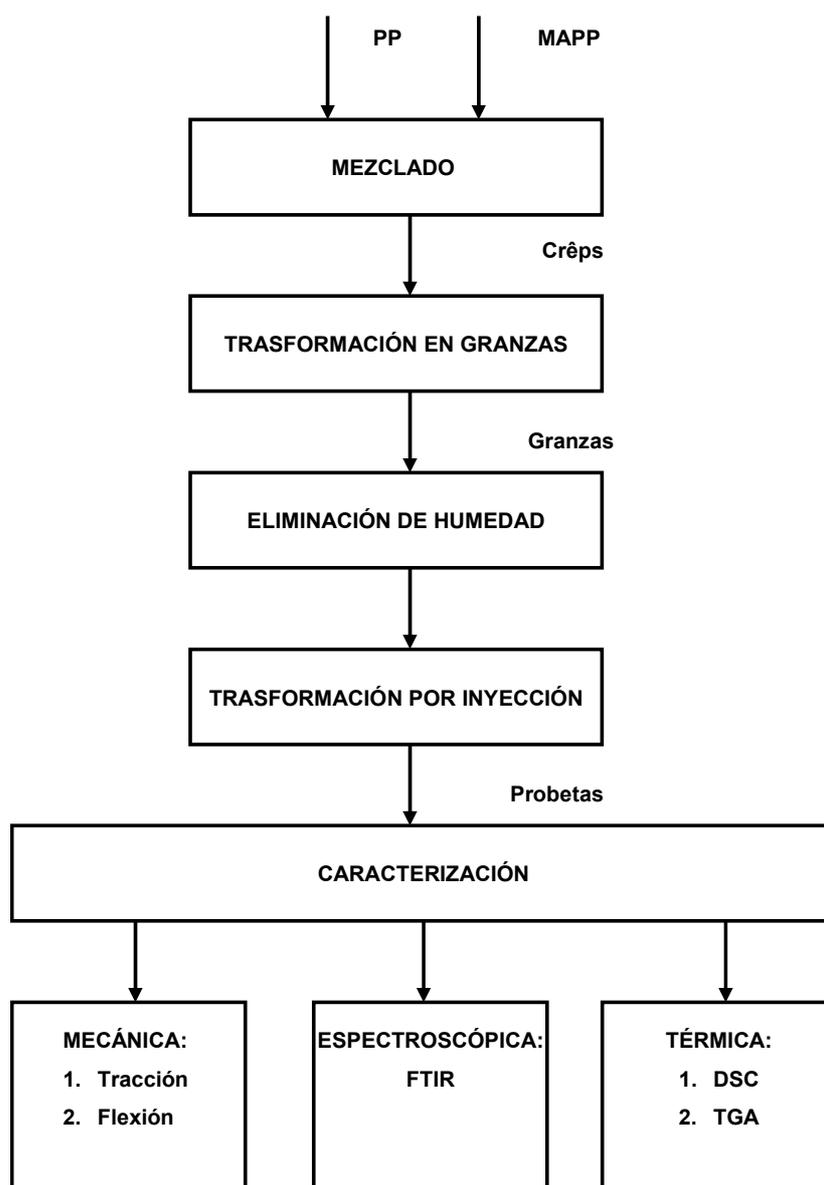


Figura 3.15. Esquema del trabajo realizado con PP con MAPP sin reforzar.

3.4.2 Preparación de los materiales compuestos reforzados con cáñamo

Para evaluar el potencial de los filamentos y la cañamiza de cáñamo como refuerzo de materiales compuestos se han elaborado materiales de polipropileno reforzados con distintos porcentajes de estos materiales de refuerzo. Para la elaboración de las probetas y su caracterización, se ha seguido el esquema que se muestra en la figura 3.16. La tabla 3.5 muestra la composición de los materiales compuestos obtenidos.

Tabla 3.5. Composición de los materiales compuestos reforzados con cáñamo.

Materiales compuestos		
Matriz	Refuerzo (%)	MAPP en peso de refuerzo (%)
PP	20	0
		2
		4
		6
	30	8
		0
		2
		4
	40	6
		8
		0
		2
	4	
	6	
	8	

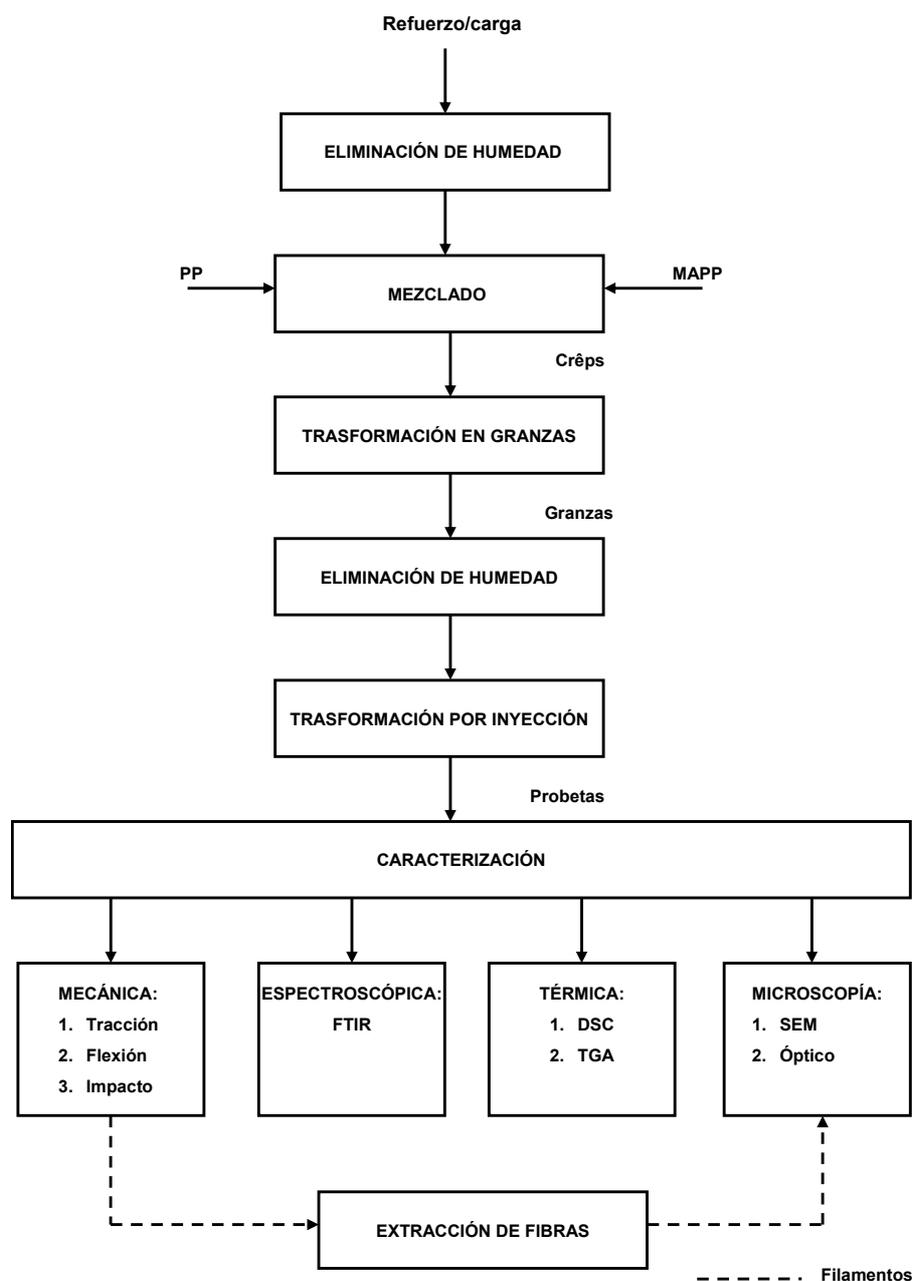


Figura 3.16. Esquema general del trabajo realizado con materiales compuestos.

Los materiales de refuerzo se mezclaron con el polipropileno en el molino caliente para obtener “crêpes” con 20, 30 y 40% en peso de refuerzo. El MAPP es adicionado durante la fusión del PP en el molino mezclador de rodillos calientes, como agente de compatibilización. Las “crêpes” obtenidas se trituraron para obtener granzas para la inyección. Las probetas se caracterizaron mediante ensayos mecánicos, análisis espectroscópicos, térmicos y microscópicos, además

de la evaluación de la estabilidad dimensional. La preparación de los materiales compatibilizados con MAPP se ha seguido el mismo esquema. Las probetas de los materiales ensayados a tracción se disolvieron en xileno caliente y se extrajeron las fibras. La determinación de las longitudes y anchuras de estas fibras se realizó mediante microscopía óptica se determinaron

CAPÍTULO 4

Caracterización de los materiales

RESUMEN

En esta sección del capítulo se presentan los resultados de la caracterización de los materiales utilizados para el desarrollo del presente trabajo. Se caracterizan el polipropileno (PP), el polipropileno modificado con anhídrido maleico (MAPP), los filamentos y la cañamiza. La caracterización se realiza en base a las especificaciones suministradas por los proveedores y de los resultados del trabajo experimental mediante técnicas de Espectroscopía de infrarrojo (FTIR), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y termogravimetría (TGA), peso específico y propiedades mecánicas a tracción.

4.1 INTRODUCCIÓN

En esta sección del capítulo se presentan los resultados de la caracterización de los materiales utilizados para el desarrollo del presente trabajo. Se caracterizan el polipropileno (PP), el polipropileno modificado con anhídrido maleico (MAPP), los filamentos y la cañamiza de cáñamo. La caracterización se realiza en base a las especificaciones suministradas por los proveedores y de los resultados del trabajo experimental mediante técnicas de Espectroscopía de infrarrojo (FTIR), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y termogravimetría (TGA), peso específico y propiedades mecánicas.

4.1.1 CARACTERIZACIÓN DEL PP

Se ha utilizado polipropileno comercial del tipo ISPLEN PP 090 G2M suministrado por REPSOL YPF. Los grupos constituyentes se han determinado por análisis FTIR. La estabilidad térmica, y los posibles cambios morfológicos se han estudiado mediante DSC y TGA.

4.1.1.1 Propiedades características

El polipropileno utilizado es un homopolímero de fluidez elevada empleado en aplicaciones de inyección. Las especificaciones suministradas por el fabricante indican las siguientes propiedades: El PP 090 suministrado por REPSOL YPF se encuentra en formas de granzas blanquecina. Según las especificaciones comerciales presenta el punto de inflamación a una temperatura mayor a 320°C y el punto de fusión entre 160-170 °C. En la tabla 4.1 se indican las propiedades del PP especificadas por el fabricante.

Tabla 4.1. Caracterización de las propiedades del PP, especificadas por el comerciante.

Propiedad	Método	Unidad	Valor
Físicas			
Índice de fluidez (230°C, 2,16 kg)	ISO 1133	g/10 min	30,000
Índice de fluidez (230°C, 2,16 kg) certificado		g/10 min	28,300
Densidad	ISO 1133	g/cm ³	0,905
Densidad	ASTM D 1505	g/cm ³	0,902
Mecánicas			
Alargamiento en el punto de rotura	ISO 178	%	50,0
Impacto Izod, con muesca (23°C)	ISO 180	kJ/m ²	2,5
Módulo de flexión	ISO 527	MPa	1650,0
Térmicas			
Temperatura H.D.T.	ISO 75/B	°C	80
Otras			
Dureza Shore	ISO 868	Escala D	72

4.1.1.2 Espectroscopía de infrarrojo (FTIR)

El espectro de infrarrojo FTIR permite la identificación de los grupos funcionales que presentan bandas de absorción en la zona del infrarrojo. La vibración infrarroja provoca la vibración de grupos de átomos de la muestra que se analiza. La muestra absorbe energía en regiones de la parte infrarroja del espectro, produciendo la excitación molecular a una frecuencia o longitud de onda característica. El espectro FTIR de la granza de PP se muestra en la figura 4.1, en la que se señalan las bandas características de los grupos funcionales constituyentes.

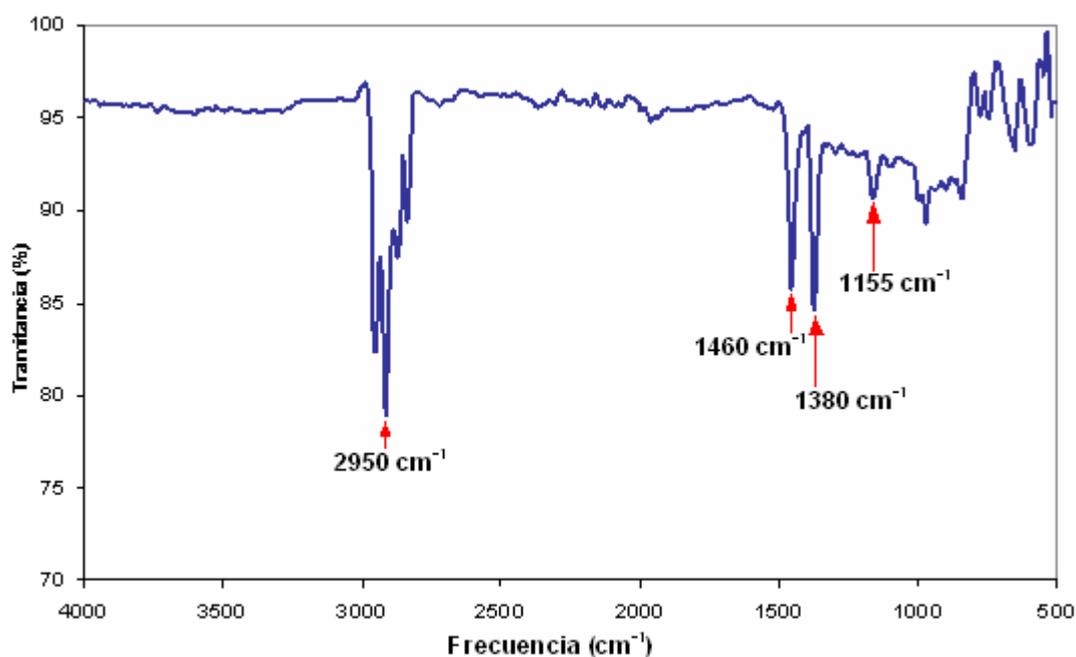


Figura 4.1. Espectro de FTIR del polipropileno

En la tabla 4.2 se resumen las bandas características de FTIR y su identificación en la estructura química del polipropileno.

Tabla 4.2. Bandas características del espectro FTIR del polipropileno.

Frecuencias (cm ⁻¹)	Identificación
2950	C-H alquilo vibración "stretching"
1460	CH ₃ alquilo vibración "bending" asimétrico
1460	CH ₂ alquilo vibración "bending"
1380	CH ₃ alquilo vibración "bending" simétrico
1155	C-C alquilo vibración "stretching"

En el PP se observa la presencia de una banda fuerte cerca 2950 cm⁻¹ correspondiente a la vibración "stretching" del enlace C-H alquilo. La banda a 1380 y 1460 cm⁻¹ pertenece a la vibración "bending" simétrica y asimétrica, respectivamente, del enlace C-H del CH₃ del grupo lateral. La banda a 1460 cm⁻¹ coincide con la banda de la vibración "bending" del enlace C-H del CH₂ alquilo de la cadena principal. También se observa una banda de intensidad media cerca de 1155 cm⁻¹ de la vibración "stretching" del enlace C-C alquilo de la cadena principal.

4.1.1.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El comportamiento térmico está fuertemente ligado a las características y propiedades intrínsecas de los materiales. El análisis térmico de los materiales ha permitido conocer su comportamiento en las condiciones de procesamiento, rangos de temperatura en que se producen las transiciones térmicas y degradación.

El PP se ha caracterizado con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, en un rango de temperatura de 75 - 230 °C, en atmósfera de nitrógeno.

En la figura 4.2 se muestra el resultado del análisis calorimétrico del polipropileno. El rango de fusión del PP se observa como un pico endotérmico. El material tiene una temperatura de fusión de 168,75 °C, y el calor de fusión específico es 109,64 J/g. Esta sería la temperatura mínima a utilizar en el proceso de transformación de los materiales y en el material compuesto de PP con cáñamo.

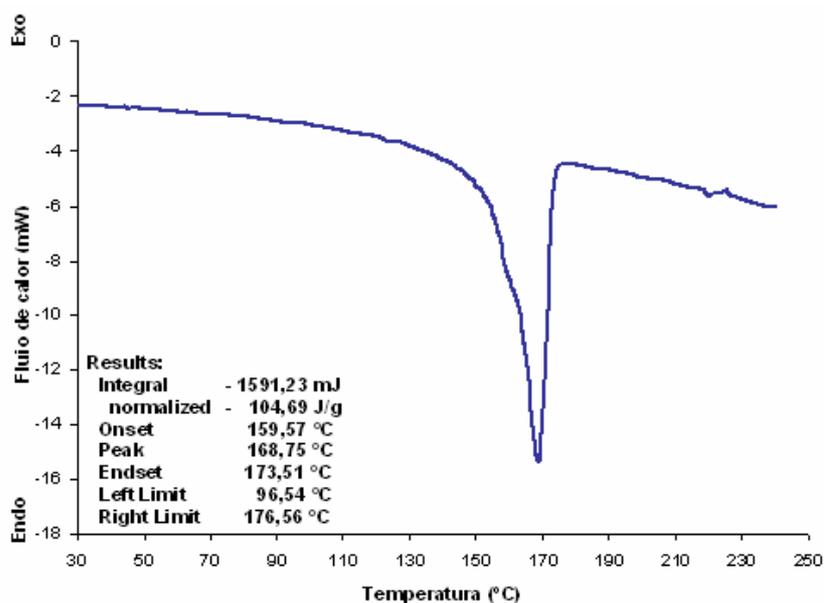


Figura 4.2. Curva del comportamiento térmico del polipropileno (DSC).

El porcentaje de cristalinidad del material se ha calculado en base al calor de fusión específico teórico de polipropileno 100% cristalino de 204 J/g (¹). Para este material se ha determinado una cristalinidad de 53,7%, según como se ha indicado en la sección 3.3.24.

4.1.1.4 Índice de fluidez

El índice de fluidez del polipropileno comercial se ha determinado en las condiciones de ensayo y según el procedimiento operatorio de acuerdo con las especificaciones de la norma ASTM 1238, indicadas en la sección 3.3.11.

- Índice de fluidez del polipropileno (230 °C, 2,16 kg): 31 g/10 min

4.1.1.5 Peso específico y fracción en volumen

El peso específico del polipropileno comercial se calcula experimentalmente a partir del método indicado en la sección 3.3.19, mientras que el peso se ha determinado según la sección 3.3.20.

¹ Araizaga, J.; Cortazar, M. M.; Elorza, J. M.; Iruin, J. J.; Polimeros, Ed. Síntesis (2002).

- Peso específico del polipropileno: 0,902 g/cm³
- Fracción de volumen (80% en peso): 88,40 %
- Fracción de volumen (70% en peso): 77,35 %
- Fracción de volumen (60% en peso): 66,30 %

4.1.1.6 Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas del polipropileno determinada experimentalmente se indican en la tabla 4.3. Los ensayos se han realizado según las condiciones de ensayo indicadas en la sección de 3.3.16, 3.3.17 y 3.3.18.

Es necesario indicar que el módulo elástico difiere significativamente de lo indicado en la hoja de las especificaciones del producto. También se debe señalar que el trabajo a tracción que se indica corresponde al alcanzado para una deformación de la probeta de ensayo de 20 mm y no a la rotura del polipropileno, que ocurre a una longitud de deformación mucho mayor a 20mm, debido al límite de la capacidad de memoria del programa de registro.

Tabla 4.3. Propiedades mecánicas a tracción de los materiales compuestos de polipropileno reforzado con filamento.

Propiedades a tracción			
C _T (MPa)	A _T (%)	E _T (GPa)	T (kJ/m ²)
27,6 (0,5)	9,3 (0,2)	1,1 (0,1)	475,5 (9,4)
Propiedades a flexión e impacto			
C _F (MPa)	A _F (%)	E _F (GPa)	I (J/m ²)
40,2 (1,0)	9,6 (0,2)	1,1 (0,1)	No rompe

C_T: Tensión máxima a tracción
 A_T: Alargamiento a rotura

E_T: Módulo de Young
 T: Tenacidad

4.1.2 CARACTERIZACIÓN DEL POLIPROPILENO MODIFICADO CON ANÍDRIDO MALEICO

Se ha empleado como MAPP una poliolefina modificada Epolene G 3015. Este producto pueden interactuar con muchos materiales diferentes tales como cargas inorgánicas/refuerzos, superficies metálicas/partículas, superficies celulósicas y polímeros de nylon.

Las poliolefinas modificadas Epolene se utilizan como agente de acoplamiento y promotores de la adhesión para poliolefinas cargadas/reforzadas. Son emulsificantes para aplicaciones que tienen contacto con el medio acuoso.

El MAPP se encuentra en forma de granzas amarillentas. Su estructura molecular es similar a PP, pero con grupos de anhídrido maleico injertados en la cadena principal.

4.1.2.1 Propiedades características

Las especificaciones del fabricante se indican en la tabla 4.4. El MAPP posee fluidez muy elevada, por esta razón se indica su fluidez en estado fundido como viscosidad Brookfield. Esto se atribuye principalmente a que posee una distribución de pesos moleculares mucho menor al polipropileno. La mayor densidad respecto al polipropileno, también está relacionado a su bajo peso molecular. El número ácido ha sido definido en la sección 2.2.3.3.

Tabla 4.4. Propiedades del polipropileno modificado con anhídrido maleico (MAPP).

Propiedad	Unidad	Valor
Punto de ablandamiento	°C	156
Densidad (25°C)	g/mL	0,913
Número ácido	mg KOH/g	15
Número ácido certificado	mg KOH/g	17,4
Viscosidad Brookfield (190°C)	cP	25000
Viscosidad Brookfield (190°C) certificado	cP	17,75
Peso molecular		Mn: 24800 Mw: 47000

4.1.2.2 Espectroscopía de infrarrojo (FTIR)

El espectro de FTIR obtenido de la granza comercial de MAPP se muestra en la figura 4.3. En esta figura se señalan las bandas características de los grupos funcionales constituyentes.

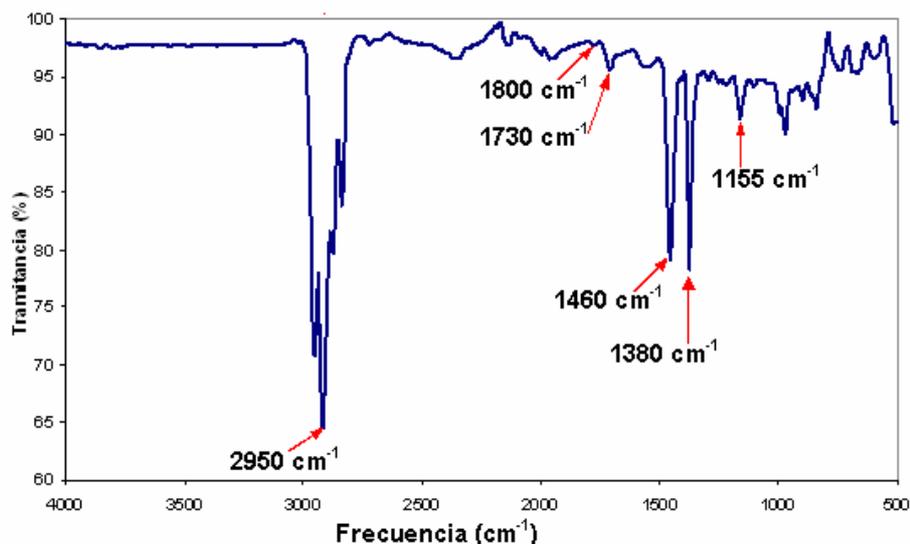


Figura 4.3. Espectro del polipropileno modificado con anhídrido maleico (MAPP) por FTIR.

El espectro del MAPP presenta las mismas bandas características del PP, además de las características del anhídrido maleico. Se observa una banda fuerte cerca 2950 cm^{-1} correspondiente a la vibración “stretching” del enlace C-H alquilo. La banda a 1380 y 1460 cm^{-1} pertenece a la vibración “bending” simétrica y asimétrica, respectivamente, del enlace C-H del CH_3 del grupo lateral. La banda a 1460 cm^{-1} coincide con la banda de la vibración “bending” del enlace C-H del CH_2 alquilo de la cadena principal. Se observan también bandas de intensidad media cerca de 1155 y 970 cm^{-1} de la vibración “stretching” del enlace C-C alquilo de la cadena principal.

Las bandas características del anhídrido se presentan como vibraciones “stretching” del grupo carbonilo observable a 1800 cm^{-1} y a 1735 cm^{-1} . En la tabla 4.5 se resumen las bandas características obtenidas del análisis FTIR y su identificación en la estructura química del MAPP.

Tabla 4.5. Bandas características del espectro FTIR del MAPP.

Frecuencia (cm ⁻¹)	Identificación
2950	C-H alquilo vibración "stretching"
1800	C=O carbonilo vibración "stretching"
1735	C=O carbonilo anhídrido vibración "stretching"
1460	CH ₃ alquilo vibración "bending" asimétrico
1460	CH ₂ alquilo vibración "bending"
1380	CH ₃ alquilo vibración "bending" simétrico
1155	C-C alquilo vibración "stretching"
970	C-O-C anhídrido vibración "stretching" asimétrico

4.1.2.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El MAPP se ha caracterizado, en un rango de temperatura de 75 - 230 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, en una atmósfera inerte de nitrógeno. En figura 4.4 se presenta el análisis calorimétrico diferencial (DSC) del PP.

La curva de fusión presenta dos picos, uno a 151,67 °C y otro a 163 °C. Esto indica que en el material existen dos compuestos con distinta longitud de cadena. El primer pico corresponde a cadenas moleculares cortas de PP injertadas con anhídrido maleico, mientras que el segundo pico pertenece a cadenas más largas de PP injertadas.

El primer compuesto, posee una temperatura de fusión de 151,67 °C, relativamente inferior al segundo componente, que tiene una temperatura de fusión de 163°C.

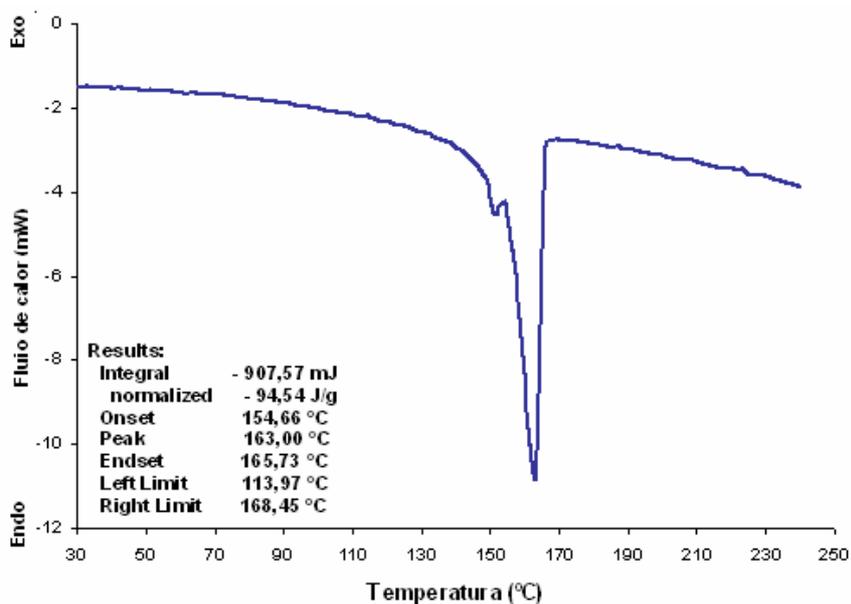


Figura 4.4. Curva del comportamiento térmico del MAPP (DSC).

4.1.3 CARACTERIZACIÓN DE LA PLANTA DE CÁÑAMO

En la fotografía de la figura 4.5 se muestra una planta de cáñamo joven de aproximadamente 3 meses de crecimiento. La planta se caracteriza por un tallo erecto, estriado longitudinalmente, que puede alcanzar hasta los 3 m de altura al finalizar su período de crecimiento.



Figura 4.5. Fotografía de la planta de cáñamo.

Las hojas son compuestas de 5 a 7 segmentos con los bordes serrados. Las flores son poco llamativas, y para cada planta pueden ser masculinas o femeninas. Toda la planta tiene abundantes pelos simples. El tallo en gran parte es hueco como se puede apreciar en la fotografía de la figura 4.6.A. La sección del tallo se ha observado por microscopía SEM, figura 4.6.B, y como se puede ver, los filamentos se encuentran en la parte exterior del tallo, y la cañamiza ocupa la parte interna formando un tejido de aspecto leñoso. También se puede observar que las fibras que constituyen los filamentos y la cañamiza tienen aspectos diferentes. Las fibras de los filamentos son más anchas que las de cañamiza, y tienen una pared fibrosa más gruesa.

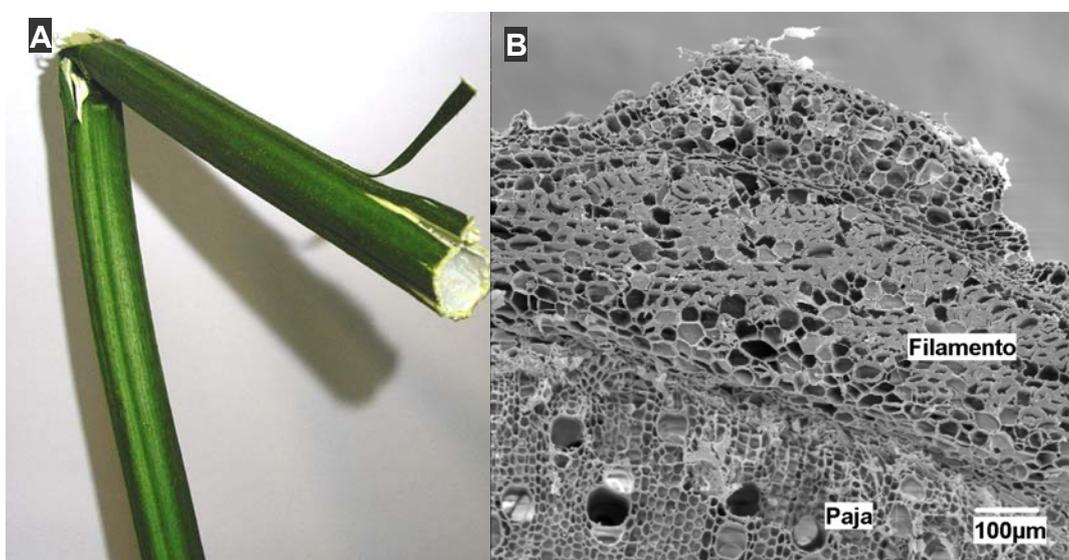


Figura 4.6. A) Sección del tallo de la planta de cáñamo, B) Microfotografía SEM de la sección transversal del tallo.

4.1.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS FILAMENTOS DE CÁÑAMO

4.1.4.1 Distribución de diámetros de los filamentos

Dado que la sección de los filamentos no es circular, las medidas se realizaron a lo largo y a lo ancho de la sección del filamento. En la tabla 4.6, se muestra la distribución de diámetros medidos en una muestra de 72 filamentos, elegidos al azar.

Tabla 4.6. Distribución de los diámetros de los filamentos de cáñamo.

Rango (μm)	Frecuencia	Frecuencia acumulada (%)
10-40	8	5,6
40-70	48	38,9
70-100	18	51,4
100-130	18	63,9
130-160	20	77,8
160-190	20	91,7
y mayor...	12	100,0

Una vez analizados estadísticamente los valores de los diámetros de los filamentos, se obtuvo un rango de 27-315 μm . El valor medio obtenido de las mediciones fue de 101,2 μm , este valor se empleó para los cálculos de la resistencia a tracción y los módulos de Young.

4.1.4.2 Resistencia a tracción del filamento

En la tabla 4.7 se presenta las resistencias máximas a tracción en el punto de rotura y los módulos de Young de los filamentos de cáñamo en función de las diferentes longitudes ensayadas. Como se puede observar, el valor de las resistencias medias a tracción es función de la longitud del filamento. Las desviaciones típicas indican cierta dispersión en los valores relacionado a la naturaleza misma de los filamentos que presentan diámetros muy variados a lo largo de su longitud.

Tabla 4.7. Resistencias a tracción y módulo de Young del filamento de cáñamo en función de su longitud.

Longitud (mm)	6,35	12,7	19,05	25,4
Resistencia a tracción (MPa)	135,31 (15,25)	105,91 (16,90)	63,50 (8,62)	45,65 (4,43)
Módulo de Young (GPa)	14,34 (5,45)	16,19 (0,93)	16,37 (1,59)	17,93 (1,63)

En la figura 4.7 se representa los valores medios de la resistencia a tracción en el punto de rotura de la tabla 4.7 en función de la longitud de filamento empleado.

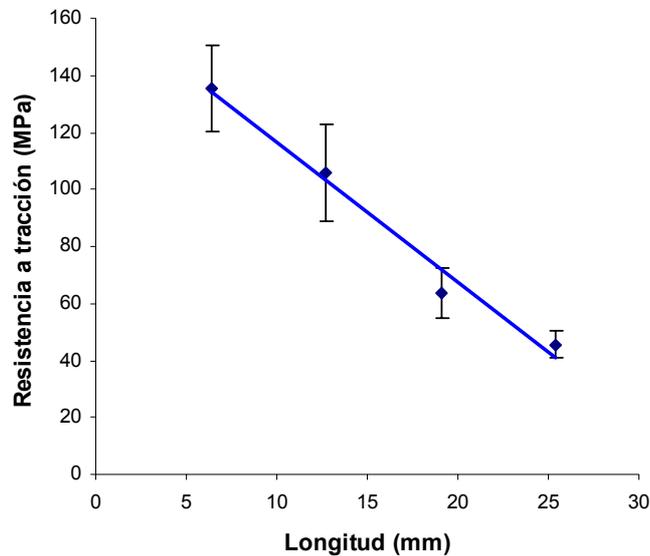


Figura 4.7. Gráfica de las resistencias a tracción del filamento de cáñamo en función de la longitud ensayada.

Se puede observar un comportamiento lineal de los valores obtenidos.

- Resistencia a tracción (MPa) = $165,44 - 4,9035 \cdot \text{Longitud (mm)}$
- Módulo de Young (GPa) = $13,475 + 1,0932 \cdot \text{Longitud (mm)}$

La resistencia a tracción de los filamentos disminuye a medida que la longitud aumenta y la incertidumbre de los datos son semejantes en todos los casos. El intervalo de valores de la resistencia a tracción es de 45 -135 MPa.

El módulo de Young se obtuvo calculando la pendiente en la zona elástica de las curvas esfuerzo-deformación para cada longitud de filamento de cáñamo ensayado. En la tabla 4.7, también se presentan los valores de los módulos de Young en función de la longitud del filamento. Si se analizan individualmente los valores del módulo de Young para cada longitud se puede observar variaciones significativas.

Estas variaciones probablemente se deben a la naturaleza misma de los filamentos que presentan diámetros muy variados.

En la figura 4.8 se representa los valores medios del módulo de Young de la tabla 4.7 en función de la longitud de filamento ensayados.

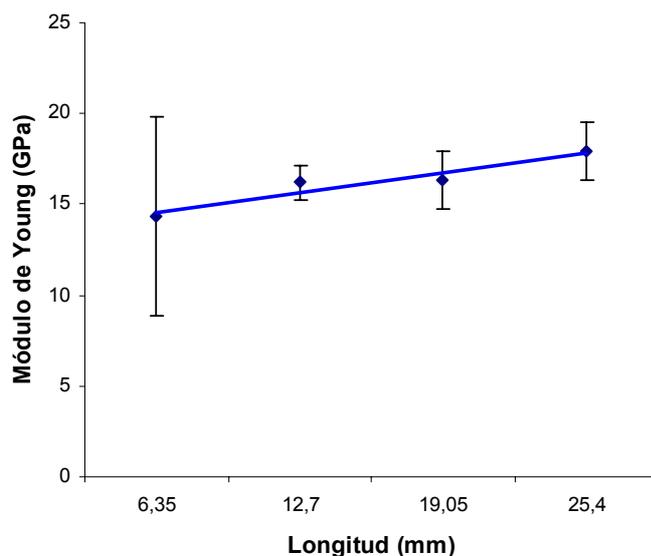


Figura 4.8. Gráfica del módulo de Young en función de la longitud de filamento de cáñamo.

El módulo de Young tiene una tendencia a incrementar con la longitud del filamento, sin embargo sufre una fluctuación en la longitud de $\frac{3}{4}$ ". Sin embargo, es una propiedad intrínseca que caracteriza a cada material y por lo tanto es esencialmente independiente de la longitud del filamento. El rango de valores obtenidos del módulo de Young de 15 - 18 GPa.

4.1.4.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las microfotografías de Microscopía electrónica de barrido (SEM), han permitido la observación de las características superficiales y estructurales de los filamentos de cáñamo.

Como se muestra en las microfotografías de la figura 4.9, los filamentos se

componen de varias fibras unidas entre sí por la lámina media. Estos filamentos presentan en su superficie irregular. También se observa una fibra individualizada de forma rígida y superficie limpia, cuyo diámetro se encuentra alrededor de $20\ \mu\text{m}$.

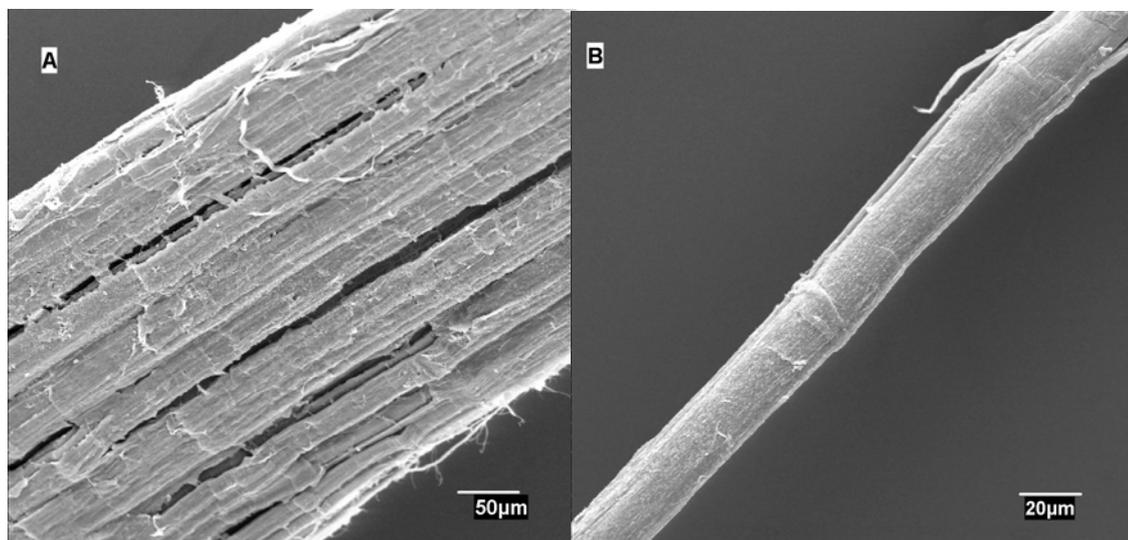


Figura 4.9. Microfotografía de A) un haz de filamentos de cáñamo, B) un filamento individualizado de cáñamo.

En la figura 4.10 se puede observar la superficie irregular de los filamentos. Esta superficie estriada favorece en cierta medida el mecanismo de adhesión mecánico con la matriz de polipropileno, además de incrementar el área interfacial, como se ha indicado en el Capítulo 1.

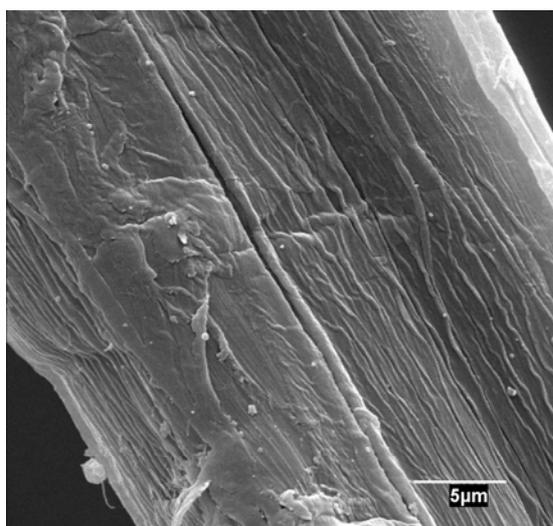


Figura 4.10. Superficie de un filamento de cáñamo.

4.1.4.4 Espectroscopía de infrarrojo

Como ya se ha indicado en el apartado correspondiente de Materiales y Métodos, la Espectroscopía de infrarrojo permite identificar los grupos funcionales que presentan bandas de absorción en la zona del infrarrojo. Las bandas de absorción características de los filamentos de cáñamo se indican en la tabla 4.8.

Tabla 4.8. Bandas del espectro infrarrojo de los filamentos de cáñamo.

Frecuencia (cm ⁻¹)	Identificación
3334	Grupos O-H vibración "stretching"
2927	C-H alquilo vibración "stretching"
1634	C-Car vibración " stretching "
1429	CH ₃ alquilo vibración "bending" simétrico
1030	C-O alquilo vibración "stretching"

El espectro de infrarrojo se muestra en la figura 4.11. Las bandas características que se han observado en los filamentos de cáñamo pertenecen a la vibración "stretching" a 3334 cm⁻¹ de los grupos -OH de las moléculas de celulosa, hemicelulosa y lignina.

La vibración "stretching" del enlace C-H alifático perteneciente a los grupos CH₃ y CH₂ se encuentra a 2927 cm⁻¹ y 1429 cm⁻¹, respectivamente.

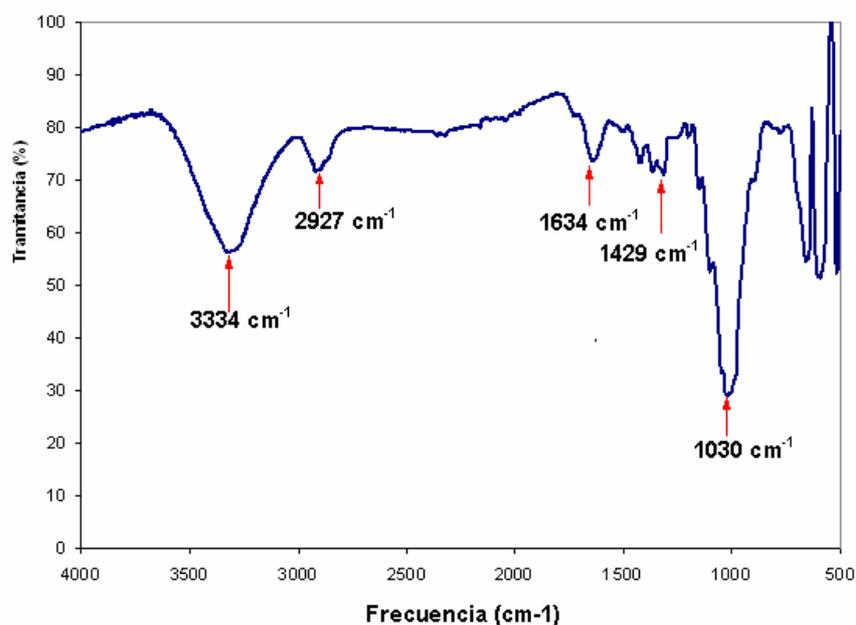


Figura 4.11. Espectro FTIR del filamento de cáñamo.

Los enlaces C-C aromático presentan un pico a 1654 cm^{-1} , son enlaces característicos de la lignina. La banda correspondiente a la vibración “stretching” del enlace C-O se encuentra a 1030 cm^{-1} .

4.1.4.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La figura 4.12 muestra el resultado del análisis de DSC de los filamentos de cáñamo. Se observa que los filamentos han presentado estabilidad térmica hasta 200°C , es decir que este material no ha sufrido degradaciones significativas en el rango de temperatura de procesamiento de los materiales compuesto.

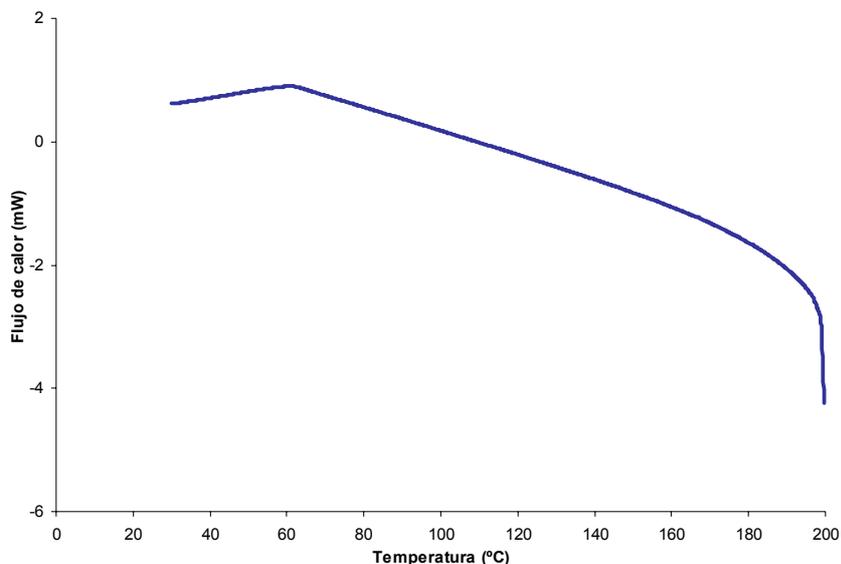


Figura 4.12. Termograma de DSC de los filamentos de cáñamo.

4.1.4.6 Peso específico del cáñamo

Aplicando la metodología descrita en la sección 3.3.19 se ha determinado el peso específico de los filamentos de cáñamo. La fracción en volumen se ha calculado según 3.3.20.

- Peso específico de los filamentos de cáñamo: 1,48 g/cm³
- Fracción de volumen (20% en peso): 13,51 %
- Fracción de volumen (30% en peso): 20,27 %
- Fracción de volumen (40% en peso): 27,03 %

4.1.5 CARACTERIZACIÓN DE CAÑAMIZA DE CÁÑAMO

4.1.5.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microfotografía de figuras 4.13 muestra la sección transversal de un fragmento de cañamiza. Se observa que las fibras se encuentran en gran número, unidas entre sí por la lámina media. La cañamiza presenta una estructura leñosa. En la

figura también se observan vasos en espiral de hélice simple, y vasos con punteaduras.

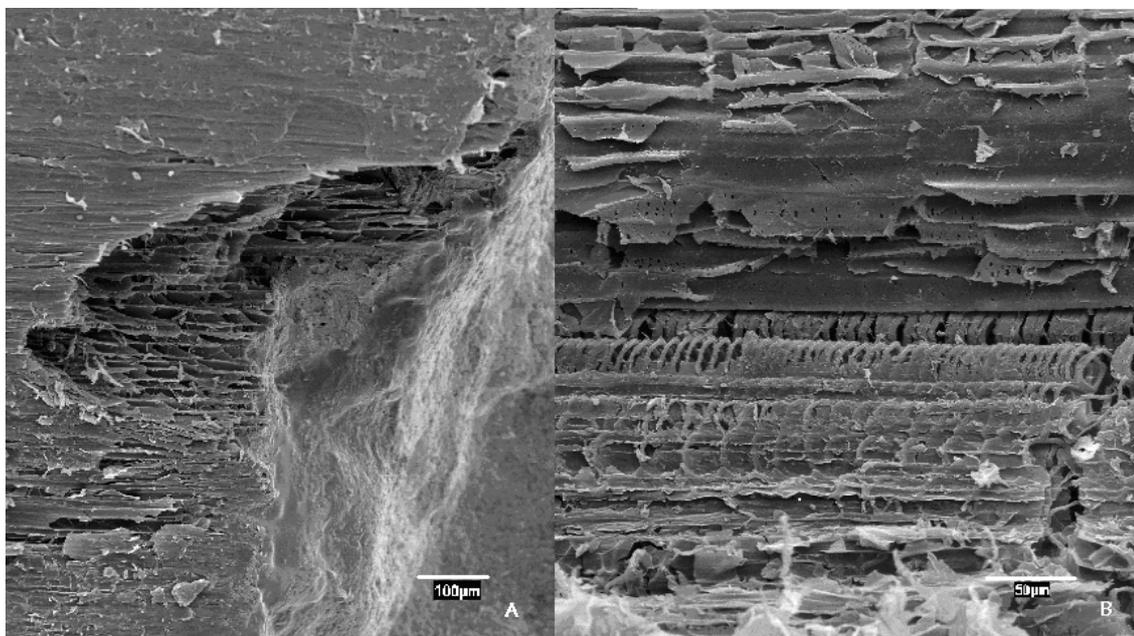


Figura 4.13. Microfotografía de A) la cañamiza, B) vasos espiralados.

La cañamiza posee una estructura fibrosa diferente a los filamentos, está constituido por fibras de pared delgada, y lumen ancho. Los filamentos en cambio, están formados por fibras cilíndricas de apariencia rígida, como se ha visto anteriormente.

4.1.5.2 Espectroscopía de infrarrojo (FTIR)

Las bandas de absorción características de la cañamiza de cáñamo se indican en la tabla 4.9.

Tabla 4.9. Bandas del espectro infrarrojo de la cañamiza de cáñamo.

Frecuencia (cm ⁻¹)	Identificación
3355	Grupos O-H vibración "stretching"
2929	C-H alquilo vibración "stretching"
1641	C-Car vibración "stretching"
1429	CH ₃ alquilo vibración "bending" simétrico
1035	C-O alquilo vibración "stretching"

El espectro de infrarrojo se muestra en la figura 4.14.

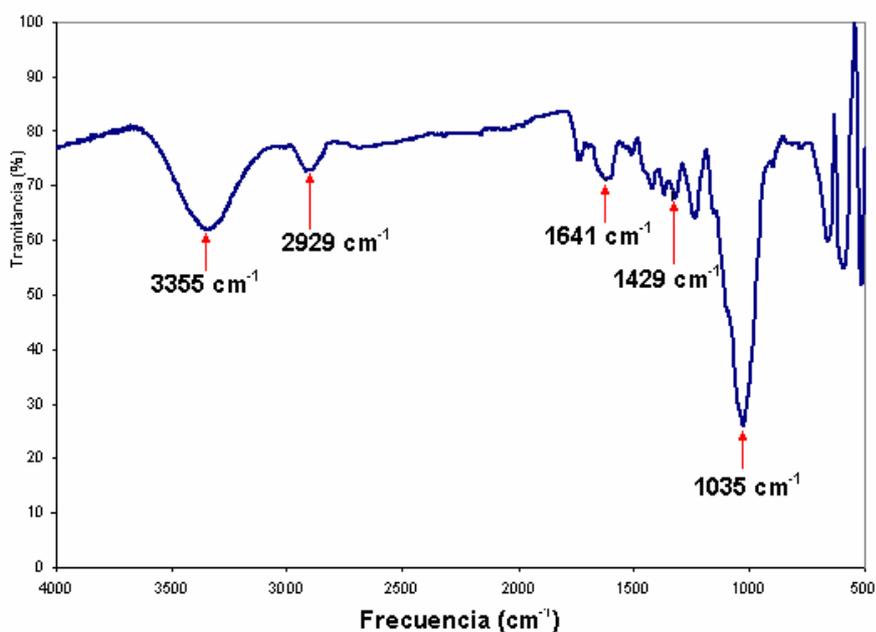


Figura 4.14. Espectro FTIR de la cañamiza de cáñamo.

Las bandas características pertenecen a la vibración "stretching" a 3355 cm⁻¹ de los grupos -OH de las moléculas de celulosa, hemicelulosa y lignina. La vibración "stretching" del enlace C-H alifático perteneciente a los grupos CH₃ y CH₂ se encuentra a 2929 cm⁻¹ y 1429, respectivamente.

Los enlaces C-C aromático característicos de la lignina se presentan una frecuencia de 1641 cm⁻¹. La banda correspondiente a la vibración "stretching" del enlace C-O se encuentra a 1030 cm⁻¹.

La banda del grupo -OH a 3355 cm^{-1} es menor en relación a la banda que presenta los filamentos a la misma frecuencia. Esto razonable, la cañamiza posee menos celulosa.

4.1.5.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La figura 4.15 muestra el resultado del análisis de DSC de los filamentos de cáñamo.

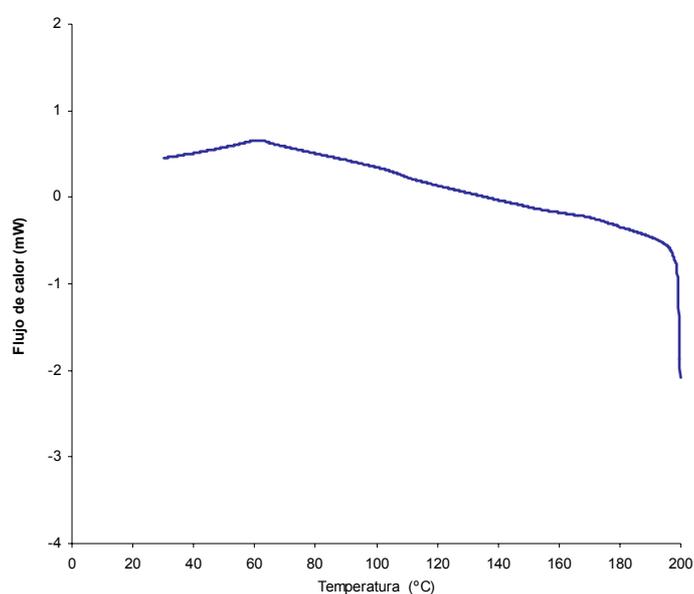


Figura 4.15. Termograma de DSC de la cañamiza de cáñamo.

Se observa que la cañamiza al igual que los filamentos de cáñamo, han presentado estabilidad térmica hasta 200°C . Esto indica que el material no ha sufrido degradaciones significativas en el rango de temperatura de procesamiento de los materiales compuesto.

4.1.5.4 Peso específico de la cañamiza de cáñamo

El peso específico de los filamentos de cáñamo de cañamiza ha sido determinado mediante picnometría, siguiendo la técnica indicada en la sección 3.3.19. La fracción en volumen se ha calculado como se indica en la sección 3.3.20.

- Peso específico de la cañamiza de cáñamo: 1,10 g/cm³
- Fracción de volumen (20% en peso): 18,18 %
- Fracción de volumen (30% en peso): 27,27 %
- Fracción de volumen (40% en peso): 36,36 %

4.1.6 CARACTERIZACIÓN DE LAS FIBRAS TRATADAS CON SILANOS

Los filamentos tratados con Dynasilan 9118 se ensayaron empleando una técnica empírica para evaluar cualitativamente su hidrofobisidad. El ensayo se realizó a los filamentos sin tratar y tratados, observándose que los filamentos tratados han permanecido en la interfase entre ambos líquidos. En cambio los filamentos sin tratar, han pasado rápidamente a la fase acuosa, permaneciendo en el fondo de esta fase. Esto indica que los filamentos tratados con Dynasilan 9116 se comportan de modo significativamente diferente al ponerlos en contacto con el agua, evidenciando que el tratamiento ha sido efectivo.

4.1.7 POLARIDAD DE LOS MATERIALES

Para la evaluación de la demanda catiónica mediante la técnica de titulación coloidal, los diferentes materiales han sido cortados y se han clasificado por tamaño para que en todos los casos la fracción estudiada tuviera aproximadamente el mismo tamaño. EL objetivo es minimizar el efecto de la superficie específica y maximizar el efecto de la constitución química.

La polaridad de los materiales se realizó según la técnica de titulación coloidal, como de indicó en la sección 3.3.10. En la tabla 4.10 se presentan los valores de polaridad.

Tabla 4.10. Polaridad de los materiales determinada por titulación coloidal.

Polaridad	Meq. MGCh
Polipropileno	4,56
Filamento	29,70
Filamento hervido	24,08
Pasta comercial	13,53
Cañamiza	34,10
Fibra de vidrio	4,46

Como se puede observar en la tabla 4.10, la polaridad del polipropileno es significativamente inferior a los materiales de refuerzo, salvo respecto a la fibra de vidrio. También se debe señalar las diferencias respecto al contenido de lignina. La eliminación de la lignina también disminuye la polaridad, así como también la eliminación de pectinas, como es el caso de filamento hervido. Es notable además, la mayor polaridad de la cañamiza respecto a los filamentos, lo cual podría relacionarse al mayor contenido de lignina de la cañamiza.

CAPÍTULO 5

Efecto del polipropileno modificado con anhídrido maleico en las propiedades del polipropileno sin reforzar

RESUMEN

La obtención de mezclas total o parcialmente miscibles a partir de polímeros de un peso molecular medio-alto es dependiente de diferentes factores como son la naturaleza de ambas estructuras macromoleculares (grupos funcionales, peso molecular, capacidad de cristalización), la temperatura, el grado de compatibilidad, las interacciones intermoleculares y la capacidad de co-cristalizar. En muchos casos las interacciones intermoleculares establecidas entre ambos polímeros son debidas a fuerzas tipo Van der Waals, lo que condiciona en muchos casos la capacidad de obtener mezclas completamente homogéneas. Este efecto se traduce en una adhesión interfacial insuficiente y una morfología muy inestable, caracterizada por la segregación de fases dando lugar a propiedades mecánicas muy limitadas.

Así, con el objeto de determinar el efecto de la adición del polipropileno modificado con anhídrido maleico (MAPP) como agente de compatibilización sobre las propiedades físicas del polipropileno (PP) sin reforzar, se han estudiado las propiedades de los materiales elaborados a partir de la mezcla de ambos polímeros, con porcentajes de MAPP equivalentes a los adicionados a las distintas formulaciones de los materiales reforzados con filamento de cáñamo. Las propiedades mecánicas de estos materiales han sido evaluadas mediante ensayos mecánicos a tracción y a flexión. Además, se han estudiado los grupos funcionales característicos del grupo anhídrido de todos los materiales preparados. También se ha evaluado el comportamiento reológico del los polímeros y sus de mezclas, así como el comportamiento y estabilidad térmica de estos materiales. Se ha observado que la matriz mantiene sus propiedades, e inclusive, para algunos porcentajes de MAPP se han observado leves incrementos en éstas.

5.1 INTRODUCCIÓN

El mezclado de polímeros es una metodología efectiva para la obtención de materiales con propiedades intermedias entre las propiedades particulares de cada

componente, con el fin de obtener materiales con mejor relación propiedades/coste de producción. Este procedimiento es más económico y más rápido que el desarrollo de nuevos monómeros y/o rutas de polimerización, dirigidos hacia la producción de nuevos materiales.

El mercado de las mezclas poliméricas mantiene un crecimiento anual del orden del 10%, en especial en los sectores de la automoción, el eléctrico y el electrónico, el embalaje, el hogar y la construcción, con una producción que supera los 1500 millones Tm/año.

En la mayoría de los casos, el proceso de mezclado da lugar a un sistema heterogéneo con una elevada tensión interfacial y una pobre adhesión entre las fases, cuyo tamaño, forma y distribución de los componentes, es decir, la morfología de la mezcla, condiciona las propiedades.

Por eso uno de los aspectos de mayor interés en el estudio de las mezclas poliméricas heterogéneas es el conocimiento y el control de la morfología de las fases, especialmente cuando son procesadas en fundido, para la producción de nuevos materiales con mejores propiedades respecto de las que presentan sus componentes.

En el caso de mezclas entre dos polímeros de alto peso molecular, la mayor o menor homogeneidad de sus componentes dependerá, entre otros condicionantes, de la existencia interacciones entre los componentes. Estas interacciones pueden ser del tipo dador-aceptor, enlace de hidrógeno, dipolo-dipolo, ión-dipolo, entre otras.

En el caso de mezclas homogéneas, los componentes de la mezcla pierden parte de su identidad de manera que las propiedades de la mezcla generada se ajustan a un valor promedio que dependerá fundamentalmente de su composición. En el caso de mezclas parcialmente miscibles, coexisten dos fases cada una de las cuales está enriquecida en uno de los componentes. En las mezclas totalmente inmiscibles, la cohesión entre las fases es muy deficiente, y las interfases están muy diferenciadas. En algunos casos, tanto en mezclas homogéneas como heterogéneas, se produce un efecto sinérgico en alguna de las propiedades de las

mezclas que es difícil de predecir [1].

En el caso de una mezcla inmiscible bifásica, procesada a partir del estado fundido, las morfologías de las mezclas puede ser dispersa en forma de gotas, estratificada en forma filamentosa o laminar, o co-continuas.

La morfología del tipo dispersión en forma de gotas del componente de menor concentración en una matriz constituida por el componente de mayor concentración, suele ser la morfología más habitual, y fundamentalmente, mejora las propiedades de impacto.

Las mezclas con una morfología estratificada, especialmente la laminar, favorecen las propiedades de barrera, mientras que la morfología fibrilar, donde las propiedades están mejoradas en dirección de las fibras, favorece las propiedades a tracción y alargamiento. En el caso de mezclas de morfología co-continua, existe una combinación de las propiedades de ambos componentes poliméricos y todos los componentes de la mezcla contribuyen a las propiedades en todas las direcciones.

La forma, el tipo y distribución de las fases es el resultado del equilibrio entre la viscosidad y la elasticidad de las fases, las propiedades interfaciales, la composición de las mezclas y las condiciones de procesado.

En el inicio del proceso de mezclado se producen cambios morfológicos muy rápidos donde se reducen considerablemente las dimensiones de las fases, independientemente del tipo de mezclador empleado, y transcurre mediante un mecanismo de transformación de láminas, en forma de estructuras estriadas o estratificadas, las cuales posteriormente se fragmentan [2].

En general una morfología dispersa se forma cuando la composición de la mezcla es altamente asimétrica. El componente en menor concentración y con superior viscosidad en el fundido adopta la forma dispersa, en forma de partículas esféricas o pseudoesféricas, mientras que el componente en mayor concentración y con inferior viscosidad en el fundido, constituye la matriz de la mezcla.

En el caso de las mezclas co-continuas, una de las ecuaciones que tratan de

predecir su morfología, se basa en la composición de la mezcla y en su viscosidad y es mostrada como la ecuación 5.1. ϕ_A y ϕ_B son las concentraciones en volumen de las fases A y B, y η_A y η_B sus respectivas viscosidades.

$$\phi_A \eta_B = \phi_B \eta_A \quad (5.1)$$

Si la relación es inferior a la unidad, la fase A constituiría la fase dispersa en la matriz B, en cambio, si la relación es mayor que la unidad la fase B debería estar dispersa en la matriz A. De acuerdo con esto, el componente de mayor viscosidad podría estar disperso en el de menor viscosidad su fracción en volumen en la mezcla sea mayor [2].

En el procesado de polímeros es interesante la situación que se produce cuando uno de los componentes tiene una viscosidad muy inferior a la del otro componente. Es crucial alcanzar un buen nivel de mezcla en el menor tiempo posible y con la menor energía posible con el fin de minimizar la degradación térmica y mecánica. Pero esto no siempre es posible ya que el componente de baja viscosidad presenta tendencia a la segregación de fases, especialmente a velocidades de cizalla elevadas, lo que retrasa el proceso de mezclado.

Las propiedades físicas, químicas y mecánicas del polipropileno permiten que sea aplicado en una amplia variedad de productos obtenidos a través de procesos de extrusión o de inyección. La producción industrial de este polímero ha experimentado un gran crecimiento en la última década debido a su bajo costo, sus buenas propiedades térmicas y mecánicas y su utilización en mezclas poliméricas y materiales compuestos. Tal y como se mencionó anteriormente, la principal limitación del polipropileno es su elevado carácter apolar que impide su compatibilización con otros polímeros como son las poliamidas, poliésteres, policarbonatos, y elastómeros entre otros, así como con diferentes tipos de refuerzos tales como fibra de vidrio y materiales lignocelulósicos entre otros. Esta baja polaridad limita sus aplicaciones en algunas áreas impidiendo el desarrollo de

nuevos materiales. Una de las vías para mejorar la compatibilidad del PP con estas matrices poliméricas así como con los diferentes refuerzos pasa por la introducción de grupos funcionales polares, como el anhídrido maleico, en las cadenas de PP induciendo una dispersión más homogénea de aditivos, cargas y refuerzos. [3].

Este polipropileno modificado con anhídrido maleico (MAPP) es adicionado a la matriz de polipropileno con el fin de interactuar tanto con la fase de refuerzo como con la matriz de PP del material compuesto. En la bibliografía está ampliamente recogido el efecto compatibilizante de este co-polímero para materiales basados en PP como matriz polimérica.

Desde un punto de vista teórico, sería necesaria una funcionalización cuantitativamente apropiada del MAPP para interactuar con las cargas/refuerzos y un peso molecular suficientemente largo para que se produzca una efectiva difusión de sus cadenas macromoleculares entre las cadenas de la matriz, para dar lugar a un red formada por ambos tipos de cadenas que permita su co-cristalización.

El empleo del polipropileno y un compatibilizador implica la formación de una mezcla binaria. Los compatibilizadores se aplican "*in situ*" durante el proceso de procesado. Una adecuada selección del compatibilizador puede reducir la tensión interfacial entre los componentes del material compuesto, y mejorar las propiedades mecánicas. Para ello es importante determinar la cantidad crítica del compatibilizador y además del área interfacial ocupada por éste para obtener una tensión superficial más baja y prevenir la coalescencia de partículas.

En este capítulo se ha estudiado el efecto de la adición del polipropileno modificado con anhídrido maleico (MAPP) como agente de compatibilización en las propiedades del polipropileno (PP) sin reforzar. Para ello se han estudiado las propiedades mecánicas, reológicas y térmicas de los materiales elaborados a partir de la mezcla de ambos, con porcentajes de MAPP equivalentes a los empleados para compatibilizar los materiales compuestos reforzados.

5.2 PROPIEDADES MECÁNICAS DE LAS MEZCLAS DE POLIPROPILENO COMPATIBILIZADO CON POLIPROPILENO MODIFICADO CON ANHÍDRIDO MALEICO (MAPP)

5.2.1 Propiedades mecánicas a tracción

Los ensayos a tracción de los materiales formados por polipropileno modificado con MAPP permiten determinar si la presencia de este copolímero afecta a las propiedades mecánicas a tracción del polipropileno. Para tal fin se han elaborado materiales con polipropileno compatibilizados con porcentajes crecientes de MAPP, para después ser utilizados como matriz de materiales compuestos reforzados con cáñamo. En este capítulo, los porcentajes de MAPP se expresan en base al peso de polipropileno.

Tabla 5.1. Correspondencias entre los porcentajes de MAPP en la mezcla PP/MAPP en base al peso de polipropileno y los porcentajes en los materiales compuestos reforzados expresados en base al peso de refuerzo.

Materiales compuestos		Mezclas MAPP/PP	
Refuerzo (% en peso)	MAPP ^A	PP (%)	MAPP ^B
0	0	100,00	0,00
	0	0,00	0,00
20	2	99,50	0,50
	4	99,00	1,00
	6	98,50	1,50
	8	98,00	2,00
30	0	0,00	0,00
	2	99,14	0,86
	4	98,29	1,71
	6	97,43	2,57
40	8	96,57	3,43
	0	0,00	0,00
	2	98,67	1,33
	4	97,33	2,67
40	6	96,00	4,00
	8	94,67	5,33

^A: (% en peso respecto de refuerzo). ^B: (% en peso respecto de de PP)

Las cantidades de MAPP adicionadas a la matriz de PP son las mismas que las que se añadieron a los materiales compuestos reforzados con un 20, 30 y 40 % en peso de cáñamo, refiriéndose la cantidad de MAPP a la cantidad de refuerzo añadida. En la tabla 5.1 se recogen ambos porcentajes de MAPP para los materiales compuestos reforzados con cáñamo así como para las mezclas PP-MAPP.

Los porcentajes de MAPP en base al peso del PP, escritos en azul en la tabla 5.1, corresponden a los porcentajes utilizados para realizar el presente estudio. En la tabla 5.2 se muestran los resultados de las propiedades a tracción para el PP modificado con porcentajes crecientes de MAPP, con sus desviaciones típicas.

Tabla 5.2. Propiedades mecánicas de las mezclas PP-MAPP.

PP (%)	MAPP (%)	C _T (MPa)	A _T (%)	E _T (GMPa)	T (kJ/m ²)
100,00	0,00	27,6 (0,5)	9,3 (0,2)	1,14 (0,06)	475,5 (9,4)
99,50	0,50	27,2 (0,4)	9,0 (0,3)	1,22 (0,06)	451,2 (4,9)
99,00	1,00	27,6 (0,3)	8,9 (0,2)	1,24 (0,06)	456,6 (4,5)
98,50	1,50	28,8 (0,4)	8,4 (0,3)	1,33 (0,04)	474,3 (7,0)
98,00	2,00	28,5 (0,4)	8,8 (0,2)	1,28 (0,07)	469,7 (5,7)
97,43	2,57	28,7 (0,8)	8,6 (0,2)	1,32 (0,08)	477,9 (13,2)
96,57	3,43	27,9 (0,2)	8,9 (0,2)	1,29 (0,05)	462,5 (4,0)
96,00	4,00	27,6 (0,2)	9,0 (0,2)	1,22 (0,03)	457,6 (4,6)
94,67	5,33	26,8 (0,2)	9,2 (0,2)	1,23 (0,03)	448,8 (2,9)

C_T: Tensión máxima a tracción
 A_T: Alargamiento a rotura

E_T: Módulo de Young
 T: Tenacidad

5.2.1.1 Tensión máxima a tracción

Estos valores de tensión máxima a tracción representan la fuerza máxima alcanzada por unidad de sección de las probetas ensayadas. Los cambios de estas propiedades como consecuencia de la mezcla PP/MAPP, pueden indicar cambios morfológicos respecto al polipropileno puro. Como es sabido, la distribución de la longitud de cadenas del polímero es uno de los factores que afecta a las propiedades térmicas y mecánicas finales de los materiales. Así, una disminución en la distribución de la longitud de las cadenas poliméricas, principalmente disminuirá la viscosidad, resistencia a tracción y el alargamiento a rotura, mientras

que aumentará su tendencia a cristalizar.

Los resultados de la tabla 5.2 muestran que porcentajes crecientes de MAPP han afectado a la tensión máxima a tracción con respecto a la del polipropileno cuando el porcentaje de MAPP es superior al 4%, llegando incluso a ser inferior al polipropileno puro. Esta disminución se atribuye a los cambios en la distribución de la longitud de cadena dentro del material cuando se adicionan cantidades crecientes del MAPP, dado que este co-polímero posee un peso molecular significativamente más bajo (M_n : 24800, M_w : 47000) que el polipropileno.

De forma general, se puede señalar que el polipropileno no sufre pérdidas de su resistencia a tracción como consecuencia del mezclado con el MAPP hasta un 4% en peso de MAPP en la mezcla. En este intervalo, los materiales mantienen, e inclusive, incrementan levemente las resistencias a tracción.

Estudiando la evolución de esta propiedad se puede señalar, que con el incremento del contenido de MAPP hasta un 1,5% MAPP no hubo cambios significativos en la tensión máxima a tracción. Pero entre 1,50 y 2,57% de MAPP esta propiedad ha aumentado hasta un 5% respecto al PP. A partir del 2,57% de MAPP, la tensión máxima a tracción tampoco ha variado significativamente respecto al polipropileno. Sin embargo para un 4% de MAPP esta propiedad disminuye levemente respecto de las otras mezclas y del PP puro.

5.2.1.2 Alargamiento máximo a tracción

Este alargamiento corresponde a la deformación de la probeta cuando ha alcanzado la tensión máxima a tracción. Los resultados de los ensayos a tracción muestran que con la adición de MAPP se observa se produce una leve disminución del alargamiento máximo a tracción de los materiales. Para la formulación del 1,5% en peso de MAPP se observa una disminución del alargamiento máximo de hasta un 9% del valor correspondiente al PP puro. Estos resultados se relacionan con el hecho de que cuando los materiales poliméricos son sometidos a esfuerzos de tracción, se produce un movimiento y ordenamiento de las cadenas poliméricas, en la dirección del esfuerzo. En el caso de la mezcla de polipropileno con el MAPP, este movimiento está afectado por la presencia del grupo anhídrido injertado en la cadena de MAPP. El mayor volumen de este grupo respecto a los grupos metilos,

restringen la movilidad de estas cadenas, y esto conlleva una menor capacidad de deformación cuando los polímeros son sometidos a esfuerzos de tracción. También, la disminución de la distribución de la longitud de las cadenas poliméricas contribuye a la disminución del alargamiento a tracción.

5.2.1.3 Módulo de Young

La rigidez de los materiales obtenidos de la mezcla PP/MAPP, dada por el valor del módulo de Young, no ha variado de forma sustancial respecto al polipropileno puro. Es importante señalar en este sentido, que la determinación del módulo de Young se determina en el inicio del tramo de la zona elástica, es decir, a valores de deformación bajos. En esta zona es difícil de observar el efecto de la disminución de la distribución de la longitud de cadena o de la presencia de los grupos anhídrido maleico. Por otro lado la tensión y el alargamiento se estudian en la zona plástica, donde las deformaciones y el ordenamiento de cadena juegan un papel importante sobre estas propiedades.

5.2.1.4 Tenacidad

Los valores de tenacidad que se indican que se presentan en la tabla 5.2 corresponden a las áreas debajo de las curvas esfuerzo - deformación para un alargamiento máximo alcanzado para el ensayo de tracción de 20 mm. Las probetas no alcanzaron la rotura debido a que el equipo posee un límite para la capacidad de almacenamiento de los datos fuerza-deformación. Los resultados obtenidos permiten indicar que para este alargamiento alcanzado, el contenido de MAPP no afecta levemente a la tenacidad del PP.

5.2.2 Propiedades mecánicas a flexión

En la tabla 5.3 se muestran los resultados obtenidos en los ensayos a flexión para el PP modificado con porcentajes crecientes de MAPP.

Tabla 5.3. Propiedades a flexión de los materiales de PP / MAPP.

PP (%)	MAPP (%)	C _F (MPa)	A _F (%)	E _F (MPa)
100,00	0,00	40,2 (1,0)	9,6 (0,2)	1,13 (0,05)
99,50	0,50	42,0 (0,6)	9,4 (1,0)	1,20 (0,03)
99,00	1,00	45,8 (0,7)	9,3 (1,4)	1,32 (0,03)
98,50	1,50	43,9 (0,4)	9,2 (1,0)	1,26 (0,03)
98,00	2,00	41,6 (0,5)	9,4 (0,8)	1,19 (0,03)
97,43	2,57	39,4 (0,6)	9,5 (0,6)	1,12 (0,03)
96,57	3,43	39,4 (0,6)	9,4 (0,3)	1,14 (0,02)
96,00	4,00	39,8 (0,6)	9,6 (1,1)	1,14 (0,04)
94,67	5,33	40,4 (0,5)	9,4 (0,4)	1,16 (0,03)

C_F: Tensión máxima a flexiónA_F: Alargamiento máximo a flexiónE_F: Módulo elástico

5.2.2.1 Tensión máxima a flexión

El estudio de esta propiedad es más complejo que las propiedades a tracción, dado que intervienen otros esfuerzos aparte de los de tracción, tales como esfuerzos de compresión y cizallamiento. La tensión máxima a flexión corresponde al esfuerzo máximo de la parte externa del material ubicado en la zona de aplicación de la tensión.

Así, una disminución en la distribución de la longitud de las cadenas poliméricas, principalmente disminuirá la componente del esfuerzo a tracción, atribuido a la disminución de la distribución de la longitud de cadena dentro del material cuando se adicionan cantidades crecientes del MAPP.

Los resultados muestran que porcentajes crecientes de MAPP han afectado a la tensión máxima a flexión del PP. El incremento del contenido de MAPP desde el 0,5 al 1%, ha aumentado progresivamente la tensión a flexión de los materiales hasta un 14% respecto al PP, a partir del cual ha disminuido llegando a ser similar a la del PP para el material con un 5,3% en peso de MAPP.

5.2.2.2 Alargamiento máximo a flexión

Con la adición de MAPP se observan una disminución en el alargamiento máximo a flexión, respecto al PP puro. El alargamiento a flexión ha descendido levemente con el aumento del porcentaje de MAPP desde el 0,5 hasta el 1,5% MAPP, llegando a ser un 4% inferior al PP. Desde el 1,5 al 2,57% MAPP el alargamiento a flexión no ha variado significativamente. Los materiales a los que se han adicionado porcentajes de MAPP superiores al 2,57% han mostrado un incremento de esta propiedad, sin alcanzar valores superiores al PP puro. La disminución del alargamiento a flexión se relaciona directamente con una menor capacidad de deformación de los materiales, que como ya se ha indicado al analizar el alargamiento máximo a tracción, se atribuye a la disminución de la distribución de la longitud de cadena y a la presencia del grupo anhídrido injertado en la cadena del MAPP.

5.2.2.3 Módulo elástico

Los materiales obtenidos de la mezcla PP/MAPP, poseen una rigidez similar al polipropileno puro. Aquí también se debe tener en cuenta lo que se ha indicado para el módulo de Young, que esta propiedad se determina en el inicio del tramo de la zona elástica, es decir, a valores de tensiones muy bajas. En esta zona es difícil de observar el efecto de la disminución de la distribución de la longitud de cadena o de la presencia de los grupos de anhídrido maleico.

5.2.2.4 Espectroscopía de infrarrojos (FTIR)

Las bandas características del anhídrido se presentan como vibraciones “stretching” del grupo carbonilo observable en el intervalo del espectro comprendido entre 1900 y 1700 cm^{-1} . El espectro obtenido es concordante con observaciones realizadas en los espectros FTIR del polipropileno modificado con anhídrido maleico Epolene E-43 [4]. Los espectros de FTIR es una herramienta muy empleada para la caracterización del MAPP [5,6,7].

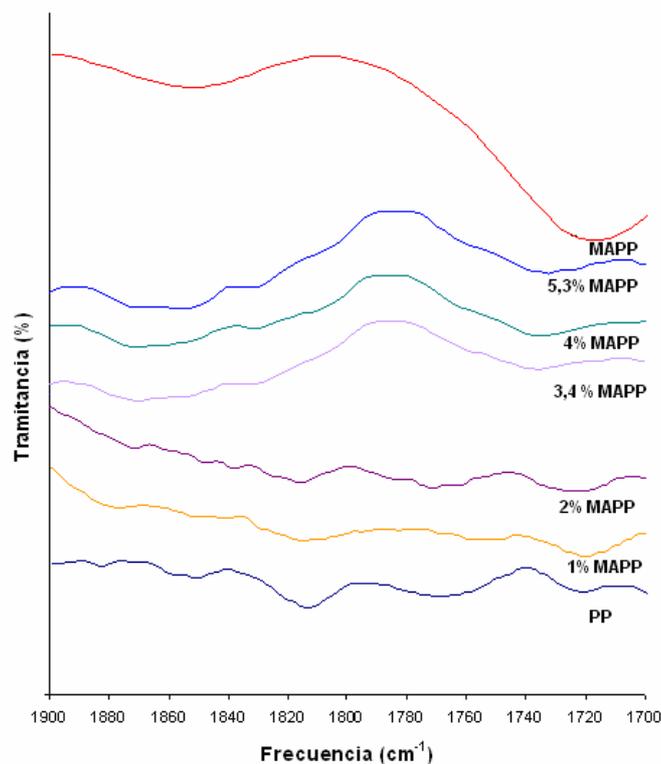


Figura 5.1. Espectros FTIR del PP, MAPP y mezclas PP/MAPP.

El espectro del MAPP se diferencia del espectro del PP por la presencia de las bandas de vibración “stretching” a 1800 cm^{-1} del grupo carbonilo (C=O), y las bandas de vibración “stretching” a 1735 cm^{-1} del grupo carbonilo del anhídrido (O=C-O-C=O).

Como se puede observar en la figura 5.1 las bandas características del grupo carbonilo del MAPP, no se perciben a bajas concentraciones. En cambio cuando el contenido en MAPP es superior al 3%, dicha bandas son distinguibles en el espectro.

5.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) y Termogravimetría (TGA)

Para observar sí el comportamiento de las propiedades térmicas de los materiales debido a la incorporación de MAPP al PP, se han realizado análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC). En la tabla 5.4 se presentan las temperaturas de

fusión y el porcentaje de cristalinidad de los materiales que contienen cantidades crecientes de MAPP. Las temperaturas de fusión no han mostrado cambios importantes debido a la adición de MAPP. El porcentaje de cristalinidad se ha determinado mediante la relación porcentual del calor de fusión del material (ΔH_f), respecto al calor de fusión del material teórico al 100% de cristalinidad ($\Delta H_f^{100\%} = 204 \text{ J/g}$).

La fracción cristalina, ha aumentado progresivamente hasta un 13% respecto al PP, cuando el porcentaje de MAPP se ha elevado de 0,5 hasta 1,5%. Para porcentajes mayores de 1,5% MAPP el porcentaje de cristalinidad continúa siendo superior al porcentaje de cristalinidad del PP, disminuyendo bruscamente para la mezcla con un 5,3% en peso de MAPP.

Tabla 5.4. Temperaturas de fusión y cristalinidades de las mezclas de MAPP/PP obtenidas a partir de calorimetría diferencial de barrido (DSC).

		T_m (°C)	X_c (%) ($\Delta H_f^{100\%} = 204 \text{ J/g}$, $X_c = 100$)
PP		168,67	53,7
PP (%)	MAPP (%)	Mezclas PP/MAPP	
99,50	0,50	169,83	58,9
99,00	1,00	169,83	59,6
98,50	1,50	169,33	62,6
98,00	2,00	170,33	59,1
97,43	2,57	169,10	59,3
96,57	3,43	170,50	61,5
96,00	4,00	169,00	63,8
94,70	5,30	168,17	53,8

ΔH_m : Calor de fusión normalizado

X_c : Porcentaje de cristalinidad

T_m : Temperatura de fusión

Dado que las cantidades de MAPP empleadas son pequeñas, se han realizado otras mezclas, con cantidades de MAPP en la mezcla superiores, para definir la tendencia del comportamiento de la temperatura de fusión y de la cristalinidad. Las mezclas preparadas han sido con un 20, 40 y 50% en peso de MAPP.

La tendencia de la temperatura de fusión es de aumentar conforme se incrementa el porcentaje en peso de MAPP, debido a cambios en la distribución de pesos moleculares, y la morfología de las mezclas.

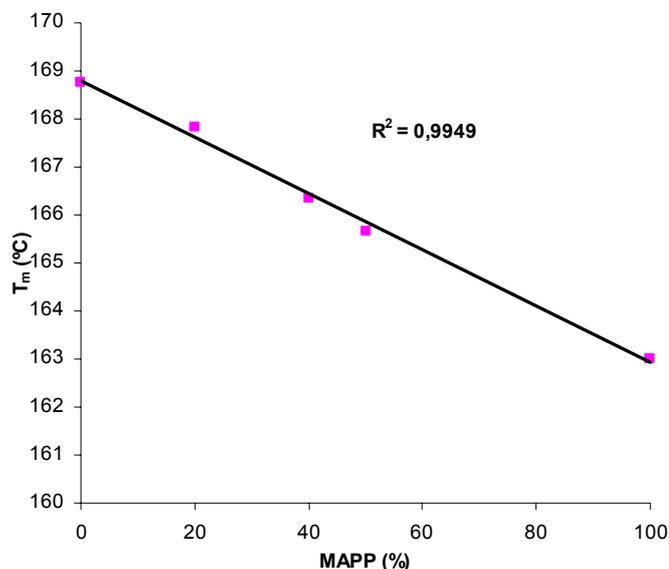


Figura 5.2. Influencia en la temperatura de fusión de la mezcla con el incremento del contenido en MAPP.

Los termogramas de la figura x, correspondientes a las muestras de PP, MAPP y de las mezclas PP/MAPP 80:20, 60:40 y 50:50 se comportan como mezclas miscibles. Las mezclas de PP/MAPP muestran endotermas de fusión, donde los picos se entre los con los picos de fusión del PP puro y el MAPP, respectivamente, implicando que ambos polímeros cristalizan conjuntamente.

A diferencia del polipropileno puro, las curvas de MAPP muestran dos picos endotérmicos, uno a menor temperatura y otro a temperatura más elevada. Debido a la presencia de grupos funcionales en las moléculas de MAPP, se forman cristales imperfectos. Así, el primer pico representa la fusión de los cristales imperfectos, mientras que el segundo pico se atribuye a la fusión de los cristales de mayor estabilidad.

Debido a la complejidad de las mezclas de polímeros cristalinos y en especial de polímeros con pocas diferencias en la estructura química, es difícil de interpretar las diferencias morfológicas tales como separación de fases o cristalización conjunta. Se ha señalado que las termodinámicas tienen poco efecto sobre las morfologías de la fase resultante en las mezclas PP/MAPP. Cuando las mezclas se funden ocurren dos tipos de interacciones.

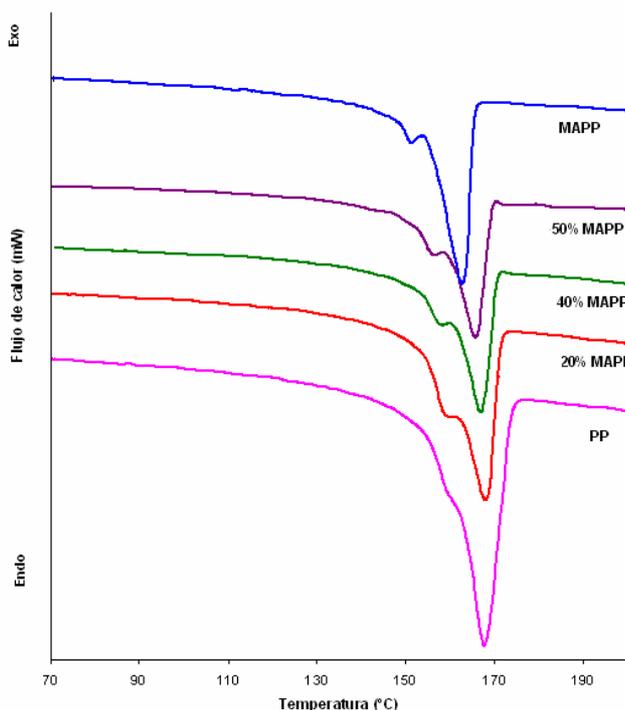


Figura 5.3. Curvas fusión del PP, MAPP y mezclas MAPP/PP.

La figura 5.13 muestra las curvas termogravimétricas (TGA) del PP, MAPP, y las mezclas 20, 40 y 50% en peso de MAPP. Las curvas del MAPP y las mezclas de PP/MAPP indican que se degradan a temperaturas más elevadas que el PP puro.

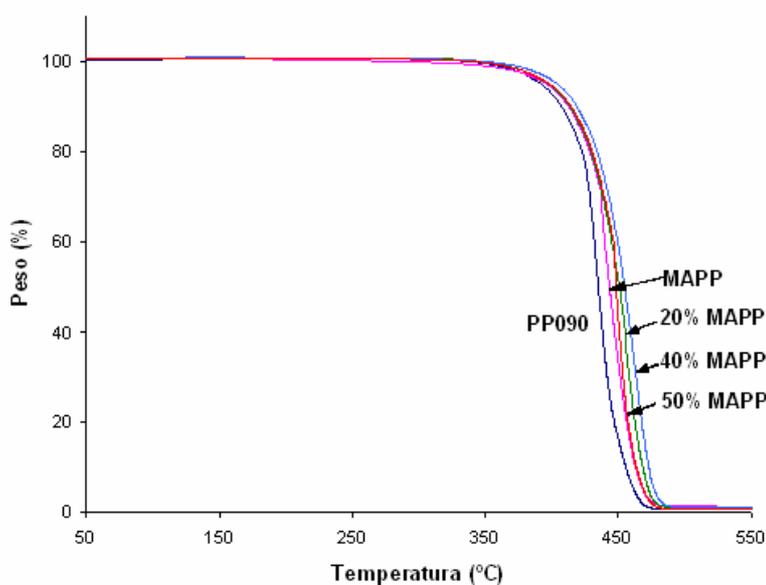


Figura 5.4. Curvas de degradación del PP, MAPP y mezcla de PP/MAPP.

Una es la interacción entre las moléculas de PP y los segmentos de propileno del MAPP, la cual es favorable para la miscibilidad del PP y el MAPP. La otra interacción se debe a las interacciones polares entre los grupos de anhídrido maleico, que tienden a causar agregación de las moléculas de MAPP. La competencia entre estas dos interacciones determina las características de la mezcla fundida.

La tabla 5.5 muestra las temperaturas en las que el PP, MAPP, y las mezclas se degradan hasta 10 y 50% en peso.

Tabla 5.5. Temperaturas a las que produce un 10 y 50% de pérdida de peso del PP, MAPP y las mezclas PP/MAPP.

% MAPP	Pérdida de peso (%)	
	10%	50%
0,0	413	441
5,3	413	451
20,0	419	455
40,0	415	448
50,0	418	449

5.5 Índice de fluidez (MFI) de las mezclas

Para estudiar el comportamiento reológico de las mezclas PP/MAPP se ha realizado el estudio del índice de fluidez de los materiales a 230°C y una tensión de 2,16 kg, tal y como se ha descrito en el apartado de materiales y métodos. En la tabla 5.6 se muestran los valores del índice de fluidez (MFI) para el material que contiene la máxima cantidad de MAPP empleada para compatibilizar los materiales compuestos reforzados. Para un contenido de 5,3% en peso de MAPP, el índice de fluidez de la mezcla muestra un leve incremento del 10% respecto del PP puro.

Tabla 5.6. Índice de fluidez de las mezclas de PP/MAPP.

% MAPP	MFI (g/10min)
0,0	31 ± 0,9
5,3	33 ± 0,5
20,0	63 ± 0,6
40,0	121 ± 3,0
50,0	>>>

En la tabla 5.6 puede observarse que las mezclas de PP con un 20, 40 y 50% en peso de MAPP muestran una tendencia ascendente en el índice de fluidez. De hecho, el índice de fluidez de la mezcla con 50% en peso, no se ha podido determinar experimentalmente con el equipo disponible, debido a la elevada fluidez del material.

El índice de fluidez de un material está directamente relacionado con la longitud de la cadena polimérica. Cuanto más bajo es el valor del peso molecular el polímero tanto más alto será su valor del índice de fluidez. Ello es debido a que para una determinada temperatura los cristales de un polímero con un peso molecular más bajo son más pequeños y por tanto funden a una temperatura más baja, fluyendo con mayor facilidad.

5.6 Bibliografía

- 1 Marco, C. (2004) Mezclas poliméricas. I. Compatibilización. Ciencia y Tecnología de Materiales Poliméricos - Instituto de Ciencias y Tecnología de Polímeros – Madrid, España, Volumen I, 265-272.
- 2 Marco, C. (2004) Mezclas poliméricas. II. Morfología. Ciencia y Tecnología de Materiales Poliméricos - Instituto de Ciencias y Tecnología de Polímeros – Madrid, España, Volumen I, 265-272.
- 3 Arandes, J. M.; Bilbao, J.; López Valério, D. (2004) Reciclado de residuos plásticos, Revista Iberoamericana de Polímeros Volumen 5(1).
- 4 Kazayawoko, M.; Balatinez, J. J.; Woodhams, R. T.; J. (1997). Diffuse reflectance fourier transform infrared spectra of wood fibers treated with maleated polypropylenes, *Journal of Applied Polymer Science* 66(6):1163–1173.
- 5 Sclavons, M.; Laurent, M.; Devaux, J.; Carlier, V. (2005) Maleic anhydride-grafted polypropylene: FTIR study of a model polymer grafted by ene-reaction. *Polymer*, 46(19):8062-8067.
- 6 Sclavons, M.; Franquinet, P; Carlier, V.; Verfaillie, G.; Fallais, I.; Legras, R.; Laurent, M.; Thyron, F.C. (2000) Quantification of the maleic anhydride grafted onto polypropylene by chemical and viscosimetric titrations, and FTIR spectroscopy. *Polymer* 41(6):1989–1999.
- 7 Sclavons, M.; Carlier, V.; De Roover, B.; Franquinet, P.; Devaux, J.; Lecras, R. (1996) The Anhydride Content of Some Commercial PP-g-MA: FTIR and Titration. *Journal of Applied Polymer Science*, 62: 1205-1210.

CAPÍTULO 6

Evaluación de las propiedades de los materiales compuestos reforzados con filamentos de cáñamo

RESUMEN

Este capítulo evalúa el potencial de los filamentos de cáñamo como material de refuerzo de una matriz de polipropileno (PP). Para tal fin se han estudiado las propiedades mecánicas a tracción, flexión e impacto, de los materiales compuestos con un 20, 30 y 40% en peso de filamento de cáñamo respecto del PP. Así mismo, se ha analizado el efecto del uso del polipropileno modificado con anhídrido maleico (MAPP) como agente de acoplamiento y de compatibilización con el fin de optimizar las propiedades mecánicas de estos materiales. La adhesión entre el refuerzo y la matriz se ha examinado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). La formación de enlaces covalentes entre el MAPP y los filamentos lignocelulósicos se ha evaluado por espectroscopía de infrarrojo (FTIR). La estabilidad térmica de los materiales se ha analizado mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y termogravimetría (TGA). También se ha estudiado la absorción de humedad de estos materiales compuestos en un ambiente acondicionado a una temperatura de 23°C y 50% de humedad relativa (HR) y por inmersión en agua a 23°C. De los resultados obtenidos se desprende que los filamentos de cáñamo poseen suficiente capacidad para actuar como refuerzo en los materiales compuestos basado en PP debido a sus propiedades intrínsecas. La adición de MAPP conduce a materiales compuestos con unas resistencias a tracción y flexión de hasta el 70% de las que se obtienen con compuestos de PP reforzados con fibra de vidrio. Para finalizar se comparan las propiedades mecánicas específicas respecto a los materiales reforzados con fibra de vidrio.

6.1 INTRODUCCIÓN

Los filamentos de materiales lignocelulósicos procedentes de recursos renovables se presentan en la industria de los materiales compuestos, como una alternativa a los materiales de refuerzo convencionales. Las ventajas de las fibras naturales sobre los materiales de refuerzo o carga tradicionales son su bajo coste, baja densidad, elevada

rigidez, buenas propiedades específicas y térmicas, y biodegradabilidad. Por otro lado desde un punto de vista económico, el precio de estos filamentos se encuentra entre 0,3 – 0,5 euros/kg, [1] frente a un mínimo de 1,2 euros/kg que cuestan las fibras de vidrio. Entre las limitaciones que presentan se pueden indicar aquellas relacionadas con su menor resistencia mecánica, comparada con la fibra de vidrio, que se traduce en inferiores propiedades físico-mecánicas de los materiales compuestos. La elevada capacidad higroscópica de las fibras celulósicas provoca la absorción de humedad y la degradación de las fibras por la presencia de hongos o microorganismos, además de repercutir en la estabilidad dimensional del sistema. Otro inconveniente de las fibras naturales es su naturaleza polar la cual disminuye su compatibilidad con las matrices poliméricas de naturaleza apolar, perjudicando su dispersión e impregnación por el polímero. Otra desventaja es la temperatura relativamente baja de procesamiento, limitada a un máximo de 220 °C, para evitar la degradación de las fibras y/o la posibilidad de emisiones de componentes volátiles.

Con el fin de superar la incompatibilidad debida a la diferente polaridad superficial de los componentes del material compuesto se han empleado diferentes metodologías. De entre estas metodologías cabe destacar el uso de agentes de acoplamiento y técnicas de modificación superficial, tales como tratamientos alcalinos, acetilación y co-polimerización por injerto. Entre los agentes de acoplamiento, se ha introducido en la industria el polipropileno modificado con anhídrido maleico (MAPP) para mejorar la compatibilización entre las fibras naturales y las matrices poliolefinicas y así mejorar la adhesión fibra-matriz en la interfase. Así, cuando se utiliza MAPP como agente de compatibilización, las resistencias mecánicas pueden aumentar debido a una mayor adhesión entre el refuerzo y la matriz.

6.2 PROPIEDADES DE LOS MATERIALES COMPUESTOS REFORZADOS CON FILAMENTO DE CÁÑAMO

El estudio de las propiedades de los materiales compuestos reforzados con filamentos se ha estructurado de forma que en primer lugar se analizan las propiedades mecánicas de los materiales reforzados con 20, 30 y 40 % en peso de filamento y de los materiales reforzados con 40% en peso de filamentos modificados mediante

distintos tratamientos superficiales. Se pretende conocer su potencial como refuerzo tal cual y ver si es posible incrementar estas propiedades mediante la modificación de las propiedades superficiales de los filamentos. La formación de enlaces covalentes entre el MAPP y los filamentos lignocelulósicos se ha evaluado por espectroscopía de infrarrojo (FTIR). La interfase entre los filamentos y el polipropileno ha sido observada a través de microscopía electrónica de barrido (SEM). La técnica SEM-EDS ha sido empleada para detectar la presencia de silicio en la superficie de los filamentos tratados con Dynasilan 9116. También se ha estudiado el efecto del contenido en peso de filamentos de cáñamo sobre las propiedades térmicas de los materiales mediante técnicas de calorimetría diferencia de barrido (DSC) y termogravimetría (TGA). Por último se presentan los resultados de los ensayos de absorción de humedad para caracterizar el comportamiento dimensional de los materiales compuestos en ambientes húmedos. Las propiedades mecánicas también se expresan como propiedades específicas de los materiales compuestos, con el fin de poder comparar estas propiedades por unidad de peso respecto a los materiales compuestos reforzados con fibra de vidrio.

6.2.1 Efecto del porcentaje de refuerzo sobre las propiedades mecánicas

6.2.1.1 Propiedades mecánicas a tracción { XE "6.2.1.1 Propiedades mecánicas a tracción" }

La tabla 6.1 presenta los valores de las tensiones máximas a tracción, con sus desviaciones típicas, los alargamientos cuando se alcanzan las tensiones máximas, la tenacidad, y también la rigidez de los materiales mediante los módulos de Young de los materiales compuestos reforzados con filamento de cáñamo, en función de los porcentajes en peso de filamento.

Tabla 6.1 Propiedades mecánicas a tracción de los materiales compuestos de polipropileno reforzado con filamento (Desvió estándar).

	σ_T (MPa)	ε_T (%)	E_T (GPa)	T (kJ/m ²)
PP	27,6 (0,5)	9,3 (0,2)	1,1 (0,1)	475,5 (9,4)
Refuerzo (%)	Materiales compuesto			
20	29,5 (0,7)	3,4 (0,1)	2,1 (0,1)	93,1 (9,6)
30	32,7 (0,5)	3,1 (0,1)	2,6 (0,2)	76,3 (6,3)
40	32,8 (0,9)	2,9 (0,2)	3,5 (0,3)	66,5 (5,1)

σ_T : Tensión máxima a tracción
 ε_T : Alargamiento a rotura

E_T : Módulo de Young
T: Tenacidad

Los valores de las tensiones máximas a tracción muestran que esta propiedad aumenta levemente con el incremento del contenido en peso de filamento en la matriz de polipropileno. Así, la tensión máxima a tracción de los materiales compuestos reforzados con 20, 30 y 40% en peso de filamento ha alcanzado un incremento de un 7, 18 y 19%, respecto al polipropileno puro. Cuando se adicionan porcentajes de filamento superiores al 30% no se consiguen mayores incrementos en la tensión máxima a tracción, como se puede observar en el gráfico de la figura 6.1.

Este resultado es coincidente con las tendencias observadas en materiales compuestos de polipropileno reforzados con yute [2] y fibras de álamo con tratamiento quimtermomecánico (CTMP) [3], donde se ha observado una leve mejora en la resistencia a tracción. Aunque en general en la bibliografía se indica que las propiedades mecánicas disminuyen con el aumento del contenido de fibra en los materiales compuestos, tal es el caso de las fibras naturales de kenaf [4], y lino [5].

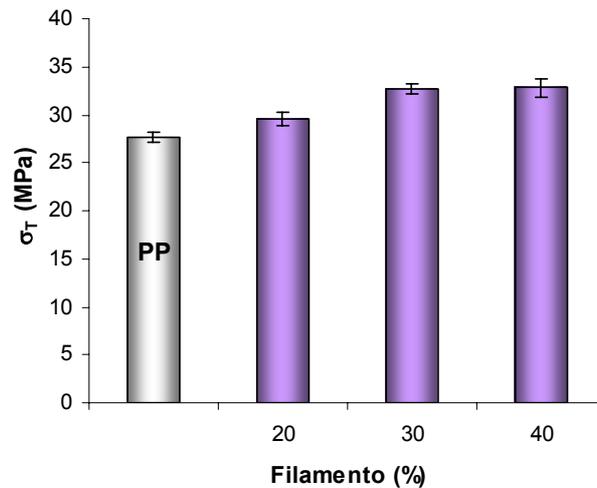


Figura 6.1. Tensión máxima a tracción de los materiales compuestos en función del contenido de refuerzo.

Estas mejoras se producen a pesar de que la interfase entre el filamento y la matriz no presenta las condiciones más favorables para que se produzca un refuerzo eficiente. Esta limitada eficiencia en el refuerzo de la matriz se debe relacionar con la diferente polaridad de los componentes del material compuesto, ya que los materiales lignocelulósicos presentan un carácter polar, mientras que la matriz termoplástica posee una naturaleza apolar. Esta propiedad de los materiales lignocelulósicos hace que la adhesión entre el refuerzo y el PP no sea óptima y ello conduce a propiedades mecánicas que son poco satisfactorias [6].

La polaridad de los materiales empleados ha sido medida mediante la técnica de titulación coloidal, expresada como microequivalentes de metil-glicol-chitosan (MGCh) por gramo de material, pone de manifiesto la existencia de diferencias muy significativas de polaridad. Así los filamentos de cáñamo pueden fijar 29,7 μeq de MGCh por gramo de filamento, la cual es una cantidad de polímero catiónico significativamente mayor que la matriz de PP. Por otro lado, las fibras de vidrio modificadas para su compatibilización con el PP, presentan valores de 4,56 μeq de MGCh por gramo de filamento. Desde un punto de vista teórico este hecho debería conllevar que el material de refuerzo no sólo no mejorará las propiedades mecánicas de la matriz de PP, sino que incluso conducirá a una disminución de las propiedades

de los materiales compuestos al aplicar porcentajes crecientes de material, debido a la elevada energía superficial de los filamentos de cáñamo.

Ya que no debe existir una buena compatibilidad química interfacial, hay que pensar en otros mecanismos de adhesión que permitan obtener esta mejora en las propiedades del material compuesto de PP reforzado con filamentos de cáñamo. Los filamentos de cáñamo, presentan una superficie irregular, constituida por estrías que se extienden longitudinalmente. Esta morfología permite que en la interfase filamento/matriz puedan establecerse anclajes de tipo mecánicos entre el filamento y la matriz como consecuencia del recubrimiento y de la interdifusión del polímero en la superficie del refuerzo [7].

Recientemente [6,8], se ha constatado que si los filamentos se someten a una operación de refinado, que implica un aumento de la superficie específica, (mayor superficie por unidad de peso), las propiedades mecánicas de los materiales compuestos aumentan. El refinado del filamento provoca una fibrilación superficial, incremento de la flexibilidad y una ligera disminución de la longitud de los filamentos. El resultado del refinado es una mayor capacidad de anclaje como consecuencia del aumento de la superficie específica y flexibilidad del filamento.

También es necesario señalar, que durante el procesamiento del material compuesto se alcanzan temperaturas superiores a la temperatura de transición vítrea de la lignina, alrededor de 140 °C, lo que puede producir un reblandecimiento de esta sustancia, que se encuentra concentrada en la lámina y que mantiene unidos a los filamentos [9]. Las acciones mecánicas y térmicas que sufren los filamentos durante el procesamiento favorecerían una mayor individualización de las fibras.

Estos mecanismos de anclaje mecánico tienen su limitación, ya que las propiedades de los materiales compuestos con un 40% en peso de refuerzo, no aumentan sus propiedades a tracción y a flexión con respecto a los materiales con un 30% en peso de refuerzo. La aplicación del refuerzo en una matriz con índice de fluidez elevado debería mejorar los incrementos relativos de las propiedades al existir una mayor capacidad de recubrimiento e interdifusión. Sin embargo, dado que no se observan mejoras a partir del 30% en peso de refuerzo, debe producirse un fenómeno de saturación del mecanismo de anclaje e interdifusión [10].

La magnitud de la adhesión filamento/matriz es débil y ello se manifiesta cuando se observa la sección de ruptura de una probeta a tracción. La microscopía electrónica de barrido (SEM) se utilizó para observar la sección de rotura de probetas ensayadas a tracción así como la interfase entre los filamentos y la matriz, de los materiales compuestos reforzados con un 40% en peso de filamento.

En las microfotografías SEM de la figura 6.2, en general se observa que existe una deficiente adhesión, caracterizada por la presencia de filamentos extraídos limpiamente de la matriz de PP y de huecos dejados por la extracción de las fibras. Las microfotografías muestran que los filamentos han sido extraídos de la matriz de polipropileno, dejando agujeros en los cuales no se observan restos de materiales adheridos, lo cual indica que los filamentos han sido extraídos limpiamente. La adhesión entre los filamentos y la matriz es insuficiente, principalmente debido a la saturación de los mecanismos de anclaje e interdifusión y a la incompatibilidad entre las superficies de ambos materiales.

La relación longitud/ancho de los filamentos es un parámetro que permite comprender el comportamiento mecánico del refuerzo. Cuando esta relación es muy baja los materiales de refuerzo actúan como cargas, pero cuando es mayor que (se admite cuando es mayor que 10) estos materiales ejercen realmente como refuerzo y se logra un mejor aprovechamiento de las propiedades mecánicas del refuerzo. La relación longitud/diámetro es un parámetro que influye significativamente en las propiedades mecánicas de los materiales compuestos.

Para estudiar la relación longitud/ancho de los filamentos, estos se extrajeron de los materiales compuestos reforzados con 20, 30 y 40% en peso de filamento y se analizaron las distribuciones de la longitud y el ancho final. En la tabla 6.2 se muestran los valores de las longitudes (l) y anchos medios (ϕ) de los filamentos, y la relación entre ambos (l/ϕ). Los valores de las longitudes medias muestran que la longitud del filamento en el seno del material compuesto, es función del porcentaje de refuerzo.

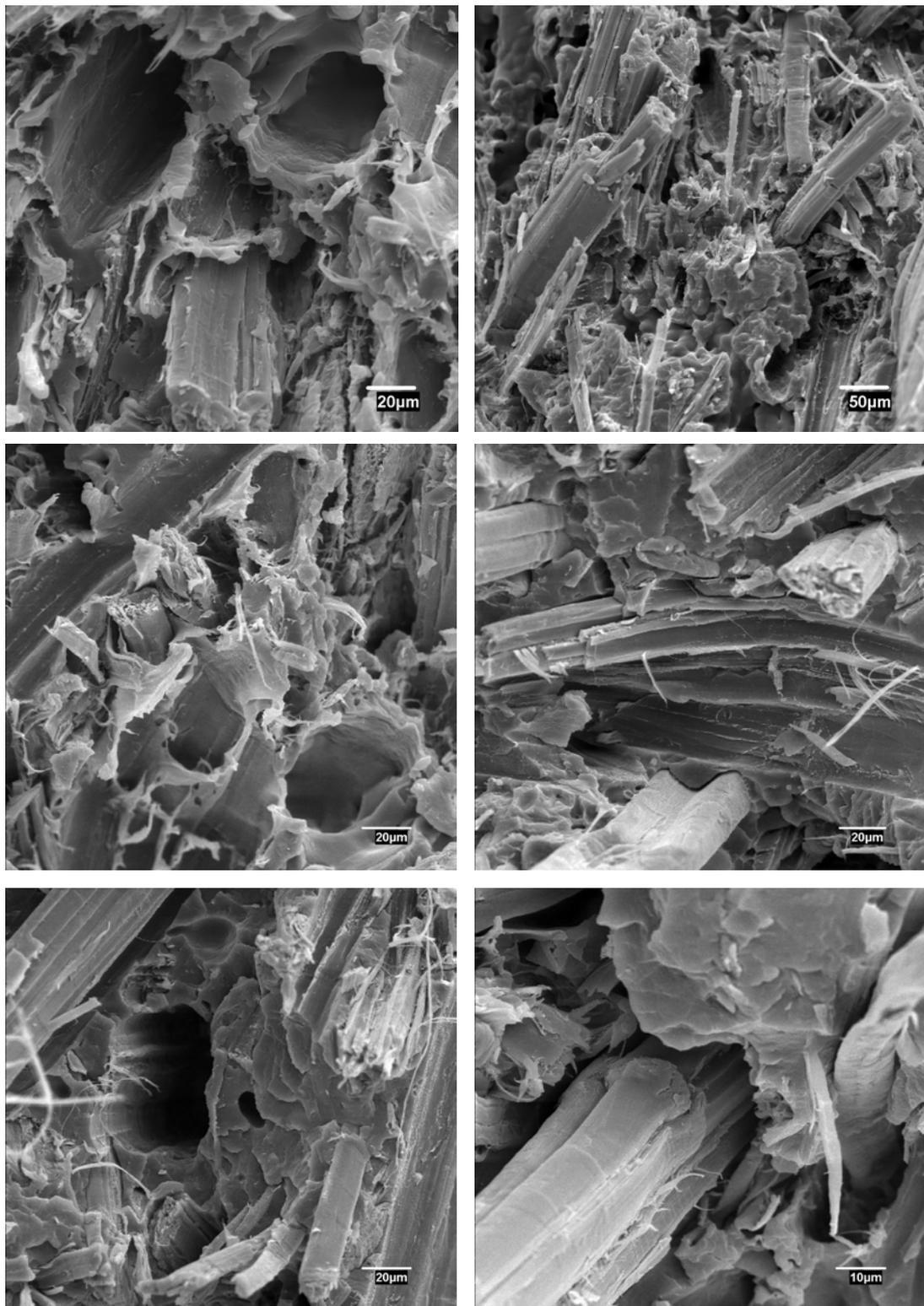


Figura 6.2. Microfotografías SEM de las probetas ensayadas a tracción e impacto de los materiales compuestos reforzados con 40% en peso de filamento.

Tabla 6.2. Longitudes (l) y anchos medios (ϕ) de los filamentos, y la relación entre ambos (l/ϕ).

Refuerzo (%)	$l(\mu\text{m})$	$\phi (\mu\text{m})$	(l/ϕ)
20	632	45	14
30	578	48	12
40	513	47	11

De la tabla 6.2 se desprende que hay una tendencia a que la longitud media disminuya levemente conforme se incrementa el contenido de refuerzo en el material compuesto. Esta disminución es de más de un 20% cuando se pasa de un 20 a un 40% en peso de filamento en el material compuesto. El acortamiento se debe a la elevada viscosidad del sistema, que produce esfuerzos de cizallamiento entre los filamentos. Por otro lado, los anchos medios de los filamentos no han mostrado cambios significativos, para el 20, 30 y 40% en peso de refuerzo, respectivamente. Como consecuencia de la disminución de la longitud media, y la constancia del ancho medio, la relación longitud/ancho medio también desciende. En la gráfica de la figura 6.3 se muestra la variación de la longitud media y la relación l/ϕ en función del porcentaje de refuerzo.

La distribución de longitudes puede analizarse a través del estudio estadístico de los cuartiles mediante la diferencia entre dos percentiles. Los percentiles 25 y 75 se denominan cuartiles inferior (Q1) y superior (Q3) respectivamente, mientras que un percentil 50 corresponde a la mediana (M). Este análisis nos indica que para un valor dado de longitud de fibra, por ejemplo un percentil de 25, un 25% de los datos son menores o iguales que este valor de longitud. En la tabla 6.3 se presenta los valores de longitud media de los filamentos y la distribución de la longitud de los materiales, en cuartiles.

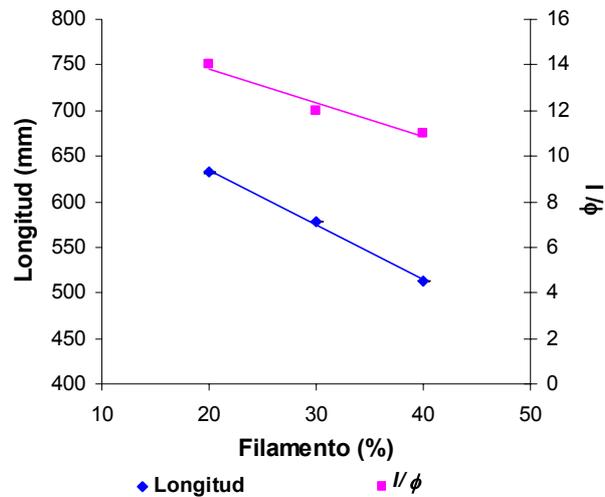


Figura 6.3. Longitud de los filamentos extraídos y la relación longitud/ancho en función del porcentaje de refuerzo.

Como se puede observar en la figura 6.4, la curva de la distribución de la longitud para el 20, 30 y 40% en peso de filamento es de tipo asimétrica positiva, ya que el valor de la mediana difiere del valor medio. En general, un 25% (Q1) de las longitudes medidas se encuentran por debajo de 300 μm, mientras que el 50% de los valores corresponden a longitudes medidas iguales o inferiores a 503 μm.

Tabla 6.3. Distribución de las longitudes de filamentos extraídos.

Refuerzo (%)	L (μm)	Q1 (μm)	M (μm)	Q3 (μm)
20	632	286	503	796
30	578	212	451	803
40	513	248	411	437

En los filamentos extraídos de los materiales compuestos con 20 y 30% en peso de refuerzo, más del 75% de las longitudes medidas superan 800 μm, mientras que al 40% en peso de refuerzo es casi la mitad de este valor. Se concluye, que los valores de las longitudes medidas se encuentran concentrados hacia los valores de longitudes más bajos que el valor de la media, y aunque la media aritmética sea el valor representativo, se debe tener en cuenta que más de la mitad de los valores medidos

de longitud se encuentran concentrados por debajo de este valor. Las diferencias observadas en el tercer cuartil en los materiales al 40% respecto al 20 y 30% pueden atribuirse a las elevadas fuerzas de fricción que se generan durante el procesamiento.

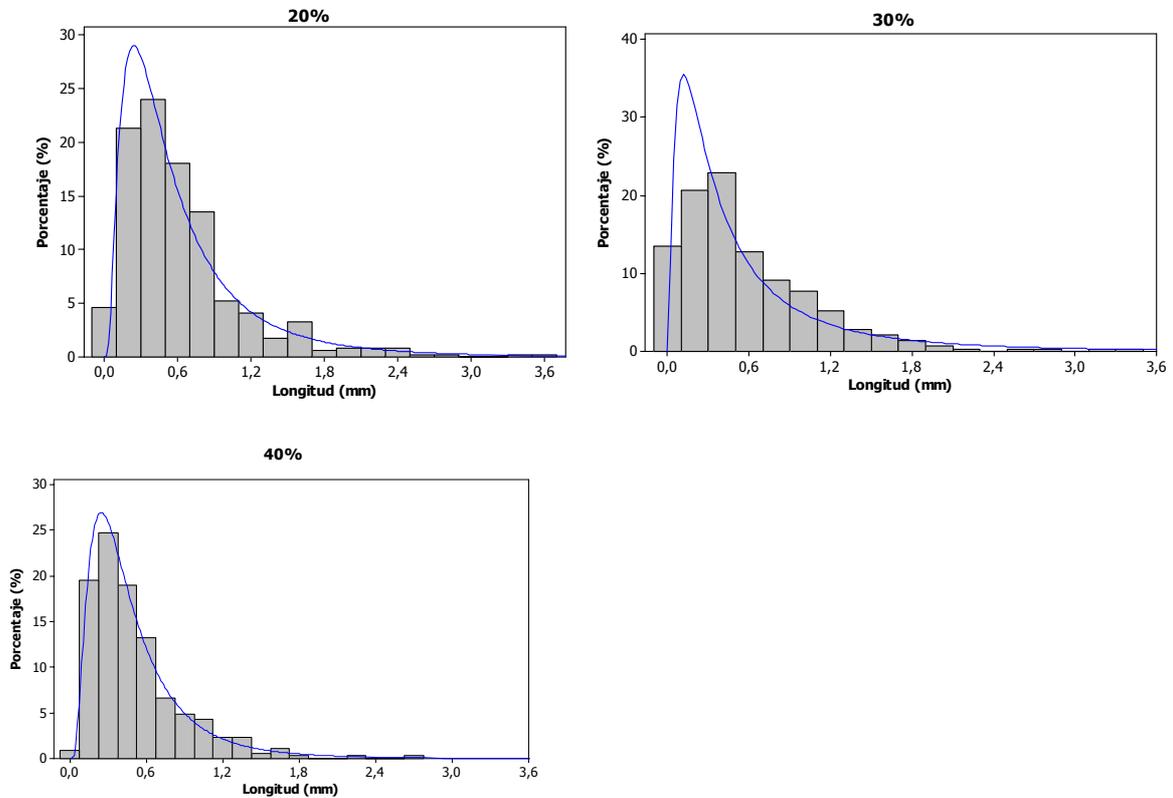


Figura 6.4. Distribución de longitud de filamentos extraídos de los materiales con 20, 30 y 40% en peso de refuerzo.

Los valores experimentales de la relación entre la longitud y el ancho, se emplearon para la evaluación analítica de la resistencia a tracción mediante el modelo de Piggott [11]. Este modelo ha sido desarrollado para estimar la resistencia de un material compuesto reforzado con fibras cortas con una orientación unidireccional, en función de la relación longitud/ancho del refuerzo. Aunque los materiales presentan una distribución de fibra al azar en el proceso de extrusión y con tendencia a la orientación en el proceso de inyección, esta estimación analítica nos permite conocer el efecto de la relación longitud/ancho sobre la resistencia a tracción del material compuesto.

Para volúmenes de refuerzo mayores o iguales al volumen crítico, a partir del cual el refuerzo contribuye a la resistencia del material compuesto, la resistencia del material es calculada mediante la ecuación 6.1

$$\sigma_{Tt}^C = \sigma_T^F \left[V_F \left(1 - \frac{s_c}{2s} \right) + V_{PP} \frac{E_T^{PP}}{E_T^F} \right] \quad (6.1)$$

donde $s = \frac{l}{\phi}$, l es la longitud y ϕ es el ancho, y s_c es el volumen crítico de filamento necesario para que los filamentos contribuyan a la resistencia del material compuesto y está dada por la ecuación 6.2.

$$s_c = \frac{\sigma_T^F}{2 \tau_i} \quad (6.2)$$

donde τ_i es el esfuerzo de cizallamiento interfacial. Este modelo tiene en cuenta la interfase a través esfuerzo de corte. Este modelo sugiere que el esfuerzo de cizallamiento interfacial se puede considerar como $\tau_i = \frac{\sigma_T^{PP}}{2}$ (Modelo 1), cuando no se dispone de este dato experimental.

El valor de s_c para los materiales con 20, 30 y 40% corresponde a un mismo valor de 5,94. Esta consideración es una simplificación del modelo que tiene en cuenta que para que el material compuesto pueda alcanzar una resistencia y rigidez eficaz, los filamentos deben poseer una longitud mayor que la longitud crítica l_c . Esta l_c se define como la longitud mínima a la cual el centro del filamento alcanza la tensión máxima intrínseca a tracción σ_T^F , cuando la matriz alcanza el esfuerzo máximo de cizallamiento interfacial τ_i . La composición de esfuerzos de tracción y de cizallamiento sobre la longitud de un filamento en el seno de la matriz se muestra en la figura 6.5. Por esta razón también se ha aplicado la ecuación 6.3 que permite calcular el esfuerzo

de cizallamiento interfacial en función de la longitud crítica, (l_c), del ancho (ϕ) y el esfuerzo a tracción del filamento. En este caso, se han tomado los valores de longitudes medias y diámetros obtenidos experimentalmente.

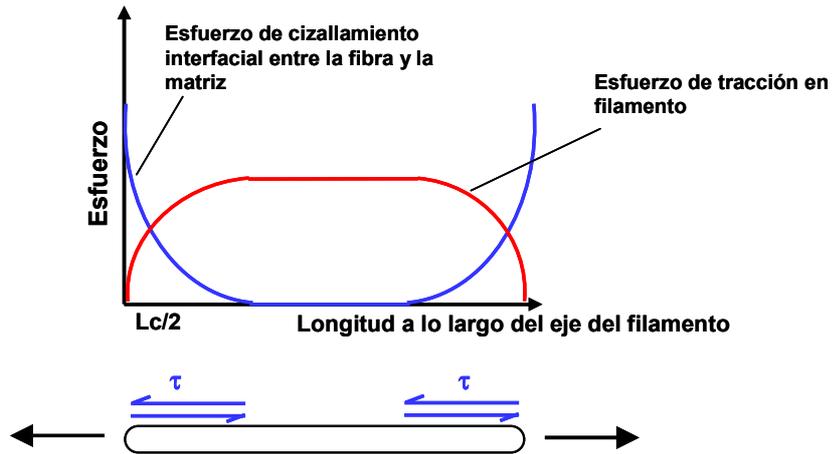


Figura 6.5. Esfuerzos de tracción y de corte sobre un filamento en el seno de la matriz.

Para aplicar la ecuación 6.3, además es necesario conocer la resistencia intrínseca a tracción del filamento. En el capítulo de caracterización de materiales se ha constatado que la tensión máxima intrínseca del filamento de cáñamo es función de su longitud y que en este caso puede expresarse según la ecuación 6.4.

$$\tau_i = \frac{\sigma_T^F}{2} \frac{\phi}{l_c} \quad (\text{Modelo 2}) \quad (6.3)$$

$$\sigma_T^F = 165,44 - 4,9035 \cdot l \quad (6.4)$$

donde la tensión intrínseca a tracción, σ_T^F viene expresada en MPa, y la longitud media del filamento en el material compuesto l en mm. Los valores de tensión a tracción de los filamentos, τ_i , tensión a tracción teórica ($\sigma_{T_i}^c$) del material compuesto

para ambos modelos y el valor de tensión a tracción experimental del material ($\sigma_{T_e}^c$) se presentan en la tabla 6.4. Los valores de σ_T^F corresponden a la tabla 6.4, mientras que el valor de σ_T^{PP} es de 27,6 MPa. Los módulos de Young de los filamentos y del polipropileno son de 14 y 1,1 GPa, respectivamente.

Los valores predichos por los modelos 1 y 2 difieren notablemente de los valores experimentales, lo cual sugiere que la evaluación del efecto de la interfase no es correcta o que se encuentra muy simplificado. Como se verá más adelante este modelo tampoco es apto para predecir esta propiedad cuando se mejora la interfase mediante el uso de un agente de acoplamiento.

Tabla 6.4. Tensión a tracción de los filamentos, τ_i , $\sigma_{T_i}^c$ y $\sigma_{T_e}^c$ de los materiales compuestos.

Refuerzo (%)	σ_T^F (MPa)	Modelo 1		Modelo 2		$\sigma_{T_e}^c$ (MPa)
		$\tau_i = \frac{\sigma_T^{PP}}{2}$ (MPa)	$\sigma_{T_i}^c$ (MPa)	$\tau_i = \frac{\sigma_T^F \phi}{2 l}$ (MPa)	$\sigma_{T_i}^c$ (MPa)	
20	162,85	13,80	28,11	5,80	21,86	29,5
30	163,07	13,80	35,63	6,77	27,02	32,7
40	163,34	13,80	43,53	7,48	32,74	32,8

Por lo que respecta a los módulos de Young, como se muestra en el gráfico A de la figura 6.6, éstos crecen linealmente con el porcentaje de refuerzo. La evolución de los módulos de Young y del alargamiento a rotura se muestra en las figuras A) y B), en función del porcentaje de filamento en los materiales compuestos. Los incrementos obtenidos han sido mayores a 90, 130, y 210% respecto al PP, para los materiales reforzados con 20, 30 y 40% en peso de filamento. Es decir, para un 40% en peso de refuerzo los módulos de Young alcanzan 3 veces el módulo de Young del PP. Esto indica que la rigidez de los materiales se incrementa considerablemente.

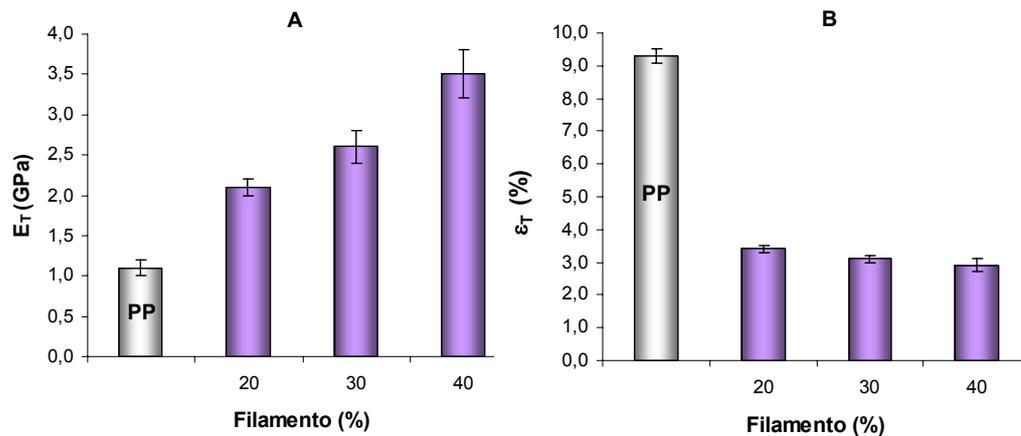


Figura 6.6. A) Módulos de Young y B) alargamientos a rotura a tracción de los materiales compuestos reforzados con filamentos.

Consecuentemente, consecuencia con estos aumentos de módulo o rigidez, el alargamiento a rotura disminuye a medida que aumenta el porcentaje de refuerzo tal y como se muestra en el gráfico B de la figura 6.6. La disminución del alargamiento máximo a tracción con la cantidad del refuerzo es leve en comparación con el fuerte crecimiento del módulo de Young.

La adición de diferentes porcentajes de filamentos de cáñamo ha disminuido significativamente el alargamiento a rotura, respecto al PP. El incremento en el contenido de fibra restringe la movilidad de las cadenas poliméricas del PP, disminuyendo la capacidad del material compuesto para deformarse. La adición de 20, 30, y 40% en peso de refuerzo ha disminuido el alargamiento a rotura un 37, 34 y 32% respecto al alargamiento del PP, respectivamente.

La adición de filamentos de cáñamo en los materiales compuestos disminuye significativamente la tenacidad respecto al PP. El incremento en el contenido de fibra restringe la movilidad de las cadenas de PP y con ello una menor capacidad de absorción de energía. La adición de 20, 30 y 40% en peso de refuerzo ha disminuido la tenacidad hasta llegar a ser menos de un 15% respecto del PP, para un 40% en peso de refuerzo. En la figura 6.7 se muestra la correlación inversa entre el módulo de Young y el alargamiento de los materiales compuestos para un 20, 30 y 40% en peso de filamento.

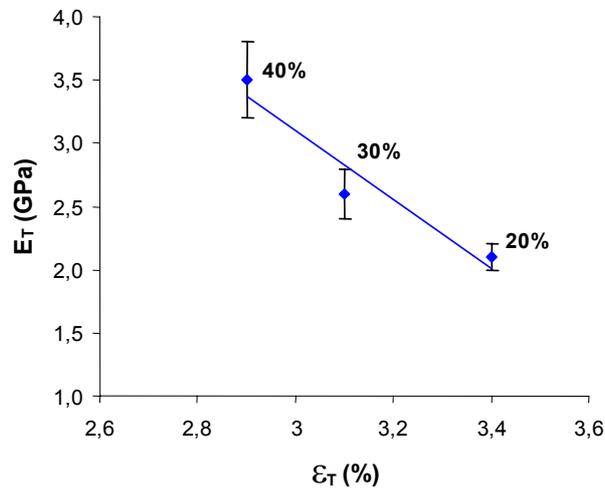


Figura 6.7. Correlación entre el módulo de Young y el alargamiento para el 20, 30 y 40% en peso de refuerzo.

Las ecuaciones de Halpin-Tsai [11] con la modificación propuesta por Halpin que tiene en cuenta la relación longitud/anchura (l/ϕ), son empleadas para estimar el módulo elástico de un material compuesto reforzado con fibras cortas con una orientación unidireccional. La rigidez en la dirección de la fibra está dada por la ecuación 6.5, y η y ξ se determinan a través de las ecuaciones 6.6 y 6.7, respectivamente.

$$E_{Tt}^c = E_T^{PP} \frac{1 + \xi \eta V_f}{1 - \eta V_f} \quad (6.5)$$

$$\eta = \frac{\frac{E_T^F}{E_T^{PP}} - 1}{\frac{E_T^F}{E_T^{PP}} + \xi} \quad (6.6)$$

$$\xi = 2 \frac{l}{\phi} \quad (6.7)$$

donde V_f es la fracción en volumen de filamento, E_T^F y E_T^{PP} son los módulos de Young del filamento y del polipropileno, respectivamente, ambos obtenidos experimentalmente, y l/ϕ es la relación entre la longitud media y el ancho medio. Los módulos de los filamentos se indican en la tabla 6.5.

Para un E_T^F calculado a partir de la ecuación 6.8 determinada en el capítulo 4

$$E_T^F = 13,475 + 1,0932 \cdot l \quad (6.8)$$

donde l es la longitud del filamento en μm y E_T^F es el módulo de Young en GPa para las longitudes de los filamentos en el seno del material compuesto.

Tabla 6.5. Módulo de Young experimental y teórico de los filamentos en función de la longitud relación l/ϕ .

Refuerzo (%)	L(μm)	ϕ (μm)	E_T^F (GPa)	E_{Te}^c (GPa)	E_{Tt}^c (GPa)
20	632	45	14,17	2,1	3,3
30	578	48	14,11	2,6	3,9
40	513	47	14,04	3,5	4,5

Es necesario hacer notar que se ha constado que los valores de los módulos de Young determinados experimentalmente mediante el equipo de ensayos a tracción del grupo LEPAMAP son casi 30% inferiores a los obtenidos por intercalibración entre laboratorios. Esto laboratorios cuentan con extensómetros para un mejor registro de la deformación de las probetas, mientras que el equipo a tracción empleado para realizar estos ensayos determina la deformación de la probeta en función del desplazamiento del cabezal. Así, las diferencias entre los valores experimentales y los determinados analíticamente serían menores a las que se observan en la tabla 6.5, aunque no se puede verificar que el modelo Halpin-Tsai sirva para predecir los valores de módulos de Young de los materiales compuestos.

6.2.1.2 Propiedades mecánicas a flexión e impacto

La tabla 6.6 presenta las propiedades mecánicas a flexión e impacto, y las desviaciones típicas, de los materiales compuestos reforzados con filamento de cáñamo, en función de los porcentajes en peso de filamento.

Tabla 6.6. Propiedades mecánicas a flexión e impacto de los materiales compuestos reforzados con filamento.

	σ_F (MPa)	ε_F (%)	E_F (GPa)	I (kJ/m ²)
PP	40,2 (1,0)	9,6 (0,20)	1,1 (0,1)	No rompe
Refuerzo (%)	Materiales compuestos			
20	53,2 (1,0)	5,2 (0,4)	3,0 (0,1)	16,1 (1,5)
30	59,0 (0,7)	4,4 (0,3)	3,8 (0,2)	12,7 (0,7)
40	58,5 (0,4)	3,7 (0,2)	4,4 (0,2)	12,0 (0,7)

La tensión máxima a flexión se ha incrementado como consecuencia de la adición de los filamentos. Estos incrementos respecto al PP, han sido 32, 47 y 46%, para los materiales compuestos reforzados con 20, 30 y 40% en peso de filamento, respectivamente. Las tensiones a flexión han presentado un aumento más significativo que las tensiones máximas a tracción, de casi un 46% respecto al PP sin reforzar. Al igual que se ha observado para las tensiones máximas a tracción, a partir del 30% en peso de filamento no se han logrado mayores incrementos de las tensiones máximas a flexión. Esto indica que la transferencia de esfuerzo de la matriz a los filamentos ha sido escasa. Este resultado ha sido coincidente con lo que se ha observado en materiales compuestos reforzados con otros materiales lignocelulósicos [12,13].

Como ya se indicó en el análisis de las propiedades a tracción, debido a la falta de una buena compatibilidad química interfacial, la morfología de los filamentos permite que en la interfase filamento/matriz puedan establecerse anclajes de tipo mecánicos entre el filamento y la matriz como consecuencia del recubrimiento y la interdifusión del polímero en la superficie del refuerzo. Estos mecanismos de anclaje mecánico tienen su limitación ya que no se observan mejoras a partir del 30%, produciéndose un fenómeno de saturación del mecanismo de anclaje e interdifusión [10], como se observa en la figura 6.8.

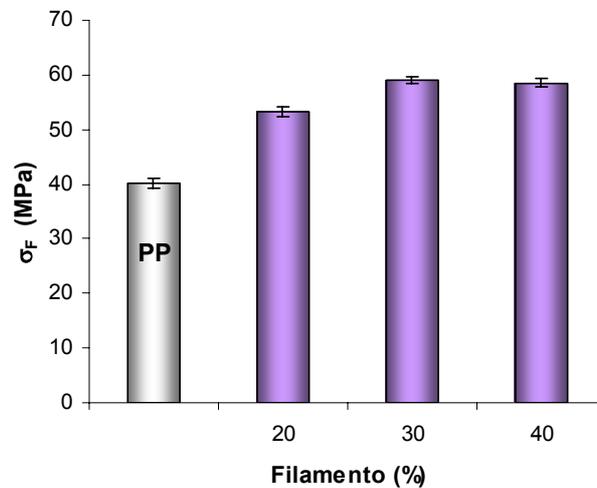


Figura 6.8. Tensión máxima a flexión de los materiales compuestos en función del porcentaje de filamento.

El agregado de 20, 30, y 40% en peso de filamentos de cáñamo ha incrementado significativamente el módulo elástico, como se puede observar en el gráfico A de la figura 6.9. Éste se ha incrementado linealmente con el porcentaje de refuerzo. El aumento del contenido de filamentos restringe la movilidad de las cadenas moleculares del PP, además de contribuir con su rigidez a la rigidez del material compuesto. Esto queda reflejado en los incrementos en el módulo elástico, tal como ya se ha indicado en otros trabajos. Los módulos elásticos han llegado a ser superiores a 2,5, 3,4 y 4 veces el módulo elástico del polipropileno, para los materiales compuestos reforzados con 20, 30 y 40% en peso de filamento, respectivamente.

Este incremento considerable de la rigidez viene acompañado de una reducción del alargamiento máximo a rotura como consecuencia de la presencia de los filamentos, que contribuyen con su rigidez restringiendo la capacidad de deformación de la matriz, tal y como se observa en el gráfico B de la figura 6.9.

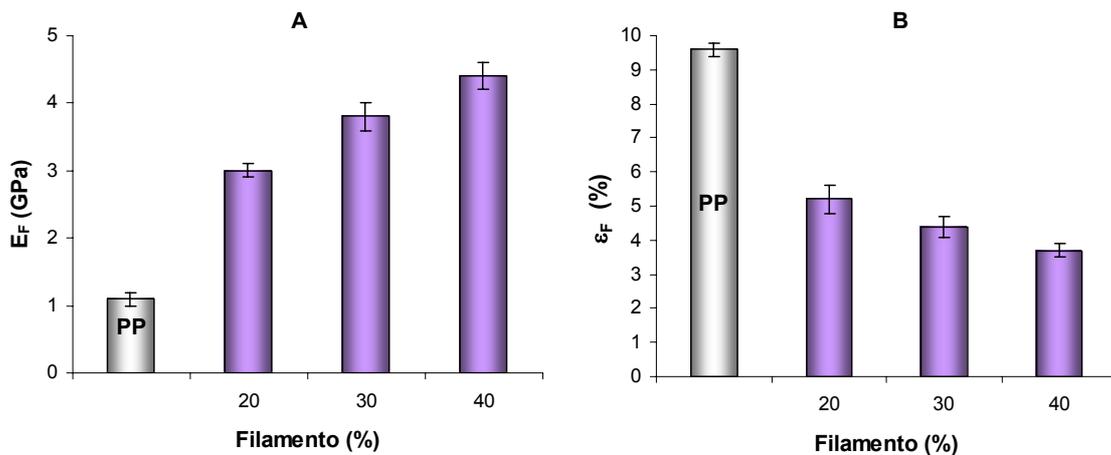


Figura 6.9. A) Módulos elásticos y B) alargamientos a rotura a flexión de los materiales compuestos reforzados con filamentos.

El agregado de 20, 30, y 40% en peso de filamento en los materiales compuestos ha disminuido el alargamiento a rotura a flexión un 54, 46, y 38% respecto del PP, respectivamente. El aumento de la rigidez correlaciona inversamente con la capacidad de deformación, tal y como se muestra en el gráfico de la figura 6.10 para los materiales con 20, 30 y 40% en peso de refuerzo.

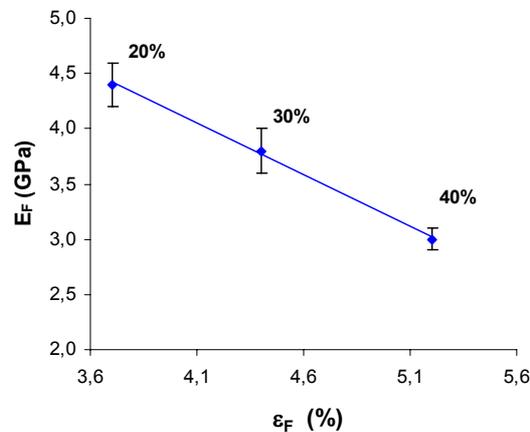


Figura 6.10. Correlación entre el módulo elástico y el alargamiento a flexión en función del porcentaje de refuerzo.

Dado que las probetas de PP puro no rompen en los ensayos de resistencia al impacto Charpy sin entalla, solo se ha comparado las resistencias al impacto de los materiales compuestos entre sí. La resistencia al impacto de los materiales compuestos sufre una disminución con el incremento del porcentaje de filamento, debido a una adhesión

insuficiente filamento – PP. Los materiales compuestos se vuelven más rígidos, por lo cual se tornan menos resistentes al impacto como se indica en la figura 6.11.

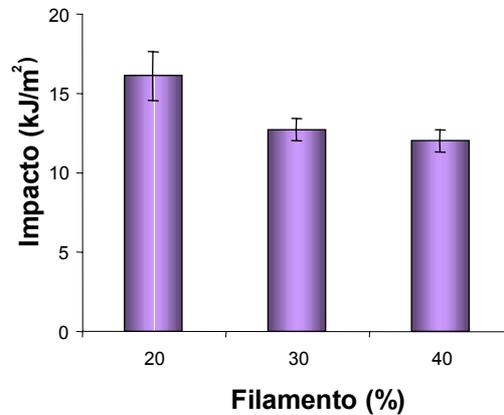


Figura 6.11. Resistencia al impacto Charpy de los materiales compuestos reforzados con filamentos.

En resumen, el aprovechamiento de los filamentos como refuerzo del polipropileno ha incrementado significativamente la rigidez de los materiales conforme ha incrementado el porcentaje en peso de filamentos, aunque estos materiales han sido levemente más resistentes que el polipropileno puro. En este sentido, y con el fin de mejorar la interfase se ha seguido la filosofía de realizar la modificación de la superficie de los filamentos, como se estudiará más adelante, para mejorar de este modo la adhesión y la compatibilidad con el polipropileno.

6.2.2 Calorimetría diferencia por barrido (DSC) y Termogravimetría (TGA)

El análisis térmico es una metodología analítica para estudiar la relación entre las propiedades y la estructura de los materiales. También se emplea para determinar la estabilidad térmica de los mismos. En el caso de las fibras celulósicas, la degradación de la lignina ocurre alrededor de los 200 °C, y otros polisacáridos, principalmente celulosa, son oxidados y degradados a temperaturas superiores. La calorimetría diferencial de barrido (DSC) se emplea para medir la velocidad de flujo de calor asociado a eventos térmicos, en función del tiempo y la temperatura. Es sabido que

las fibras lignocelulósicas se degradan antes que el polipropileno. Se ha indicado que la celulosa comienza a degradarse por encima de los 350 °C, mientras que el polipropileno se descompone a temperaturas cercanas a 398 °C. La superficie de las fibras actúa como sitio de nucleación para la cristalización del polímero promoviendo el crecimiento y la formación de regiones transcristalinas en los materiales compuestos reforzados con fibras naturales [14,15]. Tanto los polímeros naturales como son las celulosa, hemicelulosas y lignina, como los polímeros sintéticos tales como el polipropileno sufren una degradación de sus propiedades mecánicas cuando son sometidos a temperaturas elevadas. Por esto, es importante conocer la influencia de las temperaturas de proceso y la duración del mismo ya que existen esfuerzos térmicos durante la fabricación de materiales compuestos reforzados con fibras natural de matrices termoplásticas. En la figura 6.12, se observa el comportamiento térmico del PP y del filamento. El rango de temperatura estudiado es 30 a 240°C. Por debajo de 100°C se observa una disminución de peso de los filamentos como consecuencia de la pérdida de humedad, mientras que a partir de 160°C se nota una pendiente que indicaría el comienzo de la degradación, principalmente de la lignina [14].

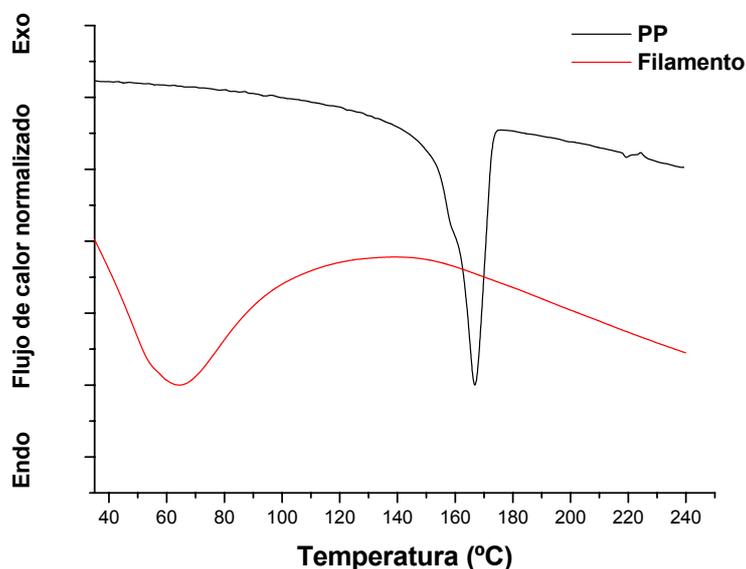


Figura 6.12. Termogramas obtenidos por calorimetría diferencial de barrido.

En la figura 6.13 se presentan las curvas de fusión de los materiales compuestos

reforzados con 20, 30 y 40% en peso de filamento de cáñamo. La cristalinidad de los materiales compuestos es del orden de la del PP, aunque existe un ligero incremento por la adición de los filamentos de cáñamo. Esto es consecuente con la teoría del efecto nucleante de las fibras en el proceso de cristalización del polipropileno, el cual condiciona la aparición de zonas cristalinas [14].

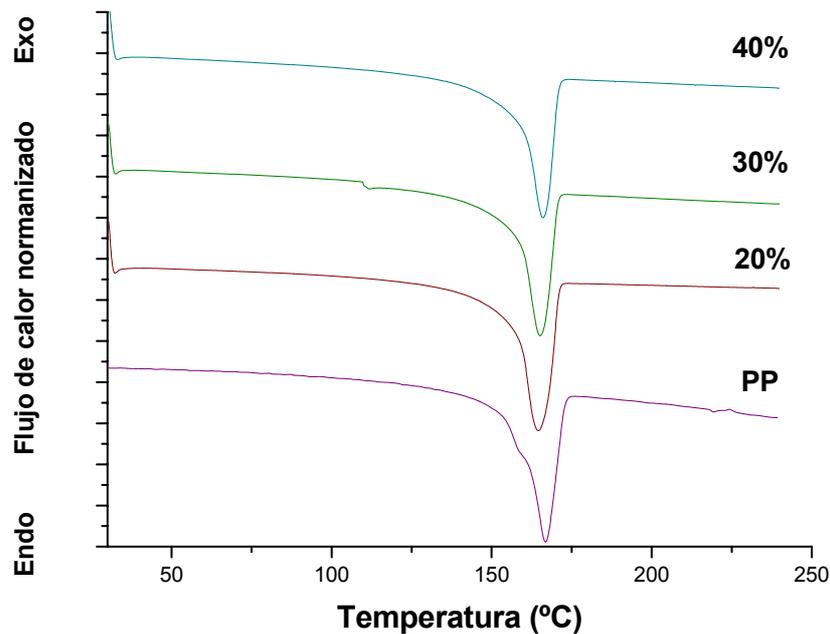


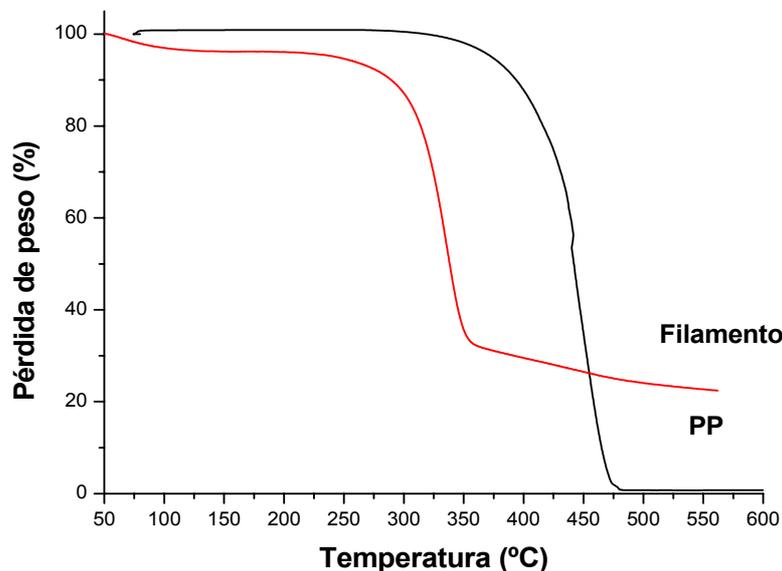
Figura 6.13. Termogramas de DSC de los materiales reforzados con 20, 30 y 40% en peso de filamento.

En la tabla 6.7, se indican las temperaturas y las entalpías de fusión, y el grado de cristalinidad del PP y los materiales compuestos. La temperatura de fusión de los materiales compuestos es semejante a la temperatura de fusión del polipropileno por lo tanto la presencia del refuerzo no altera de forma sustancial el proceso de fusión de la matriz polimérica.

Tabla 6.7. Temperaturas y entalpías de fusión de las mezclas MAPP/PP.

	T _f	Calores de fusión (J/g)	Cristalinidad (%)
PP	168,8	-104,69	51
20	164,9	- 86,13	52
30	165,7	- 72,46	51
40	166,3	- 69,87	57

La gráfica de la figura 6.14 muestra los termogramas de TGA del PP y de los filamentos. Aproximadamente a 100°C los filamentos pierden casi un 3% de su peso. Esta pérdida de peso está relacionada a la eliminación de su contenido de humedad, esta cantidad depende de la humedad ambiental. Los filamentos alcanzan a perder casi un 10 y 50% de su peso a temperaturas cercanas a los 285 y 335°C. La descomposición de la celulosa y hemicelulosas ocurre entre los 300 y 350°C como consecuencia de la ruptura de la depolimerización de la hemicelulosa y de los enlaces glucosídicos de la celulosa. Si se comparan con el termograma del PP, esto indicaría que los filamentos comienzan a degradarse antes que el polipropileno [16].

**Figura 6.14.** Termograma de TGA del polipropileno y de los filamentos.

La figura 6.15 muestra los termogramas de TGA para el polipropileno puro y los

materiales compuestos en función de la temperatura. Los materiales reforzados con 20, 30 y 40% en peso de filamento empiezan a perder peso debido a la exposición térmica a partir de los 263, 158 y 152 °C, respectivamente. Es decir, por debajo de los 150 °C los materiales compuestos no sufren degradación térmica, pero a partir de esta temperatura comienzan a degradarse a una velocidad de degradación muy baja.

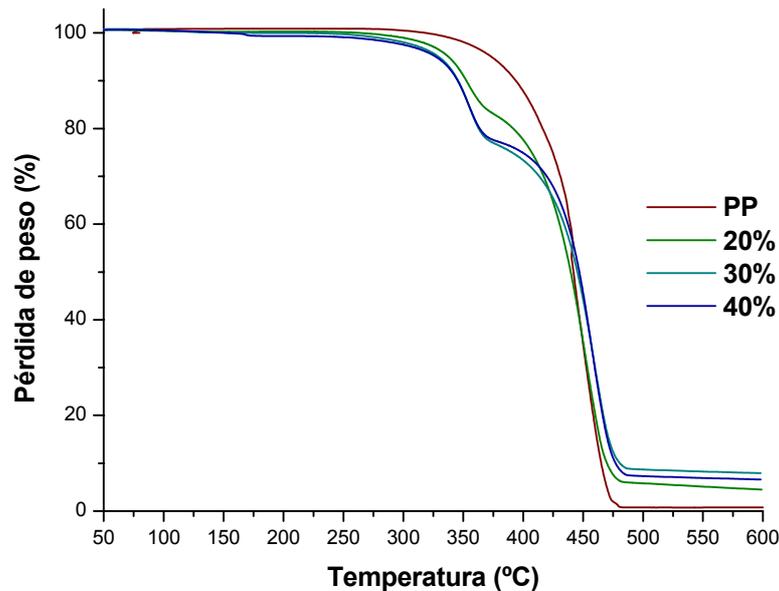


Figura 6.15. Termogramas de TGA del PP, el filamento y los materiales reforzados con 20, 30 y 40% en peso de filamento.

Los materiales compuestos pierden un 10% en peso cuando alcanzan temperaturas superiores a los 350 °C, mientras que para el polipropileno esto ocurre a una temperatura superior a los 390 °C. A partir de este punto, los materiales comienzan a degradarse a una velocidad elevada. A partir de los 425 °C y cuando los materiales ya han perdido un 35% de su peso, estos presentan una ligera mejor estabilidad térmica, comparado con el polipropileno, de modo que el PP pierde la mitad de su peso a 438 °C, mientras que los materiales compuestos lo hacen a temperaturas comprendidas entre 443 - 450°C.

6.2.3 Absorción de humedad

La absorción de agua de las fibras lignocelulósicas se produce por formación de enlaces de hidrógeno entre el agua y los grupos hidroxilo de la superficie de la

celulosa, hemicelulosas y lignina en la pared celular. La figura 6.16 muestra la absorción de humedad como una función del tiempo. Los valores del coeficiente de difusión y porcentajes de absorción de humedad se indican en la tabla 6.8.

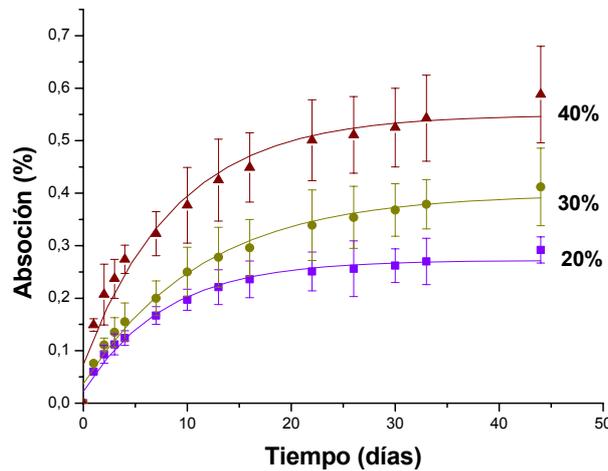


Figura 6.16. Absorción de humedad de los materiales compuestos reforzados a 23°C y 50% HR.

Los materiales compuestos con un 20, 30 y 40% en peso de filamento, estudiados bajo ambas condiciones de ensayo, no muestran que hayan alcanzado el equilibrio de absorción de humedad, pero tienen una tendencia a encontrarse cerca. Para un tiempo de exposición de 44 días, bajo condiciones ambientales de 23 °C y 50% de humedad relativa (HR) se alcanzaron contenidos de humedad relativa de 0,29, 0,41 y 0,59% para un 20, 30 y 40% en peso de refuerzo, respectivamente.

Dado que el polipropileno no ha absorbido humedad debido a su naturaleza química hidrofóbica, se interpreta que la humedad penetra en el material compuesto por difusión a través de los filamentos de cáñamo. Dicha difusión se realiza principalmente por aquellos filamentos que se encuentran cercanos a la superficie del material, ya que se encuentran más accesibles, y en menor medida por los filamentos que se encuentran en el interior. El mecanismo de difusión está controlado por la Ley de Fick.

También se observa un leve incremento en la velocidad de absorción de humedad conforme se incrementa el contenido de refuerzo, dado por los coeficientes de difusión (D) de la tabla 6.8, como consecuencia del incremento del contenido de material hidrofílico.

Tabla 6.8. Absorción de humedad de los materiales compuestos a 23°C y 50% HR.

Refuerzo (%)	Absorción (%) (t=44 días)	θ (%/s ^{0,5})	D (mm ² /s)
20	0,292	0,0007	2,26 x 10 ⁻⁶
30	0,412	0,0007	2,69 x 10 ⁻⁶
40	0,588	0,0007	3,21 x 10 ⁻⁶

La gráfica de la figura 6.17 muestra los porcentajes de agua absorbida por los materiales sumergidos en agua en función del tiempo y del porcentaje de refuerzo. Cuando los materiales compuestos reforzados con 20, 30 y 40 en peso de polipropileno son sometidos a inmersión en agua a 23 °C, estos absorben más agua que los mismos materiales expuestos a las condiciones ambientales de 23 °C y 50% de humedad relativa. Esto se debe a que la absorción de humedad se produce a través de dos tipos de mecanismos. El primero de estos es el de difusión descrito por la Ley de Fick, mientras en el segundo mecanismo es atribuido a un fenómeno de percolación.

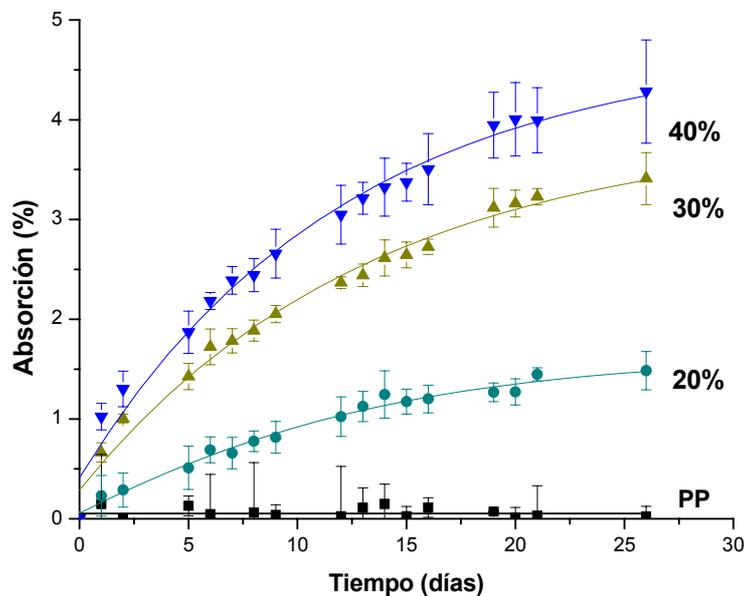


Figura 6.17. Absorción de humedad de los materiales compuestos reforzados por inmersión en agua a 23 °C.

La percolación es un fenómeno que se produce cuando existe adhesión entre la matriz y el refuerzo, lo cual genera micro-espacios en la zona de la interfase por donde el agua se introduce, humedeciendo a los filamentos que se encuentran en el interior del material. La percolación se acentúa con el incremento del contenido de refuerzo, dado que a bajos contenidos, el refuerzo se encuentra encapsulado por la matriz. Así, los materiales sumergidos, cuando se acercan al equilibrio, pueden absorber agua hasta 5, 8 y 7 veces más que cuando se colocan a humedad ambiente. El porcentaje de agua tanto por absorción de humedad del ambiente como por inmersión en función del tipo de refuerzo se representa en el gráfico de la figura 6.18.

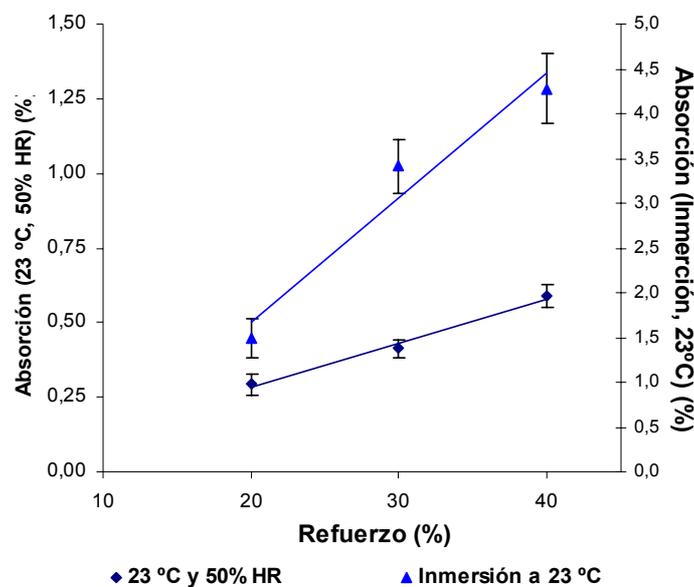


Figura 6.18. Absorción de agua por inmersión (23 °C) y por exposición a la humedad ambiente (23 °C y 50% HR) en función del porcentaje de refuerzo.

La tabla 6.9 presenta los valores de absorción cercanos al equilibrio, el valor de la pendiente de la curva para la determinación del coeficiente de difusión y el coeficiente de difusión, en función del porcentaje en peso de refuerzo. También los coeficientes de difusión de los materiales sumergidos son levemente mayores a los materiales expuestos a un ambiente húmedo, debido a la contribución del mecanismo de absorción de agua por percolación [17].

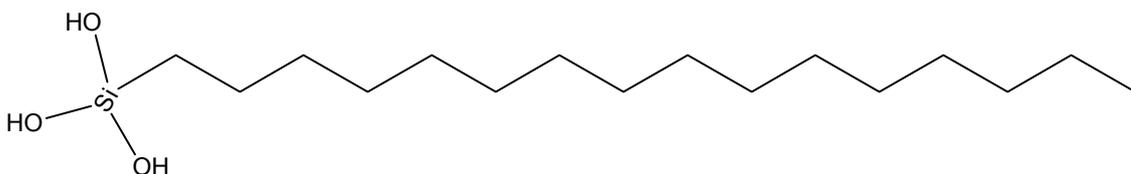
Tabla 6.9. Absorción de humedad de los materiales compuestos por inmersión en agua a 23°C.

Filamento (%)	Absorción (%) (t= 26 días)	θ (%/s ^{0,5})	D (mm ² /s)
20	1,49	0,0006	$3,75 \times 10^{-6}$
30	3,41	0,0007	$7,74 \times 10^{-6}$
40	4,28	0,0007	$8,67 \times 10^{-6}$

6.2.4 Efecto de los tratamientos de los filamentos con silanos sobre las propiedades mecánicas

En el apartado anterior se ha constatado que las características superficiales de los filamentos de cáñamo representan una restricción importante cuando se trata de emplearlos como refuerzo en matrices termoplásticas. El incremento de las propiedades mecánicas a tracción y a flexión debido al anclaje mecánico del polipropileno sobre la superficie de las fibras tiene un límite. Para aumentar la humectabilidad de los filamentos con la matriz y conseguir con ello una mayor adhesión con el polipropileno es necesario modificar superficialmente los filamentos. De este modo, es de esperar que se consiga una mejora en la transmisión de esfuerzos desde el material compuesto al refuerzo, que se debería vislumbrar en el aumento de las propiedades mecánicas.

Para ello se han tratado los filamentos de cáñamo con un silano de cadena larga, Dynasilan 1916, cuya estructura se muestra en la figura 6.19.

**Figura 6.19.** Estructura molecular del Dynasilan 9116.

Como se desprende de su estructura, se trata de un agente con gran capacidad de recubrimiento y que adicionalmente presenta una estructura a priori compatible con la estructura de la matriz de polipropileno.

En la gráfica de la figura 6.20 se puede observar la hipotética estructura de la superficie del filamento recubierta por las moléculas de silano hidrolizado. En ella se observa la cadena alquílica que se encuentra unida al silicio ($-C_{16}H_{33}$), mediante un enlace covalente que ha de promover la adhesión con el polipropileno. Por otro lado, los grupos hidroxilo de las moléculas de silano se encuentra formando enlaces de hidrógeno con los grupos hidroxilo de la celulosa de la superficie del filamento. Para que haya enlace covalente entre el silano y la celulosa, es necesario un curado a elevada temperatura para que se produzca la eliminación de agua y que de este modo el silano condense sobre la superficie del refuerzo y forme enlaces covalentes con la celulosa y entre ellos. A su vez estas cadenas alquílicas al reaccionar sobre la superficie de los filamentos adoptarían una disposición espacial perpendicular al plano de la superficie de los filamentos que favorecería la formación de interacciones del tipo Van der Waals, con las cadenas del polipropileno.

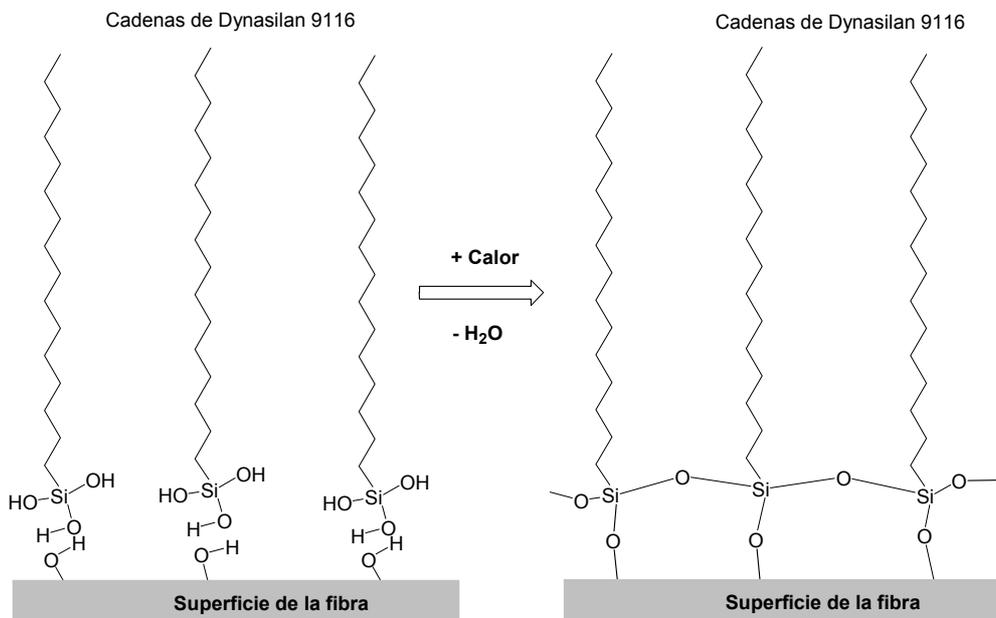


Figura 6.20. Mecanismo de absorción y condensación de la modificación de los filamentos con el silano Dynasilan 9116.

En primer lugar se procedió al ensayo de hidrofobicidad, similar al que se ha realizado en un trabajo recogido de la bibliografía, realizado por [18]. Los filamentos fueron puestos en suspensión en una mezcla al 50% de hexano/agua de acuerdo con el apartado 3.3.8. El resultado fue que los filamentos tratados permanecieron en suspensión en la interfase entre ambos líquidos. Ello indica que la hidrofobización por medio de la reacción había tenido lugar.

Sin embargo, la espectroscopía FTIR no denotó la presencia del silano como componente de los filamentos modificados debido a que la cantidad de silano que puede haber reaccionado es muy pequeña. Por lo tanto, para constatar la presencia de silicio en la superficie de los filamentos, unidos por enlaces covalentes al filamento se ha empleado la técnica de microscopía electrónica de barrido - Espectroscopía de energía dispersiva (SEM-EDS).

Los espectros SEM-EDS de los filamentos sin tratar y tratados se muestran en las figura 6.21 y 6.22. En el espectro se observa un pequeño pico correspondiente al calcio, en aproximadamente una composición elemental de $0,4\% \pm 0,04$.

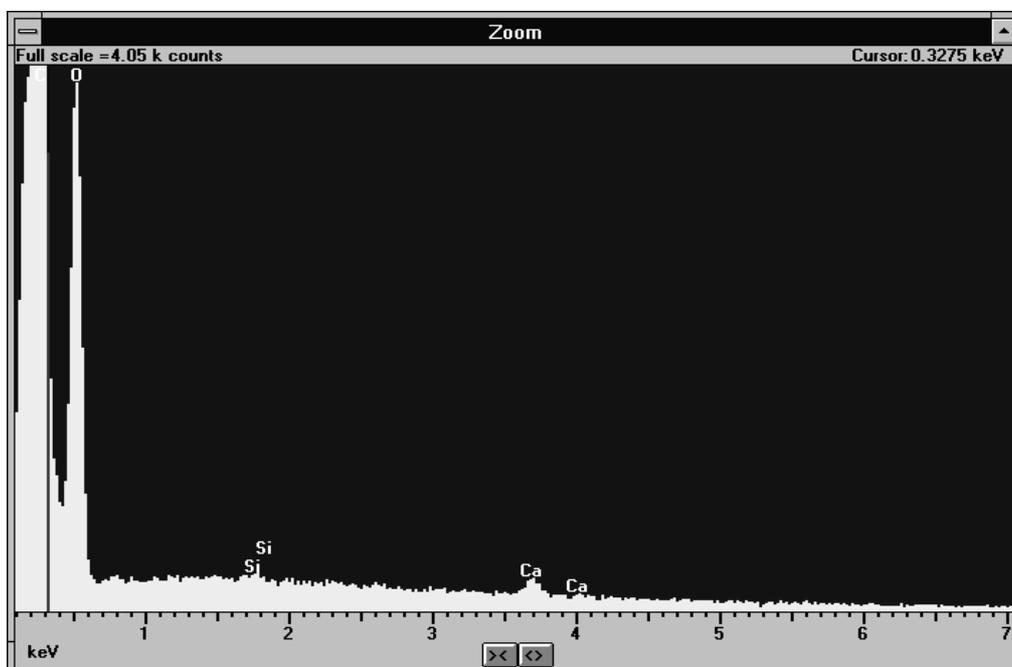


Figura 6.21. Espectro SEM-EDS de los filamentos sin tratar.

En la figura 6.22 se muestra el espectro SEM-EDS de los filamentos tratados con el silano, donde se puede observar el pico del silicio. La composición elemental del silicio es $0,36\% \pm 0,05$. Estos resultados indicarían que el silano de cadena larga, Dynasylane 9116 ha sido adsorbido o reaccionado en la superficie de los filamentos. Los filamentos tratados con este silano han sido sometidos a una extracción Soxhlet durante 24 h, con metoxipropanol a reflujo, para eliminar el silano adsorbido sobre la superficie, y fueron nuevamente analizados por SEM-EDS para determinar el silano que ha reaccionado con los grupos hidroxilo de la celulosa. En el espectro SEM-EDS de los filamentos tratados por extracción Soxhlet, no se ha vuelto a observar el pico del silicio, lo que podría indicar que el silano solo ha sido adsorbido sobre la superficie de los filamentos por enlaces de hidrógeno.

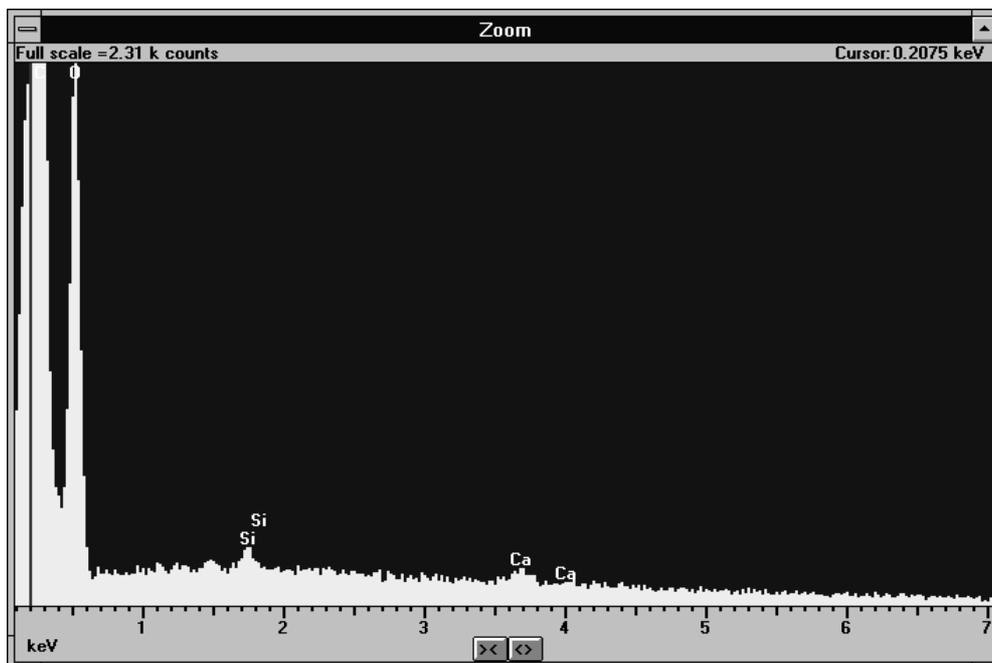


Figura 6.22. Espectro SEM-EDS de los filamentos tratados con Dynasylan 9116.

Probablemente, la presencia de hemicelulosas, lignina, y pectinas sobre la superficie de los filamentos dificultan la accesibilidad del silano Dynasylan 9116 a los grupos hidroxilo de la celulosa, y por consiguiente disminuye la posibilidad de reacción para formar enlaces covalentes con la celulosa.

En la tabla 6.10 se presentan las propiedades mecánicas de los materiales

compuestos reforzados con filamentos sin tratar y tratados con el silano Dynasilan 9116.

Los resultados de la tabla 6.10 resultan bastante sorprendentes ya que las propiedades mecánicas del material compuesto experimentan un descenso significativo respecto al material compuesto sin tratar. Las tensiones a tracción y flexión experimentaron descensos superiores al 15% y los módulos de Young y elasticidad, también descendieron más del 25 y 22%, respectivamente.

Tabla 6.10. Propiedades mecánicas de los materiales compuestos reforzados con 40% en peso de filamentos tratados con silano.

Tratamiento	Propiedades a tracción				Propiedades a flexión		
	σ_T (MPa)	ϵ_T (%)	E_T (GPa)	U (kJ/m ²)	σ_F (MPa)	ϵ_F (%)	E_F (GPa)
Ninguno	32,8 (0,9)	2,9 (0,2)	3,5 (0,3)	66,5 (5,1)	58,5 (0,4)	3,7 (0,2)	4,4 (0,7)
Dynasilane 9116	28,5 (0,2)	3,2 (0,2)	2,8 (0,1)	67,4 (4,4)	50,1 (0,2)	4,6 (0,1)	3,6 (0,1)

σ_T : Tensión máxima a tracción
 ϵ_T : Alargamiento a la tensión máxima a tracción
 σ_F : Tensión máxima a flexión
 ϵ_F : Alargamiento a tensión máxima a flexión
 E_T : Módulo de Young
T: Tenacidad
 E_F : Módulo Elástico

Dicho comportamiento implicaría que la esperada modificación del filamento no se ha producido, a pesar de los resultados de hidrofobicidad, y que además el silano afectaría negativamente a la compatibilización filamento/matriz. Además, los resultados referentes a los módulos de Young y elástico denotarían que el filamento no ha sufrido una transformación en forma de pérdida de materia en el transcurso de la reacción. Como es sabido, los módulos dependen poco de la calidad de la interfase refuerzo/matriz (KARMAKER *et al.* 1996) y sí del tipo de refuerzo, longitud y orientación del refuerzo, principalmente.

Por su composición química (VIGNON *et al.* 1996a, VIGNON *et al.* 1996b, GARCIA-JALDON *et al.* 1998) los filamentos de cañamo contienen un porcentaje en peso de pectinas del aproximadamente el 18%. Estas sustancias derivadas del ácido poligactourónico se pueden solubilizar en el medio de reacción. Esto condicionará que los filamentos se transformaran perdiendo propiedades intrínsecas. Este hecho se ha

podido constatar, tal y como se verá más adelante, con la disminución de 26% del módulo de Young de los materiales compuestos reforzados con pasta blanqueada comercial respecto a los filamentos sin tratar.

El tratamiento con sosa/antraquinona de los filamentos ha permitido eliminar hasta un 22,3% en peso de estos componentes. Para evaluar el efecto del contenido de pectinas y otros componentes superficiales, se han preparado materiales compuestos reforzados con 40% en peso de filamentos tratados con sosa/antraquinona y otros reforzados con pulpa de cáñamo comercial blanqueada. La pasta comercial se obtiene a partir de un proceso industrial de deslignificación y blanqueado hasta alcanzar un composición de prácticamente 100% de celulosa y hemicelulosas. También se elaboraron materiales con filamentos tratados con sosa/antraquinona que además han sido tratados con el Dynasilan 9116, para evaluar si el tratamiento de los filamentos con sosa/antraquinona mejora la modificación química de la celulosa con el silano de cadena larga. La tabla 6.11 presenta las propiedades mecánicas de los materiales obtenidos.

Tabla 6.11. Propiedades mecánicas a tracción de los materiales compuestos reforzados con 40% en peso de filamentos tratados.

Tratamiento	Propiedades a tracción				Propiedades a flexión		
	σ_T (MPa)	ε_T (%)	E_T (GPa)	U (kJ/m ²)	σ_F (MPa)	ε_F (%)	E_F (GPa)
Ninguno	32,8 (0,9)	2,9 (0,2)	3,5 (0,3)	66,5 (5,1)	58,5 (0,4)	3,7 (0,2)	4,4 (0,7)
Sosa/AQ/Dyn 9116	34,1 (0,5)	3,4 (0,2)	2,9 (0,1)	82,1 (5,5)	54,7 (0,7)	5,0 (0,3)	3,5 (0,1)
Sosa/AQ	34,2 (0,8)	3,2 (0,3)	3,0 (0,1)	78,8 (9,0)	53,5 (4,4)	4,6 (0,2)	3,7 (0,5)
Pasta comercial	34,6 (1,8)	3,6 (0,3)	2,6 (0,1)	59,1 (11,4)	50,1 (2,2)	4,5 (0,4)	3,0 (0,1)

σ_T : Tensión máxima a tracción

ε_T : Alargamiento a la tensión máxima a tracción

σ_F : Tensión máxima a flexión

ε_F : Alargamiento a tensión máxima a flexión

E_T : Módulo de Young

U: Tenacidad

E_F : Módulo Elástico

Tal y como se observa en la tabla 6.11 el tratamiento alcalino y posterior con Dynasilan 9116 ha mejorado aparentemente la resistencia a tracción del material compuesto. Teóricamente, se podría pensar que el efecto observado se debe a la

acción del silano, pero como se verá posteriormente, no ha sido así. Adicionalmente se ha producido un descenso considerable de los módulos de Young y elástico, en una extensión superior al 20 y 25%, respectivamente, en la misma línea observada anteriormente.

También la resistencia a flexión ha experimentado un descenso apreciable, no tan acusado como en el caso de los módulos. En cualquier caso la mejora de la resistencia a tracción no justificaría el tratamiento con silano, ya que la pérdida de materia prima, de una parte, y la disminución de la resistencia a flexión y rigidez, por otra, encarecerían el precio del filamento con un balance de propiedades mecánicas pobre. Si se comparan los resultados obtenidos con los de los materiales compuestos tratados con sosa/antraquinona se observa que el tratamiento alcalino de los filamentos, también han mejorado las resistencias a la tracción de los materiales compuestos respecto a los filamentos sin tratar, mientras que la resistencia a flexión ha experimentado una disminución considerable. Por lo tanto la mejora observada no se debería al tratamiento con silano.

No obstante, se ha podido constatar la reacción del Dynasilan 9116 con los hidroxilos de la celulosa de una pasta kraft blanqueada de fibra de conífera, en un trabajo realizado por el grupo LEPAMAP como parte de un proyecto de investigación con la universidad de Sfax Tunez. La determinación se realizó mediante la técnica de espectroscopía de emisión por plasma de acoplamiento inductivo (ICP), en un aparato "Pelkin Elmer" modelo Optima 3200 RL. Esta técnica se utiliza en el análisis multi-elemental mediante una fuente de plasma de acoplamiento inductivo para disociar los átomos o iones que constituyen la muestra, excitándolos a un nivel donde emiten energía de una longitud de onda característica. Un detector mide la intensidad de la energía emitida y calcula la concentración de ese elemento, en particular, de la muestra. Mediante esta técnica, se analizaron las fibras sin tratar y las tratadas con silano. Las fibras tratadas con silano fueron colocadas en extracción Soxholet, con etanol durante 24 horas para remover el silano que haya quedado absorbido. De este modo la muestra analizada es la que corresponde a las fibras que han reaccionado con el silano. El análisis determinó que la concentración de silicio en las fibras no tratadas fue inferior a 500 ppm, mientras que para las fibras tratadas con silanos esta concentración fue superior a 2388 ppm.

Desde un punto de vista teórico se puede establecer que el dímero de celulosa presenta una longitud de 1,03 nm y que su ancho, en función del tipo de celulosa, monoclinica o triclinica, estaría comprendida entre 0,8 y 0,6 nm. Considerando una estructura plana del dímero de celobiosa, su superficie teórica estaría en el intervalo $8,24 \cdot 10^{-19}$ y $6,18 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$, con un valor promediado de $6,94 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$.

Así, aplicando la ecuación 6.9, se determina un valor teórico de 3,713 moles Si/mol de hidroxilos superficiales.

$$\frac{\text{Moles Si}}{\text{Mol OH}_{\text{sup}}} = \frac{2,388 \cdot 10^{-3} \text{ g Si}}{\text{g celobiosa}} * \frac{1 \text{ mol Si}}{28 \text{ g}} * \frac{324 \text{ g celobiosa}}{6 \text{ moles OH}} * \frac{1 \text{ mol OH}}{0,00124 \text{ mol OH}_{\text{sup}}} \quad (6.9)$$

Esto indica que existe un exceso de silano respecto a los grupos hidroxilos superficiales de la fibra con los que pueden reaccionar. Esto se debe a que parte del silano ha reaccionado entre sí formando oligómeros. En la figura 6.23 se muestra las posibles configuraciones en que puede adsorberse el silano sobre la superficie de la fibra.

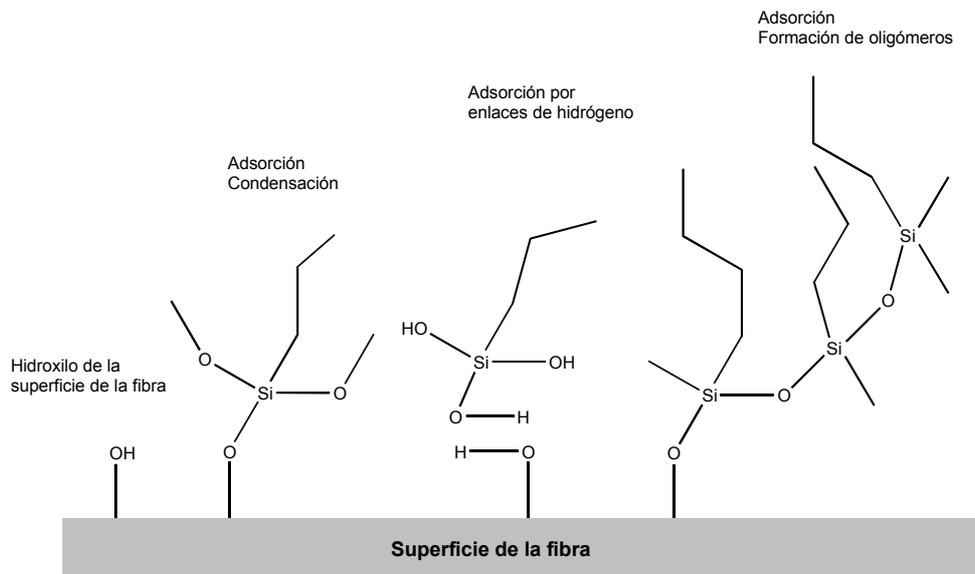


Figura 6.23. Configuraciones para la adsorción del silano sobre la superficie de la fibra.

Dos aspectos pueden considerarse para analizar este comportamiento. De una parte el tratamiento alcalino ha eliminado parte de los componentes no celulósicos de la superficie, favoreciendo el incremento de las áreas interfaciales susceptibles de favorecer el anclaje mecánico. Ello favorecería el aumento de la resistencia a tracción. Por otra parte si se evalúa la polaridad de los filamentos de cáñamo tratados con sosa/antraquinona y se compara con la pasta comercial de cáñamo, constituida prácticamente por un 100% de holocelulosa, tabla 6.12, se observa que decrece a medida que aumenta la intensidad de los tratamientos, disminuyendo el diferencial con la matriz de polipropileno. Ello favorecería también la mejora de la resistencia a tracción.

Tabla 6.12. Polaridad del PP y distintas fibras de cáñamo.

Material	$\mu\text{eq. de MGCH/g}$
Filamento virgen	29,7
Filamento tratado	19,7
Pasta de cáñamo blanqueado	13,5
PP	4,0

Estos resultados obtenidos con el tratamiento van en la misma línea que los obtenidos con fibras de cáñamo blanqueadas y deslignificadas. Estos materiales compuestos presentan propiedades similares a los preparados anteriormente, salvo los módulos a tracción y flexión que experimentan más fuertes pérdidas. En este sentido tienen un comportamiento parecido a los materiales compuestos preparados con fibras de madera [19]. La eliminación de la lignina produciría una disminución de la rigidez de las fibras de cáñamo, tal como se observó anteriormente [20].

6.3 PROPIEDADES DE LOS MATERIALES CON MAPP COMO AGENTE DE COMPATIBILIZACIÓN

6.3.1 Efecto del porcentaje de refuerzo sobre las propiedades mecánicas

6.3.1.1 Propiedades mecánicas a tracción

La tabla 6.13 muestra los resultados derivados de los ensayos de tracción del polipropileno reforzado con un 20, 30 y 40% en peso de filamento de cáñamo con porcentajes de polipropileno co-polymerizado con anhídrido maleico (MAPP).

Tabla 6.13. Propiedades mecánicas a tracción de los materiales compuestos reforzados con filamento, en función del contenido de MAPP.

		σ_T (MPa)	ϵ_T (mm)	E_T (GPa)	T (kJ/m ²)
PP		27,6 (0,5)	9,3 (0,2)	1,1 (0,1)	475,5 (9,4)
Refuerzo (%)	MAPP (%)	Materiales compuesto			
20	0	29,5 (0,7)	3,4 (0,1)	2,1 (0,1)	93,1 (9,6)
	2	30,7 (0,5)	3,3 (0,1)	2,1 (0,1)	84,8 (3,6)
	4	33,3 (0,4)	3,6 (0,2)	2,1 (0,2)	101,9 (7,5)
	6	34,7 (0,4)	4,0 (0,1)	2,1 (0,1)	116,3 (4,0)
	8	36,3 (0,9)	3,9 (0,1)	2,2 (0,1)	116,7 (7,2)
30	0	32,7 (0,5)	3,1 (0,1)	2,6 (0,2)	76,3 (6,3)
	2	37,2 (1,0)	3,1 (0,2)	2,7 (0,1)	80,8 (4,1)
	4	43,4 (1,0)	3,7 (0,2)	2,6 (0,1)	104,0 (8,9)
	6	42,4 (1,5)	3,5 (0,3)	2,6 (0,1)	106,3 (12,0)
	8	39,8 (0,9)	3,4 (0,2)	2,6 (0,1)	96,7 (10,5)
40	0	32,8 (0,9)	2,9 (0,2)	3,5 (0,3)	66,5 (5,1)
	2	44,1 (1,5)	3,5 (0,2)	3,5 (0,2)	96,8 (8,6)
	4	48,8 (1,9)	3,7 (0,1)	3,5 (0,1)	110,7 (7,6)
	6	48,7 (1,1)	3,7 (0,2)	3,5 (0,1)	117,4 (8,3)
	8	46,2 (2,0)	3,5 (0,2)	3,5 (0,1)	101,9 (11,5)

Los porcentajes de MAPP se refieren a peso de filamento presente en el material compuesto. Así mismo se presentan las propiedades del polipropileno sin reforzar y de los materiales compuestos de polipropileno con 20, 30 y 40% en peso de filamento sin adición de MAPP, con el fin de establecer comparativas.

En general, se puede afirmar que los resultados obtenidos son excelentes, ya que no se puede olvidar que se utiliza filamento virgen de cáñamo, sin ningún tratamiento previo, y por lo tanto con un precio del refuerzo muy competitivo.

En el estudio de los materiales compuestos la tensión máxima a tracción suele ser la propiedad que expresa, mediante los resultados obtenidos, la calidad de la interfase refuerzo/matriz en forma de incremento de la propiedad.

Para cada porcentaje de refuerzo, 20, 30 y 40% se han añadido porcentajes en peso progresivos (2, 4, 6 y 8% en peso) de MAPP, y los resultados denotan valores máximos de la tensión máxima a tracción, para los materiales compuestos reforzados al 30 y 40%, en el entorno de un 4 - 6% de MAPP. Por otro lado, para un 20%, el valor máximo de tensión máxima a tracción no se alcanza ni con el 8% de MAPP.

En la gráfica de la figura 6.24 se puede observar la evolución de la tensión máxima a tracción en función de los porcentajes de refuerzo y de MAPP.

En la gráfica de la figura 6.24 se reflejan, al menos dos tendencias. Para el caso de un refuerzo del 20% la tensión a tracción evoluciona linealmente con el porcentaje de MAPP y con un 8% de MAPP no se alcanza el máximo, pero este valor debe estar próximo al óptimo. Se llega a esta conclusión ya que si se representan gráficamente los valores máximos al 30 y 40% (4% de MAPP) conjuntamente con el 20% en peso de refuerzo (8% de MAPP) se obtiene una evolución lineal típica de los materiales compuestos con buena interfase. Desde un punto de vista económico un 8% o porcentajes superiores a éste, darían lugar a costes de producción considerables.

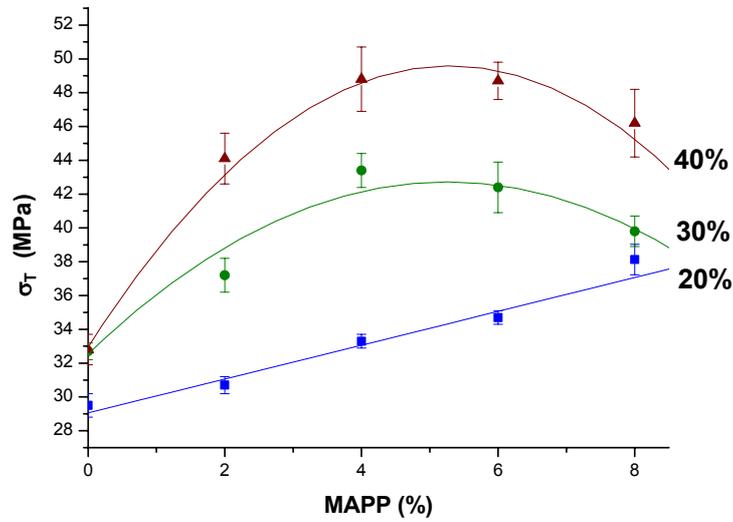


Figura 6.24. Tensión máxima a tracción en función de los porcentajes de refuerzo y de MAPP.

Para el caso de los materiales compuestos reforzados con un 30 y 40% en peso de filamento la evolución de la tensión máxima a tracción análoga. Todo parece indicar que aproximadamente para un valor del 4% de MAPP se alcanza un valor óptimo máximo de la tensión a tracción, a partir del cual la tensión máxima a tracción no aumenta sino que se mantiene o disminuye ligeramente, como se puede constatar al analizar los valores numéricos con sus desviaciones típicas de la tabla 6.14, y también en la gráfica de la figura 6.25.

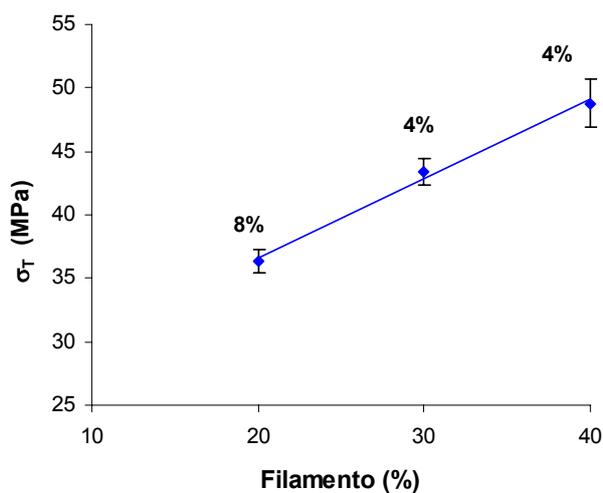


Figura 6.25. Tensión máxima a tracción óptima de los materiales compatibilizados con MAPP en función del porcentaje del refuerzo.

Esta evolución indicaría que hasta un 4% de MAPP aumentan las interacciones filamento-matriz, pero cantidades superiores no incrementan estas interacciones, sino que entran en juego otros mecanismos que hacen ineficaz y hasta perjudicial una mayor presencia de MAPP.

La importancia de la interacción filamento/MAPP/PP se pone de manifiesto al comparar la evolución de los incrementos de la tensión máxima a tracción respecto a la matriz sin reforzar y respecto al PP reforzado sin agente de acoplamiento. En la tabla 6.14 se muestra los incrementos de esta propiedad respecto a la matriz sin reforzar.

Se debe hacer notar que realmente se producen incrementos muy importantes en esta propiedad de los materiales compuestos respecto a la matriz. Incrementos de más del 30, 50 y 70% para porcentajes de refuerzo de un 20, 30 y 40% en peso de filamento, respectivamente, ponen de manifiesto el interés industrial que tiene la adición de este agente de acoplamiento. Por otra parte se observan caídas importantes del incremento de la propiedad, para un 8% de MAPP, para los materiales compuestos reforzados con 30 y 40%.

Tabla 6.14. Incrementos de la tensión máxima a tracción respecto del polipropileno.

Refuerzo (%)	MAPP (%)			
	2	4	6	8
20	11,2	20,6	25,7	31,5
30	34,8	57,2	53,6	44,2
40	59,8	76,8	76,4	67,4

Para analizar la importancia de la interfase filamento-matriz en la tabla 6.15 se muestran los incrementos de esta propiedad respecto al refuerzo sin agente de acoplamiento al añadir porcentajes creciente de MAPP.

Tabla 6.15. Incrementos de la tensión máxima a tracción respecto a los materiales compuestos sin MAPP.

Refuerzo (%)	MAPP (%)			
	2	4	6	8
20	4,0	12,9	17,6	23,0
30	13,8	32,7	29,7	21,7
40	34,5	48,8	48,5	40,9

Evidentemente los incrementos son inferiores si se comparan con los incrementos respecto a la matriz, pero siguen siendo muy importantes, sobre todo cuando se consideran los incrementos próximos a los valores óptimos que en este caso se situaría en el 8% para el 20% de refuerzo y 4% para refuerzos al 30 y 40%.

En la gráfica de la figura 6.26 se observan estos incrementos en el óptimo de los materiales compuestos compatibilizados con MAPP y los incrementos alcanzados con respecto a aquellos sin MAPP, en valor absoluto.

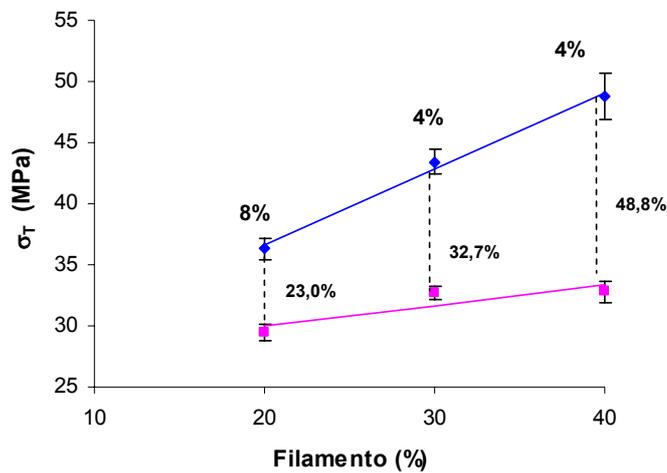


Figura 6.26. Tensión máxima a tracción y valores óptimos de la de los materiales compatibilizados con 6% de MAPP.

Esta mejora en la propiedad respecto a los materiales compuestos sin MAPP debe atribuirse principalmente a las interacciones filamento matriz. Ya se ha visto en el capítulo 4 que la polaridad de ambos componentes es bien distinta. A pesar de ello, todo parece indicar que la dispersión del filamento en la matriz en uno y otro caso, es decir en presencia y en ausencia de MAPP, es bastante similar ya que los módulos de Young presentan valores similares tal y como se puede observar en la tabla 6.13.

Las mejoras de las propiedades mecánicas de los materiales compuestos se atribuyen básicamente a la formación de enlaces del tipo éster entre el MAPP y los grupos hidroxilo de la celulosa, por está razón es necesario analizar la presencia de este tipo de enlace mediante espectroscopía de infrarrojo (FTIR) para confirmar la existencia de esta reacción. Desde el punto de vista de la estequiometría de la reacción es importante la estimación de un balance estequiométrico entre los grupos hidroxilo y los grupos anhídrido del MAPP presentes en el material compuesto. Así mismo, las mejoras en la interfase y de las propiedades mecánicas de los materiales se pueden considerar mediante la aplicación de la Regla de las Mezclas.

La existencia de enlaces covalentes entre MAPP y los filamentos se ha constatado por espectroscopia FTIR. La figura 6.27 muestra los espectros en la región de 1800 - 1700 cm^{-1} de los materiales 1) polipropileno modificado con anhídrido maleico (MAPP), 2) fibra de cáñamo, 3) material compuesto, y 4) diferencia entre los espectros de la fibra de cáñamo y el material compuesto.

Los espectros del MAPP (1), material compuesto (3) y la diferencia entre ambos (4), presentan las bandas de absorción cercanas a 1712 cm^{-1} atribuidas a las vibraciones de stretching del grupo carbonilo, y próximas a 1775 cm^{-1} de las vibraciones simétricas y asimétricas del grupo carbonilo del anhídrido. La curva del espectro del material compuesto (3) y de la diferencia de los espectros de la fibra de cáñamo y el material compuesto (4), presentan una nueva banda a 1750 cm^{-1} atribuida a las vibraciones de los enlaces éster del MAPP con la celulosa. Esto constituye una evidencia del enlace covalente que se produce entre el agente de acoplamiento que modifica la matriz y la celulosa. La presencia de estos enlaces también ha sido verificada por FTIR en otros trabajos [21,22].

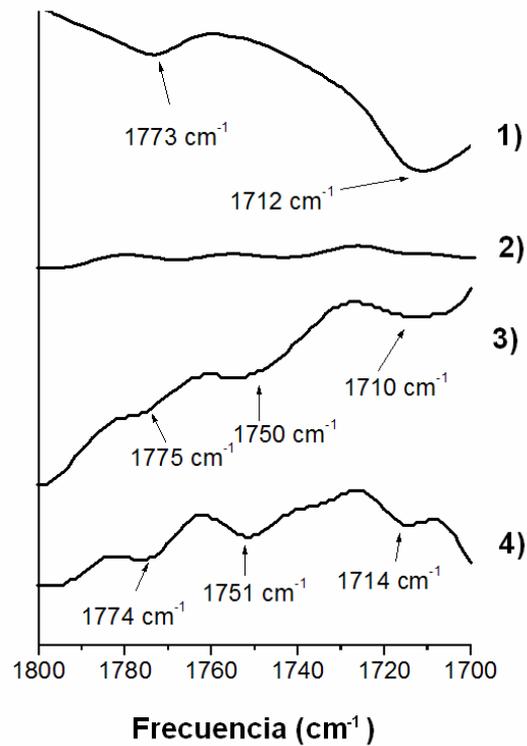


Figura 6.27. Espectros de FTIR: 1) polipropileno modificado con anhídrido maleico (MAPP), 2) filamento de cáñamo, 3) material compuesto con MAPP, 4) diferencia entre 2 y 3.

Para poner aun más de manifiesto la existencia de enlaces covalentes entre los filamentos y el grupo anhídrido maleico del MAPP se realizó el tratamiento de los filamentos de cáñamo, compuesta básicamente de celulosa, con un silano de cadena larga, el Dynasilan 9116. De este modo los grupos hidroxilos se bloquearon para evitar la posibilidad establecerse interacciones con el grupo anhídrido maleico del MAPP. El carácter hidrofóbico de las fibras modificadas se evaluó estudiando su comportamiento en una mezcla agua/solvente orgánico. Así, una mezcla de filamentos silanizados y sin silanizar fue introducido en una mezcla 50:50 hexano-agua. Las fibras no silanizadas se humectaron y descendieron al fondo del vaso de precipitado, mientras que los filamentos silanizados permanecieron flotando en la interfase entre la fase acuosa y orgánica, como se puede observar en la figura 6.28.

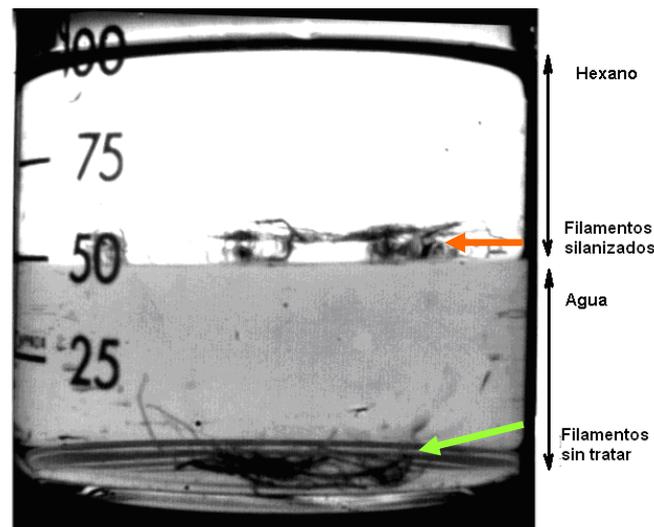


Figura 6.28. Ensayo de hidrofobicidad de los filamentos tratados con Dynasilan 9116.

Las fibras silanzadas son más hidrofóbicas comparadas con las fibras no silanzadas y están solvatadas por la fase orgánica. Esto indica que el número de grupos hidroxilo sobre la superficie de los filamentos disminuyó y si se preparan materiales compuestos, el número de grupos hidroxilo disponibles para reaccionar con el MAPP como agente de acoplamiento, es más bajo y las propiedades mecánicas disminuyen. En el caso de materiales compuestos con 40% en peso de filamentos silanzados tratados con 4% en peso de MAPP, el valor de la tensión máxima a tracción fue 26,4 MPa mientras que para el valor para los materiales compuesto con filamentos no silanzados fue 48,6 MPa. La misma tendencia fue observada en el caso de la tensión máxima a flexión en la cual el valor 48,6 MPa, más bajo comparado con el valor de la formulación basada en filamentos no silanzados que fue 80,2 MPa. Esta disminución en las propiedades mecánicas está relacionada con un menor grado de reacción entre los grupos hidroxilo de filamentos de cáñamo y el MAPP debido al número más bajo de hidroxilos accesibles sobre la superficie de las fibras. Con todos estos resultados se puede afirmar que hay una interacción efectiva entre los filamentos de cáñamo y el MAPP debido a la formación de enlaces éster en la estructura.

Desde el punto de vista estequiométrico es muy difícil precisar la magnitud de la interacción filamento/MAPP a pesar de que se ha demostrado la existencia de enlaces covalentes tipo éster. La dificultad radica en determinar la proporción de grupos

hidroxilo del filamento que son accesibles. En un filamento de cáñamo, por su composición química puede haber grupos hidroxilo en la celulosa, hemicelulosa, pectinas y también en la lignina aunque en menor proporción que en los otros componentes. Estos constituyen aproximadamente el 93% en peso del filamento, siendo el resto ceras, grasas y cenizas [23]. En principio, la pared primaria, que es la parte externa de la fibra, está constituida por una baja proporción de celulosa y un alto contenido de hemicelulosas, ligninas y pectinas. De hecho se ha podido constatar que cuando los filamentos son sometidos a tratamientos en agua a ebullición se eliminan parte de los componentes de la pared primaria, y parece ser que la extensión de la reacción aumenta, ya que la resistencia a tracción aumenta hasta casi un 8% (véase tabla 6.32). Ello demostraría que la eliminación de ceras, grasas y probablemente algunas pectinas aumentaría la accesibilidad de los grupos hidroxilo.

Para una celulosa pura de superficie específica $1,6 \text{ m}^2/\text{g}$, se ha indicado el porcentaje de hidroxilos superficiales se encuentra en el 0,83% [24]. Este cálculo, está equivocado, y en realidad es un 0,083%. Más recientemente [25], considerando que el dímero de celulosa presenta una longitud (L) de 1,03 nm y que su ancho (A), en función del tipo de celulosa, monoclinica o triclinica, estaría comprendida entre 0,8 y 0,6 nm. La figura 6.29 representa la estructura tridimensional de las unidades elementales de celobiosa.

$$\text{Superficie de la molécula de celobiosa} = L \cdot A \quad (6.9)$$

Ello comportaría, considerando una estructura plana, un intervalo de superficies del dímero de celobiosa entre $0,824 \cdot 10^{-18}$ y $0,618 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$. Para el caso del filamento de cáñamo, por el tipo de celulosa del cual esta compuesto estaría más próximo a $0,618 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$, ya que la proporción de celulosa triclinica es teóricamente superior. Establecer la proporción de una y de otra es realmente difícil. A efectos de la verificación de los resultados de indicados en la bibliografía [24], se utilizará la media entre ambos, $0,694 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$.

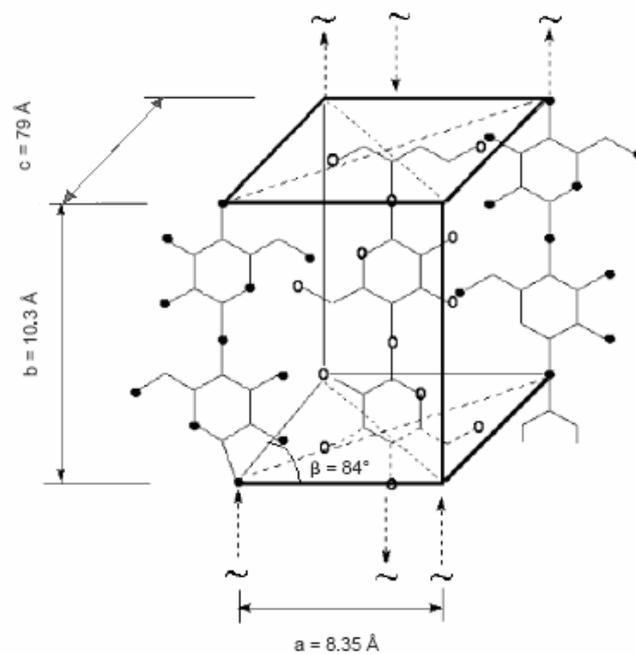


Figura 6.29. Unidades elementales de celobiosa en las cadenas antiparalelas de Mayer (Mayer, 1937).

De acuerdo con la superficie específica de esta celulosa, de $1,6 \text{ m}^2/\text{g}$ [24] el número de dímeros presentes en la superficie por gramo de celulosa sería $2,305 \cdot 10^{18}$ y por tanto, según la ecuación 6.10, los hidroxilos superficiales por gramo (ecuación 6.11) resultarían ser $13,83 \cdot 10^{18}$.

$$\frac{N^{\circ} \text{molécula celobiosa superficiales}}{\text{g celulosa}} = \frac{\text{Sup. esp. celulosa}}{\text{Sup. molécula celobiosa}} \quad (6.10)$$

$$N^{\circ} OH_{\text{sup}} = \frac{\text{Sup. esp. celulosa}}{\text{Sup. molécula celobiosa}} * \frac{6 \text{ grupos OH}}{\text{molécula celobiosa}} \quad (6.11)$$

De otra parte, en un gramo de celulosa pura, a razón de 324 g de celobiosa/mol y $6,203 \cdot 10^{23}$ hidroxilos/mol resultan un total de $11,15 \cdot 10^{21}$ grupos hidroxilos totales/g,

ecuación 6.12. Por tanto el porcentaje de hidroxilos superficiales estaría dado por la ecuación 6.13, y sería 0,124%.

$$\frac{OH_{totales}}{g_{celulosa}} = \left(\frac{masa}{PM_{celobiosa}} \right) \times 6,023 \cdot 10^{23} \frac{molécula}{mol} \times 6 \frac{OH}{molécula} \quad (6.12)$$

$$\%OH_{superficiales} = \frac{OH_{superficiales}}{OH_{totales}} \times 100 \quad (6.13)$$

Este valor medio obtenido es del mismo orden que el obtenido por [24], 0,083%. La aplicación de estos resultados también resulta dificultosa ya que la composición del filamento es heterogénea, lejos de la celulosa pura. Seguramente, se puede afirmar, con bastante certeza, que el número de hidroxilos superficiales es inferior a la celulosa pura y por tanto inferior al 0,1%.

Una situación estequiométrica teórica aproximada se puede presentar atendiendo a estos cálculos [25] y las dimensiones de los filamentos en el interior del material compuesto pudiéndose determinar el porcentaje máximo de hidroxilos presentes en la superficie. Aunque el intervalo de longitudes de los filamentos está comprendido aproximadamente entre 0,4 y 0,6 mm y el diámetro entre 0,02 y 0,06 mm se pueden efectuar estos cálculos teóricos para 0,5 mm de longitud (l) y 0,04 mm de diámetro (ϕ) asimilando la forma de los filamentos a un cilindro tal como se muestra en la figura 6.30.

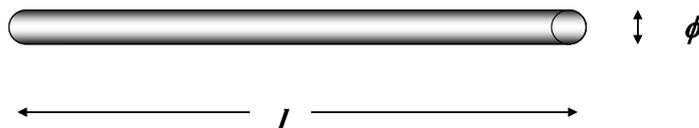


Figura 6.30. Estructura teórica de un filamento de cáñamo.

$$\text{Superficie lateral} = \pi \phi l \quad (6.14)$$

$$\text{Superficie de las bases} = 2 \left(\frac{\pi \phi^2}{4} \right) \quad (6.15)$$

El filamento de forma cilíndrica posee una superficie total igual a la suma de la superficie lateral y las superficies de las bases, dadas por las ecuaciones 6.14 y 6.15, respectivamente. Así, la superficie lateral y de las bases es de $0,063 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$ y $0,0025 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$ respectivamente, dando así, una superficie total de $0,0655 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$. A partir de la superficie total del filamento y de la superficie del dímero de celobiosa se puede determinar el número de hidroxilos en la superficie según las ecuaciones 6.16, el cual corresponde a $0,564 \cdot 10^{12}$ hidroxilos.

Por otra parte, el volumen del filamento teórico se determina a partir de la ecuación 6.16. Este volumen es de $6,28 \cdot 10^{-13} \text{ m}^3$, y con este valor se puede conocer la masa (m) de filamento para un peso específico de $1,48 \text{ g/cm}^3$ (ρ), que es $0,93 \cdot 10^{-6} \text{ g}$, según la ecuación 6.17.

$$V = \frac{\pi \phi^2 l}{4} \quad (6.16)$$

$$m = \rho V \quad (6.17)$$

En el supuesto que todo fuera celobiosa, según las ecuaciones 6.12 y 6.13, el número de hidroxilos totales sería $10,36 \cdot 10^{15}$ y el porcentaje de hidroxilos superficiales sería 0,0054%.

Este porcentaje, claramente inferior a lo previsto se debe fundamentalmente a la baja superficie específica de los filamentos. Así, la superficie específica teórica de los filamentos de cáñamo sería $0,0702 \text{ m}^2/\text{g}$, siendo este valor el resultante del cociente entre la superficie total y el peso de un filamento.

Esta superficie específica como se puede constatar, es claramente inferior a la celulosa pura antes mencionada y a la de las pastas papeleras. Por lo tanto en el

mejor de los casos solamente 0,0054% de los hidroxilos totales presentes estarían en la superficie. Dada la composición del cáñamo cabe esperar que realmente sea muy inferior.

La composición química de los filamentos de cáñamo aparece en la bibliografía [10,23] con amplios intervalos en la composición de sus constituyentes, en la tabla 6.16 se indica los rangos de composición típica.

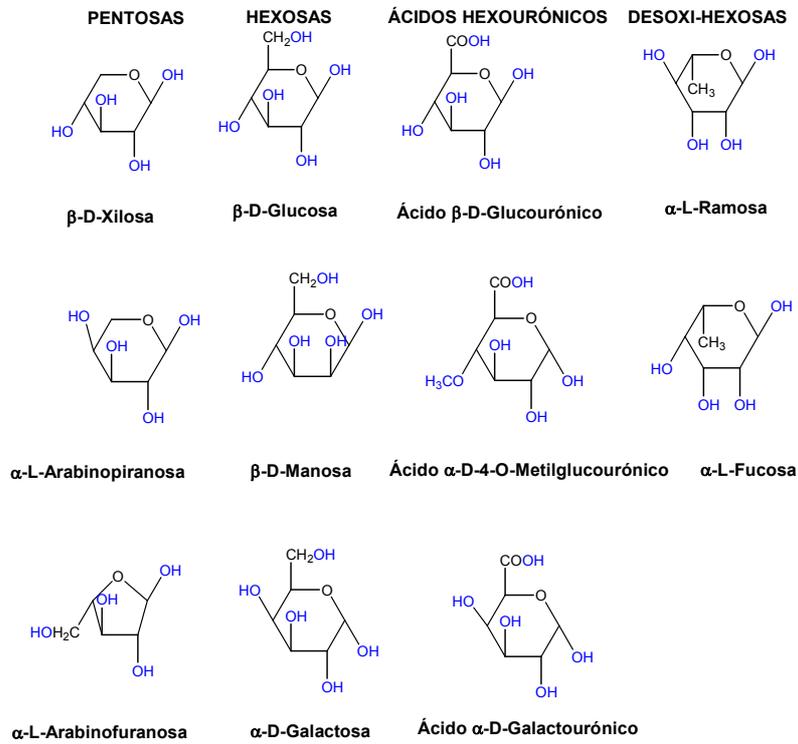
Tabla 6.16. Composición química de los filamentos de cáñamo.

Componente	Peso (%)
Celulosa	70,0 – 78,0
Hemicelulosa	17,9 – 22,0
Lignina	3,7 – 5,0
Pectinas	0,9

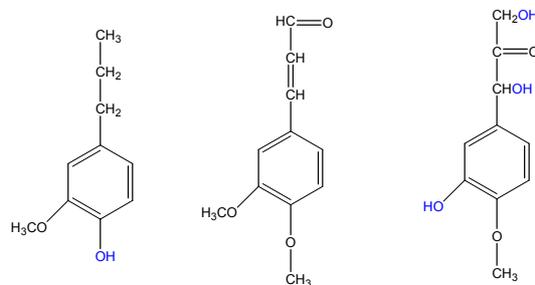
A esta composición, probablemente faltaría tener en cuenta un pequeño porcentaje de ceras y grasas [23]. Cada uno de los componentes no celulósicos aporta grupos hidroxilo, como se puede ver en la figura 6.31, siendo las hemicelulosas las de mayor contenido de grupos hidroxilo. Las pectinas poseen una menor proporción de grupos hidroxilo, aunque la estructura que presenta un número más reducido de grupos hidroxilos es la lignina, los cuales son tanto aromáticos como alifáticos.

De otra parte, los moles de anhídrido maleico (AM) por gramo de MAPP han sido calculados, a partir del número ácido del MAPP de 15 mg KOH/g de MAPP. Por definición, el número ácido equivale a la cantidad de KOH necesarios para neutralizar uno de los grupos carboxilo de cada unidad anhídrido maleico. Se determina así una relación de $2,678 \times 10^{-4}$ mol MA/g MAPP o 6,65 mol de MA/mol MAPP, considerando un peso molecular del MAPP de Mn: 24800.

Monómeros precursores de las hemicelulosas



Monómeros precursores de la lignina



Estructura de la pectina del tipo ramnagalacturonano

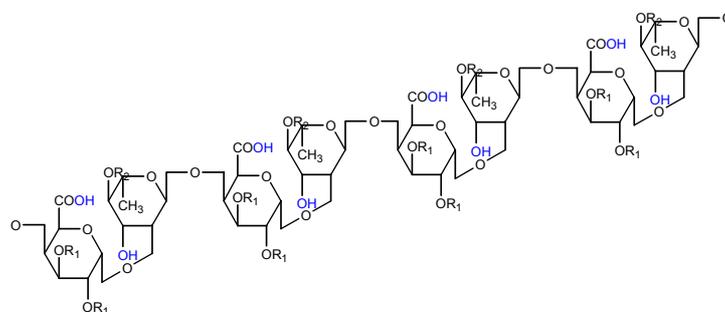


Figura 6.31. Unidades precursoras de los polímeros de hemicelulosa y lignina, y estructura de una pectina.

Los hidroxilos que intervienen en la reacción con el MAPP pertenecen a la celulosa, hemicelulosas, pectinas y ligninas. La fracción del material que cuenta con grupos hidroxilos para reaccionar con el MAPP puede considerarse en un porcentaje promedio de un 95%. Considerando el número moles de grupos de anhídrido maleico por cada gramo de MAPP y los diferentes porcentajes de MAPP en peso de filamento, se puede determinar la relación entre grupos hidroxilo respecto a los grupos de anhídrido maleico, ecuaciones 6.18 y 6.19.

$$Mol\ OH_{sup} = \frac{masa\ filamento}{PM_{celobiosa}} * \frac{6\ mol\ OH}{mol\ celobiosa} * \frac{0,0054\ OH_{sup}}{100\ OH_{Total}} * 0,95 \quad (6.18)$$

$$Mol\ Anhíd.\ maleico = \frac{mol\ anhíd.\ maleico}{g\ MAPP} * \frac{g\ MAPP}{g\ filamento} * masa\ filamento \quad (6.19)$$

El número de grupos hidroxilo superficiales por gramo de filamento se calcula a partir de la ecuación y es de $9,510^{-7}$, donde finalmente, se determina el número de grupos hidroxilo que pueden reaccionar con un grupo anhídrido maleico del MAPP y con un mol de MAPP, como se muestra en la tabla 6.17.

Tabla 6.17. Relación entre los moles de anhídrido maleico por 1 mol de OH.

MAPP (%)	Moles de MAPP/g filamento	Razón molar [MAPP:OH]	Razón molar [AM:OH]
2	$8,06 \cdot 10^{-7}$	0,85	5,65
4	$16,12 \cdot 10^{-7}$	1,70	11,30
6	$24,18 \cdot 10^{-7}$	2,55	16,95
8	$31,24 \cdot 10^{-7}$	3,40	22,61

Esta relación es independiente del porcentaje de refuerzo en el material compuesto. Las relaciones molares empleadas (AM/OH_{sup}) son elevadas para favorecer el efecto del MAPP.

Para visualizar, teóricamente la situación en el seno del material compuesto se ha analizado un centímetro cúbico de material al 40% en peso de refuerzo y un 4% de MAPP sobre peso de filamento.

Dado el peso específico de este material, $1,072 \text{ g/cm}^3$, su composición será de 0,429 g de filamento y 0,643 g de polipropileno. Dado que se ha utilizado un 4% de MAPP, el peso de MAPP presente será de 0,017 g de MAPP. Anteriormente se ha visto que el peso del filamento teórico fue de $0,93 \mu\text{g}$ y que la masa molecular media del MAPP era de 24800 Da. Ello comportaría teóricamente, la presencia en este centímetro cúbico de material compuesto de 461290 filamentos equivalentes a la media y $4,13 \cdot 10^{17}$ moléculas de MAPP. Por tanto el número de moléculas de MAPP por filamento medio sería del orden de $0,894 \cdot 10^{12}$ moléculas.

En cuanto a las dimensiones teóricas de estos componentes, filamentos y MAPP, puede considerarse que el MAPP está formado por unidades de propileno [C_3H_5] de 41 unidades de masa atómica. Ello comportaría una media de 605 unidades de propileno. A partir del radio atómico del carbono ($71 \cdot 10^{-3} \text{ nm}$) y la longitud de enlace C-C (0,15 nm) y el número de unidades de propileno puede estimarse la longitud máxima que podrían presentar las moléculas de MAPP. Probablemente se conformación hará que las dimensiones en el material compuesto serían menores. En el supuesto máximo, la longitud sería de 440 nm aproximadamente.

Por tanto un filamento de longitud media de 500000 nm, y una superficie de $6,52 \cdot 10^{10} \text{ nm}^2$ presenta una densidad de grupos hidroxilos de 8,2 hidroxilos por nm^2 .

En cuanto al tamaño del polipropileno se ha supuesto una masa molecular media de 750000 Da lo que comportaría, siguiendo el mismo procedimiento que en el caso del MAPP que las longitudes máximas de cadena fueran de 13300 nm pero en realidad son inferiores debido a la conformación que adoptan.

Por esta razón es interesante estimar las probabilidades de reacción teniendo en cuenta la longitud de la cadena de MAPP respecto al polipropileno y las dimensiones de los filamentos, y el número de hidroxilos por unidad de superficie del filamento.

$$\left[\frac{\text{Moles } OH_{\text{sup}}}{m^2} \right] = \frac{9,5 \cdot 10^{-7} \frac{\text{moles } OH_{\text{sup}}}{\text{g filamento}}}{0,0702 \frac{m^2}{\text{g}}} = 1,35 \cdot 10^{-5} \quad (6.20)$$

$$\left[\frac{OH_{\text{sup}}}{nm^2} \right] = \frac{1,35 \cdot 10^{-5} \text{ mol } OH_{\text{sup}}}{m^2 \frac{10^{-18} nm^2}{m^2}} 6,023 \cdot 10^{23} \frac{OH}{\text{mol}} = 8,13 \quad (6.21)$$

El efecto del MAPP en las características interfaciales de los materiales compuestos se puede observar mediante las microfotografías de microscopía electrónica de barrido (SEM) de la sección de las probetas rotas a tracción. Las microfotografías SEM de la figura 6.32 corresponden a la sección de rotura de las probetas ensayadas a tracción, estas se observa que los filamentos han sido retenidos dentro de la matriz. Los filamentos están embebidos dentro de la fase polimérica, y la interfase entre ambos materiales es difícil de distinguir.

Esto indica que el MAPP ha actuado de forma efectiva mejorando la mojabilidad de la matriz, y con ello la adhesión filamento-polipropileno. Se puede observar que la falla de los materiales se puede atribuir a fracturas tanto de la matriz como de los filamentos, pero en menor medida a la extracción de los filamentos de la matriz.

De una manera general se puede afirmar que, para una matriz tipo polipropileno y un filamento como el de cáñamo, la tensión máxima a tracción dependerá de la mojabilidad y la adhesión entre el refuerzo y la matriz en las interfases filamento/PP. Ya se ha visto que los mecanismos de anclaje e interdifusión proporcionan incrementos pobres de la tensión máxima a tracción.

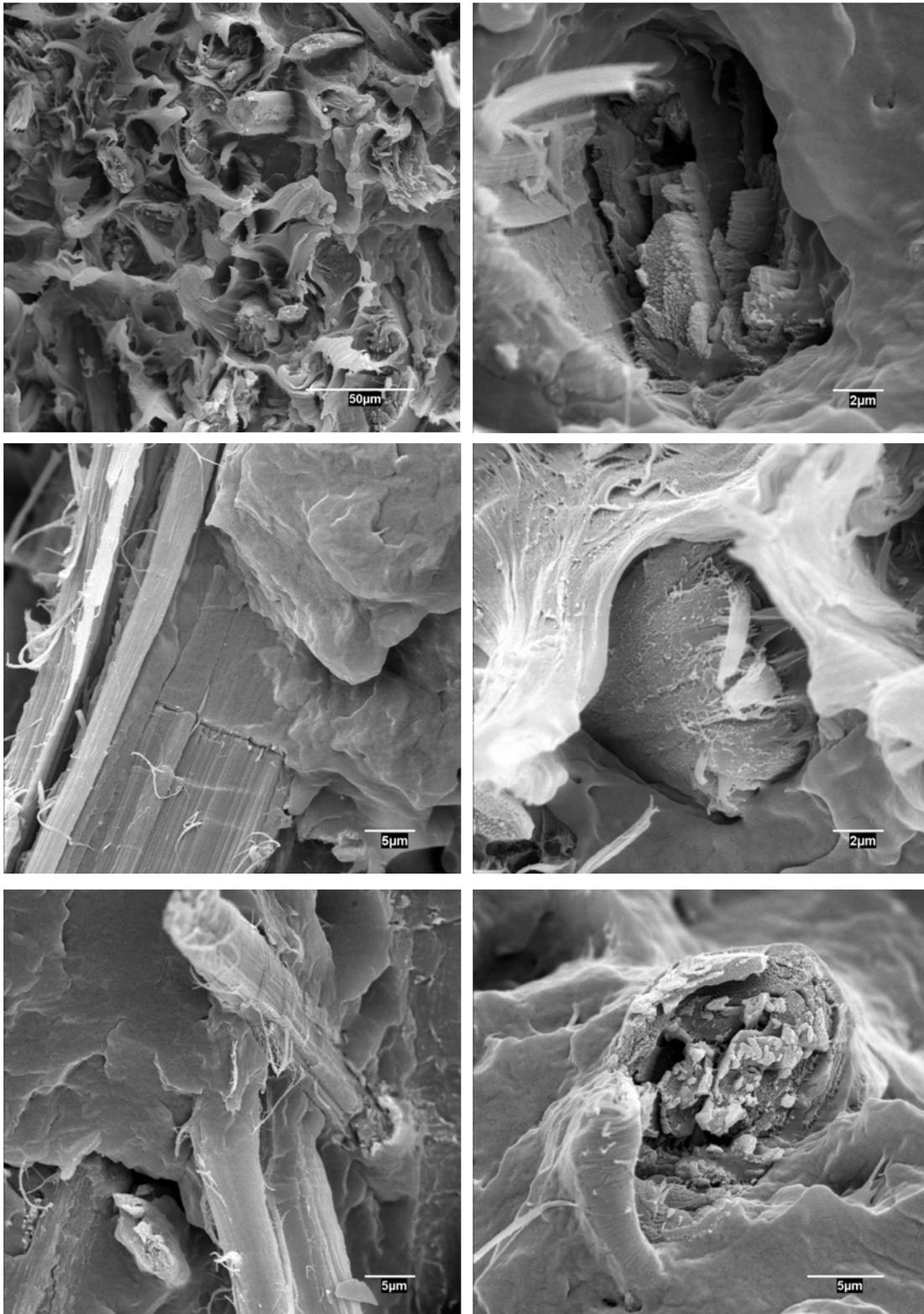


Figura 6.32. Microfotografías SEM de las secciones a rotura de las probetas rotas a tracción.

La valoración de la interfase puede efectuarse calculando el factor de acoplamiento entre el refuerzo y la matriz, aplicando la regla de las mezclas a la propiedad, según la ecuación 6.22.

$$\sigma_T^c = f_a (V_F \sigma_T^F) + V_{PP} \sigma_T^{PP} \quad (6.22)$$

Donde σ_T^c es la resistencia a tracción de los materiales compuestos, f_a es el factor de acoplamiento en la interfase fibra-matriz, V_F y V_{PP} son las fracciones en volumen de filamento y PP respectivamente, σ_T^F y σ_T^{PP} son las resistencias intrínsecas a tracción del filamento y del PP, respectivamente.

Para aplicar la ecuación 6.32 es necesario conocer la resistencia intrínseca a tracción del filamento. La resistencia intrínseca del filamento es función de la longitud media de los filamentos dentro del material compuesto. Por lo tanto en primer lugar se analiza los valores de las longitudes medias de los filamentos extraídos de los materiales compuestos con un 20, 30 y 40% en peso de refuerzo con 2, 4, 6 y 8% de MAPP.

En la tabla 6.18 se muestran los valores de las longitudes (l) y la distribución de las longitudes en cuartiles inferior y superior, y la mediana. Así, se ha observado que la longitud del filamento en el seno del material compuesto, a parte de ser función del porcentaje de refuerzo, también es función del porcentaje de MAPP, añadido como agente de acoplamiento. La distribución de longitudes de los filamentos en el cuartil superior es del mismo orden que en la distribución de longitudes en aquellos materiales sin MAPP, mientras en el cuartil inferior y la mediana, las longitudes son más bajas del orden de 200 y 300 μm . Esto se debe a que los filamentos extraídos de los materiales compuestos con MAPP, como ya se ha dicho, sufren un mayor número de fracturas a lo largo de su longitud ya que al mejorar la transferencia de esfuerzos, soportan mayores tensiones respecto a los materiales sin MAPP.

Después de que los filamentos son extraídos para realizar su medición, aun se observa que las fibras permanecen unidas entre sí manteniendo su forma inicial como filamentos dentro de la matriz, además de fibras individualizadas. Cuando las fibras son tratadas con hidróxido de sodio al 10% a temperatura ambiente en medio agua/propanol, durante aproximadamente 4 horas y bajo agitación, se observa una

significativa disminución del ancho de los filamentos. El ancho original del filamento es de alrededor de 47 μm , y pasa a unas dimensiones de aproximadamente 27 μm como consecuencia de la eliminación de una parte de los componentes de la pared primaria. A efectos del cálculo de la relación l/ϕ se consideran los anchos originales.

Tabla 6.18. Longitudes medias (l) y distribución de longitudes de los filamentos extraídos en función del porcentaje de refuerzo y de MAPP.

Refuerzo (%)	MAPP (%)	l (μm)	Q1 (μm)	M (μm)	Q3 (μm)
20	0	632	286	503	796
	2	612	299	502	775
	4	592	308	497	752
	6	570	331	507	739
	8	553	316	474	697
30	0	578	212	451	803
	2	527	256	436	647
	4	461	196	373	603
	6	440	154	320	566
	8	382	146	281	466
40	0	513	248	411	437
	2	503	291	438	667
	4	461	234	371	526
	6	418	200	328	529
	8	408	195	306	471

Esto deja entrever que la relación longitud/ancho se verá afectada básicamente por esta disminución en la longitud media de los filamentos. La tabla 6.19 presenta los valores de ancho medio de los filamentos para un 20, 30 y 40% en peso de refuerzo, y también la relación longitud/anchura de los filamentos extraídos de la matriz.

Por lo tanto la relación de longitud/anchura (l/ϕ) presenta evolución similar a la longitud media, es decir, disminuye con el aumento del porcentaje de filamento y de MAPP, como se constata en el gráfico de la figura 6.33.

Cuando aumenta el porcentaje de filamento en los materiales, las condiciones de procesamiento se hacen más extremas ya que el sistema se hace más viscoso, debido a que los esfuerzos de cizallamiento son mayores. Por lo tanto es de esperarse que los filamentos sufran este acortamiento en su longitud.

Tabla 6.19. Longitudes medias (l) y anchuras (ϕ) y la relación l/ϕ de los filamentos extraídos en función del porcentaje de refuerzo y de MAPP.

Refuerzo (%)	MAPP (%)	l (μm)	ϕ (μm)	l/ϕ
20	0	632	45	14,0
	2	612	47	13,0
	4	592	47	12,6
	6	570	48	11,9
	8	553	49	11,3
30	0	578	48	12,0
	2	527	49	10,8
	4	461	42	11,0
	6	440	44	10,0
	8	382	46	8,3
40	0	513	47	10,9
	2	503	53	9,5
	4	461	53	8,7
	6	418	51	8,2
	8	408	51	8,0

La mejora de la interfase mediante la adición del MAPP, permite que la matriz del material compuesto pueda transmitir una mayor cantidad de esfuerzo a los filamentos, por lo tanto estos estarán sometidos a mayores esfuerzos a tracción que los filamentos de los materiales sin el agente de compatibilización. Es decir, también se produce un acortamiento de la longitud media de los filamentos debido a que estos fallan por rotura cuando deben soportar una mayor tensión al mejorar la interfase con la matriz.

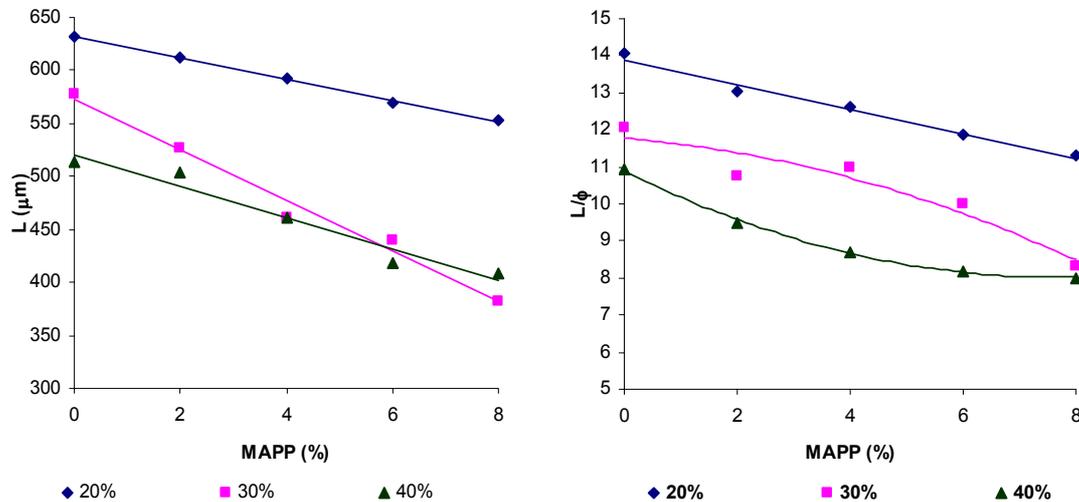


Figura 6.33. Relación longitud/ancho en función del contenido de refuerzo y el porcentaje de MAPP.

Con los valores de longitud media de los filamentos extraídos se han determinado las tensiones intrínsecas a tracción de los filamentos aplicando la ecuación 6.4. Los valores calculados se presentan la tabla 6.20. Las tensiones intrínsecas al 20, 30 y 40% en peso de refuerzo con MAPP, permanecen prácticamente constantes y por esta razón se puede tomar un valor de 164 MPa como valor promedio representativo.

El efecto de la interfase se puede evaluar mediante el factor de acoplamiento, que representará principalmente la mojabilidad y la adhesión en la interfase ya que de los factores que además intervienen en su magnitud final, longitud y orientación en el material compuesto pueden considerarse aceptablemente constantes, (tabla 6.19).

A partir de la ecuación 6.22 se pueden calcular los factores de acoplamiento en función del porcentaje de refuerzo y del porcentaje de MAPP, empleando como tensión intrínseca del filamento los valores de la tabla 6.20. Además en la tabla se han incorporado los porcentajes de MAPP sobre polipropileno junto con los porcentajes de MAPP sobre peso de filamento.

Tabla 6.20. Tensiones intrínsecas a tracción de los filamentos en el material compuesto, en función de la longitud media de los filamentos.

Refuerzo (%)	MAPP (%)	L (mm)	σ_T^F (MPa)
20	0	632	162,85
	2	612	162,93
	4	592	163,02
	6	570	163,11
	8	553	163,18
30	0	578	163,07
	2	527	163,28
	4	461	163,55
	6	440	163,64
	8	382	163,88
40	0	513	163,34
	2	503	163,38
	4	461	163,55
	6	418	163,73
	8	408	163,77

El factor de acoplamiento, f_a , depende de las dimensiones, longitud y diámetro del refuerzo, de su grado de orientación en el material compuesto y de la calidad de la interfase. En este caso, tabla 6.21, aunque las longitudes del refuerzo en el seno del material compuesto han decrecido, la variación parece que no es muy significativa en el sentido de tener una incidencia sensiblemente en f_a .

Los factores de acoplamiento crecen al aumentar el porcentaje de MAPP para el caso de un refuerzo del 20% en peso de filamento, alcanzando su valor máximo sobre el 8% de MAPP. De otra parte para los refuerzos al 30 y 40% se observan que alcanzan un máximo para un 4% de MAPP para luego decrecer ligeramente.

Tabla 6.21. Factor de acoplamiento en función del porcentaje de refuerzo y del porcentaje de MAPP sobre peso de PP.

Refuerzo (%)	MAPP (*) (%)	f_a	PP (%)	MAPP (**) (%)
20	0	0,26	0,00	0,00
	2	0,32	99,50	0,50
	4	0,44	99,00	1,00
	6	0,50	98,50	1,50
	8	0,57	98,00	2,00
30	0	0,33	0,00	0,00
	2	0,45	99,14	0,86
	4	0,64	98,29	1,71
	6	0,60	97,43	2,57
	8	0,53	96,57	3,43
40	0	0,28	0,00	0,00
	2	0,52	98,67	1,33
	4	0,62	97,33	2,67
	6	0,61	96,00	4,00
	8	0,56	94,67	5,33

(*) % en base al peso de filamento.

(**) % en base al peso de PP.

En la gráfica de la figura 6.34 se puede constatar la evolución de los factores de acoplamiento al aumentar los porcentajes de MAPP para los materiales compuestos reforzados con un 20, 30 y 40% en peso de filamento. Se observa una evolución similar para los materiales compuestos al 30 y 40%, que tienen valores diferentes de tensión máxima a tracción, y claramente diferenciada para los materiales compuestos al 20%, de acuerdo con la evolución que presentaba la tensión máxima a tracción. Se puede apreciar en la gráfica de la figura 6.34 dos comportamientos bien diferenciados relacionados con el porcentaje de MAPP añadido.

Para el 20% en peso de refuerzo, incrementos de f_a constantes y sostenidos hasta aproximadamente el 8% de MAPP. Por otro lado los materiales formulados con un 30 y 40% en peso de refuerzo presentan incrementos sostenidos hasta aproximadamente el 4 - 6% para luego estabilizarse y disminuir.

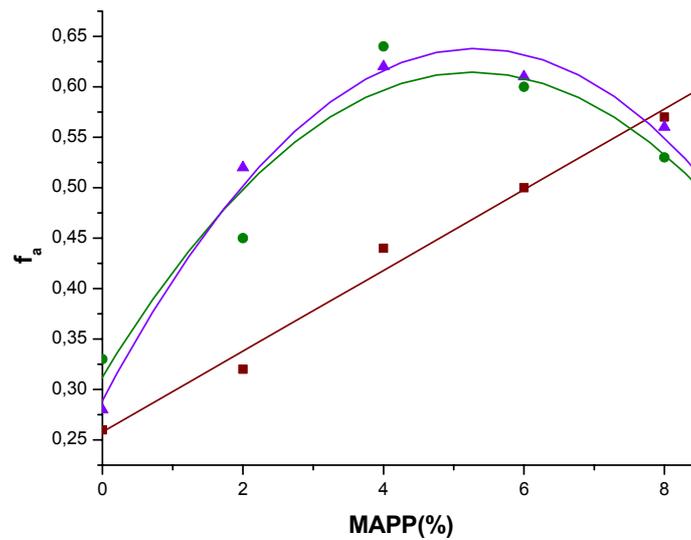


Figura 6.34. Factor de acoplamiento en función del porcentaje de MAPP y del porcentaje de refuerzo.

Los incrementos del factor de acoplamiento pueden explicarse en términos de mayor números de enlaces covalentes, tipo éster, y puentes de hidrógeno entre la matriz modificada físicamente con MAPP y el refuerzo de filamento, tal como puede observarse en el esquema de reacción de la figura 3.35.

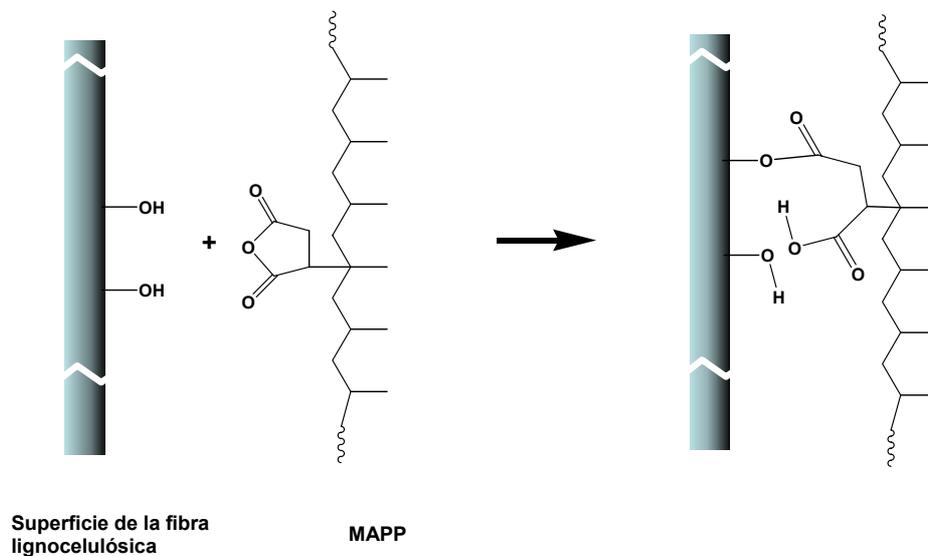


Figura 6.35. Mecanismo de reacción del MAPP con las fibras lignocelulósicas [26].

Ahora bien, si se comparan los factores de acoplamiento que resultan cuando el polipropileno se refuerza al 20% con los de materiales reforzados al 30%, los cuales son similares a los del material compuesto al 40%, se observa que porcentajes sobre peso de filamento idénticos, dan como resultado factores de acoplamiento distintos. Así para el 20% en peso de refuerzo (4% de MAPP) tenemos un factor de acoplamiento de 0,42, sensiblemente inferior al 0,62 del 30% en peso de refuerzo.

Se podría argumentar que para el caso del 20% en peso de refuerzo la dispersión de las fibras en la matriz genera, estadísticamente hablando, menos posibilidades de reacción que el caso de refuerzos del 30 y 40% en peso de refuerzo.

Así, un 4% de MAPP sobre filamento, representa para el caso del 20% un 1% de MAPP sobre la matriz de PP, mientras que para el caso del 30% de refuerzo, el porcentaje de MAPP/PP es de 1,71%, tal como se puede observar en la tabla 6.21. Por tanto en el caso del 20% tendríamos menos filamento por unidad de volumen, respecto al caso de un refuerzo del 30% o 40% en peso de filamento. Teóricamente la probabilidad de interacción es superior en el caso del 30 y 40%.

En el caso del 20% de refuerzo, con un factor de acoplamiento de un 0,634, correspondiente a 10% de MAPP, determinado mediante la ecuación 6.23 (valores máximos para un 30 y un 40% en peso de refuerzo) se obtiene una tensión máxima a tracción de 38,13 MPa según la ecuación 6.24. Con este valor se obtiene una

evolución lineal perfecta con las tensiones a tracción máximas de los materiales compuestos al 30 y 40% con un 4% de MAPP, figura 6.36.

$$f_{a10\%MAPP}^{20\%} = 0,039X_{10\%MAPP}^{20\%} + 0.244 \quad (6.23)$$

$$\sigma_{T10\%MAPP}^{20\%} = 0,8515f_{a10\%MAPP}^{20\%} + 29,412 \quad (6.24)$$

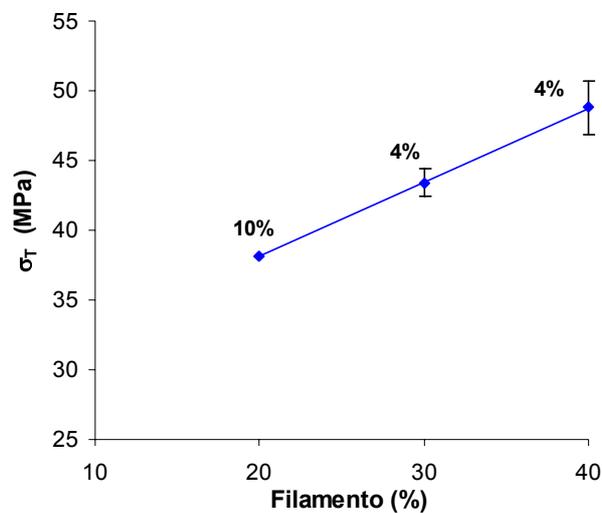


Figura 6.36. Valores óptimos de la tensión máxima a tracción en función del porcentaje de refuerzo.

En la tabla 6.21 se observan que los valores óptimos de f_a se producen en situaciones bien distintas. Así, para un 20% de refuerzo (8 - 10% de MAPP) el porcentaje de MAPP/PP se situaría en el entorno a 2 - 2,5. Para un 30% de refuerzo, f_a alcanzaría el valor óptimo para 4 - 6% MAPP que implicaría entre 1,71 - 2,75% de MAPP sobre PP. Finalmente para un 40%, el porcentaje de MAPP sobre PP estaría comprendido entre 2,67 - 4,00%. El comportamiento al 30 y 40% de refuerzo en términos de porcentajes de MAPP/PP podría explicarse en términos de requerimientos de MAPP por el filamento y que éste sería suficiente para su entrelazado con la matriz de polipropileno.

Los valores máximos alcanzados en los materiales reforzados con 30 y 40% en peso de filamento para concentraciones de 4-5% en peso de MAPP, se deben a las interacciones que se establecen entre el refuerzo y los grupos anhídrido del agente de acoplamiento. Esta interacción, que ha dado como resultado la formación de enlaces tipo éster, tal y como se ha observado en la figura 6.35, ha establecido un nexo de unión entre la fase de refuerzo y la fase matriz polimérica al nivel de la interfase. La presencia de este agente de acoplamiento, afín a ambas fases, da lugar a una disminución de la tensión superficial favoreciendo la transferencia de esfuerzos desde la fibra a la matriz.

Este valor máximo de la propiedad mecánica y del factor de acoplamiento (f_a) para un determinado intervalo de adición del agente compatibilizante es el resultado del establecimiento de un estado de equilibrio, en el cual se optimiza la influencia positiva y negativa de la presencia de MAPP en la interfase del material compuesto. Desde un punto de vista positivo, la presencia de MAPP vincula de forma química a las dos fases que participan en la estructura del material. Pero por otro lado, el incremento del contenido en MAPP conduce a una pérdida de propiedades mecánicas debido a la gran diferencia de pesos moleculares existente entre ambos polímeros, MAPP y PP. Este contraste en los valores de los pesos moleculares de ambas matrices poliméricas queda reflejado en los valores de índice de fluidez registrados para ambos polímeros, 31 g/10min para el caso del PP y un valor imposible de determinar para el MAPP, dada su alta fluidez en las condiciones de ensayo, 230 °C y 2,16 kg de carga. A título comparativo se estudiaron los valores del índice de fluidez de mezclas del PP y MAPP para obtener una visión aproximada de esta diferencia de índice de fluidez. Así, para mezclas 60:40 PP/MAPP, el índice de fluidez se incrementó en un orden de magnitud hasta llegar a 121 g/10 min, siendo imposible la evaluación de mezclas más enriquecidas en MAPP debido a su alta fluidez.

A partir de la diferencia en la longitud de la cadena polimérica de estos dos polímeros se puede incrementar la existencia de un valor óptimo de MAPP en la estructura del material compuesto. A valores bajos de MAPP la influencia del establecimiento de enlaces covalentes entre los grupos hidroxilo y los grupos anhídrido, así como la difusión de una cantidad no elevada de cadenas poliméricas de MAPP en el seno de la matriz polimérica conduce a la mejora de las propiedades mecánicas del material reforzado. Una vez que se alcanza el valor óptimo del MAPP en el material compuesto

se interpreta que se ha creado el máximo número efectivo de enlaces covalentes filamento – MAPP. A partir de este valor la influencia de la presencia de un material polimérico con un peso molecular inferior conduce al establecimiento de dominios más o menos enriquecidos en MAPP dando lugar a la aparición de segregación de fases. La formación de estos dominios da lugar a una cierta incompatibilidad en el seno de la matriz polimérica que conduce a una pérdida de propiedades mecánicas. A partir de este punto de equilibrio, la influencia de la formación de enlaces covalentes o del peso molecular se desplaza al segundo factor.

Los valores experimentales de la relación longitud/ancho y la tensión intrínseca a tracción de los filamentos, se emplearon para la evaluación analítica de la resistencia a tracción mediante el modelo de Piggott, de la misma manera descrita en la sección 6.21.1. En la tabla 6.22, se muestran los valores de la tensión a tracción teórica para los distintos porcentajes de refuerzo y los diferentes porcentajes de MAPP (%).

Tabla 6.22. Tensión a tracción teórica de los materiales compuestos, según el modelo de Piggott.

Refuerzo (%)	MAPP (%)	σ_T^T (MPa)
20	0	28,1
	2	27,7
	4	27,6
	6	27,3
	8	27,0
30	0	35,5
	2	34,6
	4	34,9
	6	34,0
	8	31,9
40	0	43,4
	2	41,5
	4	40,1
	6	39,2
	8	38,8

Los valores de las resistencias teóricas obtenidos, ponen en evidencia que uno de los factores que afecta negativamente a la tensión a tracción de los materiales compuestos, es la relación longitud/anchura. La mejora de la transferencia de tensión a través de la interfase como consecuencia de la adición del agente de compatibilización, conlleva a que los filamentos soporten mayores esfuerzos a tracción. Así, a medida que crece la tensión a tracción del material compuesto, disminuye la relación de longitud/anchura, debido a que se producen un mayor número fracturas de los filamentos. Cuando la relación longitud/ancho es cercana a 8, las resistencias sufren la disminución más pronunciada. Para contenidos de refuerzo de 20%, las resistencias determinadas no difieren mucho, mientras que para un 30 y 40% en peso de filamento las disminuciones de las resistencias son más pronunciadas, como se puede observar en la gráfica de la figura 6.37.

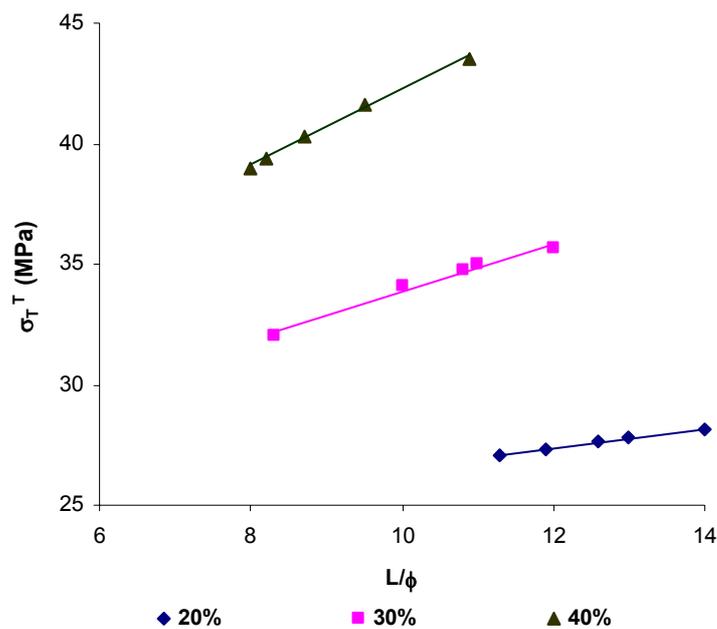


Figura 6.37. Tensión a tracción teórico de los materiales compuestos en función de la relación longitud/anchura.

En la tabla 6.13 se reflejan los módulos de Young o a tracción de la matriz, de los materiales compuestos reforzados con filamento de cáñamo sin agente de acoplamiento y con diferentes porcentajes de agente de acoplamiento. Se constata

que el módulo de Young es prácticamente independiente del porcentaje de MAPP y por lo tanto de la interfase filamento – matriz [27]. Como se ha visto el módulo no depende de la calidad de la interfase pero si depende de otros factores como pueden ser la longitud de los filamentos en el material compuesto, relación longitud/ancho, orientación del refuerzo en la matriz, entre otras cosas [26].

De esta manera el módulo a tracción depende solamente del porcentaje de refuerzo y de la calidad de la dispersión en el seno de la matriz del polipropileno. En la gráfica de la figura 6.38 se observa que el módulo de Young se multiplica por 1,9, 2,4, y 3,2 respecto al módulo de la matriz de polipropileno. En esta gráfica el módulo varía prácticamente en forma lineal con el incremento del porcentaje de refuerzo. Este comportamiento es típico en materiales compuestos.

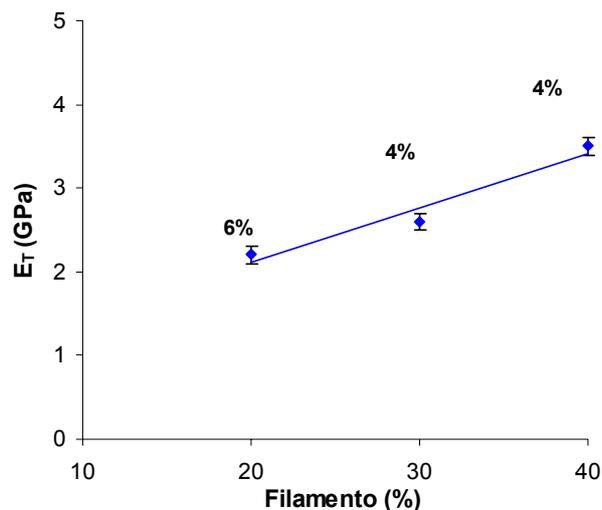


Figura 6.38. Módulo de Young en función del porcentaje de refuerzo.

Comparativamente con otros materiales celulósicos, como las fibras de madera, el valor absoluto de los módulos de los materiales compuestos reforzados con filamento es sensiblemente superior. Ello dota a los materiales compuestos reforzados con filamento de cáñamo de una buena rigidez [19,26].

Para evaluar el efecto de la interfase se a determinado el factor de acoplamiento para

los materiales compuestos a partir del modulo de Young de cada uno de los componentes y de del valor de módulo de Young obtenido experimentalmente, tal y como se ha descrito en la sección 6.2.1.1. La tabla 6.24 presenta los valores del factor del acoplamiento para los diferentes porcentajes de refuerzo y en función del porcentaje de MAPP.

La ecuación 6.8 genera unos resultados de módulo de Young intrínsecos de los filamentos del entorno de 14 GPa. Este valor es muy inferior a los que se encuentran en la bibliografía, 25 – 30 GPa [28] o 70 GPa [29] pero es más consecuente con los valores experimentales de materiales compuestos. Por lo tanto, tomando los valores de 2,1 2,6 y 2,7 GPa como los módulos de Young de las formulaciones con un 20, 30 y 40% de filamento, los factores de acoplamiento obtenidos son los que se reflejan en la tabla 6.24.

Tabla 6.23. Módulo de Young de los filamentos en función de la longitud y el contenido de MAPP.

Refuerzo (%)	MAPP (%)	L (mm)	E_t^F (GPa)
20	0	632	14,17
	2	612	14,14
	4	592	14,12
	6	570	14,10
	8	553	14,08
30	0	578	14,11
	2	527	14,05
	4	461	13,98
	6	440	13,96
	8	382	13,89
40	0	513	14,04
	2	503	14,02
	4	461	13,98
	6	418	13,93
	8	408	13,92

Los factores de acoplamiento obtenidos indicarían que todavía es posible mejorar el módulo en base a los factores físicos del refuerzo, es decir, longitud y de procesamiento.

Las ecuaciones de Halpin-Tsai con la modificación propuesta por Halpin son empleadas para estimar el módulo elástico de un material compuesto reforzado con fibras cortas con una orientación unidireccional. Esta ecuación tiene en cuenta la

Tabla 6.24. Factores de acoplamiento para el módulo de Young.

Refuerzo (%)	f_a
20	0,60
30	0,60
40	0,71

relación de longitud/anchura de los filamentos. La rigidez teórica de los materiales compuestos se ha determinado tal y como se indica en la sección 6.2.11. Los valores de los módulos de Young teóricos se presentan en la tabla 6.25.

La presencia de MAPP en el material compuesto ha provocado leves cambios en el alargamiento máximo a tracción para los diferentes porcentajes de refuerzo. Los alargamientos máximos a tracción de los materiales compuestos con un 20, 30 y 40% en peso de filamento con un 6% MAPP representan el 43, 39 y 40% de la capacidad de deformación del polipropileno, pero son un 18, 19, y 28% mayores respecto a los materiales con el mismo porcentaje de carga sin MAPP. Esto es consecuencia de la mejora en la interfase que le permite al material un mayor margen de deformación para alcanzar una tensión máxima superior. El incremento en la adición de MAPP disminuye la capacidad de deformación del material especialmente al para contenidos de 6 y 8% de MAPP al 30 y 40% de refuerzo.

Tabla 6.25. Módulo de Young teóricos de los materiales compuestos.

Refuerzo (%)	MAPP (%)	ξ	η	E_r^T (GPa)
20	0	28	0,288	3,3
	2	26	0,303	3,3
	4	26	0,303	3,3
	6	24	0,319	3,3
	8	22	0,338	3,2
30	0	24	0,319	3,9
	2	22	0,338	3,8
	4	22	0,338	3,8
	6	20	0,358	3,8
	8	16	0,408	3,6
40	0	22	0,338	4,5
	2	18	0,382	4,3
	4	18	0,382	4,2
	6	16	0,408	4,2
	8	16	0,408	4,2

La presencia de MAPP en el material compuesto ha aumentado significativamente la tenacidad respecto a los materiales compuestos sin MAPP. Así, comparando con los materiales reforzados con 20, 30 y 40% con 6% de MAPP en peso de filamento, se han alcanzado incrementos de más de 25, 39 y 77% respecto a los materiales reforzados con iguales porcentajes de filamento, respectivamente. Estos incrementos en la tenacidad indican que los materiales se hacen más resistentes y rígidos.

Una mayor tenacidad indica que el material puede absorber una mayor cantidad de energía sin romperse, y es un factor que sirve para valorar la interfase. Con la mejora en la interfase por efecto del MAPP, el material compuesto es capaz de soportar más tensión incluso cuando algunas fibras están rotas, debido a que las tensiones pueden ser transferidas a las partes restantes de las fibras rotas y a las fibras sin ruptura.

6.3.1.2 Propiedades mecánicas a flexión e impacto

En la tabla 6.26 se presentan los resultados obtenidos de los ensayos de flexión del polipropileno reforzado con un 20, 30 y 40% en peso de filamento de cáñamo con porcentajes de polipropileno co-polimerizado con anhídrido maleico. Así mismo se presentan las propiedades del polipropileno sin reforzar y de los materiales compuestos de polipropileno con 20, 30 y 40% en peso de filamento sin adición de MAPP.

Tabla 6.26. Propiedades a flexión de los materiales reforzados con filamentos de cáñamo y compatibilizados con MAPP.

		σ_F (MPa)	ε_F (%)	E_F (GPa)	I (kJ/m ²)
PP		40,2 (1,0)	9,6 (0,2)	1,1 (0,1)	No rompe
Refuerzo (%)	MAPP (%)	Materiales compuesto			
20	0	53,2 (1,0)	5,2 (0,4)	3,0 (0,1)	16,1 (1,5)
	2	55,3 (0,7)	5,4 (0,1)	3,1 (0,1)	15,7 (1,7)
	4	61,3 (0,3)	5,3 (0,3)	3,2 (0,2)	16,3 (1,0)
	6	63,6 (0,9)	6,0 (0,3)	3,1 (0,2)	18,8 (1,5)
	8	62,6 (0,2)	6,0 (0,2)	3,1 (0,2)	18,9 (1,5)
30	0	59,0 (0,7)	4,4 (0,3)	3,8 (0,2)	12,7 (0,7)
	2	69,4 (0,9)	4,2 (0,03)	4,1 (0,1)	13,1 (1,2)
	4	71,8 (1,1)	5,1 (0,2)	3,8 (0,1)	15,8 (1,4)
	6	77,7 (0,9)	5,3 (0,2)	3,9 (0,2)	17,2 (0,7)
	8	72,1 (0,6)	5,0 (0,1)	3,8 (0,1)	18,2 (1,7)
40	0	58,5 (0,4)	3,7 (0,2)	4,4 (0,2)	12,0 (0,7)
	2	78,1 (1,0)	4,3 (0,2)	4,5 (0,2)	14,0 (1,2)
	4	80,2 (2,7)	4,7 (0,3)	4,5 (0,2)	17,4 (1,4)
	6	82,2 (1,3)	4,8 (0,2)	4,6 (0,1)	16,7 (1,6)
	8	74,6 (3,6)	4,6 (0,3)	4,4 (0,1)	16,1 (1,7)

σ_F : Tensión máxima a flexión
 ε_F : Alargamiento máximo a flexión

E_F : Módulo elástico
 I: Resistencia al impacto

Al igual que los resultados de tensión máxima a tracción, los resultados obtenidos para la tensión máxima a flexión son excelentes, teniendo en cuenta que este tipo de refuerzo es filamento virgen de cáñamo, sin ningún tratamiento. Este hecho implica un

refuerzo con un bajo precio de producción que lo hace competitivo respecto a un refuerzo convencional, tal como la fibra de vidrio.

A diferencia de la tensión máxima a tracción, el estudio de la tensión máxima a flexión es un algo más complejo que el estudio de las propiedades a tracción. Esto se debe a que intervienen esfuerzos a tracción, compresión y cizallamiento.

Así, tal como se ha procedido a evaluar la tensión máxima a tracción, para cada porcentaje de refuerzo, 20, 30 y 40% se han añadido porcentajes en peso progresivos (2, 4, 6 y 8%) de MAPP. Los resultados alcanzados también presentan valores máximos de la tensión máxima a flexión, para los materiales compuestos reforzados al 20, 30 y 40%, en el entorno del 6% de MAPP.

La gráfica de la figura 6.39 muestra el comportamiento de la tensión máxima a flexión en función de los porcentajes de refuerzo y de MAPP.

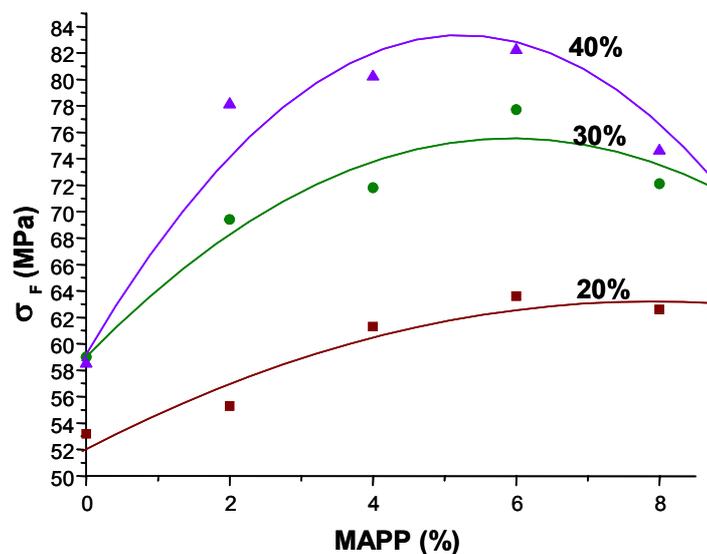


Figura 6.39. Tensión máxima a flexión en función de los porcentajes de refuerzo y de MAPP.

En este gráfico de la figura 6.39 se observa que al 20, 30 y 40% en peso de filamento la tensión máxima a flexión alcanza un valor máximo cuando se adiciona 6% de MAPP respecto al peso de filamento. Esto indicaría que para un valor de 6% de MAPP se alcanza un valor óptimo máximo de la tensión a flexión a partir de la cual esta

propiedad no aumenta sino que se mantiene o disminuye ligeramente. En la gráfica de la figura 6.40 se representan la evolución lineal de la tensión máxima a flexión en función del porcentaje de refuerzo cuando se compatibilizan con un 6% de MAPP.

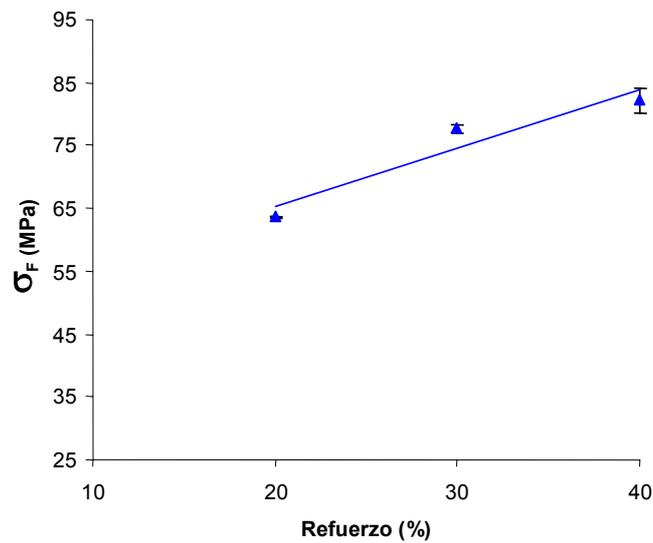


Figura 6.40. Valores óptimos de la tensión máxima a flexión de los materiales compatibilizados con 6% de MAPP.

Hasta 6% de MAPP aumentan las interacciones entre los filamentos y la matriz, pero cantidades superiores a este porcentaje no incrementan estas interacciones, lo cual evidencia que otros mecanismos inciden sobre esta propiedad haciendo que se mantengan y luego disminuyan.

Cuando se compara la evolución de los incrementos de la tensión máxima a flexión respecto a la matriz sin reforzar, se observa que los incrementos son mayores que los obtenidos a tracción. Estos incrementos se presentan en la tabla 6.27 y son muy elevados si se comparan respecto a la matriz sin reforzar. Así, para cantidades de refuerzo del 20, 30 y 40% se logran incrementos del 50, 90 y 100, respectivamente. Todos los materiales sufren una disminución de la tensión máxima para un 8% de MAPP.

Tabla 6.27. Incrementos de la tensión máxima a flexión respecto al polipropileno.

Refuerzo (%)	MAPP (%)			
	2	4	6	8
20	37,7	52,5	58,2	55,8
30	72,6	78,7	93,4	79,5
40	94,4	99,4	104,4	85,6

Para la evaluación del efecto de la interfase entre filamento – matriz, se puede comparar los incrementos de esta propiedad respecto a los materiales compuesto sin MAPP, como se indica en la tabla 6.28.

Tabla 6.28. Incrementos de la tensión máxima a flexión respecto los materiales compuestos sin MAPP.

Refuerzo (%)	MAPP (%)			
	2	4	6	8
20	4,1	15,3	19,6	17,8
30	17,7	21,8	31,8	22,4
40	33,4	36,9	40,3	27,4

Así se observa que los incrementos son inferiores cuando se comparan con las tensiones máximas a tracción de los materiales compuestos sin MAPP, como se indica en la tabla 6.28. Esto indica que las propiedades intrínsecas de las fibras juega un papel importante, más significativo que la interfase entre el filamento y la matriz. Los incrementos llegan a ser de un 10, 30 y 40% respecto a los materiales reforzados con un 20, 30 y 40% en peso de filamento sin MAPP.

Se debe hacer notar que realmente se producen incrementos muy importantes en esta propiedad de los materiales compuestos respecto a la matriz. Incrementos de más del 30, 50 y 70% para porcentajes de refuerzo de un 20, 30 y 40% en peso de filamento, respectivamente, ponen de manifiesto el interés industrial de esta aplicación. Por otra parte se observan caídas importantes del incremento, para un 8% de MAPP, para los materiales compuestos reforzados con 30 y 40%.

La tensión a flexión ha aumentado significativamente con el agregado de cantidades crecientes de MAPP en los materiales compuestos. Este aumento es consecuencia de una mejor dispersión del material de refuerzo en la matriz, y una mejor adhesión filamento – PP, debida a la compatibilidad entre el MAPP y el material lignocelulósico, a través de la interacción entre los grupos hidroxilos de la fibra y el anhídrido maleico del MAPP. Este resultado está de acuerdo con resultados obtenidos en otros materiales compuestos reforzados con fibras lignocelulósicas y compatibilizados con MAPP [4].

El alargamiento máximo a flexión, junto con el módulo elástico son parámetros utilizados para la evaluación de la rigidez de los materiales. La tabla 6.13 muestra los valores de alargamiento máximos a flexión de los materiales compuestos reforzados con 20, 30y 40% en peso de filamento sin y con agente compatibilizador.

La adición de diferentes porcentajes de filamentos de cáñamo ha disminuido significativamente el alargamiento a flexión, respecto al PP. El incremento en el contenido de filamento restringe la movilidad de las cadenas de PP y esto causa una disminución del alargamiento a flexión respecto al PP. El agregado de MAPP en el material compuesto ha provocado cambios leves en el alargamiento a flexión. Estos incrementos han alcanzado valores de hasta 15, 20 y 25% respecto a los materiales reforzados con 20, 30, y 40% en peso de filamento sin MAPP, como consecuencia de la mejora en la interfase filamento – matriz.

La adición gradual de MAPP en el material compuesto no ha producido cambios significativos en el módulo elástico, lo cual concuerda con lo observado en otros materiales compuestos reforzados con materiales lignocelulósicos. Por lo tanto se constata que el módulo elástico es prácticamente independiente del porcentaje de MAPP y por lo tanto del grado de adhesión filamento – matriz en la interfase [27]. De esta manera, y al igual que ocurre con el módulo de Young, el módulo elástico depende solamente del porcentaje de refuerzo y de la calidad de la dispersión en el seno de la matriz del polipropileno.

El módulo elástico se multiplica por 2,7, 3,5, y 4,0 respecto al módulo de la matriz de polipropileno cuando el polipropileno se refuerza con 20, 30 y 40% en peso de filamento. En la gráfica de la figura 6.41 el módulo varía prácticamente en forma lineal

con el incremento del porcentaje de refuerzo.

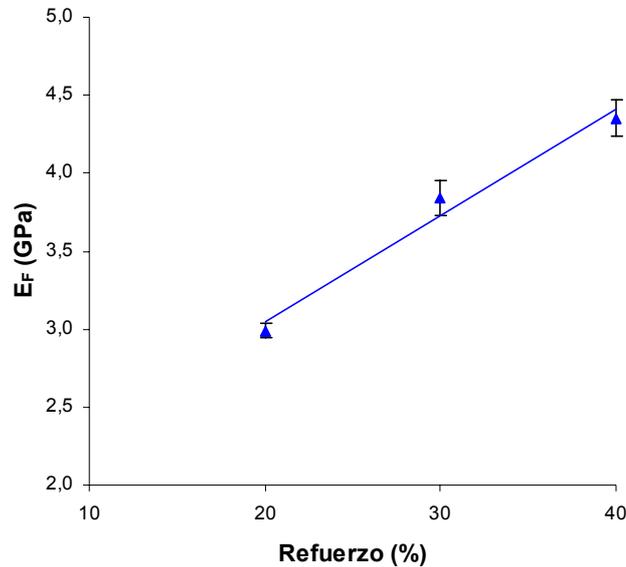


Figura 6.41. Módulo elástico en función del porcentaje de refuerzo de los materiales que contienen un 6% de MAPP.

En la tabla 6.26 se presentan los valores de la resistencia al impacto de los materiales compuestos reforzados con filamentos, y compatibilizados con MAPP. Se puede observar un leve efecto positivo del MAPP sobre esta propiedad. Para un 8% de MAPP, los incrementos respecto a los materiales sin MAPP, llegan a ser 18, 43 y 34 % en los materiales reforzados con 20, 30 y 40% en peso de filamento. Este incremento indica una mejora en la adhesión filamento-matriz con el agregado de MAPP.

6.3.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) y Termogravimetría (TGA)

La celulosa, hemicelulosas y lignina, y también el polipropileno sufren una degradación de sus propiedades mecánicas cuando son sometidos a temperaturas elevadas. En la figura 6.42 se presentan los termogramas de los materiales compuestos reforzados con un 20, 30 y 40% en peso de filamento de cáñamo, sin y con 8% de MAPP.

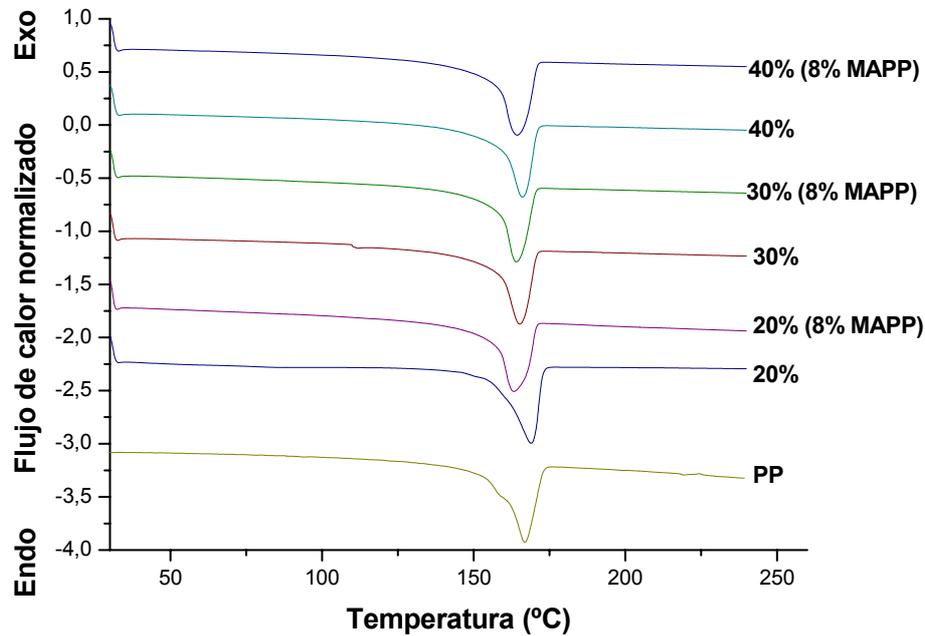


Figura 6.42. Termogramas de los materiales con y sin 8% de MAPP.

Se puede observar que las temperaturas de fusión de los materiales disminuyen levemente respecto a la temperatura de fusión del polipropileno, mientras que el grado de cristalinidad es superior al grado de cristalinidad de los materiales compuestos reforzados sin MAPP. Los valores de las entalpías de fusión y las cristalinidades de los materiales se recogen en la tabla 6.29. El aumento de la cristalinidad experimentado por la adición de mayores cantidades de refuerzo es nuevamente consecuente con la teoría del efecto nucleante de la fibra sobre el polímero [14].

Tabla 6.29. Temperaturas, entalpías y cristalinidades y calores de fusión de los materiales compuestos con 8% MAPP.

	T_f	Calores de fusión (J/g)	Cristalinidad (%)
PP	168,8	- 104,69	51
20	163,4	- 90,02	54
30	164,4	- 77,48	52
40	164,6	- 91,17	70

Con respecto a la degradación térmica de los materiales, de los termogramas obtenidos por TGA de la figura 6.43, se puede indicar que los materiales compuestos reforzados 30 y 40% en peso de filamento y con 8% MAPP, comienzan a degradarse a partir de los 170 °C, llegando a perder un 10% de su peso a temperaturas superiores a 350°C.

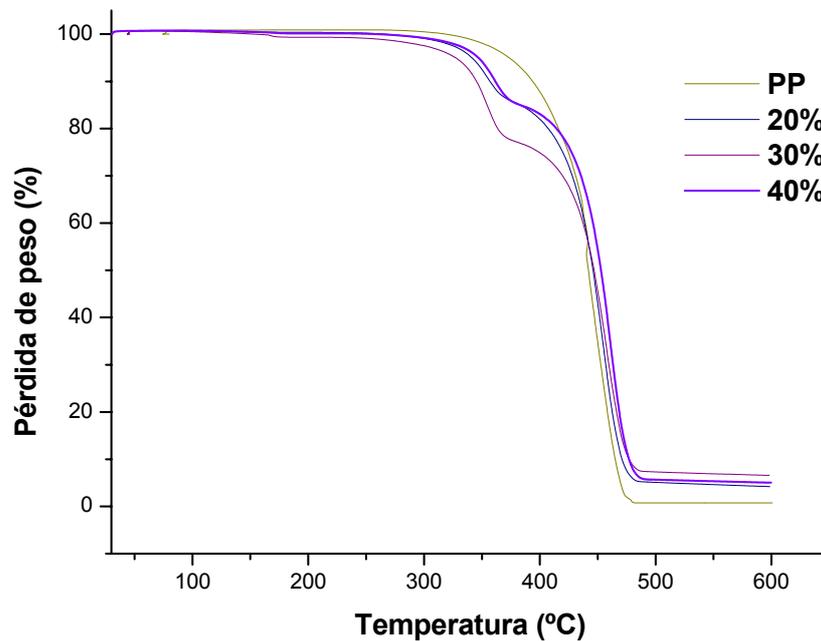


Figura 6.43. Termograma de TGA del polipropileno y de los materiales compuestos con 8% MAPP.

A partir de los 423 °C y cuando los materiales ya han perdido un 35% de su peso, estos son ligeramente más estables térmicamente el polipropileno, de modo que el PP pierde la mitad de su peso a 438 °C, mientras que los materiales compuestos lo hacen a temperaturas comprendidas entre 452 °C.

6.3.4 Absorción de humedad

En el gráfico de la figura 6.44 se muestra como afecta el contenido de MAPP, a la capacidad de absorción de agua de los materiales compuestos expuestos a un ambiente de 23 °C y 50% de HR.

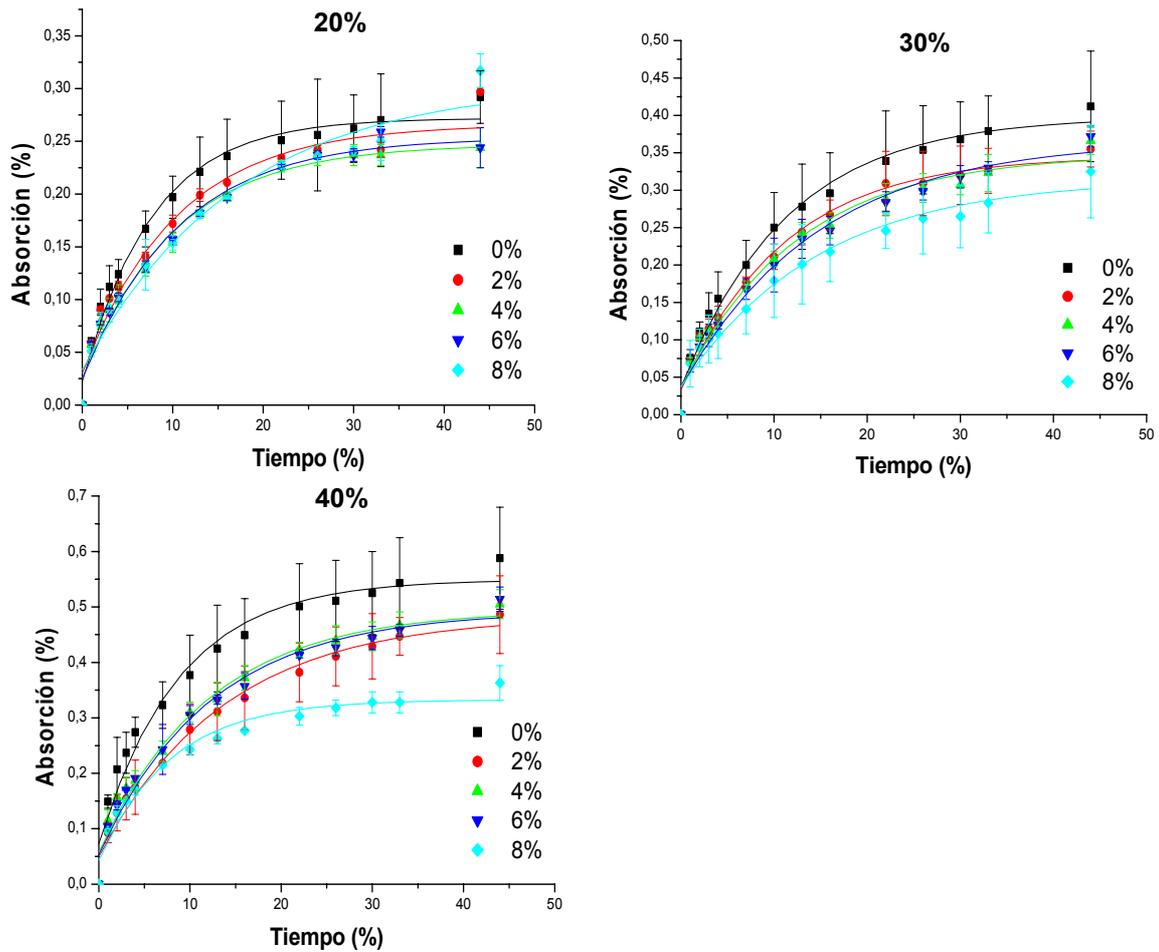


Figura 6.44. Absorción de humedad en función del contenido de fibra y de MAPP (23 °C, 50% HR).

En general se mantiene la tendencia de que los materiales absorben mayor cantidad de agua conforme se incrementa el porcentaje de refuerzo. Tanto al 20, 30 y 40% en peso de refuerzo la tendencia es que el contenido de MAPP disminuye la capacidad de absorber humedad debido a que se mejora la adhesión entre los filamentos y la matriz.

Al mejorar la adhesión es más difícil que el agua penetre por difusión a las capas más cercanas a la superficie del material. La absorción de humedad se realiza mediante el mecanismo de difusión de humedad que sigue la Ley de Fick. Aplicando esta ley se ha determinado los valores del coeficiente de difusión de los materiales sin y con 8% de MAPP, tabla 6.30.

Como se muestra en la tabla 6.30, los coeficientes de difusión disminuyen con el agregado de MAPP al material compuesto. Este coeficiente es característico tanto del líquido que se difunde como también del medio en el cual se difunden. En este caso las características del líquido no han cambiado, lo cual indica que para igual contenido de refuerzo el material ofrece mayor resistencia a la difusión del líquido en su interior. De este modo la absorción de agua se produce a través de los filamentos que se encuentran en las capas cercanas a la superficie del material. La reducción en la absorción de agua cuando se adiciona 8% de MAPP es del orden de 19 y 39% para un contenido de 30 y 40% en peso de refuerzo.

Tabla 6.30. Absorción de humedad de los materiales sin y con 8% de MAPP (23 °C y 50% HR).

Refuerzo (%)	MAPP (%)	Absorción (%)	D (mm ² /seg)
20	0	0,29	2,26 x 10 ⁻⁶
20	8	0,32	1,20 x 10 ⁻⁶
30	0	0,41	2,69 x 10 ⁻⁶
30	8	0,33	1,75 x 10 ⁻⁶
40	0	0,59	3,21 x 10 ⁻⁶
40	8	0,36	2,52 x 10 ⁻⁶

En la figura 6.45 se muestra la evolución de la absorción de humedad de los materiales sin y con un 8% de MAPP, para los distintos porcentajes de refuerzo, cuando son sumergidos en agua a 23 °C. Como ya se ha indicado la formación de enlaces covalentes del tipo éster y enlaces de hidrógeno entre el grupo anhídrido y los grupos hidroxilo de la celulosa mejoran la interfase entre los filamentos y la matriz. Esta mejora en la interfase entre ambos materiales disminuye la presencia de micro-espacios entre ambas fases y con ellos la absorción de agua por percolación.

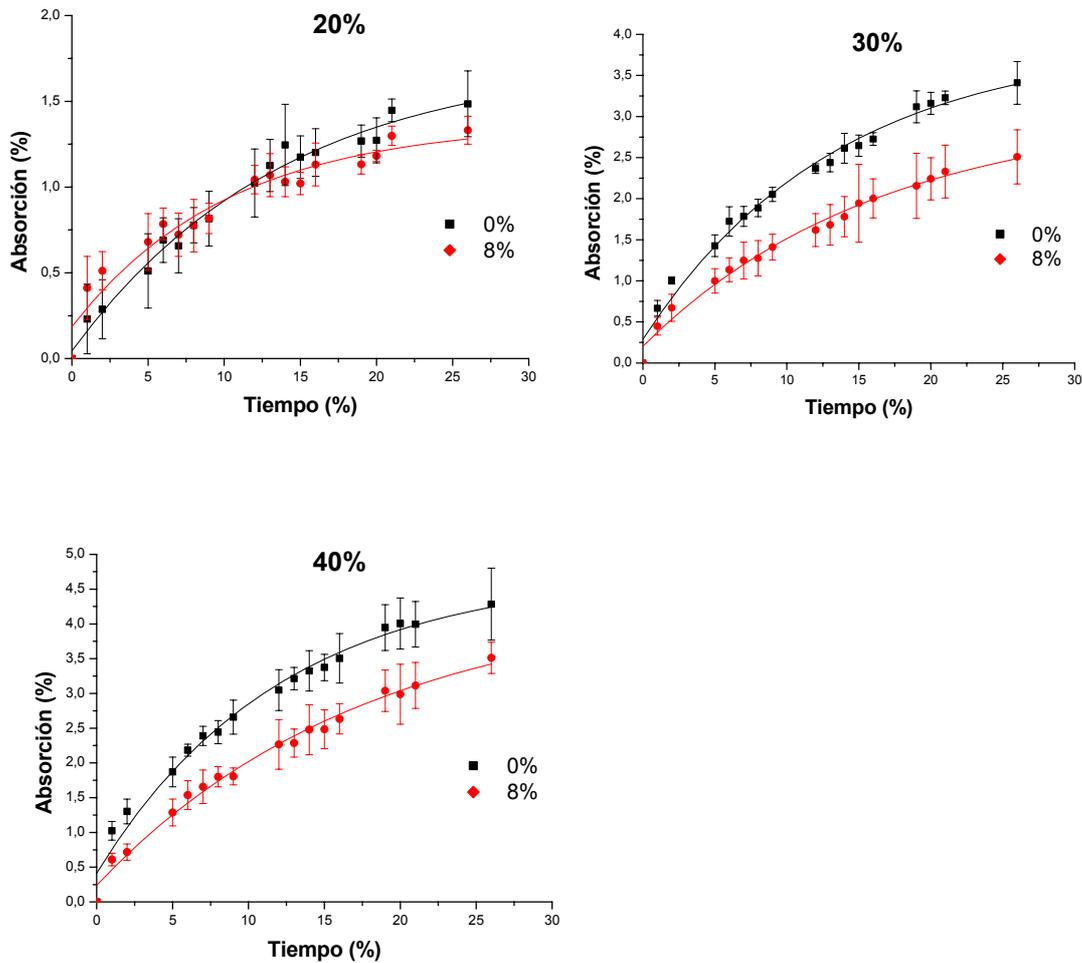


Figura 6.45. Absorción de humedad en función del contenido de fibra y de MAPP (inmersión en agua a 23 °C).

En la tabla 6.31 se muestran los porcentajes de agua absorbida para un tiempo de inmersión de 26 días, los valores de la pendiente de la recta de la cual se determina el coeficiente de difusión y el valor del coeficiente de difusión. Las reducciones en la absorción de agua respecto a los materiales sin MAPP son de casi 5, 26 y 18% para los materiales reforzados con 20, 30 y 40% en peso de filamento compatibilizados con 8% de MAPP.

Tabla 6.31. Absorción de humedad de los materiales sin y con 8% de MAPP (inmersión en agua 23 °C).

Refuerzo (%)	MAPP (%)	Absorción (%)	D (mm ² /seg)
20	0	1,49	3,75 x 10 ⁻⁶
20	8	1,33	4,83 x 10 ⁻⁶
30	0	3,41	7,74 x 10 ⁻⁶
30	8	2,51	4,88 x 10 ⁻⁶
40	0	4,28	8,67 x 10 ⁻⁶
40	8	3,51	5,77 x 10 ⁻⁶

Para el 30 y 40% de refuerzo se observa un descenso de los coeficientes de difusión respecto a los materiales que no tienen MAPP, esto indica que la absorción de agua por difusión dentro de la matriz es más lenta.

6.3.5 Efecto de los tratamientos de los filamentos sobre las propiedades de los materiales compuestos compatibilizados con MAPP

Los filamentos de cáñamo han recibido diferentes tratamientos químicos con el fin de mejorar sus propiedades superficiales y de este modo mejorar su compatibilidad con la superficie de la matriz. Estas modificaciones pretenden incrementar el área interfacial de modo que permitan alcanzar mayores incrementos en las propiedades mecánicas respecto a las fibras no tratadas, y favorecer la formación de enlaces covalentes con el MAPP. La selección de los tratamientos se ha realizado teniendo en cuenta su viabilidad técnica y económica en el proceso de producción, así como los resultados obtenidos en los materiales compuestos sin MAPP, analizados en el apartado 6.2.4. Los tratamientos de los filamentos incluyeron tratamiento en agua a ebullición a presión atmosférica durante una hora, la alcalinización, deslignificación suave con sosa-antraquinona, y la modificación con silanos.

En la tabla 6.32 se indican las propiedades de los materiales compuestos elaborados con 6% de MAPP reforzados con filamentos de cáñamo sin tratar y tratados con

diferentes tratamientos, tales como tratamiento en agua a ebullición en agua durante una hora, deslignificación suave con sosa/antraquinona, pasta blanqueada comercial, y modificación con Dynasilan 9116.

También se han realizado materiales reforzados con un 40% en peso de filamentos tratados en agua a ebullición durante una hora para eliminar parte de las pectinas y hemicelulosas de la superficie de los filamento, solubles en agua caliente, lo cual permite extraer hasta un 4,5% en peso de pectina y hemicelulosas [30]. La pared primaria de los filamentos de cáñamo se caracteriza por un elevado contenido de polisacáridos de las pectinas. Estas pectinas son polisacáridos compuestos principalmente de ácido galactourónico, ramnosa, galactosa y arabinosas. La tabla 6.32 presenta las propiedades mecánicas de estos materiales y también las propiedades de los materiales reforzados con filamento sin tratar.

Los mayores incrementos de las tensiones a tracción y flexión han presentado los materiales compuestos reforzados con filamentos de cáñamo tratados en agua a ebullición durante una hora. Estos incrementos han sido de casi un 8% respecto de los materiales compuestos reforzados con los filamentos sin tratar. Los filamentos tratados con sosa/AQ y Dynasilan 9116, y las fibras de pasta comercial no han contribuido en la mejora de las propiedades mecánicas de los materiales compuestos reforzados con los filamentos sin tratar.

Tabla 6.32. Propiedades mecánicas a tracción, flexión e impacto de los materiales compuestos reforzados con 40% en peso de filamentos tratados, compatibilizados con 6% MAPP.

Tratamiento	Propiedades a tracción				Propiedades a flexión		
	σ_T (MPa)	ε_T (%)	E_T (GPa)	U (kJ/m ²)	σ_F (MPa)	ε_F (%)	E_F (GPa)
Ninguno	48,7 (1,1)	3,7 (0,2)	3,5 (0,1)	117,4 (8,3)	82,2 (1,3)	4,8 (0,2)	4,6 (0,1)
Ebullición	52,5 (1,0)	3,7 (0,2)	3,2 (0,1)	130,4 (11,2)	87,5 (0,5)	5,4 (0,2)	4,3 (0,1)
Sosa/AQ	49,7 (0,6)	4,7 (0,2)	2,9 (0,1)	163,5 (9,9)	76,2 (1,6)	6,3 (0,2)	3,4 (0,1)
Pasta comercial	43,9 (1,0)	4,3 (0,3)	2,7 (0,1)	132,6 (12,3)	67,7 (0,9)	6,2 (0,3)	3,0 (0,1)
Dynasilan 9116	26,4 (1,0)	2,0 (0,2)	2,2 (0,1)	33,6 (4,0)	44,6 (0,5)	3,8 (0,1)	2,3 (0,1)

σ_T : Tensión máxima a tracción

ε_T : Alargamiento a la tensión máxima a tracción

σ_F : Tensión máxima a flexión

ε_F : Alargamiento a tensión máxima a flexión

E_T : Módulo de Young

U : Tenacidad

E_F : Módulo Elástico

Los materiales compuestos reforzados con filamentos tratados con silano Dynasilan 9116 puede tomarse como una prueba de que debido al recubrimiento de la superficie con el silano, no ha sido posible que se desarrollen enlaces covalentes con la celulosa, además de posibles interacciones que han contribuido empeorar las propiedades mecánicas respecto a la matriz. Los demás tratamientos no han contribuido a la mejoras de las propiedades respecto a los materiales que han sido compatibilizados con MAPP y reforzados con filamentos sin tratamientos.

6.4 COMPARACIÓN DE LOS MATERIALES CON REFUERZO DE CÁÑAMO Y FIBRA DE VIDRIO

Las propiedades mecánicas a tracción, flexión e impacto de los materiales compuestos reforzados con filamento de cáñamo que se analizaron en los apartados 6.2 y 6.3 de este capítulo, son un buen parámetro para establecer sus posibles aplicaciones a nivel industrial. Es de interés que los filamentos de cáñamo puedan llegar a ser una alternativa a la fibra de vidrio en algunas aplicaciones, ya que la fibra de vidrio es el material comúnmente empleado en el sector industrial de los materiales compuestos debido a su elevada resistencia y rigidez. Por esta razón, se ha tomado a los materiales compuestos de polipropileno reforzado con 20, 30 y 40% fibra de vidrio fibra de vidrio, como materiales de referencia respecto a los materiales compuestos reforzados con cáñamo.

6.4.1 Propiedades mecánicas a tracción

La tabla 6.33 muestra las propiedades mecánicas a tracción de los materiales compuestos reforzados con 20, 30 y 40% en peso de fibra de vidrio y sus propiedades se han tomado para realizar la comparación con las propiedades los materiales compuestos reforzados con cáñamo.

Cuando se comparan las tensiones máximas a tracción y los módulos de Young de los materiales reforzados con fibra de vidrio respecto a los reforzados con filamento para iguales contenidos de refuerzo, estos son alcanzan más del 70% de la resistencia y rigidez respecto a los reforzados con fibra de vidrio.

Tabla 6.33. Propiedades a tracción de los materiales compuestos reforzados con fibra de vidrio (Desviación estándar).

Refuerzo (%)	σ_T (MPa)	ε_T (%)	E_T (GPa)	T (kJ/m ²)
20% fibra de vidrio	50,9 (0,9)	3,1 (0,1)	2,9 (0,1)	97,4 (3,5)
30% fibra de vidrio	58,5 (4,3)	3,0 (0,2)	3,3 (0,2)	98,6 (13,9)
40% fibra de vidrio	67,1 (1,7)	2,4 (0,1)	4,4 (0,2)	79,1 (6,8)
20% filamento (8% MAPP)	36,3 (0,9)	3,9 (0,1)	2,2 (0,1)	116,7 (7,2)
30% filamento (4% MAPP)	43,4 (1,0)	3,7 (0,2)	2,6 (0,1)	104,0 (8,9)
40% filamento (4% MAPP)	48,8 (1,9)	3,7 (0,1)	3,5 (0,1)	110,7 (7,6)

σ_T : Tensión a rotura

ε_T : Alargamiento a rotura

E_T : Módulo de Young

T: Tenacidad

En los materiales compuestos reforzados con filamento de cáñamo virgen, el comportamiento de la tensión máxima a rotura, cuando se compara con los materiales reforzados con 20% en peso de fibra de vidrio, ha sido 58, 56 y 71%, para los materiales reforzados con 20, 30 y 40% en peso de filamento. Esto indica que los solo alcanzan a desarrollar un poco más de la mitad de la tensión máxima de aquellos reforzados con 20% en peso de fibra de vidrio. Las diferencias se hacen mayores cuando se compara con los materiales reforzados con 30 y 40% en peso de fibra de vidrio. Cuando se adiciona el MAPP como agente de acoplamiento y compatibilización, esta diferencia en la tensión máxima a rotura, en los materiales reforzados con 20% en peso de filamentos ha disminuido con la adición de 8% MAPP hasta ser 71% respecto del material reforzados con 20% en peso de fibra de vidrio. Mientras para un 30 y 40% en peso de filamento, con un 4% de MAPP, la tensión máxima a tracción alcanzó un 85 y 96%, respecto a este mismo material. Así, con la adición del MAPP, casi se alcanza los valores de tensión máxima a tracción del material reforzado con 20% en peso de fibra de vidrio.

Esto resultados indican que la tensión a rotura está fuertemente afectada por las características del material de refuerzo. La fibra de vidrio posee resistencia a tracción más elevada que los materiales lignocelulósicos, razón por la cual puede absorber en mayor proporción la tensión transferida a través de la matriz.

En la tabla 6.34 también se indican los valores de alargamiento a rotura para la matriz, los materiales compuestos reforzados con 20, 30 y 40% en peso de fibra de vidrio. Los materiales compuestos con 20% en peso de filamento sin MAPP ha presentado valores de alargamiento máximo a rotura superiores respecto a los materiales reforzados con fibra de vidrio, este incrementos ha sido un 12%. La adición de MAPP no ha producido cambios significativos. Los materiales compuestos con 30 y 40% en peso de filamento sin MAPP ha presentado valores de alargamiento a rotura superiores respecto a los materiales reforzados con fibra de vidrio, estos incrementos han sido 6 y 19%, respectivamente. La adición de 4% de MAPP producido incrementos 21 y 30% respectivamente. Para todos los materiales reforzados el alargamiento a rotura disminuye conforme se ha adicionado se incrementa el porcentaje de refuerzo. Con el agregado del MAPP los materiales han incrementado su capacidad de deformación.

Los valores de módulo de Young para los materiales compuestos reforzados con 20, 30 y 40 % fibra de vidrio se presentan en la tabla 6.33. Los materiales compuestos con 20 y 30% filamento han presentado valores de módulos de Young 72 y 84%, respecto a los materiales reforzados con fibra de vidrio, mientras que al 40% el módulo es superior en un 20%. La adición de MAPP no ha producido cambios significativos en esta propiedad.

En cuanto a la tenacidad de los materiales reforzados con filamento de cáñamo estos son del orden de los materiales compuestos reforzados con fibra de vidrio. La tenacidad ha sido afectada en forma notoria por el agregado de MAPP, llegando inclusive a ser más tenaces que los materiales reforzados con fibra de vidrio, lo cual se atribuye a una mayor capacidad de deformación.

6.4.2 Propiedades mecánicas a flexión e impacto

En este apartado se comparan las propiedades a flexión de los materiales compuestos reforzados con filamentos respecto a materiales compuestos reforzados con fibra de vidrio. La tabla 6.34 muestra las propiedades mecánicas a flexión de los materiales compuestos reforzados con 20, 30 y 40% en peso de fibra de vidrio y la de los materiales reforzados con filamento conteniendo cantidades óptimas del agente de

acoplamiento.

Tabla 6.34. Propiedades a flexión e impacto de los materiales compuestos reforzados con fibra de vidrio.

Refuerzo (%)	σ_F (MPa)	ε_F (%)	E_F (GPa)	I (kJ/m ²)
20% fibra de vidrio	78,0 (2,7)	4,6 (0,2)	3,2 (0,1)	18,9 (1,3)
30% fibra de vidrio	88,1 (3,1)	3,3 (0,1)	4,7 (0,1)	17,7 (0,5)
40% fibra de vidrio	104,6 (1,3)	2,4 (0,1)	7,6 (0,1)	9,7 (0,1)
20% filamento (6% MAPP)	63,6 (0,9)	6,0 (0,3)	3,1 (0,2)	18,8 (1,5)
30% filamento (6% MAPP)	77,7 (0,9)	5,3 (0,2)	3,9 (0,2)	17,2 (0,7)
40% filamento (6% MAPP)	82,2 (1,3)	4,8 (0,2)	4,6 (0,1)	16,7 (1,6)

σ_F : Tensión máxima a flexión

E_F : Módulo elástico

ε_F : Alargamiento máximo a flexión

I: Resistencia al impacto

Comparando los valores de tensión máxima a flexión y los módulos elásticos, para iguales porcentajes de refuerzo, los materiales reforzados con cáñamo alcanzan hasta casi o más de un 80% de la resistencia y la rigidez de los materiales cargados con fibra de vidrio.

La tensión máxima a flexión de los materiales compuestos con 20, 30 y 40% filamento sin tratamiento con MAPP han sido 68, 67 y 69% respecto a los materiales reforzados con 20% fibra de vidrio respectivamente. Esta diferencia en la tensión a flexión en los materiales reforzados con filamentos ha disminuido con la adición de 6% de MAPP hasta ser 81, 75 y 105% respecto del material con fibra de vidrio. Estos resultados indican que la tensión a flexión está fuertemente afectada por las propiedades intrínsecas del material de refuerzo. La fibra de vidrio posee resistencia a flexión más elevada que los materiales lignocelulósicos, razón por la cual puede absorber en mayor proporción la tensión transferida a través de la matriz.

En cuanto a la capacidad de deformación de los materiales, la tabla 6.34 presenta los valores de alargamiento a flexión para los materiales compuestos reforzados con 20, 30 y 40% en peso de fibra de vidrio. Para todos los materiales reforzados el alargamiento a flexión disminuye conforme se incrementa el porcentaje de refuerzo, los materiales reforzados con filamento de cáñamo tienen mayor capacidad de

deformación que los reforzados con fibra de vidrio. Con el agregado del MAPP los materiales compuestos reforzados con cáñamo han incrementado su capacidad de deformación.

En cuanto al módulo elástico, los materiales compuestos con 20, 30 y 40% en peso de filamento han presentado valores de módulo elástico de más del 94, 82 y 68% respecto a los materiales reforzados con 20% en peso de fibra de vidrio. El aumento del contenido de fibras restringe la movilidad de las cadenas moleculares del PP, y esto se ha reflejado en incrementos en el módulo elástico, tal como ya se ha indicado en otros trabajos. La adición de MAPP no ha producido cambios significativos.

6.4.3 Comparación de las propiedades específicas respecto a los materiales compuestos de fibra de vidrio

Las propiedades específicas de los materiales compuestos es un factor que se tiene en cuenta para la selección del tipo de refuerzo para un material compuesto para una dada aplicación. La densidad del material compuesto es un importante criterio para la selección del material cuando se busca reducir el peso para una dada aplicación, es decir, cuando se quiere alcanzar los mismos requerimientos mecánicos con un peso de menor de material. La resistencia y el módulo específico de los materiales están dados por la relación de la resistencia o el módulo respecto a la densidad del material compuesto.

En general, las propiedades específicas se tienen en cuenta para comparar la reducción de peso a partir de fibras de baja densidad y alto módulo elástico y resistencia. En este caso es importante comparar las propiedades específicas de los materiales compuestos reforzados con filamento de cáñamo respecto a la fibra de vidrio.

Los filamentos de cáñamo poseen una densidad baja, y sus resistencias y módulo son relativamente elevados, mientras que los filamentos de fibra de vidrio se caracterizan por su elevada resistencia y rigidez, pero con una densidad que elevada. La densidad del filamento de cáñamo es $1,48 \text{ g/cm}^3$, y su tensión a tracción y módulo de Young tienen un valor medio de 164 MPa y 14 GPa, respectivamente. Mientras que la fibra de

vidrio posee una densidad del 2,447 g/cm³, y su tensión a tracción y módulo de Young son de 1,9 GPa y 72 GPa. Los valores de tensión a tracción específica para los filamentos de cáñamo y la fibra de vidrio son 111 y 776 MPa, respectivamente, mientras que los módulos de Young son de 9,5 y 29 MPa. La tabla 6.35 muestra las propiedades específicas de los materiales compuestos reforzados con filamento.

Tabla 6.35. Propiedades mecánicas específicas a tracción y flexión de los materiales compuestos reforzados con filamento, en función del contenido de MAPP.

		ρ (g/cm ³)	σ_{ET} (MPa cm ³ /g)	E_{ET} (GPa cm ³ /g)	σ_{EF} (MPa cm ³ /g)	E_{EF} (GPa cm ³ /g)
PP		0,905	30,6 (0,6)	1,2 (0,1)	44,6 (0,6)	1,2 (0,1)
Refuerzo (%)	MAPP (%)	Materiales compuestos				
20% fibra de vidrio		1,036	49,2 (0,9)	2,8 (0,1)	75,3 (2,6)	3,1 (0,1)
20% Filamento	0	0,981	30,1 (0,7)	2,1 (0,1)	54,2 (1,0)	3,1 (0,1)
	2	0,981	31,3 (0,5)	2,1 (0,1)	56,4 (0,7)	3,2 (0,1)
	4	0,981	33,9 (0,4)	2,1 (0,2)	62,5 (0,3)	3,3 (0,2)
	6	0,981	35,4 (0,4)	2,1 (0,1)	64,8 (0,9)	3,2 (0,2)
	8	0,981	37,0 (0,9)	2,2 (0,1)	63,8 (0,2)	3,2 (0,2)
30% fibra de vidrio		1,116	52,4 (3,9)	3,0 (0,2)	78,9 (2,8)	4,2 (0,1)
30% filamento	0	1,024	31,9 (0,5)	2,5 (0,2)	57,6 (0,7)	3,7 (0,2)
	2	1,024	36,3 (1,0)	2,6 (0,1)	67,8 (0,9)	4,0 (0,1)
	4	1,024	42,4 (1,0)	2,5 (0,1)	70,1 (1,1)	3,7 (0,1)
	6	1,024	41,4 (1,5)	2,5 (0,1)	75,9 (0,9)	3,8 (0,2)
	8	1,024	38,9 (0,9)	2,5 (0,1)	70,4 (0,6)	3,7 (0,1)
40% fibra de vidrio		1,210	55,4 (1,8)	3,6 (0,2)	86,4 (2,6)	6,3 (0,2)
40% filamento	0	1,072	30,6 (0,8)	3,4 (0,3)	54,6 (0,4)	4,1 (0,2)
	2	1,072	41,2 (1,4)	3,4 (0,2)	72,9 (0,9)	4,2 (0,2)
	4	1,072	45,5 (1,8)	3,4 (0,1)	74,9 (2,5)	4,2 (0,2)
	6	1,072	45,5 (1,0)	3,4 (0,1)	76,7 (1,2)	4,3 (0,9)
	8	1,072	43,1 (1,9)	3,4 (0,1)	69,6 (3,4)	4,1 (0,1)

σ_{ET} : Tensión máxima específica a tracción
 E_{ET} : Módulo de Young específico

σ_{EF} : Tensión máxima específica a flexión
 E_{EF} : Módulo elástico específico

Si se comparan con las propiedades específicas a tracción de los materiales de la tabla 6.35, es posible indicar que para el 20, 30 y 40% en peso de refuerzo se alcanzan 75, 81 y 82%, respectivamente, de la tensión máxima a tracción de los materiales reforzados con igual porcentaje de fibra de vidrio, en cuanto al módulo de Young, este ha llegado a ser hasta 80, 86 y 94% para los mismos porcentajes.

Las propiedades específicas a flexión de los materiales compuestos a flexión han estado muy cercanas a las propiedades de los materiales reforzados con fibra de vidrio. Así, las tensiones específicas materiales compuestos reforzados con filamento para el 20, 30 y 40% ha llegado a ser 86, 96 y 89% de la tensión flexión de los materiales reforzados con fibra de vidrio, mientras que los módulos elásticos específicos han llegado a ser casi 100, 95 y 65% respecto a los materiales cargados con fibra de vidrio para los mismos porcentajes de refuerzo.

Después de esta comparación, está claro que los filamentos de cáñamo si bien no alcanzan a igualar a las propiedades específicas de los materiales reforzados con fibra de vidrio cuando se comparan a igual porcentaje de refuerzo, se encuentran muy cercanos a ellas.

6.6 BIBLIOGRAFÍA

- 1 Agrofibra S.L. (2004) Informe Técnico. *comercialagrofibra@telefonica.net*.
- 2 Rana, A. K.; Mandal, A.; Mitra, B. C.; Jacobson, R.; Rowell, R.; Banerjee, A. (1998). Short Jute Fiber-Reinforced Polypropylene Composites: Effect of Compatibilizer, *Journal of Applied Polymer Science* 69(2): 329-338.
- 3 Coutinho, F. M. B.; Costa T. H. S. (1999) Performance of polypropylene–wood fiber composites. *Polymer Testing* 18(8):581-587.
- 4 Karnani, R.; Krishnan, M.; Narayan, R. (1997) Biofiber-Reinforced Polypropylene Composites, *Polymer Engineering and Science*, 37(2):476-483.
- 5 Arbelaz, A.; Fernández, B.; Ramos, J. A.; Retegi, A.; Llano-Ponte, R.; Mondragon; I. (2005). Mechanical properties of short flax fibre bundle/polypropylene composites: Influence of matrix/fibre modification, fibre content, water uptake and recycling, *Composites Science and Technology* 65(10):1582–1592.
- 6 Vilaseca, F, López, A.; Llauro, X.; Pèlach, M. A. Mutjé, P. (2004). Hemp strands as reinforcement of polystyrene composites, *Chemical Engineers Research and desing* **82**: 1425-1431.
- 7 Felix, J. M.; Gatenholm P. (1991). The Nature of Adhesion in Composites of Modified Cellulose Fibers and Polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 42: 609-620.
- 8 Mutje, P.; Gironés, J.; López, A.; Llop, M. F.; Vilaseca, F. (2006) “Hemp strands: PP composites by injection molding: Effect of low cost physico-chemical treatments”; *Journal of reinforced plastics and composites* 25(3): 313-327.
- 9 Prasad, B. M.; Sain, M. N.; Roy, D. N. (2004). Structural property correlation of thermally treated hemp fiber, *Macromolecular Materials and Engineering*, 289(6): 581-592.
- 10 Bledzki, A. K.; Gassan J. (1999). Composites reinforced with cellulose based fibres, *Prog. Polym. Sci.* 24(2): 221–274.
- 11 Burgueño, R.; Quagliata, M. J.; Mohanty, A. K.; Mehtac, G.; Drzal, L. T.; Misra, M. (2005) Hybrid biofiber-based composites for structural cellular plates. *Composites: Part A* 36: 581–593.
- 12 Karnani, R.; Krishnan, M.; Narayan, R. (1997) Biofiber-Reinforced Polypropylene Composites, *Polymer Engineering and Science*, 37(2):476-483.
- 13 Ray, D.; Sarkar, B. K.; Rana, A. K.; Bose, R. (2001) Bull Effect of alkali treated jute fibres on composite properties, *Mater. Sci.* 24(2): 129–135.
- 14 Joseph, P. V.; Joseph, K.; Thomas, S.; Pillaic, C. K. S.; Prasad, V. S.; Groeninckx, G. Sarkissova, M. (2003) The thermal and crystallisation studies of short sisal fibre reinforced polypropylene composites, *Composites: Part A* 34: 253–266.
- 15 Amash, A.; Zugenmaier, P. (2000). Morphology and properties of isotropic and oriented samples of cellulose fibre–polypropylene composites, *Polymer*, 41(4), 1589-1596.

-
- 16 Wielage, B.; Lampke, T.; Marx, G.; Nestler, K.; Starke, D. (1999) Thermogravimetric and differential scanning calorimetric analysis of natural fibres and polypropylene, *Thermochimica Acta* 337:169-177.
 - 17 Wang, W.; Sain, M.; Cooper, P. A. (2006) Cooper Study of moisture absorption in natural fiber plastic composites, *Composites Science and Technology* 66:379–386.
 - 18 Joly, C.; Gauthier, R.; Chabert, B. (1996) Physical chemistry of the interface in polypropylene/cellulosic-fibre composites *Composites Science and Technology*, 56(7): 761-765.
 - 19 Rowell, R.M; Sanadi, A. R.; Caulfield, D. F.; Jacobson, R. E. (1997) Utilization of natural fibers in plastic composites: Problems and Opportunities, *Lignocellulosica- Plastics Composites* 23-51, <http://www.fpl.fs.fed.us/documnts/pdf1997/rowel97d.pdf>.
 - 20 Collier, B. J.; Collier, J. R.; Agarwal, P, Lu, Y-W. (1992) Extraction and evaluation of fibers from sugar cane, *Textile Research Journal*, 62(12):741-748.
 - 21 Kazayawoko, M.; Balatinecz, J. J.; Woodhams, R. T.; J. (1997). Diffuse reflectance fourier transform infrared spectra of wood fibers treated with maleated polypropylenes, *Journal of Applied Polymer Science* 66(6):1163–1173.
 - 22 Matías, M. C.; De la Orden, M. U.; González Sánchez, C.; Martínez Urreaga, J. (2000) Comparative Spectroscopic Study of the Modification Cellulosic Materials with Different Coupling Agents, *Journal of Applied Polymer Science*, 75:256–266.
 - 23 Vignon, M. R.; Dupeyre, D.; Garcia-Jaldon C. (1996). Morphological characterization of steam exploded hemp fibers and their utilization in polypropylene-based composites, *Bioresource Technok.* 58(2): 203-215.
 - 24 Gauthier, R.; Joly, C. Coupas, H.; Gauthier, H.; Escaubes, M. (1998) Interfaces in polyolefin/cellulosic fiber composites: chemical coupling, morphology, correlation with adhesion and aging in moisture, *Polymer Composites* 19(3): 287-299.
 - 25 Corrales Barbé, F. (2002) Modificación de fibras de yute para la elaboración de plásticos reforzados reciclables, Tesis Doctoral, Universidad de Girona, España.
 - 26 Sanadi, Anand R.; Caulfield, Daniel F.; Jacobson, Rodney E. (1997). Chapter 12: Agro-Fiber Thermoplastic Composites, CRC Press, 377-401.
 - 27 Karmaker, A. C.; Youngquist, J. A. (1996) Injection Molding of Polypropylene Reinforced with Short Jute Fibers *Journal of Applied Polymer Science*, 62: 1147-1151.
 - 28 Garcia-Jaldon, C.; Dupeyre, D.; Vignon, M. R. (1998). Fibres from semi-retted hemp bundles by Steam explosion treatment, *Biomass and bioenergy* 14(3): 251-260.
 - 29 Mohanty, A. K.; Misra, M.; Drzal, L. T. (2002). Sustainable bio-composites from renewable resources: opportunities and challenges in the green materials world"; *Journal of Polymers and the Environment* 10(1 y 2): 19-26.

-
- 30 Crônier, D.; Monties, B.; Chabbert, B. (2005) Structure and Chemical Composition of Bast Fibers Isolated from Developing Hemp Stem. *J. Agric. Food Chem.* 53:8279-8289.

CAPÍTULO 7

Evaluación de las propiedades de los materiales compuestos reforzados con cañamiza

RESUMEN

En este trabajo se estudia el potencial de la cañamiza de cáñamo como material de carga/refuerzo de una matriz de polipropileno. Para ello se han estudiado las propiedades mecánicas a tracción, flexión e impacto, de los materiales compuestos con un 20, 30 y 40% en peso de cañamiza. Así mismo, se ha analizado el efecto del uso de MAPP como agente de acoplamiento y compatibilización. La adhesión refuerzo-matriz se ha examinado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y su estabilidad térmica mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y termogravimetría (TGA). Se ha estudiado también la absorción de humedad de estos materiales compuestos. Para finalizar se han comparado las propiedades mecánicas de estos materiales frente a los materiales reforzados/cargados con cargas convencionales, como son el carbonato de calcio y el serrín, sin y con cantidades óptimas de agente compatibilizante MAPP. De los resultados obtenidos se desprende que la cañamiza de cáñamo posee suficiente capacidad para actuar como refuerzo/carga en los materiales compuestos basados en PP.

7.1 INTRODUCCIÓN

El procesamiento industrial de la planta de cáñamo consiste en la separación de los filamentos del tallo [1] para su aprovechamiento como materia prima en las industrias textil y papelera. Este proceso genera un subproducto, la cañamiza, que representa entre un 50 y un 55% en peso del material procesado. La cañamiza

constituye un excedente o subproducto importante de los procesos de obtención industrial de fibra de cáñamo. Los dos grandes campos de aplicación de la cañamiza son su uso como lecho de animales y, en menor grado, en el sector de la construcción. La primera aplicación se debe a su poder de absorción de líquidos ya que, en comparación con el serrín de madera, la cañamiza tiene una capacidad de absorción cuatro veces superior debido principalmente a su elevada porosidad [2]. Por otra parte, la cañamiza se utiliza para la fabricación de paneles para suelos y techos en el campo de la construcción por su carácter aislante térmico y sonoro [1,3].

La cañamiza forma parte del tallo en forma de médula leñosa y está constituida por fibras muy cortas. Su constitución química difiere de la de los filamentos y sus rasgos más destacables son el menor contenido en celulosa y mayor contenido en lignina [1].

Dado que las fibras de la cañamiza presentan una longitud inicial comprendida en el intervalo de 200-600 μm y un diámetro del orden de 10-30 μm , considerando la razón de aspecto, estos materiales estarían comprendidos en la categoría de los materiales que actúan como carga/refuerzo [4].

Los materiales lignocelulósicos, cuando son incorporados a la matriz polimérica, se pueden clasificar en tres categorías [5] dependiendo de su rendimiento. La primera categoría está constituida por las harinas o serrines de madera, y otras harinas provenientes de residuos agrícolas. Estas harinas presentan una relación longitud/diámetro que va de 1 a 4 y actúan como cargas ya que mejoran los módulos de Young y los módulos elásticos pero no tienen ningún efecto sobre las resistencias a tracción del material compuesto. Una segunda categoría está formada por materiales lignocelulósicos que actúan como carga/refuerzo, tales como las fibras de madera y las fibras obtenidas de papeles reciclados que poseen una relación longitud/diámetro de entre 10 y 20. Estos materiales contribuyen a incrementar los módulos de Young y elástico del material compuesto. Pero si se emplean junto con agentes de acoplamiento o de compatibilización aumentan las resistencias del material compuesto. En esta categoría, las mejoras en los módulos no son significativamente diferentes de los materiales compuestos con carga. En la tercera categoría se encuentran los filamentos naturales con una relación

longitud/diámetro media superior a 20, que permiten alcanzar valores de módulos de Young y elástico específicos más elevados que para los materiales compuestos de fibra de madera o recicladas y que a su vez conducen a mejoras de resistencia sustanciales.

En este trabajo, se ha evaluado la viabilidad del uso de la cañamiza como material de refuerzo de una matriz de PP. Para ello se han estudiado las propiedades mecánicas a tracción, flexión e impacto, de los materiales compuesto con 20, 30 y 40% en peso de cañamiza de cáñamo. Así mismo, se ha analizado el efecto del uso de MAPP como agente de acoplamiento y compatibilización con el fin de optimizar las propiedades mecánicas de estos materiales.

7.2 PROPIEDADES DE LOS MATERIALES COMPUESTOS REFORZADOS CON CAÑAMIZA

La evaluación de las propiedades de los materiales compuestos reforzados/cargados con cañamiza, se ha desarrollado de forma análoga a la evaluación de las propiedades de los materiales compuestos reforzados con filamento de cáñamo. Según esto, inicialmente se estudian las propiedades mecánicas de los materiales reforzados con un 20, 30 y 40% en peso de cañamiza y se estima su potencial como refuerzo/carga. La adhesión carga-matriz se ha examinado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). También se ha estudiado el efecto del contenido en peso de cañamiza sobre la estabilidad térmica de los materiales mediante DSC y TGA. Para finalizar se presentan los resultados de los ensayos de absorción de agua y humedad, y las propiedades mecánicas se presentan como propiedades específicas de los materiales compuestos para comparar estas propiedades por unidad de peso respecto a los materiales compuestos reforzados con carbonato de calcio y serrín.

7.2.1 Propiedades mecánicas a tracción

La tabla 7.1 presenta los valores y las desviaciones típicas de las tensiones máximas a tracción, los alargamientos, la tenacidad y los módulos de Young de los

materiales compuestos, en función de los porcentajes en peso de cañamiza.

De los resultados obtenidos es importante destacar que con un 40% de cañamiza los materiales conservan la tensión a rotura de la matriz y que la rigidez del material aumenta considerablemente. De esto se desprende que, aunque la cañamiza de cáñamo no ejerce una actuación clara de refuerzo, tampoco se comporta como una carga convencional. Así, a pesar de que con un 20% de cañamiza la resistencia máxima del material compuesto es un 3% inferior la de la matriz de PP, no se puede afirmar que la cañamiza disminuya esta propiedad, tal como ocurre con las cargas, como podría ser la harina de madera. En algunos trabajos se ha indicado [6] que para los materiales compuestos de polipropileno cargados con harina de madera la tensión máxima a tracción de la matriz disminuía con el porcentaje de carga añadido. Esta disminución fue de hasta un 10% para los porcentajes de carga estudiados y fue atribuida a la mala adhesión interfacial entre la matriz y la carga.

Tabla 7.1. Propiedades mecánicas a tracción de los materiales compuestos reforzados con cañamiza.

	σ_T (MPa)	ε_T (%)	E_T (GPa)	Tenacidad (kJ/m ²)
PP	27,6 (0,5)	9,3 (0,2)	1,1 (0,1)	475,5 (9,4)
Refuerzo (%)	Materiales compuesto			
20	26,0 (0,01)	4,3 (0,4)	1,6 (0,1)	133,6 (24,0)
30	27,3 (0,4)	3,6 (0,2)	2,0 (0,1)	80,7 (8,0)
40	26,9 (0,8)	3,2 (0,3)	2,5 (0,2)	58,4 (7,0)

σ_T : Tensión máxima a tracción

E_T : Módulo de Young

ε_T : Alargamiento máximo a tracción

La representación gráfica de la tensión máxima a tracción de la matriz y de los materiales cargados/reforzados con cañamiza de cáñamo de la figura 7.1 muestra claramente que esta propiedad se conserva con la adición de cañamiza en la matriz de polipropileno.

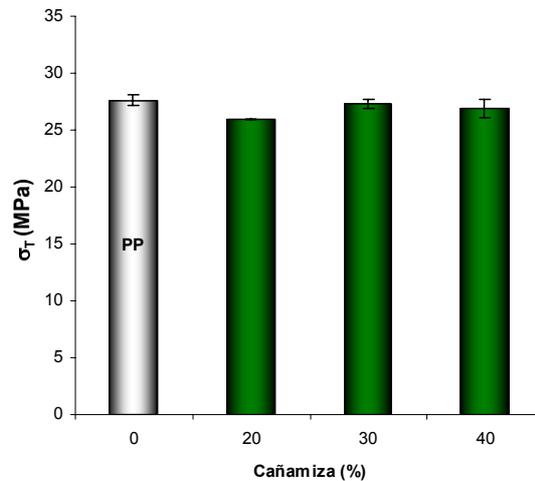


Figura 7.1. Tensión máxima a tracción de los materiales compuestos reforzados con cañamiza.

El comportamiento de la tensión máxima a tracción para los materiales reforzados con cañamiza es significativamente diferente al de los materiales reforzados con filamento. La comparación de la tensión máxima a tracción respecto a los materiales reforzados con filamento se muestra en la figura 7.2. Se observa que, mientras que la utilización de filamentos como material de refuerzo incrementó la resistencia a tracción del material compuesto, con respecto a la matriz polipropileno, con la cañamiza esto no ocurre sino que sólo se conservan los valores de resistencia a tracción de la matriz. Así, para contenidos del 20, 30 y 40% de refuerzo, la tensión máxima a tracción de los materiales compuestos reforzados con filamento es un 13, 20 y 22% superior a la de los reforzados con cañamiza, respectivamente para los mismos porcentajes de refuerzo.

Dado que las fibras de la cañamiza presentan una longitud inicial comprendida en el intervalo de 200 - 600 μm y un diámetro en el orden de 10 - 30 μm , estos materiales estarían comprendidos en la categoría de los materiales que actúan como carga/refuerzo [4], ya que la relación longitud/diámetro inicial de las fibras de cañamiza era aproximadamente igual a 20. Por ello, cabría esperar que las fibras de cañamiza ejercieran un ligero carácter de refuerzo sobre la matriz.

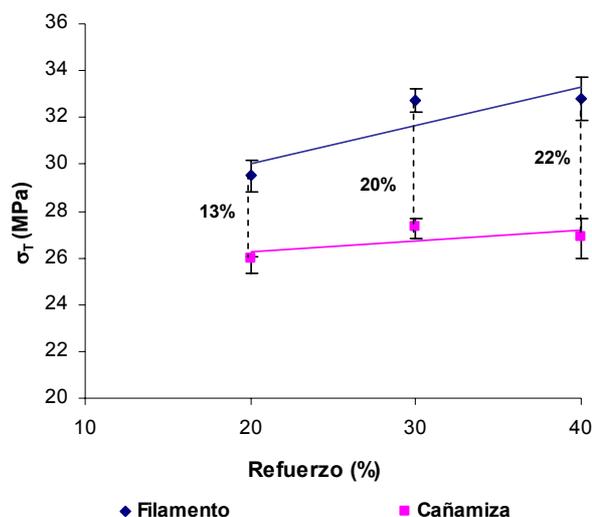


Figura 7.2. Comparación de las tensiones máxima a tracción en función del tipo y porcentaje de refuerzo.

Sin embargo, uno de los factores que contribuye a que la cañamiza sea poco eficiente como material de refuerzo puede ser la escasa adhesión entre este material y la matriz de polipropileno. Como ya se indicó anteriormente, por su constitución química, los materiales lignocelulósicos presentan un carácter polar, que se contrapone con la naturaleza apolar del PP. Con ello, los componentes del material compuesto poseen energías superficiales diferentes y se produce una separación de fases entre ambos. La adhesión entre el refuerzo y el PP es deficiente y ello conlleva a propiedades mecánicas poco satisfactorias. En la tabla 7.2 se indica la polaridad de los materiales medida mediante la técnica de titulación coloidal, y expresada como microequivalentes de metil glicol quitosano (MGCh) por gramo de material. Estos resultados indican que la polaridad de la cañamiza es significativamente superior a la del polipropileno, ya que fija más cantidad de polímero catiónico en su superficie. Además, si se compara la polaridad de la cañamiza con la de los filamentos de cáñamo (que absorbían 29,7 $\mu\text{eq/g}$ de MGCh), se observa que la cañamiza posee una polaridad superior que la de los filamentos. Este hecho se atribuye al mayor contenido en lignina de la cañamiza con respecto al de los filamentos [7], de donde se desprende que la lignina

contribuye al carácter polar superficial de los materiales lignocelulósicos. Por ello, el incremento del contenido de cañamiza en el material compuesto debería disminuir la resistencia máxima a tracción, debido a un empobrecimiento de la adhesión cañamiza – matriz. Sin embargo, si esto no ocurre, podría ser por las propiedades intrínsecas de la cañamiza que, aun sin ser totalmente favorables a la transmisión de esfuerzos, no distorsionan las propiedades de la matriz sin reforzar.

Tabla 7.2. Polaridad de los materiales evaluada por titulación coloidal.

Material	Polaridad ($\mu\text{eq MGCh/g}$)
Cañamiza	34,10
Polipropileno	4,56

Además, el hecho de que con esta distinta polaridad, la tensión máxima a tracción no disminuya, podría ser debido también a que exista otro mecanismo de adhesión interfacial, que compense en parte la falta de interacción química entre los componentes del compuesto. Otro factor que afecta a la tensión a rotura a tracción es la interacción por anclaje mecánico entre los componentes e interdifusión de la matriz alrededor del refuerzo. Para evaluar este factor, hay que tener en cuenta la morfología de la cañamiza y su posible efecto sobre el anclaje mecánico con la matriz plástica. La estructura morfológica de la cañamiza después del procesamiento industrial de separación de los filamentos, se muestra en la microfotografía SEM (A) de la figura 7.3. La superficie longitudinal es irregular y las paredes de las fibras son delgadas. La microfotografía SEM (B) de la figura 7.3 muestra la sección transversal del tallo de una planta de cáñamo, donde pueden observarse las diferencias en ancho y espesor de los filamentos y la cañamiza. La cañamiza posee una estructura fibrosa diferente a la de los filamentos de cáñamo ya que sus fibras presentan paredes más delgadas y lúmenes más anchos, debido a que su función en la planta es la de conducción de las sustancias nutrientes. Además, este material posee menos contenido de celulosa respecto a los filamentos [7]. Por ello, tanto las características de su estructura como su composición química indican que la cañamiza debería de poseer propiedades

intrínsecas menores que las de los filamentos.

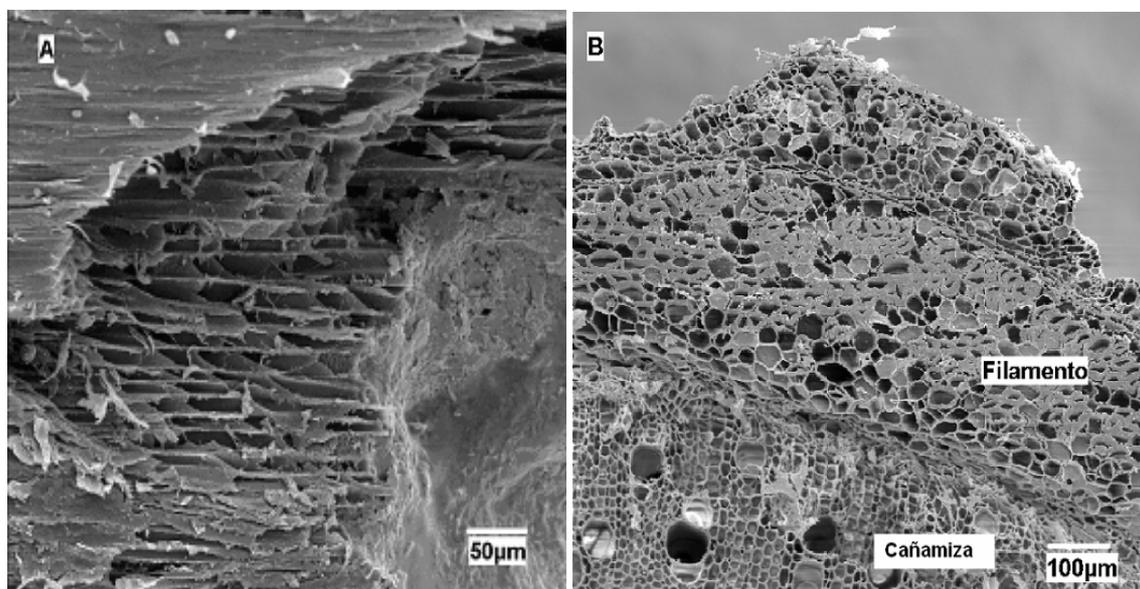


Figura 7.3. Estructura morfológica longitudinal de la cañamiza (A), y estructura de la sección transversal del tallo de una planta de cáñamo (B).

Por otra parte, la fluidez del polímero puede favorecer el fenómeno de interdifusión de la matriz y mejora de la dispersión del refuerzo y de su adhesión por anclaje mecánico a la matriz. Así, cuanto mayor sea la fluidez del polímero, mayor es el efecto de recubrimiento e interdifusión del refuerzo en el seno de la matriz polimérica. En este caso el empleo de un polímero de fluidez media ha favorecido que la tensión a rotura se conserve conforme se ha incrementado el porcentaje de cañamiza en la matriz. Sin embargo, el grado de adhesión cañamiza – PP es bajo, como se concluye del análisis de las microfotografías SEM pertenecientes a la sección a rotura de una probeta de tracción del material compuesto sin MAPP de la figura 7.4. Pueden observarse fragmentos de cañamiza en la superficie que no se encuentran adheridos a la matriz y donde se aprecia una luz entre ambos.

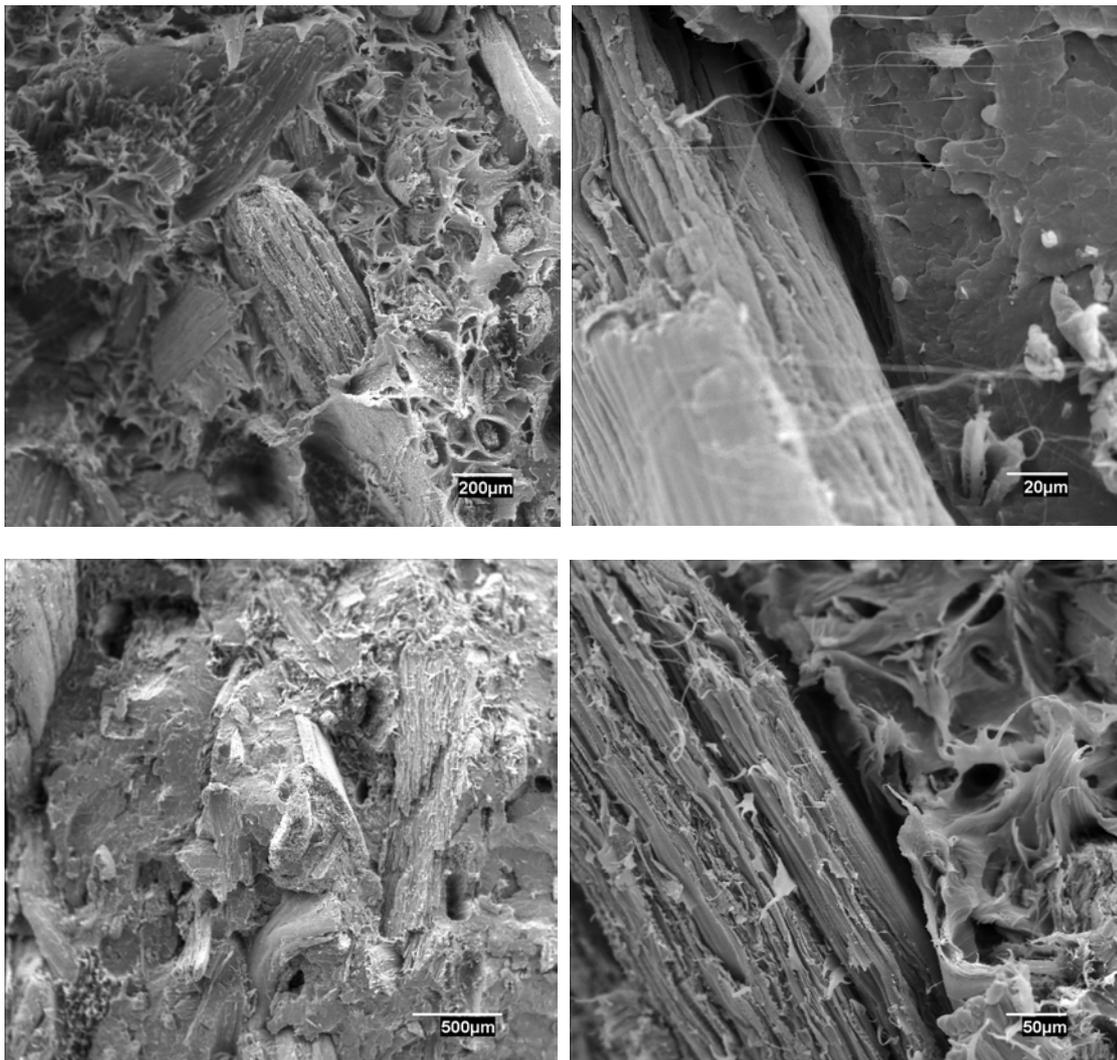


Figura 7.4. Microfotografías SEM de la sección a rotura de probetas a tracción; 40% cañamiza.

También se observa que las fibras se encuentran unidas entre sí (Figura 7.4, inferior derecha). Es decir, las condiciones de procesamiento no han logrado una eficaz individualización de las fibras del material, debido probablemente a la mayor cantidad de lignina (comparativamente con los filamentos de cáñamo) que las mantiene unidas entre sí [8,9].

De lo comentado, se desprende que la matriz cargada con cañamiza produce un material compuesto menos homogéneo, por lo que la distribución de esfuerzos en el material es menos eficiente. Si se analiza el método de procesado, cabe señalar

que las acciones mecánicas y térmicas que sufren tanto la cañamiza como los filamentos durante el procesamiento deberían permitir una mayor individualización de las fibras. Durante el procesamiento se alcanzan temperaturas superiores a la temperatura de transición vítrea de la lignina, alrededor de 140 °C, por lo que se debería producir un ablandamiento de esta sustancia. Sin embargo, a la vista de los resultados de microscopía electrónica se deduce que la cizalla y el tiempo a los que se ha sometido las cargas a 140°C no han sido suficientes para favorecer la total individualización de las fibras (ya sean de filamento o de cañamiza). Este fenómeno ha sido más evidente en la cañamiza que en el filamento ya que su contenido en lignina es superior.

En lo que se refiere al módulo de Young, éste experimenta un crecimiento notable con evoluciones prácticamente lineales con respecto al porcentaje de carga/refuerzo. Teóricamente el módulo del material compuesto depende de la cantidad y del tipo de refuerzo, y en menor grado de su longitud y orientación, y de su interacción y adhesión con la matriz. Cabe destacar que, por la metodología de cálculo, el efecto de la interacción fibra-matriz sobre el módulo queda muy restringido, ya que el módulo se calcula muy al inicio de la curva tensión-deformación. Por lo tanto es habitual encontrar en la literatura módulos semejantes entre materiales compuestos en los que refuerzo y matriz presentan buena y mala compatibilidad [10].

Para un 40% de cañamiza los materiales compuestos presentan un módulo de Young casi 2,5 veces el módulo de Young del PP sin reforzar. Así, adicionando un 20, 30 y 40% en peso de cañamiza, los materiales compuestos presentaron incrementos del módulo de Young respecto al PP sin reforzar de casi un 45, 80 y 125% respectivamente. La evolución del modulo de Young en función del porcentaje de cañamiza se muestra en la gráfica de la figura 7.5 (A).

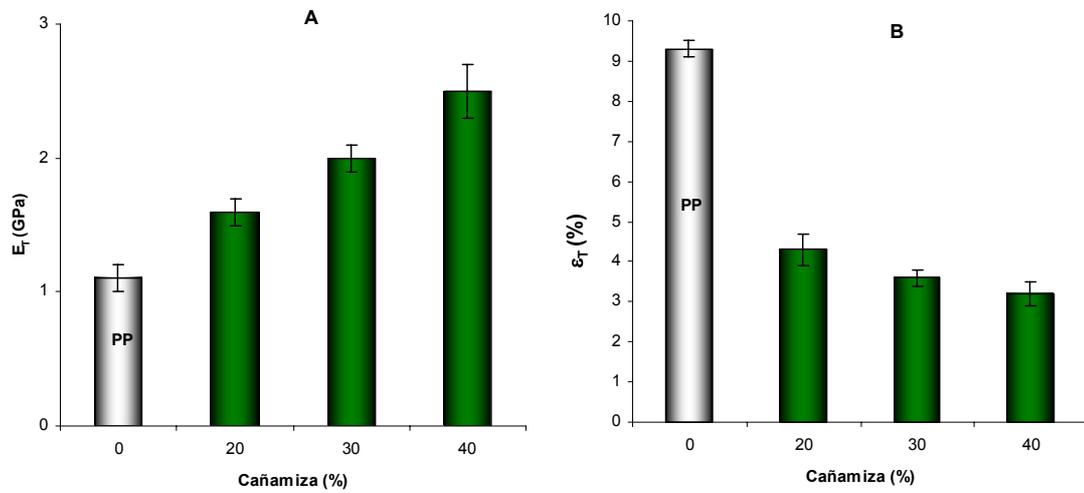


Figura 7.5. Módulo de Young (A) y alargamiento a rotura (B) de los materiales compuestos reforzados con cañamiza.

Si se comparan los módulos de Young de los materiales compuestos con filamento respecto a los que contienen cañamiza, estos últimos se sitúan entre un 30 y 40% por debajo de los valores de los materiales reforzados con filamento, como se observa en la gráfica de la figura 7.6 (B).

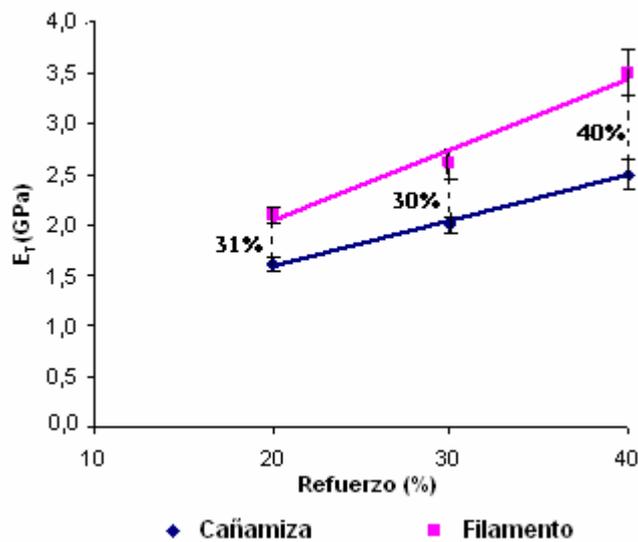


Figura 7.6. Comparación del módulo de Young en función del tipo y porcentaje de refuerzo.

Así, por el aumento de rigidez que presentan los materiales compuestos con cañamiza, y dado que no disminuyó la tensión máxima a tracción, se puede afirmar que la cañamiza ejerce un fenómeno de carga/refuerzo del material compuesto.

De acuerdo con el aumento de rigidez de los materiales, el alargamiento a rotura disminuyó un 54, 62 y 66% respectivamente con los porcentajes de cañamiza preparados (Figura 7.5.B). La adición de cañamiza disminuyó los alargamientos máximos a tracción como consecuencia de que la presencia de cañamiza disminuye la movilidad de las cadenas moleculares de la matriz y por el aumento de rigidez que ejerce la cañamiza. Pero si se compara este efecto con el que producían los filamentos, los materiales reforzados con cañamiza son menos rígidos y es de esperar que tengan una mayor capacidad de deformación. Así, los aumentos observados en el alargamiento máximo a tracción de los materiales reforzados con 20, 30 y 40% en peso de cañamiza respecto a los reforzados con filamento son un 26,16 y 11% superiores, respectivamente.

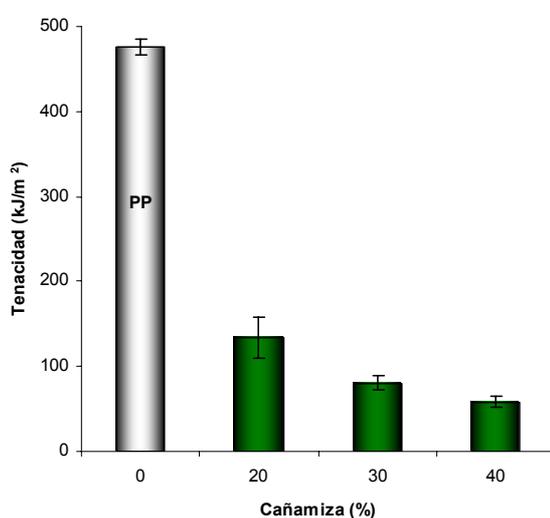


Figura 7.7. Tenacidad de los compuestos con distintos porcentajes de cañamiza.

También la tenacidad (figura 7.7), o energía absorbida a rotura, disminuyó por la adición de cañamiza respecto al polipropileno puro. Así, la adición del 20, 30, y 40%

de refuerzo disminuyó la tenacidad en 77, 83, y 88% respecto al PP respectivamente. Se confirma que a medida que aumenta el porcentaje de refuerzo menor es la energía requerida a rotura.

Esto se explica por el aumento de rigidez que conlleva la adición de material de refuerzo, y por el aumento de heterogeneidad del conjunto. Así, cuanto mayor es el contenido de refuerzo mayor es la superficie interfacial, y por lo tanto, aumenta la posibilidad de desunión y rotura entre los componentes y en la fase del material compuesto. Esto se atribuye a que la adición de cañamiza crea regiones de concentración de esfuerzos donde se requiere menos energía para iniciar la rotura en la interfase fibra – matriz.

7.2.2 Propiedades mecánicas a flexión e impacto

La tabla 7.3 muestra las propiedades mecánicas a flexión e impacto, con sus desviaciones típicas, de los materiales compuestos reforzados con cañamiza para los porcentajes de refuerzo/carga utilizados.

Tabla 7.3. Propiedades mecánicas a flexión de los materiales compuestos reforzados con cañamiza.

	σ_F (MPa)	ε_F (%)	E_F (GPa)	I (kJ/m ²)
PP	40,2 (1,0)	9,28 (0,21)	1,1 (0,1)	No rompe
Refuerzo (%)	Materiales compuestos			
20	47,9 (1,83)	4,27 (0,39)	1,7 (0,1)	12,4 (4,2)
30	53,8 (1,10)	3,57 (0,16)	2,5 (0,1)	11,9 (1,5)
40	54,1 (1,07)	3,16 (0,35)	2,7 (0,1)	10,9 (1,2)

σ_F : Tensión máxima a flexión

E_T : Módulo elástico

ε_F : Alargamiento máximo a flexión

I: Resistencia al impacto

El comportamiento a flexión del material compuesto es distinto a del la tracción. Así, mientras que para el ensayo a tracción el valor de la tensión máxima no mejoraba con el refuerzo de cañamiza, sí que mejora cuando se somete a condiciones de esfuerzos de flexión (figura 7.8 (A)). Concretamente, la tensión máxima del

compuesto con un 20% y 30% de cañamiza es 1,2 y 1,34 veces la tensión máxima a flexión de la matriz, respectivamente. No obstante a partir del 40% se observa una tendencia a la estabilización fruto de la limitación del mecanismo de anclaje e interdifusión del polipropileno en la cañamiza.

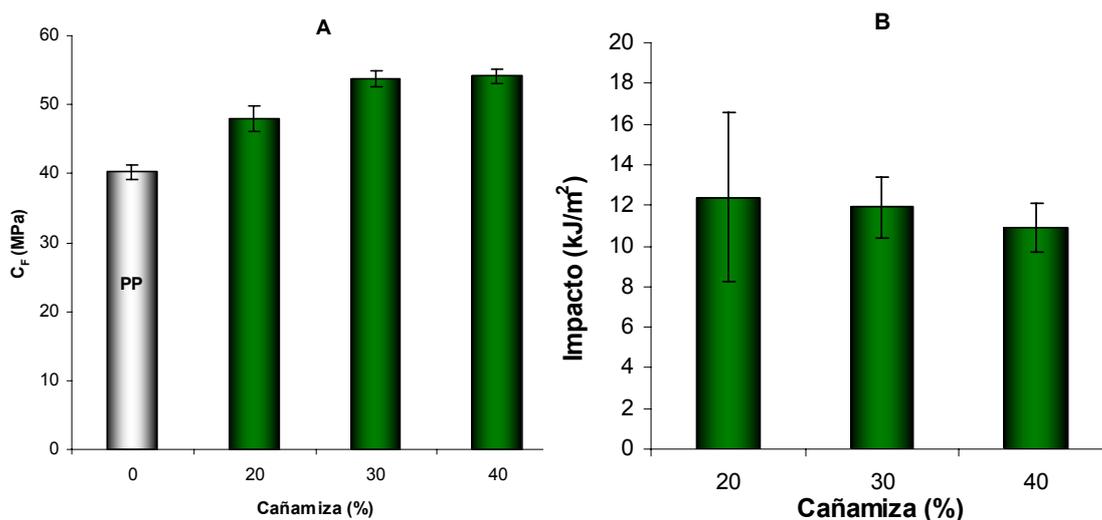


Figura 7.8. Evolución de las propiedades a flexión (A) e impacto (B) de los materiales reforzados con cañamiza en función del porcentaje de refuerzo.

Por otro lado, en la figura 7.8 (B) se muestra que el valor medio de la resistencia al impacto de los materiales compuestos sufre una ligera disminución con el incremento del porcentaje de cañamiza. Sin embargo, si se tienen en cuenta las desviaciones estándar no se puede decir que existan diferencias significativas entre estos valores. Comparativamente con la resistencia al impacto que presentan los compuestos elaborados con filamentos (figura 7.9) la evolución es similar aunque en valor absoluto algo inferior. Así, cuanto más deficiente es la adhesión interfacial refuerzo-matriz menor es la energía absorbida al impacto.

Referente a los módulos elásticos a flexión, éstos también aumentan linealmente con el porcentaje de refuerzo, análogamente a lo que se observaba a tracción. Así, para un 40% de cañamiza los materiales alcanzan un módulo casi 2,5 veces el módulo elástico a flexión del PP sin reforzar. Esto representa un incremento significativo en la rigidez de los materiales, razón por la cual estos incrementos en

los módulos van acompañados de una menor capacidad para deformarse. Es decir, una disminución del alargamiento a la rotura conforme se incrementa el porcentaje de cañamiza.

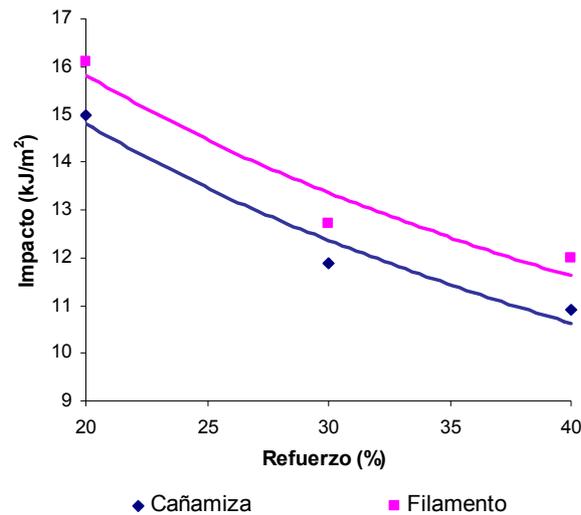


Figura 7.9. Resistencia al impacto de los compuestos reforzados con cañamiza y con filamento de cáñamo a los distintos porcentajes de refuerzo.

El análisis de los módulos elástico de los materiales compuestos reforzados con cañamiza y con filamento, tal y como se muestra en la figura 7.10, permite indicar que ambos tipos de refuerzo incrementan la rigidez de los materiales compuestos. Aunque los valores de módulo elástico de los materiales compuestos reforzados con filamento cáñamo alcanzan incrementos superiores respecto a los reforzados con cañamiza del orden de un 76, 52 y 63% para contenidos de 20, 30 y 40% de refuerzo respectivamente.

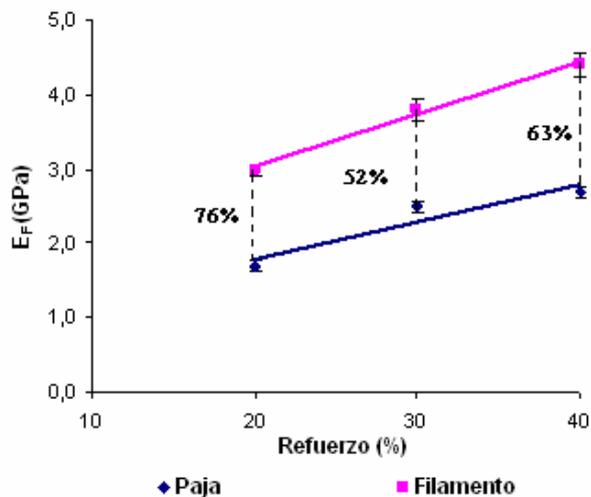


Figura 7.10. Comparación de los módulos elásticos en función del tipo y porcentaje de refuerzo.

7.2.3 Calorimetría diferencial por barrido (DSC) y Termogravimetría (TGA)

En la gráfica de la figura 7.11 se presentan las curvas de fusión de los materiales compuestos reforzados con 20, 30 y 40% en peso de cañamiza. Dado que las fibras naturales se encuentran constituidas básicamente por celulosa, hemicelulosas y lignina, estos polímeros naturales comienzan a degradarse antes que el polipropileno cuando son sometidos a temperaturas elevadas. Por esta razón se estudia el comportamiento térmico de los materiales. La tabla 7.4 presenta las temperaturas y las entalpías de fusión así como y el grado de cristalinidad del PP y de los materiales compuestos con cañamiza.

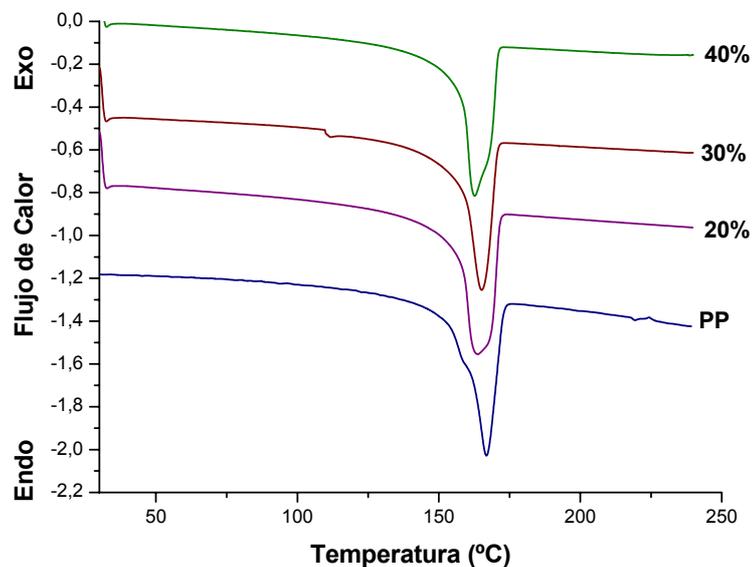


Figura 7.11. Termogramas de DSC de los materiales reforzados con 20, 30 y 40% en peso de cañamiza.

Las temperaturas de fusión del polipropileno al 20 y 30% en peso de cañamiza son similares, mientras que al 40% presenta un leve descenso. Por otro lado, para los mismos porcentajes en peso de refuerzo, la cristalinidad de los compuestos presenta valores superiores a los materiales con filamento.

Tabla 7.4. Temperaturas y entalpías de fusión de los compuestos de cañamiza obtenidas por DSC.

	T _m	Entalpías de fusión (J/g)	Cristalinidad (%)
PP	169,75	- 104,69	51
20	169,58	- 99,22	61
30	169,00	- 92,82	65
40	167,58	- 82,72	67

Los valores de cristalinidad se obtienen a partir de la comparación de la entalpía de fusión del material compuesto ΔH_m (área bajo la curva registrada en el DSC) con el

valor teórico de la entalpía de fusión de la matriz con una cristalinidad del 100% ($204 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$). Se debe tener en cuenta que el valor de la ΔH_m de la muestra se refiere únicamente a la fase polimérica del material compuesto, por lo que el valor final de la cristalinidad se calcula según la ecuación 7.1:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times \frac{1}{(1 - X_F)} \times 100 \quad (7.1)$$

Donde X_F es la fracción en peso de fibra en el material compuesto, y ΔH_m y ΔH_m^0 las entalpías de fusión del material compuesto y del polipropileno con un 100% de cristalinidad, respectivamente. Tal y como se observa en la tabla 7.4, la adición de cañamiza incrementa la cristalinidad de la fase polimérica. Este efecto se relaciona con el comportamiento de agente nucleante que ejerce el refuerzo sobre la matriz termoplástica. La presencia del refuerzo condiciona el incremento de la fase cristalina en su superficie.

Tal y como se ha comentado, los incrementos de la cristalinidad de los compuestos de cañamiza son superiores que los experimentados por los materiales reforzados con filamento de cáñamo, cuando se comparan con el polipropileno. Este mayor grado de cristalización se relaciona con la existencia de superficies irregulares de la cañamiza, las cuales actúan más eficientemente como agente de nucleación.

De los diagramas de TGA, figura 7.12 se puede indicar que por debajo de los 114°C los materiales compuestos no sufren degradación térmica, mientras que a partir de esta temperatura comienza su degradación térmica, aunque de forma muy lenta ya que hasta 230°C no se produce una caída acusada del peso de la formulación más susceptible térmicamente (40%). Posteriormente, los materiales compuestos pierden entre un 10 y 50% en peso cuando alcanzan temperaturas superiores a los 320 y 410°C , respectivamente, mientras para el polipropileno esto ocurre a una temperatura superior a los 390 y 440°C . Debido a la menor resistencia térmica de la cañamiza comparada con la del polipropileno, la temperatura de inicio de la

degradación es más baja para las muestras con mayor contenido en cañamiza. En el caso de las formulaciones al 20 y 30% de refuerzo se observan dos saltos cuantitativos atribuidos a los procesos independientes de degradación de la cañamiza y la fase plástica. En el caso del compuesto formulado con un 40% de cañamiza, la diferencia en la temperatura de degradación de ambos componentes, así como el alto porcentaje de refuerzo conducen a la obtención de un solo salto cuantitativo.

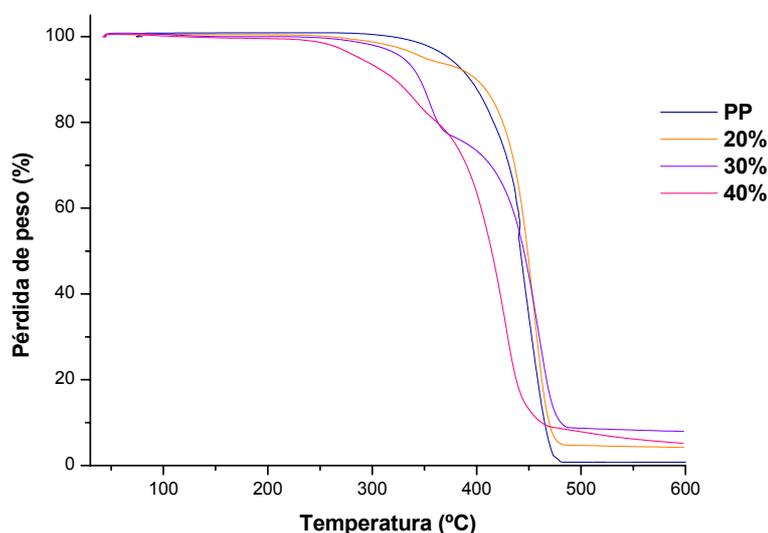


Figura 7.12. Termogramas obtenidos por TGA de los materiales reforzados con 20, 30 y 40% en peso de cañamiza.

7.2.4 Absorción de humedad

La gráfica de la figura 7.13 muestra la absorción de humedad de los materiales compuestos de cañamiza en función del tiempo. Los valores del coeficiente de difusión y porcentajes de absorción de humedad se indican en la tabla 7.5.

Los materiales compuestos con un 20, 30 y 40% en peso de cañamiza sometidos a condiciones ambientales de 23 °C y 50 %HR tienden a absorber humedad ambiental hasta acercarse a una situación de equilibrio. La humedad penetra en el

material compuesto principalmente por difusión a través de las fibras de la cañamiza que se encuentran cercanas a la superficie del material mediante el mecanismo de difusión que sigue la Ley de Fick.

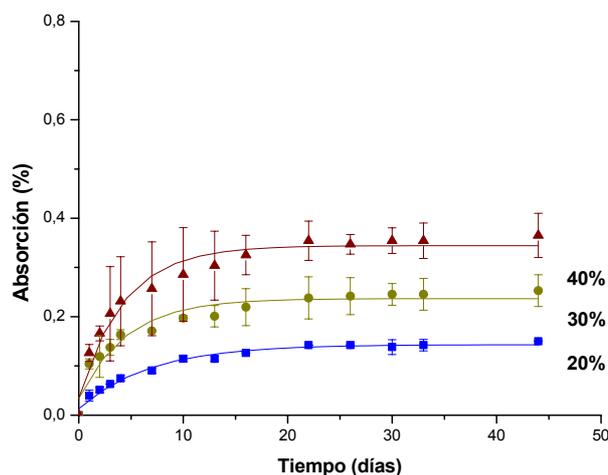


Figura 7.13. Absorción de humedad de los materiales compuestos reforzados con cañamiza a 23°C y 50% HR.

Para un tiempo de exposición de 44 días bajo condiciones ambientales de 23 °C y 50% de humedad relativa se alcanzaron contenidos de humedad relativa de 0,15%, 0,25% y 0,37% para un 20, 30 y 40% en peso de refuerzo, respectivamente. A pesar de que se trata de porcentajes de absorción de humedad bajos, se aprecia una cierta tendencia a aumentar el grado de humedad absorbida a medida que aumenta la cantidad de refuerzo lignocelulósico en el material compuesto. Dado que el flujo de transporte de humedad es directamente proporcional al gradiente de su concentración, de acuerdo con la Ley de Fick, es posible determinar en cada caso el coeficiente de difusión de humedad en el interior de los materiales compuestos.

Se obtiene así un coeficiente de absorción para cada formulación de material compuestos, tal y como aparece en la tabla 7.5. Se confirma que la velocidad de absorción de humedad aumenta conforme se incrementa el contenido de refuerzo, aunque cabe destacar que los valores de los coeficientes de absorción que rigen

este mecanismo de transporte son notablemente pequeños. Ello se explica por el hecho de que, para los compuestos de matriz poliolefínica, el material es susceptible de captar humedad (el refuerzo lignocelulósico) se encuentra recubierto o protegido por la matriz apolar, por lo que el transporte de humedad se encuentra notablemente disminuido.

Tabla 7.5. Absorción de humedad de los materiales compuestos reforzados con cañamiza a 23°C y 50% HR.

Cañamiza (%)	Absorción (%) (t=44 días)	θ (%/s ^{0,5})	D (10 ⁻⁶ x mm ² /s)
20	0,150	0,0008	2,12
30	0,253	0,0011	5,20
40	0,365	0,0011	6,25

En el gráfico de la figura 7.14 se presentan los resultados comparativos de la absorción de humedad de los materiales compuestos con cañamiza y con filamentos de cáñamo para los tres porcentajes de refuerzo estudiados.

Se observa que la absorción de humedad de los compuestos con filamentos de cáñamo es algo superior a la que presentan los compuestos con cañamiza. Presumiblemente, el menor grado de individualización de las fibras de cañamiza durante el procesado dificultan la absorción de humedad por parte del refuerzo, cuando éste se somete a las condiciones de humedad y temperatura ambientales establecidas.

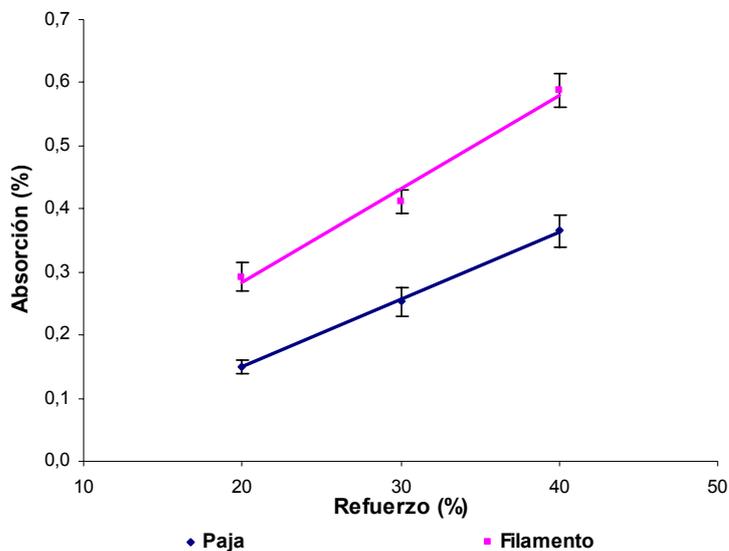


Figura 7.14. Comparativa de los porcentajes de absorción de humedad de los materiales compuestos reforzados con cañamiza y con filamento de cáñamo.

Si se someten los materiales compuestos al ensayo de inmersión en agua se obtienen las curvas de absorción de humedad que aparecen en el gráfico de la figura 7.15.

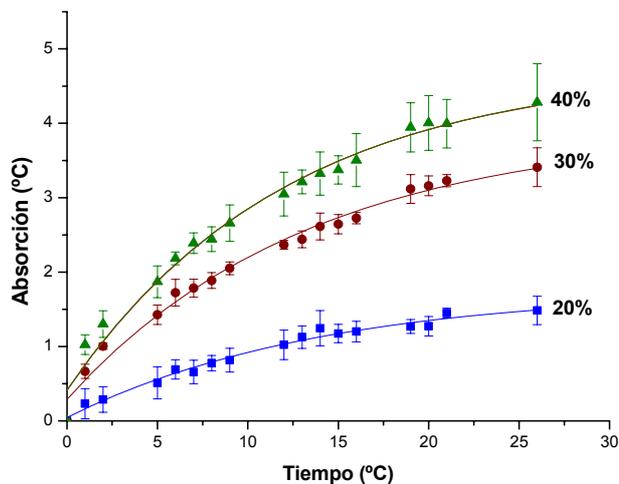


Figura 7.15. Absorción de humedad de los materiales compuestos reforzados con cañamiza por inmersión en agua a 23 °C.

La absorción de agua por el material compuesto se produce a través del mecanismo de difusión descrito por la Ley de Fick y por percolación (a través de los microespacios o grietas en la interfase). Cuando las cantidades de refuerzo son bajas el fenómeno de percolación es menos acentuado, dado que el refuerzo se encuentra encapsulado por la matriz.

Los materiales totalmente sumergidos en agua, cuando se acercan al equilibrio, pueden absorber agua hasta casi 5 veces más, independientemente del contenido de refuerzo, que cuando se colocan en un ambiente de humedad controlada, tal y como se desprende de comparar los valores del gráfico de la figura 7.14 y del de la figura 7.15.

Tabla 7.6. Absorción de humedad de los materiales compuestos por inmersión en agua a 23°C.

Cañamiza (%)	Absorción (%) (t= 26 días)	θ (%/s ^{0,5})	D (10 ⁻⁶ x mm ² /s)
20	0,73	0,0006	2,63
30	1,12	0,0008	5,78
40	1,68	0,0008	7,08

También los coeficientes de difusión de los materiales totalmente sumergido en agua sumergidos son levemente mayores a los materiales expuestos a un ambiente húmedo, debido a la contribución del mecanismo de absorción de agua por percolación [11]. También, y análogamente a lo que ocurría en el ensayo de absorción de humedad en ambiente controlado, para el ensayo de absorción de humedad por inmersión, el porcentaje de humedad absorbido por los compuestos reforzados con filamentos es significativamente superior al que presentan los compuestos reforzados/cargados con cañamiza (figura 7.16). De acuerdo con lo comentado, y el menor grado de individualización durante el procesado sería la causa más relevante a este efecto.

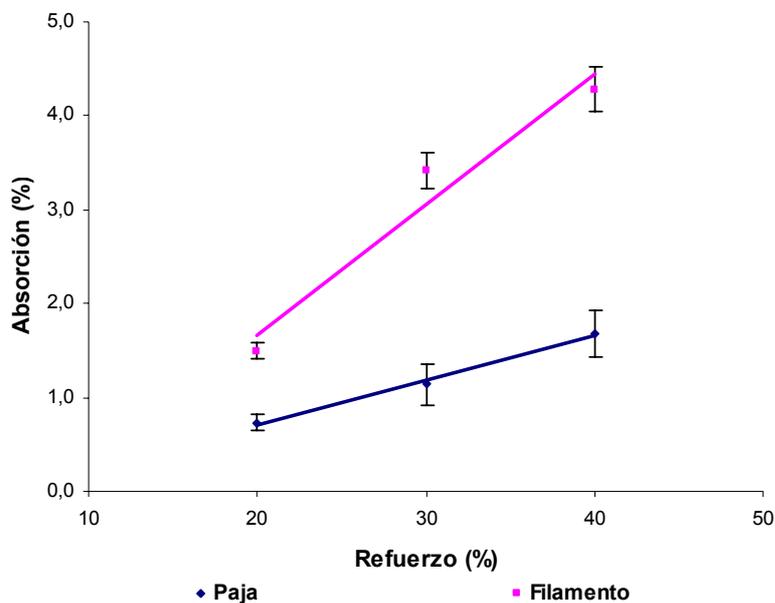


Figura 7.16. Comparación del porcentaje de absorción de agua por inmersión de los compuestos de cañamiza y filamento.

7.3 PROPIEDADES DE LOS MATERIALES COMPUESTOS CON MAPP COMO AGENTE DE COMPATIBILIZACIÓN

7.3.1 Propiedades mecánicas a tracción

En la tabla 7.7 se presentan los valores de tensión máxima a tracción, los alargamientos, la tenacidad y los módulos de Young del polipropileno sin reforzar y de los materiales compuestos reforzados/cargados con un 20, 30 y 40% en peso de cañamiza para los distintos porcentajes de MAPP.

Tabla 7.7. Propiedades a tracción de los materiales compuestos cargados/reforzados con cañamiza y compatibilizados con MAPP.

		σ_T (MPa)	ϵ_T (mm)	E_T (GPa)	Tenacidad (kJ/m ²)
PP		27,6 (0,5)	9,3 (0,2)	1,1 (0,1)	475,5 (9,4)
Refuerzo (%)	MAPP (%)				
20	0	26,0 (0,01)	4,3 (0,4)	1,6 (0,1)	133,6
	2	27,7 (0,5)	4,2 (0,3)	1,6 (0,2)	90,5
	4	27,8 (0,7)	4,3 (0,4)	1,6 (0,1)	94,4
	6	28,6 (0,4)	4,2 (0,2)	1,7 (0,01)	103,2
	8	27,6 (0,5)	4,3 (0,3)	1,6 (0,1)	108,7
30	0	27,3 (0,4)	3,6 (0,2)	2,0 (0,1)	80,7
	2	28,0 (0,2)	3,2 (0,2)	2,1 (0,01)	64,1
	4	28,9 (0,5)	3,4 (0,2)	2,0 (0,01)	72,4
	6	30,4 (0,5)	3,8 (0,2)	2,0 (0,1)	85,6
	8	30,0 (0,7)	3,9 (0,3)	2,1 (0,1)	88,1
40	0	26,9 (0,8)	3,2 (0,3)	2,5 (0,2)	58,3
	2	30,1 (0,1)	3,1 (0,6)	2,5 (0,1)	57,4
	4	32,6 (0,1)	3,6 (0,6)	2,5 (0,2)	75,4
	6	32,9 (0,6)	3,5 (0,3)	2,5 (0,1)	78,5
	8	32,3 (0,3)	3,7 (0,3)	2,4 (0,1)	82,3

σ_T : Tensión máxima a tracción

E_T : Módulo de Young

ϵ_T : Alargamiento máximo a tracción

De la tabla se desprende que la adición de MAPP mejora ligeramente la tensión máxima a tracción, si bien se observó también que existe un máximo de concentración de MAPP a partir del cual la tensión máxima a tracción tiende a disminuir. Así, el valor máximo de esta propiedad se alcanza con la adición de entre un 4 y un 6% de MAPP en peso de cañamiza en todos los casos. En la gráfica de la figura 7.17 se observa la evolución de la tensión máxima a tracción en función del porcentaje de cañamiza y de MAPP.

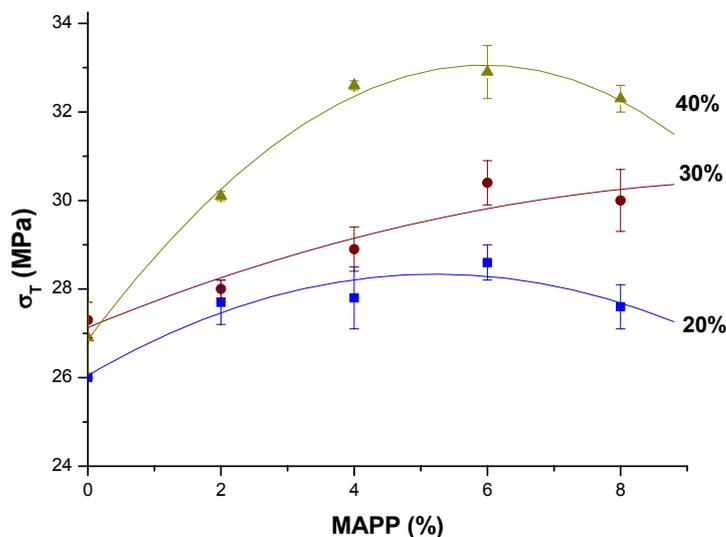


Figura 7.17. Tensión máxima a tracción en función de los porcentajes de refuerzo y de MAPP:

Los valores de tensión máxima a tracción indican que para un valor cercano al 6% de MAPP se alcanza un valor máximo de la tensión a tracción, a partir del cual la tensión no aumenta sino que se mantiene o disminuye ligeramente. Para el caso de los compuestos con un 6% de MAPP, la tensión máxima a tracción aumenta linealmente con el porcentaje de cañamiza con incrementos del 6 y el 15% si se pasa la cantidad de refuerzo del 20 al 30% o al 40% respectivamente.

Los valores de los incrementos en porcentaje de la tensión máxima a tracción para el conjunto de materiales compuestos con respecto a la matriz polipropileno se muestran en la tabla 7.8.

Tabla 7.8. Incrementos (en %) de la tensión máxima a tracción de los materiales compuestos con respecto al polipropileno.

Refuerzo (%)	MAPP (%)			
	2	4	6	8
20	0	1	4	0
30	1	5	10	9
40	9	18	19	17

A partir de estos valores se observa claramente que el uso de agente compatibilizante MAPP mejora la acción de refuerzo de la cañamiza. Así, en presencia de agente compatibilizante, a medida que se incrementa el porcentaje de cañamiza, aumenta la tensión máxima a tracción de los materiales compuestos, sobretodo cuando se utiliza un 6% de MAPP. A pesar de que los incrementos en los valores de tensión máxima son leves, se acercan al 20% con un 40% de cañamiza y un 6% de agente compatibilizante. Por lo tanto se puede afirmar que la cañamiza presenta características como material de refuerzo cuando se aplica conjuntamente con un agente compatibilizante tipo polipropileno modificado con anhídrido maleico (MAPP).

Se pueden analizar también los valores de los incrementos de la tensión máxima de los materiales compuestos con MAPP con respecto a los materiales compuestos sin MAPP (tabla 7.9). El análisis de estos valores permite evaluar el fenómeno interfacial cañamiza-matriz. De entrada, puede decirse que los incrementos son superiores a los observados en la comparativa con respecto a la matriz. Así, cuando se evalúa el caso óptimo, la adición de un 6% de MAPP, se consiguen incrementos que se acercan al 30% cuando se aplica un 40% de cañamiza. Para esta composición (40% de cañamiza) la adición de MAPP provoca mejoras en la tensión máxima como mínimo siempre superiores al 16%. Se puede afirmar, por tanto, que la adición de MAPP en el material compuesto provoca mejoras en las tensiones máximas a tracción.

Tabla 7.9. Incrementos (en %) de la tensión máxima a tracción de los materiales compuestos con MAPP con respecto a los materiales compuestos sin MAPP.

Refuerzo (%)	MAPP (%)			
	2	4	6	8
20	7	7	10	6
30	3	6	11	10
40	16	25	27	24

De todos modos, cabe mencionar, que los incrementos de la tensión máxima conseguidos son inferiores a los obtenidos con los materiales compuestos

reforzados con filamentos y compatibilizados también con MAPP. Así, a modo de ejemplo, utilizando un 40% de filamento de cáñamo y un 6% de MAPP, la tensión máxima sería casi el 50% superior con respecto al mismo caso para la cañamiza. Sin embargo, aunque la acción de refuerzo de la cañamiza sea menos eficiente que la que ejercen los filamentos, se puede afirmar que la cañamiza actúa también como refuerzo, cuando se aplica en presencia de agente compatibilizante MAPP.

El gráfico de la figura 7.18 pone de manifiesto la influencia de agente compatibilizante sobre la tensión máxima a tracción de los materiales compuestos de PP con cañamiza de cáñamo, donde los incrementos de las máximas son del 10, 11 y 27% respectivamente para porcentajes de refuerzo del 20, 30 y 40% cuando se utiliza un 6% de MAPP.

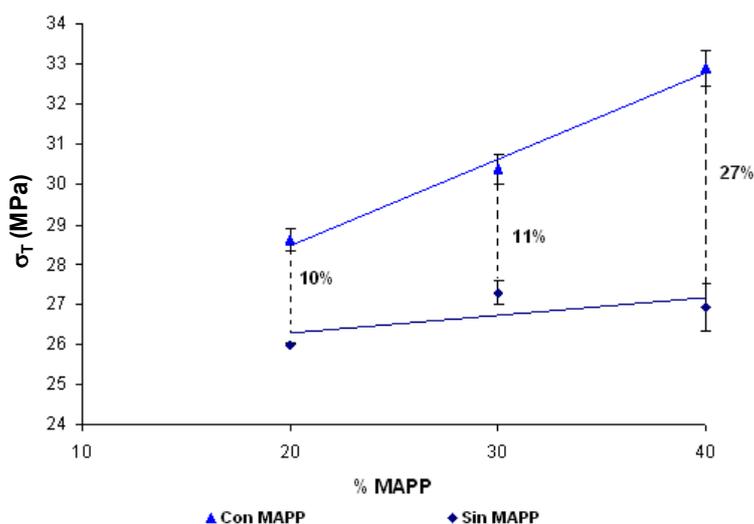


Figura 7.18. Tensión máxima a tracción y valores óptimos de los materiales compatibilizados con 6% de MAPP.

A partir de los datos bibliográficos [12], con la adición de un 3% de MAPP como agente compatibilizante de compuestos de harina de madera, se consiguieron mejoras de la tensión máxima a tracción de hasta el 50% con respecto a la matriz de polipropileno. Este resultado se explicó por la mejor adhesión entre la carga lignocelulósica y el PP, debido a una buena compatibilidad a través de la reducción de la tensión interfacial por la adición del MAPP. El hecho de que con la cañamiza

de cáñamo las mejoras no sean tan marcadas puede ser debido a la menor proporción de celulosa presente en la composición de la cañamiza, a sus menores propiedades mecánicas intrínsecas así como a la menor individualización de las fibras de cañamiza conseguida en el seno de la matriz.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se deduce que la adición de un 6% de MAPP produce mejoras de la tensión máxima a tracción del 4, 10 y 20% respectivamente para los materiales compuestos de PP reforzados al 20, 30 y 40% de cañamiza, con respecto al PP sin reforzar, y 10, 11 y 27% si se comparan con los de los materiales compuestos sin MAPP. Se confirma, pues, que la resistencia máxima de los materiales compuestos depende del grado de adhesión interfacial entre sus componentes y que el MAPP contribuye a asemejar la polaridad superficial del polipropileno y la cañamiza. Un comportamiento análogo se observó con los filamentos de cáñamo, donde el efecto de la adición de MAPP sobre la tensión máxima a tracción fue todavía más acusado [1].

Análogamente a lo que ocurría con los filamentos, y de acuerdo con la bibliografía [13], es posible pensar que la adición de polipropileno modificado (MAPP) permite la formación de enlaces covalentes entre los residuos anhídrido del MAPP y los grupos hidroxilo del refuerzo, generándose grupos éster en la interfase MAPP-refuerzo que deben mejorar enormemente el grado de adhesión interfacial y la consecuente transmisión de esfuerzos entre componentes. Además, se favorecerá la formación de enlaces de hidrógeno entre los grupos polares del MAPP y la cañamiza, de modo que la interacción fibra-matriz en presencia de MAPP será más fuerte que en su ausencia. En ausencia de MAPP, la interacción entre la matriz de PP y la cañamiza sólo podía tener lugar por interacciones débiles de tipo Van der Waals, además de los fenómenos de interdifusión de la matriz y de su anclaje mecánico con el refuerzo, tal y como se ha comentado anteriormente. A partir de aquí, y una vez unidos fuertemente el MAPP con el refuerzo, la fracción hidrófoba del MAPP (sus cadenas poliméricas de PP) serán las responsables de favorecer la dispersión y la mojabilidad del refuerzo en el seno de la matriz de PP. Si se observa la micrografía SEM de la figura 7.19 se aprecia una buena homogeneización de la cañamiza en el seno de la matriz. Además no se han observado fragmentos de cañamiza que se hayan extraído de la matriz, hecho que evidencia que existe una buena adhesión matriz-refuerzo (PP-MAPP-cañamiza).

De todos modos, es evidente que las mejoras obtenidas con cañamiza en presencia de MAPP son inferiores a las que se consiguen con filamento en presencia de MAPP como agente compatibilizante. Esto podría ser debido a distintos factores. De una parte el hecho de que la cañamiza contenga mayor cantidad de lignina provoca que los fenómenos de interdifusión y anclaje mecánico de la matriz se vean limitados, dado que la presencia de lignina desfavorece el nivel de individualización de las fibras durante el procesamiento tal y como se ha observado en las micrografías SEM de la figura 7.4. Además, es posible que la mayor cantidad de lignina debilite la interacción interfacial MAPP-refuerzo, dado que el número de enlaces covalentes y de hidrógeno deben ser inferiores, comparativamente con los filamentos que contiene mayor cantidad de celulosa, y, por ende, de grupos hidroxilo. Finalmente, la menor capacidad de refuerzo de la cañamiza se verá muy afectada por las propiedades mecánicas intrínsecas de la cañamiza, que son inferiores a las de los filamentos de cáñamo.

En lo que se refiere a los módulos de Young de los materiales compuestos de cañamiza en presencia de MAPP, la adición de MAPP no produce mejoras significativas. Se confirma, por tanto, el hecho de que la calidad de la interfase afecta poco el módulo elástico del material compuesto, de modo que la presencia de agente compatibilizante MAPP no altera la rigidez del material compuesto de cañamiza.

Finalmente, y en referencia a los alargamientos máximos a tracción, la adición de MAPP en el material compuesto provocó un aumento del 8 y 15% del alargamiento máximo a tracción respectivamente para los materiales compuestos con un 30 y 40% en peso de cañamiza, con respecto a las mismas formulaciones sin agente de acoplamiento MAPP. El alargamiento fue el mismo para la formulación con un 20% de cañamiza sin o con MAPP.

Analizando el efecto del MAPP, se puede afirmar que el agente de acoplamiento utilizado mejora la calidad de la interfase refuerzo-matriz lo que conduce a mejoras sustanciales en la tensión máxima a tracción (sobretudo para la formulación de MAPP del 6%) pero no en la rigidez del material compuesto. Además, la mejora de la adhesión interfacial la presencia de MAPP provoca un ligero aumento del alargamiento de los materiales compuestos, aunque no siempre.

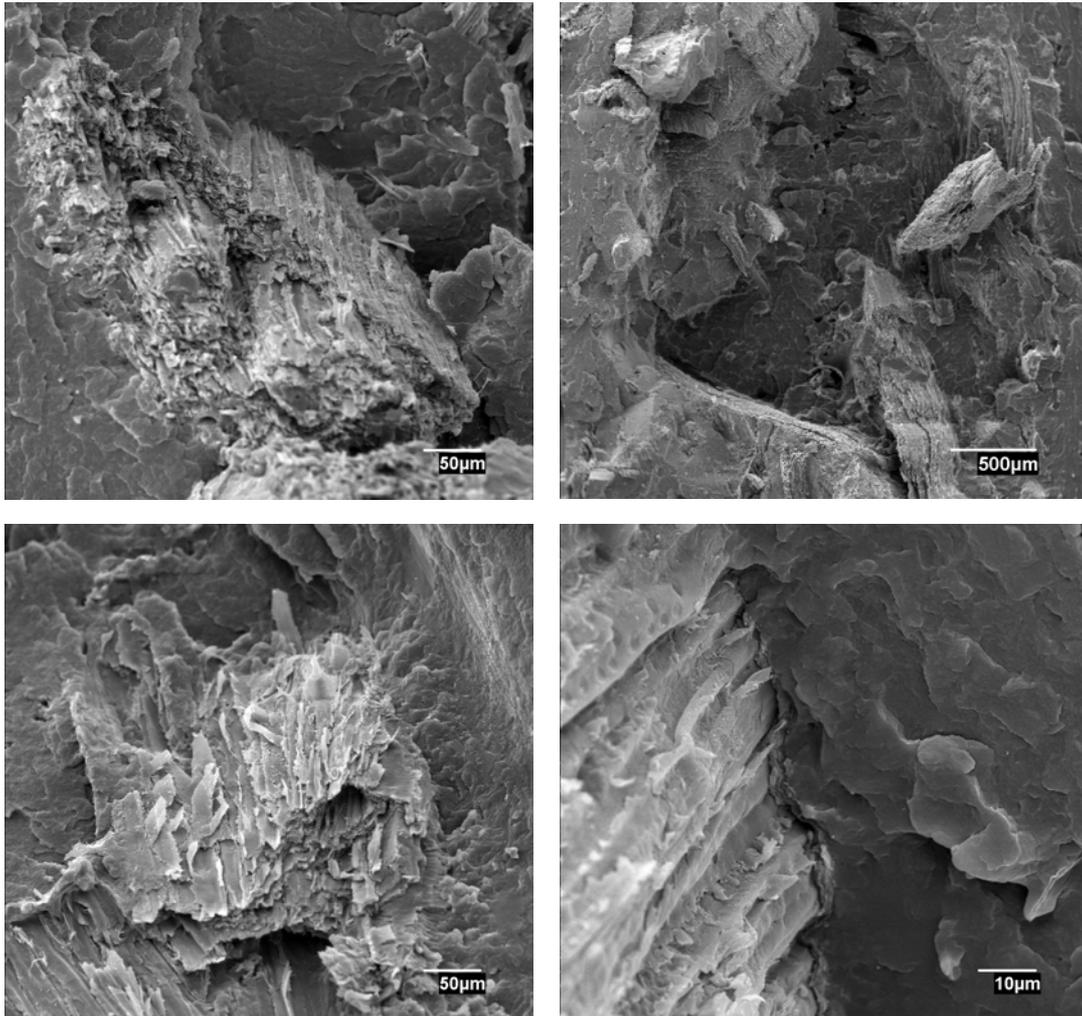


Figura 7.19. Microfotografías SEM de la sección de probetas rota a tracción; 40% cañamiza, y 6% MAPP.

Con estos resultados, la tenacidad de los materiales compuestos de cañamiza, que es la energía necesaria para la rotura o el área de la curva tensión-deformación, se ve afectada por las propiedades mecánicas a tracción de cada material compuesto. Así, mientras que una mayor tensión a tracción incrementa el área bajo la curva tensión deformación, una mejor elongación o un incremento de la rigidez (para un mismo valor de tensión máxima) la disminuyen. Por ello, es necesario conocer concretamente la energía a rotura en cada caso para poder evaluar la tenacidad de los materiales compuestos.

En este caso, si se representan las tenacidades de los materiales compuestos en función del porcentaje de MAPP y del contenido de refuerzo, se obtienen los gráficos de la figura 7.20. En el primer gráfico (A), las líneas de unión entre los valores experimentales no se refieren a líneas de tendencia.

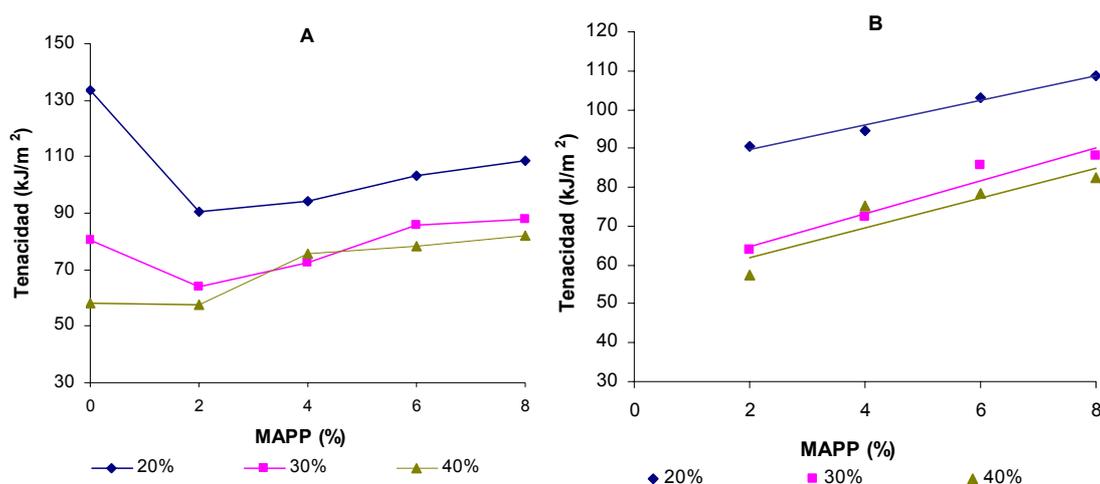


Figura 7.20. Tenacidad de los materiales compuestos de cañamiza con y sin MAPP.

Los resultados obtenidos muestran, de una parte, que se requiere menos energía para romper materiales compuestos a medida que se aumenta el porcentaje de refuerzo. Por otra parte, se observa que la tenacidad disminuye por la adición de un 2% de agente de acoplamiento MAPP, comparativamente con el material compuesto sin agente de acoplamiento. Esto es así para cada porcentaje de refuerzo, aunque menos acusado a medida que aumenta la cantidad de refuerzo en el compuesto.

Así, si nos centramos con el compuesto al 20% de refuerzo, la adición del 2% de MAPP disminuye la tenacidad del compuesto resultante. Podría ser que, aunque el MAPP ejerce de agente compatibilizante y mejora, por ende, la calidad de la interfase, la mejor interfase que se consigue con el MAPP sería poco representativa (como se demuestra con la leve mejora en la tensión máxima) sino que se comportaría como un elemento donde iniciar el mecanismo de rotura. A partir de

aquí, a medida que se aumenta la concentración de MAPP en el sistema, aumenta progresivamente la tenacidad de los materiales compuestos de cañamiza.

Esto se explicaría por el hecho de que la presencia de MAPP consigue una mejor adhesión entre el refuerzo y la matriz, por lo que sería necesaria mayor energía para la rotura de los materiales compuestos. El segundo gráfico de la figura 7.20 (B) muestra el efecto de la adición de MAPP sobre la tenacidad de los materiales compuestos, para cada porcentaje de refuerzo.

7.3.2 Propiedades mecánicas a flexión e impacto

En este apartado se estudia el efecto del MAPP sobre las propiedades a flexión de los materiales compuestos de PP reforzados con cañamiza. En la tabla 7.10 se presentan los valores de tensión máxima, alargamiento, módulo elástico a flexión y la resistencia al impacto de los materiales compuestos de cañamiza para los distintos porcentajes de agente compatibilizante MAPP.

Análogamente a lo que ocurría para la tensión máxima a tracción, la adición de agente de acoplamiento MAPP mejoró la tensión a flexión del material compuesto. Se observa también en este caso, que la formulación óptima del MAPP se halla entre un 4 y un 6%, que es donde se encuentra el máximo valor de esta propiedad, para cada porcentaje de refuerzo. La evolución de la tensión máxima a flexión en función del porcentaje de refuerzo y de MAPP se presenta en la gráfica de la figura 7.21.

Tabla 7.10. Propiedades a flexión e impacto de los materiales compuestos de cañamiza con agente compatibilizante MAPP.

		σ_F (MPa)	ε_F (mm)	E_F (GPa)	I (kJ/m ²)
PP		40,2 (1,0)	9,6 (0,2)	1,1 (0,1)	No rompe
Refuerzo (%)	MAPP (%)	Materiales compuestos			
20	0	47,9 (1,8)	7,7 (0,4)	1,7 (0,1)	12,4 (4,2)
	2	49,1 (0,9)	7,7 (0,3)	1,7 (0,1)	10,7 (1,7)
	4	50,3 (0,8)	7,7 (0,3)	1,7 (0,1)	11,5 (2,1)
	6	49,7 (0,8)	7,7 (0,3)	1,7 (0,2)	11,9 (1,7)
	8	49,2 (1,2)	7,7 (0,3)	1,7 (0,1)	11,9 (1,5)
30	0	53,8 (1,1)	5,7 (0,2)	2,5 (0,1)	11,90 (1,5)
	2	56,2 (0,8)	5,4 (0,3)	2,5 (0,2)	13,0 (1,4)
	4	57,5 (0,7)	6,1 (0,1)	2,4 (0,1)	12,0 (1,8)
	6	57,4 (0,9)	6,3 (0,3)	2,5 (0,1)	11,2 (1,6)
	8	57,3 (0,8)	6,5 (0,3)	2,5 (0,1)	11, 9 (2,9)
40	0	54,1 (1,1)	5,0 (0,5)	2,7 (0,1)	10,9 (1,2)
	2	57,5 (1,2)	5,2 (0,2)	2,7 (0,1)	9,7 (1,6)
	4	60,5 (1,0)	6,1 (0,3)	2,7 (0,2)	12,7 (1,4)
	6	60,4 (0,7)	6,1 (0,4)	2,6 (0,1)	13,3 (2,7)
	8	59,7 (2,0)	6,3 (0,3)	2,5 (0,2)	12,7 (2,8)

σ_F : Tensión máxima a flexión, E_F : Módulo elástico a flexión, ε_F : Alargamiento a flexión, I: R. al impacto

De los resultados, se desprende que en los materiales reforzados con un 20% de cañamiza el aumento de tensión máxima a flexión debido a la adición de un 4% de MAPP fue leve, únicamente un 5% superior respecto al mismo compuesto sin MAPP, aunque un 25% superior a la carga del PP sin reforzar. Estos incrementos fueron del 7% y del 43% para el caso del material compuesto con un 30% de cañamiza e igual contenido de MAPP. La mejora más acusada se obtuvo para el material compuesto con un 40% de cañamiza, donde esta misma formulación condujo a mejoras del 12% y del 50,5% respectivamente frente a la carga del material compuesto sin MAPP o frente al PP no reforzado.

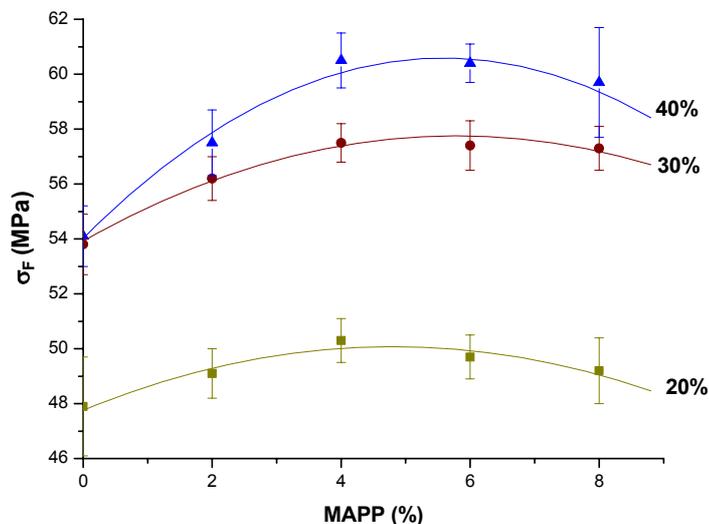


Figura 7.21. Tensión máxima a flexión de los compuestos de cañamiza compatibilizados con MAPP.

Para facilitar el análisis, la tabla 7.11 muestra los incrementos de la tensión máxima a flexión de las distintas formulaciones de materiales compuestos respecto a la de la matriz polipropileno. De entrada, se observa que los incrementos son muy superiores que los obtenidos en tracción. Así, para cantidades de refuerzo del 20, 30 y 40% y un 4% de contenido de MAPP se logran incrementos del orden de un 25, 47 y 50%, respectivamente, mientras que la mejora de esta propiedad en tracción, no superó el 20% en ningún caso.

Tabla 7.11. Incrementos (en %) de la tensión máxima a flexión de los materiales compuestos respecto al polipropileno.

Refuerzo (%)	MAPP (%)			
	2	4	6	8
20	22	25	24	22
30	40	43	43	42,5
40	43	50,5	50	48,5

Si se comparan los incrementos de esta propiedad respecto a los materiales compuestos sin MAPP, como se indica en la tabla 7.12, se puede evaluar el efecto de la interfase entre filamento – matriz. Aunque las mejoras son menos significativas que en tracción, la tabla facilita la observación del efecto del porcentaje de refuerzo y de la concentración de MAPP en el material compuesto. Para el ensayo a flexión, solamente al 40% de refuerzo se alcanzó un incremento importante de esta propiedad, aunque no llegó a superar el 12%.

Por otra parte, en lo que se refiere al efecto del MAPP sobre el valor de los módulos elásticos, se confirma la teoría de que el grado de adhesión interfacial no afecta sustancialmente a la rigidez del material compuesto. Así, el valor de los módulos elásticos de los materiales compuestos no fue mejorado por la adición de MAPP.

Tabla 7.12. Incrementos (en %) de la tensión máxima a flexión de los materiales compuestos con MAPP respecto a los materiales compuestos sin MAPP.

Refuerzo (%)	MAPP (%)			
	2	4	6	8
20	2,5	5,0	4,0	3,0
30	4,5	7,0	7,0	6,5
40	6,0	12	11,5	10,0

A la vista de estos resultados se deduce que, en todos los casos, el nivel de dispersión de la carga/refuerzo fue el adecuado ya que la rigidez del material aumentó linealmente con el porcentaje de refuerzo, tanto en presencia como en ausencia de MAPP. Consecuentemente, con la mejora de la resistencia máxima, y a igualdad de valores de módulo, el alargamiento a rotura se modificó aumentando levemente, excepto para la formulación con un 20% de cañamiza, donde la adición de MAPP no alteró la elongación del material compuesto.

Finalmente, no se puede apreciar una tendencia clara del efecto del MAPP sobre la resistencia al impacto que sigue siendo baja en cualquier caso.

7.3.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) y termogravimetría (TGA)

En la figura 7.22 se presentan los termogramas de los materiales compuestos reforzados con 20, 30 y 40% en peso de cañamiza, sin y con 8% de MAPP.

Tabla 7.13. Temperaturas y entalpías de fusión de los materiales compuestos con un 8% MAPP.

	T _m	Entalpías de fusión (J/g)	Cristalinidad (%)
PP	169,75	- 104,69	51
20	167,00	- 78,20	47
30	168,08	- 83,07	56
40	169,08	- 80,73	63

Las temperaturas de fusión de los materiales no varían sustancialmente respecto a la de la temperatura de fusión del polipropileno, mientras que el grado de cristalinidad es inferior al grado de cristalinidad de los materiales compuestos reforzados sin MAPP.

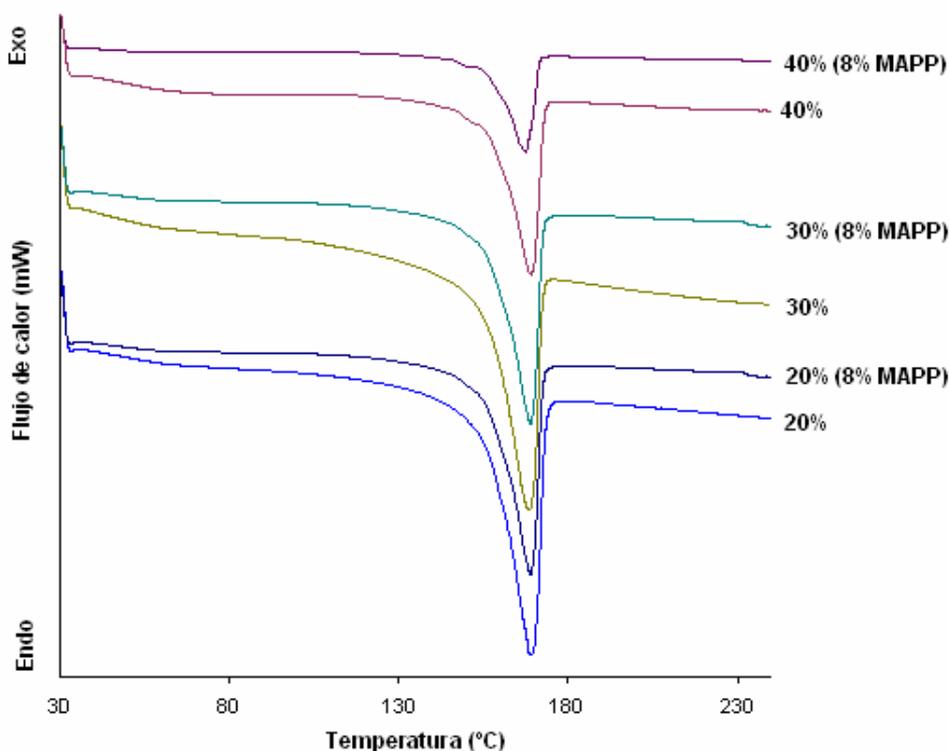


Figura 7.22. Termogramas obtenidos por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Con respecto a la degradación térmica de los materiales se puede indicar que los materiales compuestos con 8% MAPP, comienzan a degradarse a partir de los 150°C, llegando a perder un 10 y 50% de su peso a temperaturas superiores a 320 y 420 °C, respectivamente.

En la figura 7.23 se representa la pérdida de peso de los materiales conforme aumenta la temperatura. Nuevamente, la presencia de los componentes en el material compuesto con diferentes temperaturas de degradación condiciona la existencia de dos saltos cuantitativos de pérdida de peso. En el caso de la formulación del compuesto con un 40% de cañamiza, esta diferencia de temperaturas unida al elevado contenido de refuerzo, disminuye la temperatura de degradación del compuesto y hace que ambos saltos se unifiquen.

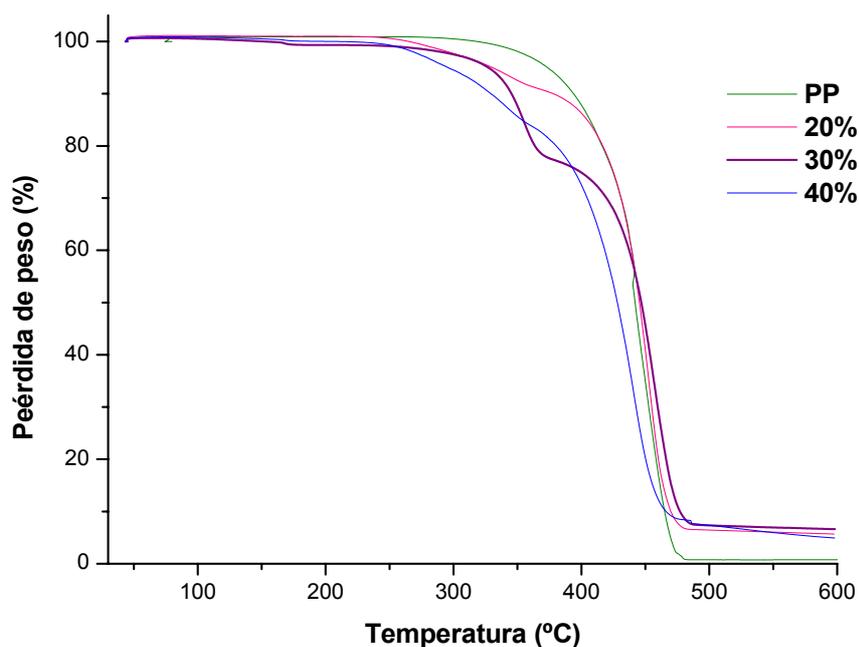


Figura 7.23. Curvas termogravimétricas del PP y de los materiales reforzados con diferentes porcentajes de cañamiza compatibilizadas con un 8% de MAPP.

7.3.4 Absorción de humedad

La capacidad de absorción de agua de los materiales compuestos que contienen un 20, 30 y 40% en peso de cañamiza como refuerzo/carga sin y con MAPP, cuando son expuestos a un ambiente de 23 °C y 50% de HR, se presentan en el gráfico de la figura 7.24. En lo que se refiere a los compuestos sin agente compatibilizante MAPP, la tendencia clara es que los materiales absorben mayor cantidad de agua conforme aumenta el porcentaje de refuerzo. Esto es debido a que con el refuerzo lignocelulósico se incrementa la posibilidad de absorción de humedad del material compuesto, aunque, en todos los casos, los niveles de humedad absorbida al cabo de los 44 días de exposición, son muy bajos. A partir de aquí, la adición de MAPP no produce cambios significativos en la capacidad de absorción de humedad para cada una de las formulaciones. De entrada, una mejor adhesión entre la matriz y el refuerzo (en presencia de MAPP) debería dificultar la entrada de agua por difusión a las capas más cercanas a la superficie del material. Pero lo que se observa es que la presencia de MAPP no afecta significativamente la cantidad de agua absorbida, o en algún caso, parece que el MAPP favorece en parte la absorción de humedad.

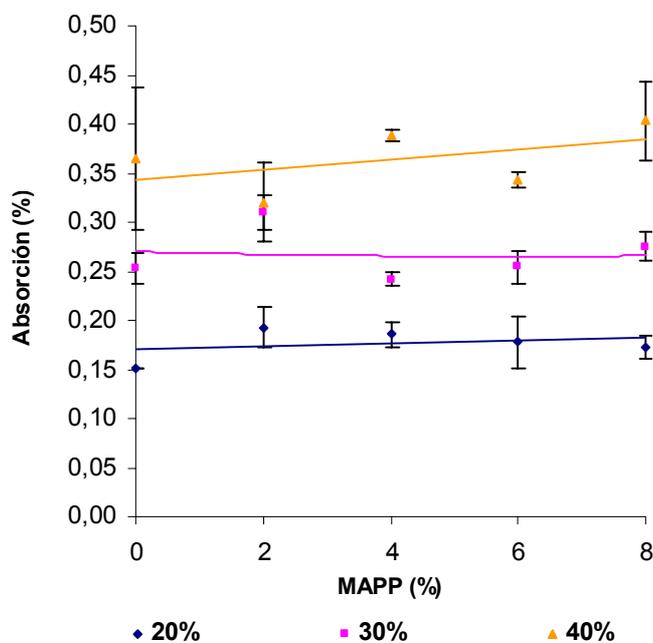


Figura 7.24. Absorción de humedad total en función del porcentaje de refuerzo y de MAPP.

Para visualizar el efecto del MAPP sobre la capacidad de absorción de humedad, la tabla 7.14 muestra los porcentajes máximos de humedad absorbida en función del porcentaje de refuerzo para los materiales compuestos sin y con un 8% de MAPP, al cabo de los 44 días de ensayo. También se facilitan los coeficientes de difusión en cada caso.

Tabla 7.14. Absorción de humedad de los materiales sin y con 8% de MAPP (23 °C y 50% HR).

Refuerzo (%)	MAPP (%)	Absorción (%)	D ($10^{-6} \times \text{mm}^2/\text{seg}$)
20	0	0,15	2,12
20	8	0,17	2,15
30	0	0,25	5,20
30	8	0,28	5,62
40	0	0,37	6,25
40	8	0,40	7,02

A la vista de los resultados, se puede afirmar que la presencia de MAPP no afecta demasiado la cantidad de agua absorbida, y que más bien la humedad absorbida es algo superior. Además, los coeficientes de difusión también son ligeramente superiores en presencia de MAPP. Este coeficiente es característico tanto del líquido que se difunde como del medio en el cual se difunde. Con ello se diría que la humedad difunde de forma más favorable en los compuestos que contienen MAPP. Podría ser que, dado que las cadenas de PP del MAPP son mucho más cortas que las del PP matriz, impiden en menor grado que el agua penetre a su través. Aunque cabe decir que en todos los casos las diferencias en los coeficientes de absorción y en la cantidad total de agua absorbida son bajas.

Para los compuestos de cañamiza compatibilizados con MAPP se llevó a término también el ensayo de absorción de humedad por inmersión en agua. La tabla 7.15 muestra los porcentajes de humedad total absorbida y los valores de los coeficientes de difusión para los compuestos de cañamiza sin y con un 8% de MAPP.

Tabla 7.15. Absorción de humedad de los materiales sin y con 8% de MAPP (inmersión en agua 23 °C).

Refuerzo (%)	MAPP (%)	Absorción (%)	D ($10^{-6} \times \text{mm}^2/\text{s}$)
20	0	0,73	2,63
	8	1,05	3,15
30	0	1,12	5,78
	8	1,14	5,84
40	0	1,68	7,08
	8	1,85	7,45

Se confirma la tendencia observada en el ensayo a atmósfera controlada donde en presencia de MAPP tanto la cantidad total de agua absorbida como el coeficiente de difusión son superiores. Esto corroboraría la idea de que la humedad penetra más fácilmente en presencia de MAPP. Tal vez, no debido a que exista una peor adhesión entre los componentes, sino a que las cadenas cortas de polipropileno del MAPP disminuyen la resistencia a la penetración de agua.

7.4 EFECTO DEL CONTENIDO DE CAÑAMIZA EN LOS FILAMENTOS

Tal y como se ha comentado en el capítulo de revisión bibliográfica, muchas aplicaciones industriales requieren la separación de los filamentos y la cañamiza de cáñamo. Esta separación, se hace tanto más difícil y costosa cuanto más pureza en los filamentos se requiere, o cuanto menor es el contenido de cañamiza que se desea. Por ello, desde un punto de vista económico, es importante conocer el porcentaje de cañamiza que se puede utilizar para elaborar materiales compuestos, de modo que las propiedades mecánicas se mantengan o disminuyan en muy poco grado.

Con el fin de evaluar el efecto de la presencia de cañamiza sobre las propiedades mecánicas de compuestos reforzados con filamentos que no estén totalmente purificados (que contengan un porcentaje de cañamiza), se han preparado

materiales compuestos con un 40% de refuerzo con cantidades variables de cañamiza del 0, 10, 15 y 20%, y en presencia de un 6% de MAPP en todos los casos. Para estos compuestos, el valor de las propiedades mecánicas a tracción se muestra en la tabla 7.16.

Tabla 7.16. Propiedades mecánicas a tracción de los materiales compuestos de polipropileno con un 40% de refuerzo de mezclas filamento/cañamiza (6% MAPP).

Cañamiza (%)	σ_T (MPa)	ε_T (mm)	E_T (GPa)
0	48,7 (1,1)	3,7 (0,2)	3,5 (0,1)
10	46,0 (0,9)	2,9 (0,1)	3,3 (0,1)
15	43,9 (0,9)	2,5 (0,1)	3,3 (0,1)
20	41,5 (1,8)	2,4 (0,2)	3,3 (0,1)

σ_T : Tensión máxima a tracción

E_T : Módulo de Young

ε_T : Alargamiento a rotura

De los resultados obtenidos se deduce que el contenido creciente de cañamiza en el material de refuerzo disminuye proporcionalmente la tensión máxima a tracción del material compuesto. Así, si se representan los valores de las tensiones máximas (figura 7.25) se observa que la tensión máxima decrece aproximadamente del orden del 5% al añadir el 10, el 15 o el 20% de cañamiza en el conjunto del refuerzo. De la discusión de resultados realizada hasta ahora, se desprende que la disminución de la propiedad se deberá a que con la cañamiza se disminuyen las propiedades intrínsecas del refuerzo, se incrementa su heterogeneidad y se aumenta el contenido de lignina en el refuerzo y, con ello, la diferencia de polaridad entre las dos fases del compuesto.

Por tanto con la adición de un 10% en peso de paja se perdería únicamente el 5% de la tensión máxima a tracción, que representa una pérdida en las propiedades mecánicas aceptables si se considera la ganancia económica que implica el hecho de conservar un 10% de cañamiza en los filamentos de cáñamo.

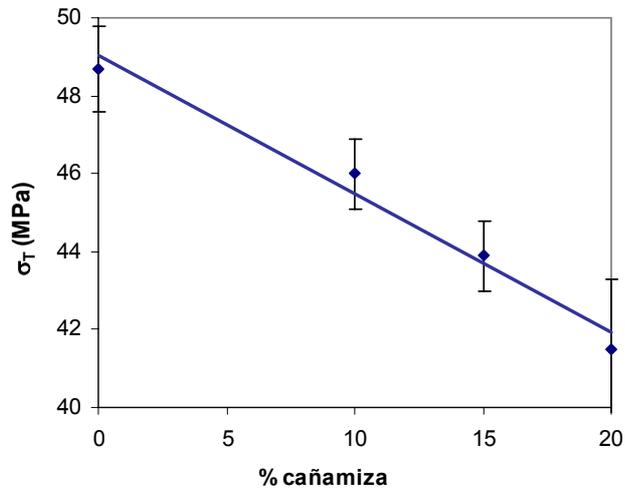


Figura 7.25. Influencia del porcentaje de cañamiza presente en el filamento sobre la tensión a tracción para compuestos con un 40% de refuerzo.

A partir de aquí, el balance propiedad/precio se decidiría en función de la aplicación concreta a la que se destinaría el producto final. Desde un punto de vista económico, el mejor de los casos sería poder trabajar con filamentos de cáñamo con 20% de cañamiza. En este caso, el valor de la tensión máxima sería de 41,5 MPa, que representa una mejora del 50% con respecto a la matriz de polipropileno. Conociendo los valores de las tensiones que ofrece el refuerzo con filamento de cáñamo (y con un 6% de MAPP) se puede estimar a qué porcentaje de refuerzo de filamento puro equivale una tensión máxima de 41,5 MPa. Así, considerando la recta de ajuste para los valores óptimos (6% de MAPP) de las tensiones máximas a tracción de los compuestos reforzados con un 20, 30 y 40% en peso de filamento, ($\sigma_T = 20,933 + 0,7 X$, donde X es el porcentaje en peso de filamento, $R^2 = 0,98$) se ha estimado que la cantidad de filamento puro en un material compuesto que presenta esta tensión máxima es un 30% en peso.

Ello indicaría que, desde un punto de vista económico, tendría sentido plantearse la utilización de filamento con un contenido de cañamiza de hasta el 15, o incluso el 20%, como refuerzo de materiales compuestos de PP, y que se conseguirían capacidades de refuerzo un 50% superiores a la de la matriz (los mismos que se conseguiría con un 30% de filamento).

Si se analiza el valor del módulo elástico a tracción de estos compuestos, se observa que la adición de cantidades aditivas de cañamiza disminuiría como máximo un 6% el valor del módulo conseguido con el refuerzo de filamento puro. Lo que justificaría también que se utilizara filamento con contenidos de hasta un 20% de cañamiza sin que disminuyera demasiado la rigidez de los materiales compuestos.

Los valores de las propiedades a flexión e impacto de estos materiales compuestos aparecen en la tabla 7.17.

Tabla 7.17. Propiedades mecánicas a flexión de los materiales compuestos de polipropileno con un 40% de refuerzo de mezclas filamento/cañamiza (6% MAPP).

Cañamiza (%)	σ_F (MPa)	ϵ_F (%)	E_F (GPa)	I (kJ/m ²)
0	82,2 (1,3)	4,78 (0,19)	4,6 (0,1)	16,7 (1,6)
10	79,3 (0,9)	4,61 (0,10)	5,0 (0,1)	13,5 (2,5)
15	78,4 (1,0)	4,35 (0,15)	4,7 (0,1)	12,7 (1,5)
20	77,1 (1,1)	4,25 (0,25)	4,5 (0,1)	11,6 (1,4)

σ_F : Tensión máxima a flexión
 ϵ_F : Alargamiento a rotura

E_F : Módulo elástico a flexión
 I: Impacto

Para el ensayo a flexión, y como era de esperar, también existe una disminución progresiva de la tensión máxima con la adición de cañamiza en el material de refuerzo. Se trata de una disminución lineal de la propiedad, con una aproximada de un 1.5% por cada 5% de adición de cañamiza en el refuerzo. Con todo, sin embargo, y análogamente a lo observado para la misma propiedad a tracción, el valor absoluto de los valores se mantiene en el obtenido con un 40% de filamento y un 2% de MAPP (que era de 78,1 MPa y una desviación estándar de 1 MPa).

En lo que se refiere al módulo elástico, la presencia de cañamiza influye también poco y, aunque los valores absolutos aumentan ligeramente, se puede afirmar que la rigidez a flexión del material compuesto no se verá afectado por la presencia máxima de un 20% de cañamiza en el filamento de refuerzo. Lo que sí que disminuye notablemente, es la energía absorbida a impacto, que disminuye hasta

un 30% con la presencia de un 20% de cañamiza. Así, cuanto mayor sea la concentración de cañamiza en los filamentos de refuerzo, menor será su resistencia al impacto, debido a que el material se vuelve más heterogéneo y con esto se incrementa la probabilidad de falla por los puntos más débiles del material. Considerando la recta de ajuste para los valores óptimos de las tensiones máximas a flexión ($\sigma_F = 46,6 + 0,93X$, donde X es el porcentaje en peso de filamento, $R^2=0,97$) en los materiales reforzados con un 20, 30 y 40% en peso de filamento, se constata que un material compuesto con un 40% en peso filamento con un 20% de cañamiza presenta una resistencia a tracción y flexión equivalente a un material compuesto con un 30% en peso de filamento puro.

7.5 COMPARACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS MATERIALES COMPUESTOS CARGADOS/REFORZADOS CON CAÑAMIZA RESPECTO A AQUELLOS CARGADOS CON CaCO_3 Y SERRÍN

Por lo general, en la industria de los plásticos, el uso de cargas se debe tanto a motivos técnicos como económicos. Así, técnicamente el uso de cargas interesa principalmente para favorecer la estabilidad dimensional del compuesto o cuando se pretenden conseguir propiedades específicas muy concretas. Mientras que económicamente las cargas se han empleado mayoritariamente para abaratar costes. Por ello, se han comparado las propiedades mecánicas de compuestos de PP cargados/reforzados con cañamiza de cáñamo con las de aquellos cargados con una carga mineral convencional (CaCO_3) o con serrín (polvo de madera o carga lignocelulósica). En la tabla 7.18 se muestran los resultados de las propiedades mecánicas de la matriz sin reforzar y de la matriz cargada con un 40% de cañamiza o de dichas cargas.

Tabla 7.18. Propiedades a tracción del PP y de los materiales compuestos cargados con un 40% en peso de cañamiza, CaCO₃ o serrín.

	σ_T (MPa)	ε_T (%)	E_T (GPa)	σ_F (MPa)	E_F (GPa)	I (kJ/m ²)
PP	27,6 (0,5)	9,3 (0,2)	1,1 (0,1)	40,2 (1,0)	1,1 (0,1)	No rompe
Carga/refuerzo	Materiales compuestos					
40% Cañamiza	26,9 (0,8)	3,2 (0,3)	2,5 (0,2)	53,8 (1,1)	2,7 (0,1)	11 (1)
40% CaCO₃	23,8 (0,3)	2,7 (0,1)	2,3 (0,2)	46,2 (0,2)	2,8 (0,1)	60 (5)
40% Serrín	22,3 (1,3)	1,6 (0,2)	2,7 (0,01)	46,0 (0,6)	3,8 (0,04)	7 (2)

Se constata que la resistencia máxima a tracción se mantiene, y es sensiblemente superior a flexión, para los compuestos con cañamiza que para los compuestos con las cargas mineral y lignocelulósica. Así, tanto el carbonato de calcio como el serrín pueden considerarse cargas puras para la matriz de polipropileno y no cabe esperar que ejerzan ningún fenómeno de refuerzo de la matriz y, por lo tanto, de incremento de su resistencia máxima a tracción. Sin embargo, la cañamiza sí que ejerce un fenómeno de refuerzo de la matriz, que, de acuerdo con lo comentado anteriormente, se deberá en parte a las propiedades intrínsecas de la cañamiza a los fenómenos de anclaje mecánico e interdifusión de ésta con la matriz de polipropileno.

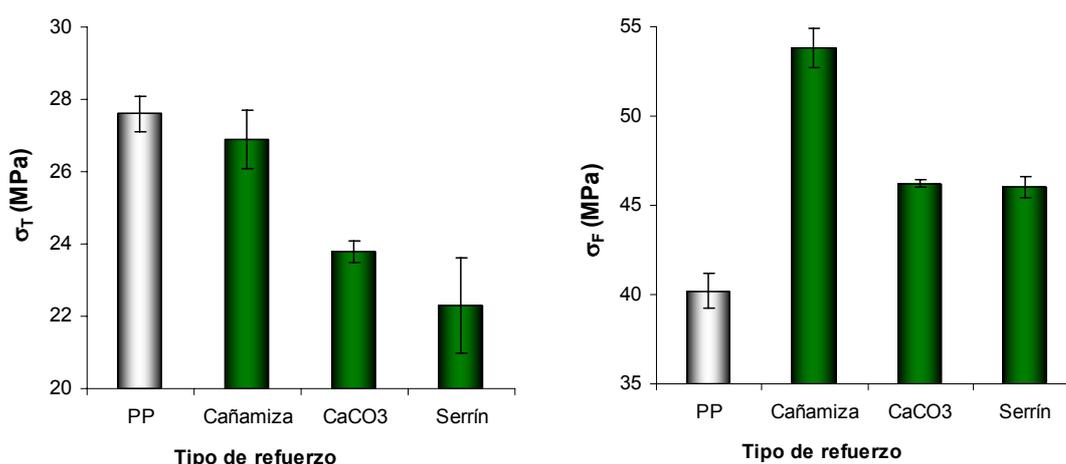


Figura 7.26. Tensiones máximas a tracción y flexión del PP y de sus compuestos cargados con un 40% de cañamiza, CaCO₃ o serrín

En lo que se refiere a la polaridad de los materiales, los tres materiales de refuerzo presentan polaridades muy distintas a las de la matriz de polipropileno. El hecho de que a flexión la tensión máxima para los compuestos cargados con CaCO_3 o serrín sea superior a la del PP se debe al mecanismo de actuación de las fuerzas a flexión, que se descomponen en fuerzas a tracción y a compresión.

En lo que se refiere a los módulos de Young o elásticos a flexión de los materiales (figura 7.27), se puede afirmar que los tres tipos de carga mejoran considerablemente la rigidez de la matriz, tanto bajo condiciones a tracción como a flexión. Aunque el mejor comportamiento corresponde al del serrín, sobre todo a flexión. La cañamiza de cáñamo y el carbonato presentan comportamientos análogos para esta propiedad.

Finalmente, y en lo referencia a la resistencia al impacto, únicamente el carbonato cálcico actúa mejorando la energía absorbida al impacto. Tanto la cañamiza como el serrín, las dos cargas lignocelulósicas, disminuyen notablemente la resistencia al impacto de la matriz. Esto podría ser debido a la morfología de las cargas de estudio. Es sabido que las cargas esféricas o quasi-esféricas (que se pueden asemejar a una esfera) facilitan la disipación de los esfuerzos en todas las direcciones. De manera que la contribución del esfuerzo que provoca la rotura del material, en la dirección en la que se aplica el esfuerzo, es mucho menor. Teniendo esto en cuenta, tanto la cañamiza como el serrín presentan una morfología en forma de hilo o aguja, a diferencia del carbonato de calcio que presenta más bien una morfología compacta y con quasi-esférica.

De acuerdo con la metodología empleada, se utilizó una matriz de polipropileno modificada con anhídrido maleico (MAPP) como agente compatibilizante. Esta modificación de la matriz se realizó para favorecer la mojabilidad de estas cargas, de naturaleza polar, por parte de la matriz, apolar, y mejorar así el fenómeno de transmisión de esfuerzos entre ambos, que debería traducirse en una mejora principalmente de la tensión a rotura a tracción del material compuesto.

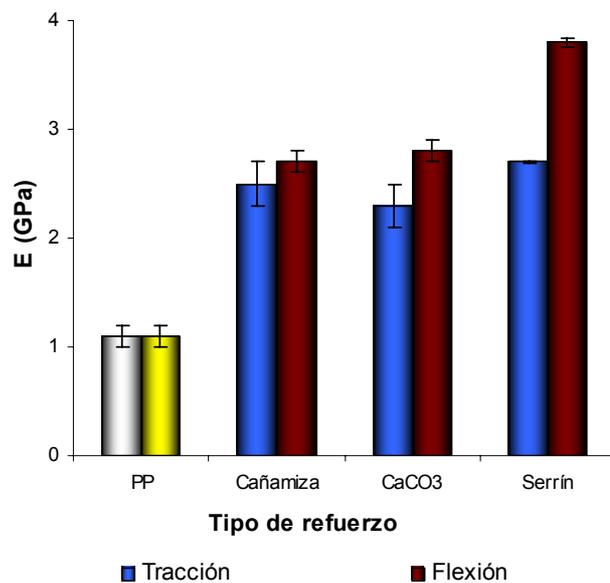


Figura 7.27. Módulos elásticos a tracción y flexión del PP y de sus compuestos cargados con un 40% de cañamiza, CaCO₃ o serrín.

Así, si se evalúan las propiedades mecánicas de materiales compuestos cargados con carga mineral o carga lignocelulósica en presencia de un 6% de MAPP y se comparan con las de los materiales compuestos reforzados con cañamiza, se obtienen los valores de la tabla 7.19.

Tabla 7.19. Propiedades mecánicas del PP y los materiales compuestos cargados con un 40% en peso de cañamiza, CaCO₃ y serrín y con un 6% de MAPP.

	σ_T (MPa)	ε_T (%)	E_T (GPa)	σ_F (MPa)	E_F (GPa)	I (kJ/m ²)
PP	27,6 (0,5)	9,3 (0,2)	1,1 (0,1)	40,2 (1,0)	1,1 (0,1)	No rompe
Carga/refuerzo	Materiales compuestos					
40% Cañamiza	32,9 (0,6)	3,5 (0,3)	2,5 (0,1)	60,4 (0,7)	2,7 (0,1)	13,3 (2,7)
40% CaCO₃	30,0 (0,2)	4,25 (0,1)	2,4 (0,1)	53,9 (0,5)	2,6 (0,1)	30,0 (2,9)
40% Serrín	34,2 (1,2)	2,4 (0,4)	2,8 (0,1)	64,9 (0,7)	3,7 (0,1)	8,77 (1,7)

En este sentido, cabe decir que la adición de agente compatibilizante mejoró las tensiones máximas, tanto a tracción como a flexión, para las tres cargas utilizadas (figura 7.28). Así, los materiales compuestos cargados/reforzados con cañamiza de cáñamo presentaron una tensión máxima a tracción superior a la de los materiales compuestos de carga mineral.

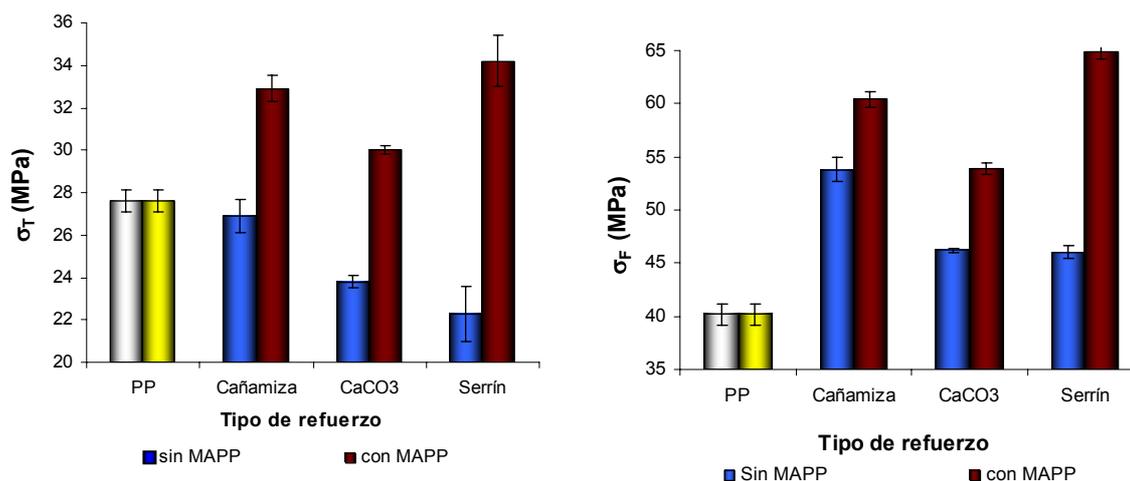


Figura 7.28. Tensión máxima a tracción y flexión de los compuestos con o sin agente compatibilizante MAPP.

La adición de MAPP a los materiales compuestos de serrín mejoró sustancialmente la tensión máxima a tracción, ya que se obtuvo un valor un 4% superior al de la tensión de los materiales compuestos de cañamiza, pero un 53% por encima del valor de la tensión del mismo material compuesto sin MAPP. Es oportuno enfatizar la mejora sobre la tensión máxima que ejerce el agente compatibilizante MAPP tanto sobre los materiales compuestos de carga mineral como sobre los de serrín.

Nuevamente, el uso de un agente compatibilizante no alteró la rigidez de los materiales compuestos, tanto a tracción como a flexión, por lo que se confirma que la calidad de la interfase no modifica la rigidez de los materiales compuestos, sino que ésta es función fundamentalmente a la cantidad de carga y a su buena dispersión en la matriz.

Finalmente, la adición de agente compatibilizante MAPP no mejoró la resistencia al impacto para todas las cargas. Así, mientras que el MAPP mejoró levemente la energía absorbida a impacto de los compuestos con cargas lignocelulósicas (cañamiza y serrín) empeoró la del compuesto con carbonato cálcico a la mitad. Este fenómeno podría ser debido a que la interacción entre el MAPP y la carga CaCO_3 , modificara la estructura morfológica de esta carga, reduciendo su esfericidad.

7.6 PROPIEDADES ESPECÍFICAS DE LOS MATERIALES COMPUESTOS

Las propiedades relativas de los distintos materiales compuestos se pueden medir y comparar teniendo en cuenta las propiedades específicas de cada material, como la resistencia específica y el módulo específico. La resistencia específica se definen como la relación entre la resistencia y la densidad del material, e igualmente el módulo específico como la relación entre el módulo y la densidad del material. Así, se puede estimar las propiedades mecánicas de un material respecto a otro por unidad de peso.

Las propiedades específicas de los materiales compuestos reforzados se calcularon a partir de las densidades de la densidad de la cañamiza ($1,1 \text{ g/cm}^3$) y el polipropileno ($0,905 \text{ g/cm}^3$). Así, para los materiales reforzados con 20, 30 y 40% de cañamiza las densidades fueron $0,938$, $0,956$ y $0,974 \text{ g/cm}^3$. En la tabla 7.20 se muestran los valores de las propiedades específicas a tracción y flexión de los materiales compuestos reforzados con cañamiza en función del contenido del refuerzo y de MAPP, así como también del polipropileno.

Tabla 7.20. Propiedades mecánicas específicas a tracción y flexión de los materiales compuestos reforzados con cañamiza, en función del contenido de MAPP.

		σ_T (MPa cm ³ /g)	E_T (GPa cm ³ /g)	σ_F (MPa cm ³ /g)	E_F (MPa cm ³ /g)
PP		30,6 (0,6)	1,2 (0,1)	44,6 (0,6)	1,2 (0,1)
Refuerzo (%)	MAPP (%)	Materiales compuestos			
20	0	27,7 (0,02)	1,7 (0,1)	51,1 (1,9)	1,8 (0,1)
	2	29,5 (0,5)	1,7 (0,2)	52,3 (1,0)	1,8 (0,1)
	4	29,6 (0,8)	1,7 (0,1)	53,6 (0,9)	1,8 (0,1)
	6	30,5 (0,4)	1,8 (0,02)	53,0 (0,9)	1,8 (0,2)
	8	29,4 (0,5)	1,7 (0,1)	52,5 (1,3)	1,8 (0,1)
30	0	28,6 (0,4)	2,1 (0,1)	59,4 (1,2)	2,6 (0,1)
	2	29,3 (0,2)	2,2 (0,01)	58,8 (0,8)	2,6 (0,2)
	4	30,2 (0,5)	2,1 (0,01)	60,0 (0,7)	2,5 (0,1)
	6	31,8 (0,5)	2,1 (0,1)	59,7 (0,9)	2,6 (0,1)
	8	31,4 (0,7)	2,2 (0,1)	61,7 (0,8)	2,6 (0,1)
40	0	27,6 (0,8)	2,6 (0,2)	55,2 (1,1)	2,8 (0,1)
	2	30,9 (0,1)	2,6 (0,1)	59,0 (1,2)	2,8 (0,1)
	4	33,5 (0,1)	2,6 (0,2)	62,1 (1,0)	2,8 (0,2)
	6	33,8 (0,6)	2,6 (0,1)	62,0 (0,7)	2,7 (0,1)
	8	33,2 (0,3)	2,2 (0,1)	61,3 (2,1)	2,6 (0,2)

Como se observa en la tabla la tensión específica a tracción de los materiales compuestos sin MAPP es casi un 10% inferior que la del polipropileno, mientras que para el 20 y 30% de refuerzo/carga en los materiales con MAPP, prácticamente se encuentran en el mismo orden. Sólo los materiales con un 40% en peso mejoran esta propiedad en un 10% más respecto al polipropileno. Sin embargo, la tensión específica a flexión de los materiales compuestos superan siempre las del polipropileno. En cuanto a los módulos específicos, estos también son significativamente superiores a las del polipropileno, característico de los materiales que se comportan efectivamente como material con propiedades intermedias entre carga y refuerzo.

Sin embargo, más interesante que analizar las propiedades específicas de la matriz con las de sus compuestos con cañamiza, es comparar las propiedades específicas entre compuestos de PP con distintas cargas. La tabla 7.21 muestra las propiedades mecánicas específicas a tracción y flexión de los materiales compuestos reforzados con cañamiza, CaCO_3 y serrín. Para el cálculo de las propiedades específicas se tomaron las densidades determinadas para los materiales compuestos con un 40% en peso de CaCO_3 ($\rho=2,6 \text{ g/cm}^3$) y serrín ($\rho=1,3 \text{ g/cm}^3$), que fueron $1,224$ y $1,030 \text{ g/cm}^3$, respectivamente.

Tabla 7.21. Propiedades mecánicas específicas a tracción y flexión de los materiales compuestos reforzados con un 40% de cañamiza, CaCO_3 y serrín.

Refuerzo	σ_T (MPa cm^3/g)	E_T (GPa cm^3/g)	σ_F (MPa cm^3/g)	E_F (GPa cm^3/g)
Cañamiza	27,6 (0,8)	2,6 (0,21)	55,2 (1,1)	2,8 (0,1)
Cañamiza (6%MAPP)	33,8 (0,6)	2,6 (0,10)	62,0 (0,7)	2,7 (0,1)
CaCO_3	19,5 (0,2)	1,9 (0,2)	37,7 (0,2)	2,3 (0,1)
CaCO_3 (6%MAPP)	21,7 (1,1)	2,0 (0,1)	44,0 (0,6)	2,1 (0,1)
Serrín	24,5 (0,2)	2,6 (0,01)	44,7 (0,5)	3,7 (0,04)
Serrín (6%MAPP)	33,2 (0,1)	2,7 (0,1)	63,0 (0,7)	3,6 (0,1)

σ_T : Tensión máxima específica a tracción

σ_F : Tensión máxima específica a flexión

E_T : Módulo de Young específico

E_F : Módulo elástico específico

Si se analiza la resistencia específica, cuando al polipropileno se le adiciona un 40% de refuerzo/carga de cañamiza sin MAPP el compuesto presenta hasta más de un 40% de resistencia a tracción y flexión que los materiales compuestos reforzados con carbonato de calcio. Mientras que respecto a los reforzados con serrín son más de un 10 y 20% más resistente a tracción y flexión respectivamente. Con esto se puede afirmar realmente, que la cañamiza posee una actuación de refuerzo sobre la matriz de polipropileno que no poseen ni el carbonato cálcico y serrín. La figura 7.29 muestra las resistencias específicas a tracción y flexión de los compuestos cargados, en presencia y ausencia de MAPP.

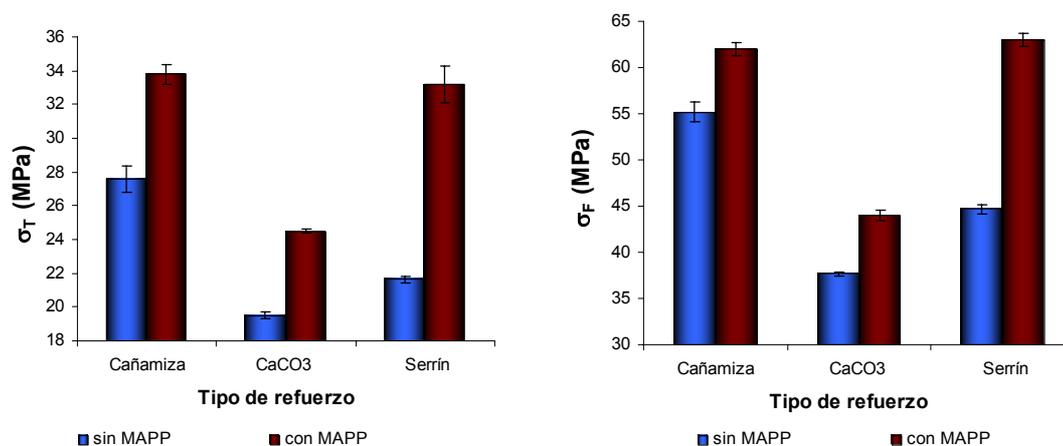


Figura 7.29. Resistencias específicas a tracción y flexión de los materiales cargados con un 40% de cañamiza, CaCO₃ y serrín, y en ausencia o con un 6% de MAPP.

En cuanto a los módulos elásticos a tracción y flexión, el análisis de las propiedades específicas aporta el hecho de que, mientras que la rigidez que aportaban las tres cargas era comparable, si se analizan los módulos específicos se observa que ésta es inferior para los compuestos cargados con carbonato cálcico, para ambas condiciones, a tracción y flexión. Para esta propiedad, la cañamiza y el serrín se comportan similarmente a tracción, y éste último contribuye más a la rigidez del material bajo condiciones de flexión.

7.7. BIBLIOGRAFÍA

- 1 Vallejos, M.E., Gironès, J. Vilaseca, F., Méndez, J.A., López, A., Mutjé, P. (2006) Polipropileno reforzado con filamentos de cáñamo: estudio de la influencia del polipropileno modificado con anhídrido maleico como agente compatibilizante Afinidad, **63**(523) Mayo-Junio (en prensa).
- 2 Agrofibra S.L. (2004) Informe Técnico. comercialagrofibra@telefonica.net.
- 3 Marsal, F.; Palet, D. (2004). Cáñamo: ¿Papel o fabricación de partes de automóviles? III Congreso Iberoamericano de Investigación en celulosa y papel 569-572.
- 4 Mwaikambo, L. Y.; Ansell, M. P. (2003). Hemp fibre reinforced cashew nut shell liquid composites, *Composites Science and Technology* **63**(9): 1297–1305.
- 5 Rowell, R. M.; Sanadi, A.R.; Caulfield, D. F.; Jacobson, R.E. (1997) en Lignocellulosic-Plastics Composites, Editado por Leao, A.L., Carvalho, F.X. and Frollini E. Universidade de Sao Paolo.
- 6 Lee, S-L; Yang, H. S.; Kim, H-J; Jeong, C. S.; Lim, B-S; Jong-Nam Lee, J-N (2004) Creep behavior and manufacturing parameters of wood flour filled polypropylene composites, *Composite Structures* 65:459–469.
- 7 Vignon, M. R.; Garcia-Jaldon, C. (1996). Structural features of the pectic polysaccharides isolated from retted hemp bast fibres, *Carbohydrate Research* 296(1): 249-260.
- 8 Schäfer, T., Honermeier, B., (2006). Effect of sowing date and plant density on the cell morphology of hemp (*Cannabis sativa L.*), *Industrial Crops and Products* 23(1) 88–98.
- 9 Prasad, B. M.; Sain, M. N.; Roy, D. N. (2004). Structural property correlation of thermally treated hemp fiber, *Macromol. Mater. Eng.*, **289**: 581-592.
- 10 Karmaker, A. C. and Youngquist, J. A., (1996) Injection moulding of polypropylene reinforced with short jute fibres. *Journal of Applied Polymer Science*, 62:1147-1151.
- 11 Wang, W.; Sain, M.; Cooper, P. A. (2006) Cooper Study of moisture absorption in natural fiber plastic composites, *Composites Science and Technology* 66:379–386.
- 12 Sun-Young Lee a, Han-Seung Yang a, Hyun-Joong Kim a,* , Chan-Seo Jeong b, Byeong-Soo Lim b, Jong-Nam Lee Creep behavior and manufacturing parameters of wood flour filled polypropylene composites *Composite Structures* 65 (2004) 459–469
- 13 Mutjé, P., Vallejos, M.E., Gironès, J., Vilaseca, F., López, A., López, J.P. Méndez, J.A. (2006) Effect of maleated polypropylene as coupling agent for polypropylene composites reinforced with hemp strands, *Journal of Applied Polymer Science* (en prensa).

CAPÍTULO 8

Resumen del trabajo y Conclusiones generales

8.1 RESUMEN DEL TRABAJO REALIZADO

En el siguiente trabajo se ha planteado el aprovechamiento integral de la planta de cáñamo, con el fin de utilizar tanto sus filamentos como la cañamiza, como sistema de refuerzo de matrices termoplásticas. Para ello se ha efectuado una profunda revisión bibliográfica utilizada para fundamentar los conocimientos en el campo del refuerzo de matrices termoplásticas. Desde un punto de vista experimental se han preparado formulaciones de materiales compuestos, basadas en polipropileno (PP) como matriz polimérica y diferentes cantidades en peso de filamentos de cáñamo y cañamiza (20, 30 y 40% en peso). El refuerzo del PP con los filamentos de cáñamo dio lugar a un significativo incremento de los módulos de Young y a flexión, aunque para el caso de la resistencia máxima a tracción dicha mejora fue limitada. En cualquier caso, la mejora de propiedades mecánicas para los materiales reforzados con cañamiza fue más reducida.

Para mejorar las propiedades de los materiales compuestos reforzado/cargados con filamentos de cáñamo y cañamiza, los materiales fueron sometidos a diferentes procesos de compatibilización, tanto desde el punto de vista de la modificación superficial del sistema de refuerzo, como desde la modificación de la matriz polimérica. Así los filamentos de cáñamo fueron modificados superficialmente por medio del acoplamiento con un agente silanizante, que redujese su polaridad superficial, mejorando su compatibilidad con la matriz. Dicha funcionalización no surtió el efecto esperado por lo que posteriormente se procedió a la optimización de la superficie de los filamentos para forzar un anclaje más favorable del silano sobre

ésta. Este segundo proceso, basado en la eliminación de pectinas, lignina y otros componentes, tampoco condujo a un mejor acoplamiento del silano sobre la superficie celulósica.

Con este resultado negativo se llevó a cabo la modificación de la matriz polimérica a través de la adición de un agente compatibilizante. Dicho agente fue el copolímero anhídrido maleico-co-polipropileno (MAPP). La modificación condujo a amplios incrementos de la resistencia máxima a tracción y flexión, sin perjudicar el incremento de rigidez que experimenta la matriz debido a la adición de los filamentos de cáñamo. Dicho incremento en las propiedades mecánicas ha sido extensivo a los materiales compuestos reforzados con cañamiza, aunque dicha mejora ha sido más limitada debido a la mayor irregularidad morfológica de este material así como a su mayor contenido en lignina. Por el contrario, la adición de MAPP no ha conducido a una mejora en la resistencia al impacto de los materiales, efecto que se atribuye al gran incremento en la rigidez que el sistema experimenta por la adición del refuerzo.

Finalmente todos estos resultados han sido comparados con los obtenidos para otros refuerzos que actualmente son utilizados en el campo de los materiales compuestos, como son la fibra de vidrio (comparada con los resultados de los filamentos) y el carbonato cálcico y el serrín (comparados con la cañamiza).

Con todos los resultados obtenidos en este trabajo se pueden describir las siguientes conclusiones:

8.2 CONCLUSIONES GENERALES

- Como es bien sabido el proceso de obtención industrial de filamento de cáñamo, destinado a la producción de pastas papeleras y fibras textiles, genera un subproducto denominado cañamiza. La separación del filamento de cáñamo de la cañamiza representa un coste de producción que aumenta cuanto menor es el porcentaje de cañamiza en la materia prima. Por tanto la utilización de este subproducto, que daría lugar al aprovechamiento integral de la planta del cáñamo, generaría un valor añadido a la producción de cáñamo que equilibraría los costes de producción haciendo que el cultivo de esta planta repercuta en un mayor desarrollo industrial y social de las zonas geográficas en las cuales se

cultiva. Este aprovechamiento constituiría un excelente complemento a la utilización de los filamentos de cáñamo como refuerzo.

- La fibra de vidrio es el material más frecuentemente utilizado como refuerzo de matrices poliméricas para la obtención de materiales compuestos. A parte de los beneficios físico-mecánicos que esta fibra aporta a este sector de la industria se deben añadir los perjuicios derivados de su aplicación: elevadas condiciones de seguridad en su manipulación, alta densidad, demostrada agresividad física con las partes mecánicas del material de transformación y dificultad de eliminación de los materiales después de su vida útil. Por tanto, la utilización de fibras celulósicas como el filamento de cáñamo, cuya densidad es inferior, con menor impacto sobre el medio ambiente y con alta biodegradabilidad en condiciones específicas, se muestra como una alternativa eficaz para el refuerzo de materiales poliméricos.

- Con el objetivo de caracterizar los filamentos de cáñamo como material de refuerzo se ha determinado su resistencia intrínseca y el alargamiento que ofrecen a tracción, así como también el módulo Young a diferentes longitudes. Los valores de las resistencias intrínsecas a tracción mostraron una disminución en función del incremento de la longitud del filamento, mientras el módulo de Young fue independiente de la longitud. Los valores obtenidos mostraron una elevada dispersión relacionada a las irregularidades morfológicas de los mismos filamentos que incrementan la probabilidad de ruptura conforme aumenta la longitud de los filamentos.

- La utilización de los filamentos de cáñamo, sin ningún tipo de tratamiento físico-químico antes de su incorporación a la matriz, contribuye a un incremento de la rigidez del material preparado. Dicho incremento queda patente debido al gran aumento de los módulos, tanto a tracción (módulo de Young) como a flexión. En esta línea, la adición de este refuerzo también conduce a una mejora moderada

de las resistencias máximas a tracción y flexión, siendo mucho más acusada en el caso de la propiedad a flexión. Por el contrario, los filamentos de cáñamo no conducen a una mejora de las propiedades a impacto, hecho que es común a otros refuerzos de tipo inorgánico como es la fibra de vidrio. Los materiales compuestos reforzados con filamentos y compatibilizados con MAPP presentan resistencias a tracción y flexión que alcanzan hasta el 70% de las de los materiales que contienen igual cantidad de refuerzo de fibra de vidrio, mientras que los módulos llegan a alcanzar hasta un 80%.

- Con el fin de incrementar la resistencia máxima a tracción se intentó la modificación de la superficie de los filamentos de cáñamo con un tri-alcoxi-silano, con un resto alifático (C16), como agente de acoplamiento. La adición de este agente no condujo a una mejora de esta propiedad que justifique su aplicación, dado que el incremento de la propiedad fue muy bajo y el coste de dicho agente y el proceso de modificación es elevado. El tratamiento con el sistema sosa/antraquinona fue utilizado para mejorar la accesibilidad de los grupos hidroxilos de la celulosa y así favorecer la reacción con el agente de acoplamiento. Dicho tratamiento, basado en la eliminación de ceras, pectinas e impurezas tampoco surtió el efecto deseado, concluyendo que la modificación superficial del refuerzo no es la metodología óptima para la mejorar el material, ni desde es punto de vista mecánico ni económico.
- Debido al resultado negativo de la modificación superficial de los filamentos de cáñamo, se procedió a la modificación de la matriz de PP para incrementar la resistencia máxima a tracción de los materiales compuestos. Con este fin, un copolímero anhídrido maleico-co-polipropileno (MAPP) fue añadido al sistema como agente de acoplamiento/compatibilización. Esta adición condujo a un gran incremento de esta propiedad, alcanzándose un valor máximo de la resistencia para un valor óptimo de modificación. Dicha mejora fue debida al establecimiento de enlaces covalentes tipo éster entre los grupos hidroxilo del

filamento y los grupos anhídrido del agente. Además la presencia de MAPP produjo una mayor eficiencia mecánica del material compuesto dando lugar a una disminución de la relación longitud/anchura de los filamentos.

- La aplicación de la cañamiza con agente de refuerzo/carga en la preparación de materiales compuestos de PP también contribuye a la mejora de las propiedades mecánicas, aunque en una extensión mucho más limitada que la experimentada por los filamentos. De hecho la adición de cañamiza, sin MAPP, produce un aumento de la rigidez y la resistencia máxima a flexión del sistema sin perjudicar la resistencia máxima a tracción de la matriz de polipropileno. La adición de MAPP produce un aumento de la resistencia máxima a tracción, aún cuando la cañamiza presenta características morfológicas que afectan su eficiencia como refuerzo respecto a los filamentos. La cañamiza favorece en mayor proporción a la resistencia a flexión que a tracción, sin embargo es poco eficiente como refuerzo respecto a la resistencia al impacto.
- La disminución del porcentaje de cañamiza de los filamentos de cáñamo supone un incremento del precio de producción cuando dicho porcentaje es inferior al 20%.
- La resistencia máxima a tracción, y es sensiblemente superior a flexión, para los compuestos con cañamiza que para los compuestos con carbonato de calcio y serrín. El carbonato de calcio y el serrín pueden considerarse cargas puras para la matriz de polipropileno. Sin embargo, la cañamiza ejerce una acción de refuerzo de la matriz. En lo referente a la resistencia al impacto, únicamente el carbonato cálcico actúa mejorando la energía absorbida al impacto. Tanto la cañamiza como el serrín, las dos cargas lignocelulósicas, disminuyen notablemente la resistencia al impacto de la matriz.

Bibliografía General

- Abu-Sharkh, R. Kahraman, S. H. Abbasi, I. A. (2004) Effect of Epolene E-43 as a Compatibilizer on the Mechanical Properties of Palm Fiber–Poly(propylene) Composites *Journal of Applied Polymer Science*, 92: 2581–2592
- Agrofibra S. L. (2004) Informe Técnico. comercialagrofibra@telefonica.net
- Albano, C.; • Ichazo, M.; González, J.; Delgado, M; Poleo, R. (2001) Effects of filler treatments on the mechanical and morphological behavior of PP+wood flour and PP+sisal fiber, *Mat Res Innovat* 4:284–293
- Alden, D. M.; Proops, J. L. R.; Gay, P. W. (1998). Industrial hemp's double dividend: a study for the USA Ecological, *Economics* 25(3): 291–301.
- Amash, A.; Zugenmaier, P. (2000). Morphology and properties of isotropic and oriented samples of cellulose fibre–polypropylene composites, *Polymer*, 41(4), 1589–1596.
- Ana Espert, Francisco Vilaplana, Sigbritt Karlsson Comparison of water absorption in natural cellulosic fibres from wood and one-year crops in polypropylene composites and its influence on their mechanical properties *Composites: Part A* 35 (2004) 1267–1276
- Anglès, M. N.; Salvadó, J.; Dufresne, A. J. (1999). Steam exploded residual softwood filled polypropylene composites, *Appl Polym Sci.* 74(8): 1962–1977.
- Arandes, J. M.; Bilbao, J., Valerio, D. L. (2004) Reciclado de residuos plásticos, *Revista Iberoamericana de Polímeros* 5(1): 28-45.
- Arbelaiz, A., Fernández, B.; Ramos, J. A.; Mondragon, I. (2006) Thermal and crystallization studies of short flax fibre reinforced polypropylene matrix composites: Effect of treatments, *Thermochimica Acta*, 440(2): 111-121.
- Arbelaiz, A.; Fernández, B.; Ramos, J. A.; Retegi, A.; Llano-Ponte, R.; Mondragon; I. (2005). Mechanical properties of short flax fibre bundle/polypropylene composites: Influence of matrix/fibre modification, fibre content, water uptake and recycling, *Composites Science and Technology* 65: 1582–1592
- Arbelaiz, A.; Fernández, B.; Ramos, J. A.; Retegi, A.; Llano-Ponte, R.; Mondragon, I. (2003). Effects of fibre treatment on wettability and mechanical behaviour of flax/polypropylene composites, *Composites Science and Technology* 6: 1247–1254

-
- Arbelaz, A.; Fernández, B.; Ramos, J. A.; Retegi, A.; Llano-Ponte, R.; Mondragon, I. (2005). Mechanical properties of flax fibre/polypropylene composites. Influence of fibre/matrix modification and glass fibre hybridization, *Composites: A65*(10): 1–8.
 - Aziz, S. H.; Ansell, M. P. (2004). The effect of alkalization and fibre alignment on the mechanical and thermal properties of kenaf and hemp bast fibre composites: Part 1 – polyester resin matrix, *Composites Science and Technology* 64(9): 1219–1230.
 - Bataille, P.; Ricard, L.; Sapiéha, S. (1989). Effects of cellulose fibers in polypropylene composites, *Polym Compos*, **10**(2): 103-108.
 - Biagiotti, J.; Puglia, D.; Torre, L.; Kenny, K.; Arbelaz, A.; Cantero, G.; Marieta, C.; Llano-Ponte, R.; Mondragón, I. (2004). A systematic investigation on the influence of the chemical treatment of natural fibers on the properties of their polymer matrix composites, *Polymer Composites*, **25**(5): 470-479.
 - Bismarck, A.; Aranbefwi - Askargorta, I.; Springer, J. (2002). Surface characterization of flax, hemp and cellulose fibers; surface properties and the water uptake behaviour, *Polymer Composites*, **23**(5): 872-894.
 - Bledzki, A. K.; Gassan J. (1999). Composites reinforced with cellulose based fibres, *Prog. Polym. Sci.* **24**(2): 221–274.
 - Bos, H. L.; Van Den Oever, M. J. A.; Peters, O. C. J. J. (2002) Tensile and compressive properties of flax fibres for natural fibre reinforced composites. *Journal of Materials Science* 37 1683 – 1692
 - Bruce, D. M.; Hobson, R. N.; Hamer, P. J. C.; White, R. P. (2005). Drying of Hemp for Long Fibre Production, *Biosystems Engineering*, **91**(1): 45-59.
 - Bruce, D. M.; Hobson, R. N.; Hamer, P. J. C.; White, R. P. (2005). Drying of Hemp for Long Fibre Production, *Biosystems Engineering*, 91(1): 45-59.
 - Bullions, A.; Gillespie, R. A.; Price-O'Brien, J.; Loos, A. C. (2004) The Effect of Maleic Anhydride Modified Polypropylene on the Mechanical Properties of Feather Fiber, Kraft Pulp, Polypropylene Composites
Journal of Applied Polymer Science, Vol. 92, 3771–3783.
 - Burgueño, R.; Quagliata, M. J.; Mohanty, A. K.; Mehtac, G.; Drzal, L. T.; Misra, M. (2005) Hybrid biofiber-based composites for structural cellular plates. *Composites: Part A* 36: 581–593.
 - Caulfield, D. F.; Feng, D.; Prabawa, S.; Young, R. A.; Sanadi A. R. (1999). Interphase effects on the mechanical and physical aspects of natural fiber composites, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **272**(1): 57–64.
 - Chen, Y.; Gratton, J. L.; Liu, J. (2004). Power Requirements of Hemp Cutting and Conditioning, *Biosystems Engineering* **87**(4): 417–424
 - Cho, K.; Li, F.; Choi, J. (1999). Crystallization and melting behavior of polypropylene and maleated polypropylene blends, *Polymer* 40(7): 1719–1729.

- Collier, B. J.; Collier, J. R.; Agarwal, P, Lu, Y-W. (1992) Extraction and evaluation of fibers from sugar cane, *Textile Research Journal*, 62(12):741-748.
- Corrales Barbé, F. (2002) Modificación de fibras de yute para la elaboración de plásticos reforzados reciclables, Tesis Doctoral, Universidad de Girona, España.
- Coutinho, F. M. B.; Costa T. H. S. (1999) Performance of polypropylene–wood fiber composites. *Polymer Testing* 18(8):581-587.
- Crônier, D.; Monties, B.; Chabbert, B. (2005) Structure and Chemical Composition of Bast Fibers Isolated from Developing Hemp Stem. *J. Agric. Food Chem.* 53:8279-8289.
- Dereck, H. (1998) *Materiales Compuestos* [versión española por Rogelio Areal Guerra y Antonio Areal Calama], Reverté, Barcelona, 254.
- Di Candilo, M.; Ranalli, P.; Bozzi, C.; Focher, B.; Mastromei, G. (2000). Preliminary results of tests facing with the controlled retting of hemp, *Industrial Crops and Products* 11(2): 197–203.
- Dipa Ray, B K Sarkar, A K Rana And N R Bose Effect of alkali treated jute fibres on composite properties *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 24, No. 2, April 2001, pp. 129–135.
- Doan, T-T.L, Gao, S.-L.; Mäder, E. (2006), Jute/polypropylene composites I. Effect of matrix modification *Composites Science and Technology* 66(7-8): 952-963.
- Eichhorn, S. J.; Baillie, C. A.; Zafeiropoulos, N.; Mwaikambo, L. Y.; Ansell, M. P.; Dufresne, A.; Entwistle, K. M.; Herrera-Franco, P. J.; Escamilla, G. C.; Groom, L.; Hughes, M.; Hill, C.; Rials, T. G.; Wild, P. M. (2001) Review Current international research into cellulosic fibres and composites. *Journal of Materials Science* 36 2107 – 2131.
- Eichhorn, S. J.; Young, R. J. (2004). Composite micromechanics of hemp fibres and epoxy resin microdroplets, *Composites Science and Technology* 64(5): 767–772.
- Espert, A.; Vilaplana, F.; Karlsson, S. (2004) Comparison of water absorption in natural cellulosic fibres from wood and one-year crops in polypropylene composites and its influence on their mechanical properties *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 35(11): 1267-1276.
- Felix, J. M.; Gatenholm P. (1991). The Nature of Adhesion in Composites of Modified Cellulose Fibers and Polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 42: 609-620.
- Fernanda M.B. Coutinho, Thais H.S. Costa Performance of polypropylene–wood fiber composites, *Polymer Testing* 18 (1999) 581–587
- Ferreira, J. M.; Silva, H.; Costa, J. D.; Richardson, M. (2005). Stress analysis of lap joints involving natural fibre reinforced interface layers, *Composites*: B36(1): 1–7.
- Ferreira, J. M.; Silva, H.; Costa, J. D.; Richardson, M. (2005). Stress analysis of lap joints involving natural fibre reinforced interface layers, *Composites*: B36(1): 1–7.

-
- Gañán, P; Mondragon, I. (2003) Thermal and degradation behavior of Fique fiber reinforced thermoplastic Matrix composites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 73: 783-795.
 - Garcia-Jaldon, C.; Dupeyre, D.; Vignon, M. R. (1998). Fibres from semi-retted hemp bundles by Steam explosion treatment, *Biomass and bioenergy* **14**(3): 251-260.
 - Gassan, J.; Bledzki. A. K. (1999) Possibilities for improving the mechanical properties of jute/epoxy composites by alkali treatment of fibres. *Composites Science and Technology*, 59(9): 1303-1309.
 - Gauthier, R.; Joly, C. Coupas, H.; Gauthier, H.; Escaubes, M. (1998) Interfaces in polyolefin/cellulosic fiber composites: chemical coupling, morphology, correlation with adhesion and aging in moisture, *Polymer Composites* 19(3): 287-299.
 - Hautala, M.; Pasila, A.; Pirila, J. (2004). Use of hemp and flax in composite manufacture: a search for new production methods, *Composites* **A35**(1) 11–16.
 - Hepworth, D. G.; Hobson, D. M.; Bruce, J. W.; Farrent, R. N. (2000). The use of unretted hemp fibre in composite manufacture, *Composites* **A31**(11): 1279–1283.
 - Herrera-Franco, P.J.; Valadez-González A. (2005) A study of the mechanical properties of short natural-fiber reinforced composites, *Composites Part B: Engineering* 36(8): 597-608.
 - Hobson, R. N.; Hepworth, D. G.; Bruce, D. M. (2001). Quality of Fibre Separated from Unretted Hemp Stems by Decortication, *J. agric. Engng Res.* **78**(2): 153-158.
 - Hornsby, P. R.; Hinrichsen, E.; Tarverdi, K. (1997) Preparation and properties of polypropylene composites reinforced with wheat and flax straw fibres Part II Analysis of composite microstructure and mechanical properties. *Journal of Materials Science* 32:1009-1015.
 - Jacob, M.; Joseph, S., Pothan, L. A.; Thomas, S. (2005) A study of advances in characterization of interfaces and fiber surfaces in lignocellulosic fiber-reinforced composites. *Composite Interfaces* 12(1-2): 95–124.
 - Jayaraman, K. (2003). Manufacturing sisal–polypropylene composites with minimum fibre degradation *Composites Science and Technology*, 63(3-4): 367-374.
 - Joly, C.; Gauthier, R.; Chabert, B. (1996) Physical chemistry of the interface in Polypropylene/cellulosic-fibre composites. *Composites Science and Technology* 56:161-765.
 - Joseph, P. V.; Joseph, K.; Thomas, S.; Pillaic, C. K. S.; Prasad, V. S.; Groeninckx, G. Sarkissova, M. (2003) The thermal and crystallisation studies of short sisal fibre reinforced polypropylene composites, *Composites: Part A* 34: 253–266.
 - Joseph, K.; Dias Tolêdo, R.; James, B., Thomas, S.; Hecker de Carvalho, L. (1999) A review on sisal fiber reinforced polymer composites. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 3(3):367-379.

- Joseph, P.V.; Joseph, K.; Thomas, S.; Pillai, C.K.S.; Prasad, V.S.; Groeninckx, G.; Sarkissova, M (2003) The thermal and crystallisation studies of short sisal fibre reinforced polypropylene composites. *Composites: Part A* 34: 253–266.
- Karmaker, A. C. and Youngquist, J. A., (1996) Injection moulding of polypropylene reinforced with short jute fibres. *Journal of Applied Polymer Science*, 62:1147-1151.
- Karnani, R.; Krishnan, M.; Narayan, R. (1997) Biofiber-Reinforced Polypropylene Composites, *Polymer Engineering and Science*, 37(2):476-483.
- Karus, M.; Kaup, M.; Lohmeyer, D. (2000). Study on markets and prices for natural fibers (Germany and EU), <http://www.nova-institut.de/bioresource-hemp>, NOVA Institute.
- Kazayawoko, M.; Balatinecz, J. J.; Woodhams, R. T.; J. (1997). Diffuse reflectance fourier transform infrared spectra of wood fibers treated with maleated polypropylenes, *Journal of Applied Polymer Science* 66(6):1163–1173.
- Keener, T.J.; Stuart, R. K.; Brown, T. K. (2004). Maleated coupling agents for natural fibre composites, *Composites A*(35): 357–362.
- Keller, A.; Leupin, M.; Mediavilla, V.; Wintermantel, E. (2001). Influence of the growth stage of industrial hemp on chemical and physical properties of the fibres, *Industrial Crops and Products* 13(1): 35–48.
- Klason C, Kubat J, Stromvall H. E. (1984). The efficiency of cellulosic fillers in common thermoplastics. Part 1. Filling without processing aids or coupling agents. *Int J Polym Mater* 10: 159–87
- Kymäläinen, H. R.; Koivula, M.; Kuisma, R.; Sjöberg, A. M.; Pehkonen, A. (2004). Technologically indicative properties of straw fractions of flax, linseed (*Linum usitatissimum* L.) and fibre hemp (*Cannabis sativa* L.), *Bioresource Technology* 94(1): 57–63.
- Laurent Bouby; (2002). Le chanvre (*Cannabis sativa* L.): une plante cultivée à la fin de l'âge du Fer en France du Sud-Ouest ? *C. R. Palevol* 1(2): 89–95.
- Laurent Bouby; (2002). Le chanvre (*Cannabis sativa* L.): une plante cultivée à la fin de l'âge du Fer en France du Sud-Ouest ? *C. R. Palevol* 1(2): 89–95 (Bouby, L. 2002)
- Lee, S-L; Yang, H. S.; Kim, H-J; Jeong, C. S.; Lim, B-S; Jong-Nam Lee, J-N (2004) Creep behavior and manufacturing parameters of wood flour filled polypropylene composites, *Composite Structures* 65:459–469.
- Linger, P.; Müssig, J; Fischer, H.; Kobert, J. (2002). Industrial hemp (*Cannabis sativa* L.) growing on heavy metal contaminated soil: fibre quality and phytoremediation potential, *Industrial Crops and Products* 16(1): 33–42.

-
- Maffezzoli, A.; Calò, E.; Zurlo, S.; Mele, G.; Tarzia, A.; Stifani, C. (2004). Cardanol based matrix biocomposites reinforced with natural fibres, *Composites Science and Technology* **64**(6): 839–845.
 - Marco, C. (2004) Mezclas poliméricas. I. Compatibilización. Ciencia y Tecnología de Materiales Poliméricos - Instituto de Ciencias y Tecnología de Polímeros – Madrid, España, Volumen I, 265-272.
 - Marco, C. (2004) Mezclas poliméricas. II. Morfología. Ciencia y Tecnología de Materiales Poliméricos - Instituto de Ciencias y Tecnología de Polímeros – Madrid, España, Volumen I, 265-272.
 - Marsal, F.; Palet, D. (2004). Cáñamo: ¿Papel o fabricación de partes de automóviles? III Congreso Iberoamericano de Investigación en celulosa y papel 569-572.
 - Matías, M. C.; De la Orden, M. U.; González Sánchez, C.; Martínez Urreaga, J. (2000) Comparative Spectroscopic Study of the Modification Cellulosic Materials with Different Coupling Agents, *Journal of Applied Polymer Science*, 75:256–266.
 - Matuana, L. M.; Balatinecz, J. J.; Park, C. B.; Sodhi, R. N. S. (1999) X-ray photoelectron spectroscopy study of silane-treated newsprint-fibers, *Wood Science and Technology* 33: 259-270.
 - Mehdi Tajvidi, Ghanbar Ebrahimi 2003 Water Uptake and Mechanical Characteristics of Natural Filler–Polypropylene Composites *J Appl Polym Sci* 88: 941–946,
 - Mohanty, A. K.; Misra, M.; Drzal, L. T. (2002). Sustainable bio-composites from renewable resources: opportunities and challenges in the green materials world”; *Journal of Polymers and the Environment* **10**(1 y 2): 19-26.
 - Mohanty, A. K.; Misra, M.; Hinrichsen, G. (2000) Biofibres biodegradable polymers and biocomposites: An overview; *Macromol. Mater. Eng* 276-277, 1-24.
 - Mueller, D. H.; Krobjilowski, A. (2003). New Discovery in the Properties of Composites Reinforced with Natural Fiber; *Journal of Industrial Textiles*, **33**(2), 111-130.
 - Mukhopadhyay, S.; Deopura, B. L. (2003) Interface Behavior in Polypropylene Composites Department of Textile Technology, *Journal of Thermoplastic Composite Materials* 16(6): 479-495.
 - Munder F., Füll, C., Hempel, H. (2005) en *Natural fibers, biopolymers and biocomposites* Editado por Mohanty A.K., Misra, M, Drzal, L.T., Taylor and Francis Group.
 - Mutjé, P., Vallejos, M.E., Gironès, J., Vilaseca, F., López, A., López, J.P. Méndez, J.A. (2006) Effect of maleated polypropylene as coupling agent for polypropylene composites reinforced with hemp strands, *Journal of Applied Polymer Science* (en prensa).

-
- Mutje, P.; Gironès, J.; López, A.; Llop, M. F.; Vilaseca, F. (2006) "Hemp strands: PP composites by injection molding: Effect of low cost physico-chemical treatments"; *Journal of reinforced plastics and composites* 25 (3)-. 313-327.
 - Mwaikambo, L. Y.; Ansell, M. P. (2003). Hemp fibre reinforced cashew nut shell liquid composites, *Composites Science and Technology* **63**(9): 1297–1305.
 - Nilsson, D.; Svennerstedt, B.; Wretfors, C. (2005). Adsorption Equilibrium Moisture Contents of Flax Straw, Hemp Stalks and Reed Canary Grass, *Biosystems Engineering*, **91**(1): 35-43.
 - Oksman, K.; Clemons, C. J. (1998). Mechanical Properties and Morphology of Impact Modified Polypropylene-Wood Flour Composites, *Journal of Applied Polymer Science*, **67**: 1503-1513.
 - Ouajai, S.; Shanks, R. A. (2005). Composition, structure and thermal degradation of hemp cellulose after chemical treatments, *Polymer Degradation and Stability*, **89**(2): 327-335.
 - Owens Corinig; Tecnología de los composites/Plásticos reforzados, Michaeli/Wegener/Capella, Hanser Editorial (1992).
 - Pickering, K. L.; Abdalla, A.; Ji, C.; McDonald; A. G.; Franich, R. A. (2003) The effect of silane coupling agents on radiata pine fibre for use in thermoplastic matrix composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **34**(10): 915-926.
 - Prasad, B. M.; Sain, M. N.; Roy, D. N. (2004). Structural property correlation of thermally treated hemp fiber, *Macromol. Mater. Eng.*, **289**: 581-592.
 - Qiu, W.; Zhang, F.; Endo, T.; Hirotsu, T. (2004) Milling-Induced Esterification between Cellulose and Maleated Polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 91, 1703–1709.
 - Rana, A. K.; Mandal, A.; Mitra, B. C.; Jacobson, R.; Rowell, R.; Banerjee, A. (1998). Short Jute Fiber-Reinforced Polypropylene Composites: Effect of Compatibilizer, *Journal of Applied Polymer Science* **69**: 329-338.
 - Ray, D.; Sarkar, B K; Rana, A K.; Bose, N R. (2001) Effect of alkali treated jute fibres on composite properties, *Bull. Mater. Sci.*, **24**(2): 129–135.
 - Rowell, R. M. (1998) Property enhanced natural fiber composite materials based on chemical modification. *Science and Technology of Polymers and Advanced Materials*, Plenum Press, New York.
 - Rowell, R. M.; Han, J. S.; Rowell, J. S. (2000), Characterization and factors effecting fiber properties"; *Natural Polymers and Agrofibers Based Composites* - São Carlos - Brazil, 115-134.

-
- Rowell, R. M.; Han, J. S.; Rowell, J. S. (2000), Characterization and factors effecting fiber properties"; Natural Polymers and Agrofibers Based Composites - São Carlos - Brazil, 115-134.
 - Rowell, R. M.; Sanadi, A.R.; Caulfield, D. F.; Jacobson, R.E. (1997) en Lignocellulosic-Plastics Composites, Editado por Leao, A.L., Carvalho, F.X. and Frollini E. Universidade de Sao Paolo.
 - Rowell, R.M; Sanadi, A. R.; Caulfield, D. F.; Jacobson, R. E. (1997) Utilization of natural fibers in plastic composites: Problems and Opportunities, Lignocellulosica-Plastics Composites 23-51, <http://www.fpl.fs.fed.us/documnts/pdf1997/rowel97d.pdf>.
 - Rowland, S. P.; Roberts, E. (1972). The natura of accesible surfaces in the microstructure of cotton cellulose, *J. Polym. Sci.*, **A(10)**: 2447-2461.
 - Sain, M.; Suhara, P. Law S. (2005) Interface Modification and Mechanical Properties of Natural Fiber-Polyolefin Composite Products, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 24(2): 121-130.
 - Sanadi, Anand R.; Caulfield, Daniel F.; Jacobson, Rodney E. (1997). Chapter 12: Agro-Fiber Thermoplastic Composites, CRC Press, 377-401.
 - Sankari, H. S. (2000). Comparison of bast fibre yield and mechanical fibre properties of hemp (*Cannabis sativa* L.) cultivars, *Industrial Crops and Products* **11(1)**: 73–84.
 - Schäfer, T.; Honermeier, B.; (2005). Effect of sowing date and plant density on the cell morphology of hemp (*Cannabis sativa* L.), *Industrial Crops and Products* Artículo en prensa.
 - Sclavons, M.; Carlier, V.; De Roover, B.; Franquinet, P.; Devaux, J.; Lecras, R. (1996) The Anhydride Content of Some Commercial PP-g-MA: FTIR and Titration. *Journal of Applied Polymer Science*, 62: 1205-1210.
 - Sclavons, M.; Franquinet, P; Carlier, V.; Verfaillie, G.; Fallais, I.; Legras, R.; Laurent, M.; Thyron, F.C. (2000) Quantification of the maleic anhydride grafted onto polypropylene by chemical and viscosimetric titrations, and FTIR spectroscopy. *Polymer* 41(6):1989–1999.
 - Sclavons, M.; Laurent, M.; Devaux; J.; Carlier, V. (2005) Maleic anhydride-grafted polypropylene: FTIR study of a model polymer grafted by ene-reaction. *Polymer*, 46(19):8062-8067.
 - Seo, Y.; Kima, J., Kim, K. U.; Kim, Y. C. (2000). Study of the crystallization behaviors of polypropylene and maleic anhydride grafted polypropylene, *Polymer* 41(7): 2639–2646.
 - Sun-Young Lee a, Han-Seung Yang a, Hyun-Joong Kim a,* , Chan-Seo Jeong b, Byeong-Soo Lim b, Jong-Nam Lee Creep behavior and manufacturing parameters of wood flour filled polypropylene composites *Composite Structures* 65 (2004) 459–469.

- Tereyama, H. (1952). "Method of colloid titration (A new titration between ion", *J. Polym. Sci.* **8**(2):243-253.
- Thi-Thu-Loan Doan, Shang-Lin Gao, Edith Ma"der Jute/polypropylene composites I. Effect of matrix modification *Composites Science and Technology* (2005)
- Tserki, V.; Zafeiropoulos, N. E.; Simon, F.; Panayiotou, C. (2004). A study of the effect of acetylation and propionylationsurface treatments on natural fibres, *Composites A* **36**(8): 1–9.
- Valadez-González, A.; Cervantes, J.M.; Olayo, R.; Herrera-Franco, P.J. (1999) Chemical modification of henequén fibers with an organosilane coupling agent, *Composites: Part B* **30** (1999) 321–331.
- Vallejos, M.E., Gironès, J. Vilaseca, F., Méndez, J.A., López, A., Mutjé, P. (2006) Polipropileno reforzado con filamentos de cáñamo: estudio de la influencia del polipropileno modificado con anhídrido maleico como agente compatibilizante *Afinidad*, **63**(523) Mayo-Junio (en prensa).
- Vignon, M. R.; Dupeyre, D.; Garcia-Jaldon C. (1996). Morphological characterization of steam exploded hemp fibers and their utilization in polypropylene-based composites, *Bioresource Technok.* **58**(2): 203-215.
- Vignon, M. R.; Garcia-Jaldon, C. (1996). Structural features of the pectic polysaccharides isolated from retted hemp bast fibres, *Carbohydrate Research* **296**(1): 249-260.
- Vilaseca, F, López, A.; Llauró, X.; Pèlach, M. A. Mutjé, P. (2004). Hemp strands as reinforcement of polystyrene composites, *Chemical Engineers Research and desing* **82**: 1425-1431.
- Wang, W.; Sain M.; Cooper, P.A. (2006) Study of moisture absorption in natural fiber plastic composites, *Composites Science and Technology* **66**:379–386.
- Wang, W.; Sain, M.; Cooper, P. A. (2006) Cooper Study of moisture absorption in natural fiber plastic composites, *Composites Science and Technology* **66**:379–386.
- Wielage, B.; Lampke, T.; Marx, G.; Nestler, K.; Starke, D. (1999) Thermogravimetric and differential scanning calorimetric analysis of natural fibres and polypropylene, *Thermochimica Acta* **337**:169-177.
- Wielage, B.; Lampke, T.; Utschick, H.; Soergel, F. (2003). Processing of natural-fibre reinforced polymers and the resulting dynamic–mechanical properties, *Journal of Materials Processing Technology* **139**(1-3): 140–146.
- Wulin Qiu, Farao Zhang, Takashi Endo, Takahiro Hirotsu 2003 Preparation and Characteristics of Composites of High- Crystalline Cellulose with Polypropylene: Effects of Maleated Polypropylene and Cellulose Content *J Appl Polym Sci* **87**:337–345.