



**UNIVERSIDAD NACIONAL DE MAR DEL PLATA**  
**Facultad de Ingeniería**

**Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales**  
**(INTEMA)**

**"Comportamiento Mecánico y Fractura de**  
**Compuestos de Matriz Polimérica Basados**  
**en Recursos Renovables"**

*Trabajo de de tesis presentado por:*

***Ariel Leonardo Stocchi***

*Para optar al grado académico de*

***Doctor en Ciencia de Materiales***

**Directora: Dra. Celina R. Bernal**  
**Co-Directora: Dra. Analía Vázquez**

**Mar del Plata, Marzo de 2009**

---



RINFI se desarrolla en forma conjunta entre el INTEMA y la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-  
NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

---

## Resumen

En este trabajo de Tesis se estudió el comportamiento mecánico y la fractura de diferentes materiales compuestos derivados de recursos renovables.

Se analizó el agregado de diferentes refuerzos a una resina termorrígida comercial (Viniléster) a fin de obtener compuestos amigables con el medio ambiente.

Esto se logró mediante la introducción al sistema de tejidos de yute y partículas de ceniza de madera. De esta forma, se redujeron las cantidades de material contaminante al final del ciclo de vida del material compuesto resultante.

En una primera parte de la Tesis se realiza una introducción a los distintos refuerzos disponibles desde el punto de vista de su origen: sintéticos o naturales, y de su geometría: fibras o partículas. Asimismo se justifica la elección de los refuerzos utilizados, resultando las fibras de yute en forma de telas y las cenizas de madera los componentes seleccionados debido a su disponibilidad y bajo costo. Además, se realiza una revisión de los mecanismos de falla posibles en los sistemas con fibras y particulados y una introducción a la Mecánica de Fractura.

En la segunda parte se analiza el efecto de la incorporación de las fibras de yute a la resina viniléster. Se proponen diversos tratamientos tradicionales, tales como el tratamiento alcalino y la acetilación y estos se comparan con un nuevo tratamiento propuesto: el tratamiento alcalino bajo tensión. Posteriormente, se presenta el estudio de la respuesta mecánica y la fractura de los compuestos reforzados con estas telas.

En la tercera parte del trabajo se estudia el refuerzo del material mediante el agregado de cenizas de madera. Se presenta el análisis de su morfología y las fases presentes y se las compara con un refuerzo tradicional tal como las microesferas de vidrio. En cuanto a los compuestos obtenidos se analiza el efecto del agregado del refuerzo en las propiedades de compresión y fractura del material en función de la cantidad de refuerzo agregado. Los resultados se comparan con el material compuesto con el refuerzo tradicional.

---

---

Finalmente en la última parte, se describe la obtención de materiales híbridos combinando ambos refuerzos (telas de yute y partículas de ceniza de madera) en las condiciones óptimas determinadas anteriormente, se analizan las propiedades mecánicas y su comportamiento a la fractura.

---

---

## **Abstract**

In this thesis, environmental friendly materials based on a commercial vinylester thermoset matrix were obtained by incorporating natural fibres and flyash particles. Thus, the amount of non biodegradable material is reduced.

The first part of the work was the analysis of different synthetic and natural fibres and particulate reinforcements from available literature.

The selected reinforcements were jute fabrics and flyash particles based on the availability of these reinforcements and their low cost.

In addition, Fracture Mechanics concepts and failure modes of fibre and particulate filled systems were reviewed.

The second part of the thesis was focussed on the study of different treatments and the effect of these treatments on jute fabrics. The mechanical and fracture properties of the composites obtained with these fabrics were also investigated.

The third part of the work was the characterization of flyash particles and its incorporation in the vinylester matrix. Once again, the mechanical and fracture properties of the composites obtained were investigated and they were also predicted by several models available in the literature.

The last part refers to the obtention and characterization of hybrid composites using the combination of the best systems obtained before (alkali-tension treated jute fabrics and 30 wt % flyash). The mechanical properties and the fracture behaviour were also studied.

---

---

## Objetivos del trabajo

### Objetivo general

- ✓ **Desarrollar y caracterizar materiales compuestos de matriz viniléster “amigables” con el medio ambiente y con buen comportamiento mecánico.**

### Objetivos particulares

- ✓ **Modificar la matriz mediante el agregado de ceniza, y emplear telas de yute con distintos tratamientos como refuerzo.**
  - ✓ **Estudiar el efecto de distintos tratamientos convencionales disponibles en la literatura sobre las propiedades mecánicas y la fractura de las telas y los compuestos resultantes del agregado de las mismas.**
  - ✓ **Desarrollar un nuevo tratamiento a las telas para mejorar sus propiedades mecánicas.**
  - ✓ **Combinar los refuerzos en sus condiciones óptimas a fin de obtener un híbrido con buenas propiedades mecánicas y menor cantidad de material no reciclable.**
-

# Índice

## I - Introducción

1. Impacto ambiental de los polímeros	6
2. Materiales compuestos de matriz polimérica	7
2.1. Compuestos reforzados con fibras	8
2.1.1 Fibras sintéticas	8
2.1.2 Fibras naturales	9
2.1.2.1 Cultivos y principales productores de fibras naturales	10
2.1.2.2 Estructura de las fibras naturales	10
2.1.2.3 Fibras de yute	11
2.1.3 Comparación de distintos tipos de fibras	14
2.1.4 Polímeros reforzados con fibras de yute	16
2.2 Rellenos minerales en materiales poliméricos	18
2.2.1 Carbonatos de calcio	19
2.2.2 Talcos	20
2.2.3 Caolinita	20
2.2.4 Cenizas de madera	21
2.3. Compuestos híbridos	23
3. Matrices termorrígidas	24
3.1 Comportamiento mecánico de los polímeros termorrígidos	24
4. Conceptos de Mecánica de Fractura	25
4.1 Mecánica de Fractura Lineal Elástica	26
4.2 Modificaciones de Irwin y Orowan	28
4.3 Consideraciones experimentales de la MFLE	29
5. Mecanismos de daño de polímeros y materiales compuestos	32
5.1 Mecanismos generales de daño de polímeros	32
5.2 Mecanismos de daño particulares de los polímeros termorrígidos modificados con partículas rígidas	33
5.3. Mecanismos de daño en polímeros reforzados con fibras	37

5.4 Mecanismos de daño particulares de las fibras naturales	40
6. Bibliografía	42
<b>II- Compuestos en láminas yute-viniléster</b>	
1. Optimización del refuerzo	45
1.1 Introducción	45
1.2. Experimental	46
1.2.1 Tratamientos realizados sobre las telas de yute	46
1.2.2 Determinación del índice TEX de las telas	50
1.2.3 Ensayos de tracción de las telas	50
1.2.4 Análisis por difracción de rayos X	51
1.2.5 SEM de las telas	51
1.3. Resultados	51
2. Compuestos en láminas yute-viniléster	57
2.1 Introducción	57
2.2 Experimental	58
2.2.1 Obtención de los compuestos en láminas	58
2.2.2 Ensayos de tracción uniaxial	59
2.2.3 Determinación de las propiedades Interfaciales	60
2.2.4 Ensayos de fractura cuasiestática	61
2.2.5 Análisis de las superficies de fractura	62
2.3 Resultados	
2.3.1 Comportamiento en tracción	62
2.3.2 Análisis de las superficies de fractura de probetas de tracción	69
2.3.3 Ensayo de viga corta	76
2.3.4 Ensayos de corte en compresión (CST)	77
2.3.5 Ensayos de fractura intralaminar	78
2.3.6 Ensayos de delaminación	82
3. Conclusiones	84



4. Bibliografía	86
<b>III- Materiales compuestos viniléster- ceniza de madera</b>	
1. Introducción	88
2. Experimental	
2.1 Obtención de los compuestos viniléster-ceniza de madera	89
2.2 Determinación de la distribución de tamaños de partícula	90
2.3 Análisis por difracción de rayos X de la ceniza	90
2.4 Determinación de la densidad de las cenizas y las microesferas de vidrio	91
2.5 Determinación de la superficie específica	91
2.6 Ensayos de Calorimetría Diferencial de Barrido	91
2.6 Ensayos de compresión uniaxial	91
2.8 Ensayos de fractura	92
2.9 Análisis de las superficies de fractura	92
3. Resultados	
3.1 Caracterización de los refuerzos	93
3.2 Temperatura de transición vítrea de los compuestos particulados	98
3.3 Comportamiento a la deformación de los compuestos particulados	99
3.4 Comportamiento a la fractura de los compuestos particulados	102
3.5 Análisis de las superficies de fractura	105
4. Modelado de la respuesta mecánica de la matriz modificada	117
4.1 Modelado del módulo en compresión	117
4.2 Modelado de la tasa crítica de liberación de energía $G_{IC}$	124
5. Conclusiones	127
6. Bibliografía	128

#### **IV- Compuestos híbridos viniléster-ceniza-yute**

1. Introducción	131
2. Experimental	132
2.1 Obtención de los laminados	132
2.2 Ensayos de tracción uniaxial	133
2.3 Ensayos de fractura	133
2.4 Análisis de las superficies de fractura	134
3. Resultados	134
3.1 Comportamiento en tracción uniaxial	136
3.2 Comportamiento a la fractura	139
3.3 Análisis de las superficies de fractura	141
4. Conclusiones	147
5. Bibliografía	149

#### **V - Conclusiones**

# **I. Introducción**

# I. Introducción

## 1. Impacto ambiental de los polímeros

Desde su aparición en 1909 con la introducción de la baquelita, los materiales poliméricos sin duda han revolucionado la vida cotidiana del hombre.

Estos materiales poseen un gran rango de propiedades que los hacen ideales para cientos de aplicaciones. El gran avance en los métodos de procesamiento de los mismos llevó a una disminución en el costo de fabricación de artículos plásticos, y con ello a una rápida aceptación en el consumo masivo, la industria y la construcción.

La degradación de los materiales poliméricos es uno de los mayores problemas que se encontró durante su utilización, dado que en mayor o menor medida todos los plásticos son susceptibles a agentes tales como la luz solar, el oxígeno, el agua y el calor. Por ello, durante décadas se han realizado numerosas investigaciones para mejorar sus características de resistencia al medio ambiente.

Sin embargo, el aumento del tiempo de vida del material trajo como contrapartida la obtención de materiales que una vez desechados duran cientos de años en sus lugares de disposición final.

Esto es un problema aún mayor en el caso de los materiales para envase de alimentos, ya que si bien se requiere una alta resistencia al ambiente, se utilizan por períodos cortos de tiempo y en grandes cantidades.

Dado este problema de disposición final se ha ideado el reciclaje de elementos plásticos para su reutilización y con ello disminuir la cantidad de materiales poliméricos en los vertederos de basura.

Esto en parte es una solución, pero existen algunos polímeros que no se pueden reciclar, tal es el caso de los termorrígidos, por lo que se deben buscar otras soluciones a fin de reducir la cantidad de desecho de estos materiales.

Otro aspecto relevante en el desarrollo de materiales poliméricos es la constante necesidad de una mejora en sus propiedades, ya sea mecánicas o resistencia al ambiente, como se señaló anteriormente.

Este es uno de los principales motivos por el cual se ha reforzado a los materiales poliméricos con fibras y partículas.

Por otro lado, la inclusión de una segunda fase biodegradable en una matriz polimérica, permite disminuir las cantidades de matriz utilizada, con lo que se consigue el objetivo de reducir las cantidades de desecho no biodegradable.

## **2. Materiales compuestos de matriz polimérica**

Las aplicaciones actuales de los materiales poliméricos requieren una amplia variedad de combinación de propiedades. Un único polímero es muchas veces incapaz de satisfacer tales requerimientos, por lo que se han desarrollado los materiales compuestos.

*“Un material compuesto es un sistema de materiales constituido por la mezcla de dos o más micro o macro constituyentes que difieren en forma y composición química y que son esencialmente insolubles entre sí [...] La importancia de un material compuesto en la ingeniería radica en que dos o más materiales distintos se combinen para formar un compuesto cuyas propiedades sean superiores, o de algún modo más importantes que las de cada uno de sus componentes”.* (Smith 1998).

La mayoría de los compuestos están formados por 2 fases: una fase continua conocida como matriz que rodea a la segunda fase, conocida como refuerzo o relleno. Estas dos fases se encuentran ligadas por una interfase que juega un rol fundamental en las propiedades finales del material compuesto.

## **2.1. Compuestos reforzados con fibras**

Las fibras son uno de los tipos de refuerzo más ampliamente utilizados en la industria. . Existen 2 tipos principales de fibras: por un lado las fibras sintéticas y por otro, las fibras de origen natural.

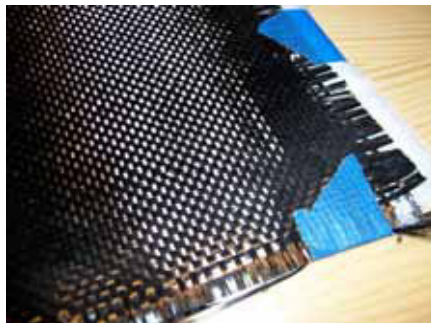
### **2.1.1 Fibras sintéticas**

#### **Fibras de vidrio**

Las fibras de vidrio son las fibras más ampliamente utilizadas, dado su bajo costo, alta disponibilidad y buenas propiedades mecánicas. Los compuestos que incorporan estas fibras poseen buena relación resistencia/peso, estabilidad dimensional, resistencia a la corrosión y facilidad en el proceso de fabricación.

#### **Fibras de carbono**

Las fibras de carbono representan uno de los refuerzos que mejores propiedades mecánicas le confieren a un material compuesto en relación al peso final del material. Sin embargo, su alto costo limita su utilización masiva, por lo que las industrias aeroespacial y de transporte de alta performance (veleros y autos de competición) son las que utilizan este tipo de refuerzo. (Smith 1998)



**Figura 1.1:** Tela de fibra de carbono

### **Fibras aramídicas**

Fibras aramídicas es el nombre genérico que se da a las fibras de poliamida aromática. Fueron introducidas en 1972 por Du Pont con el nombre comercial Kevlar. Como características principales de este tipo de fibra se destacan su baja densidad y excelentes propiedades en la dirección longitudinal. Se las utiliza principalmente en aplicaciones aeroespaciales y en la confección de chalecos antibala donde se necesita alta resistencia al impacto y/o a la fatiga, combinadas con bajo peso.

El costo elevado de las mismas limita su utilización en muchas aplicaciones.

#### **2.1.2 Fibras naturales**

Desde la antigüedad hasta el año 1920, los materiales primordiales para el hombre eran en su mayoría basados en la producción agrícola. Sin embargo, con la aparición de los plásticos, metales de alta performance, cerámicos y otros materiales sintéticos, los materiales de origen agrícola perdieron gran parte de su utilización.

Por otro lado, en las últimas décadas el aumento creciente de los volúmenes de basura no reciclable en vertederos, y otros tipos de polución han despertado un renovado interés en la búsqueda de materiales amigables con la naturaleza, o en todo caso, la reducción del volumen de materiales no reciclables o no biodegradables en los productos industriales (Rowell,1997).

Es aquí donde se renueva el interés en las fibras naturales para su uso en materiales compuestos, dado que presentan algunas ventajas respecto a las fibras sintéticas.

### 2.1.2.1 Cultivos y principales productores de fibras naturales

<b>Cultivo</b>	<b>Nombre científico</b>	<b>Principales productores</b>
Abacca	<i>Musa textilis</i> Nee	Filipinas, Ecuador
Bambú	<i>Bambusa vulgaris</i>	China, India
Coco	<i>Cocos nucifera</i>	Sri Lanka
Lino	<i>Linium usitatissium</i>	Rusia
Cáñamo	<i>Cannabis sativa</i>	India, China
Yute	<i>Corchorus capsularis</i>	India Bangladesh China
Ramio	<i>Boehmia nivia</i>	China
Sisal	<i>Agave sisalana</i> Perrine	Brasil

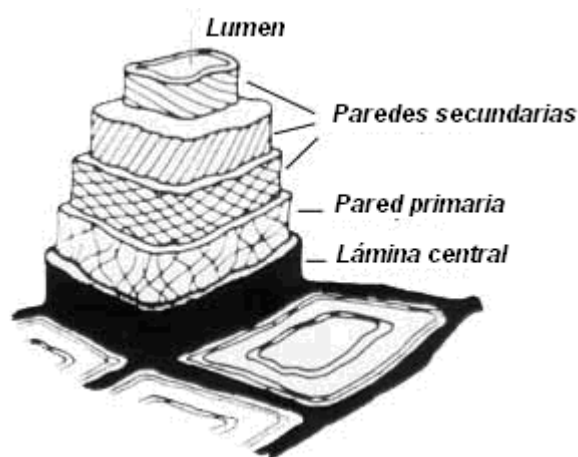
**Tabla 1.1:** Tipos y productores de fibras naturales

(G.White C.Cook en "Paper and Composites from Agro-Based Resources" Lewis publishers 1997, Boca Ratón, Estados Unidos)

### 2.1.2.2 Estructura de las fibras naturales

Las fibras naturales son, en sí mismas, un sistema complejo que posee distintos niveles materiales y orientaciones.

En la figura siguiente es posible observar la estructura típica de una fibra natural.

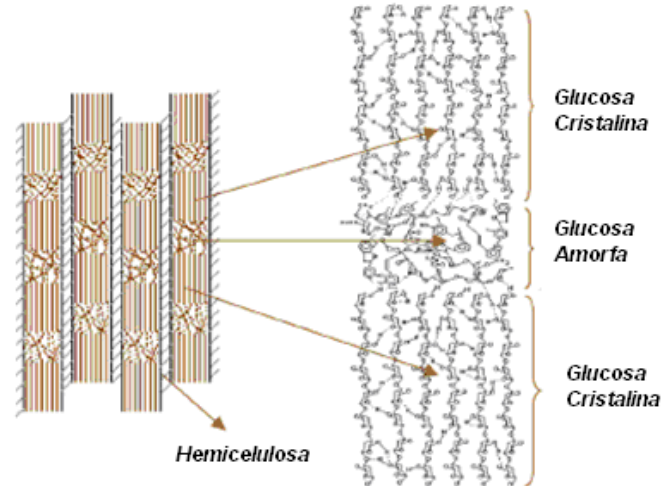


**Figura 1.2:** Estructura típica de una fibra natural

La pared primaria es generalmente muy delgada (menor a 1  $\mu\text{m}$ ) y es la que separa las fibras entre sí. La pared secundaria consta de 3 capas de las cuales la central es la de mayor espesor y la que contribuye con el 80 % de las propiedades mecánicas de la fibra (Nishino, 2004). Esta capa está a su vez formada por microfibrillas que poseen



importantes cantidades de celulosa y tienen un cierto ángulo de hélice corriendo cada microfibrilla paralelamente entre ellas. Estas microfibrillas constan de una parte amorfa y otra cristalina que se presentan en forma alternativa tal como se aprecia en la figura 1.3.



**Figura 1.3:** Estructura típica de una microfibrilla

### 2.1.2.3 Fibras de yute

El yute es el segundo cultivo en importancia luego del algodón, no solamente en volumen de producción sino también por la cantidad de aplicaciones. Entre las fibras naturales disponibles para la realización de esta tesis se optó por las fibras de yute, dada su alta disponibilidad regional y bajo costo.



**Figura 1.4:** Planta de yute

La planta de yute (Figura 1.4) es un arbusto de crecimiento rápido (en 5 meses pasa de 15 cm a 3 / 4m) que alcanza los 4 m de alto. Posee un tronco rígido y fibroso.

En cuanto al cultivo, es una planta resistente a las condiciones climáticas como lluvias y fuertes vientos, con poca necesidad de fertilizantes y resistente a las plagas, lo que hace que pueda ser cultivado por pequeños productores de bajos recursos. Sin embargo, insume una gran cantidad de mano de obra. Esto explica el hecho de que la producción se concentre en Bangladesh, India, China y Tailandia, donde una población rural viviendo una economía prácticamente de subsistencia hace a un costo de mano de obra muy bajo, donde es factible realizar cultivos de mano de obra intensiva.

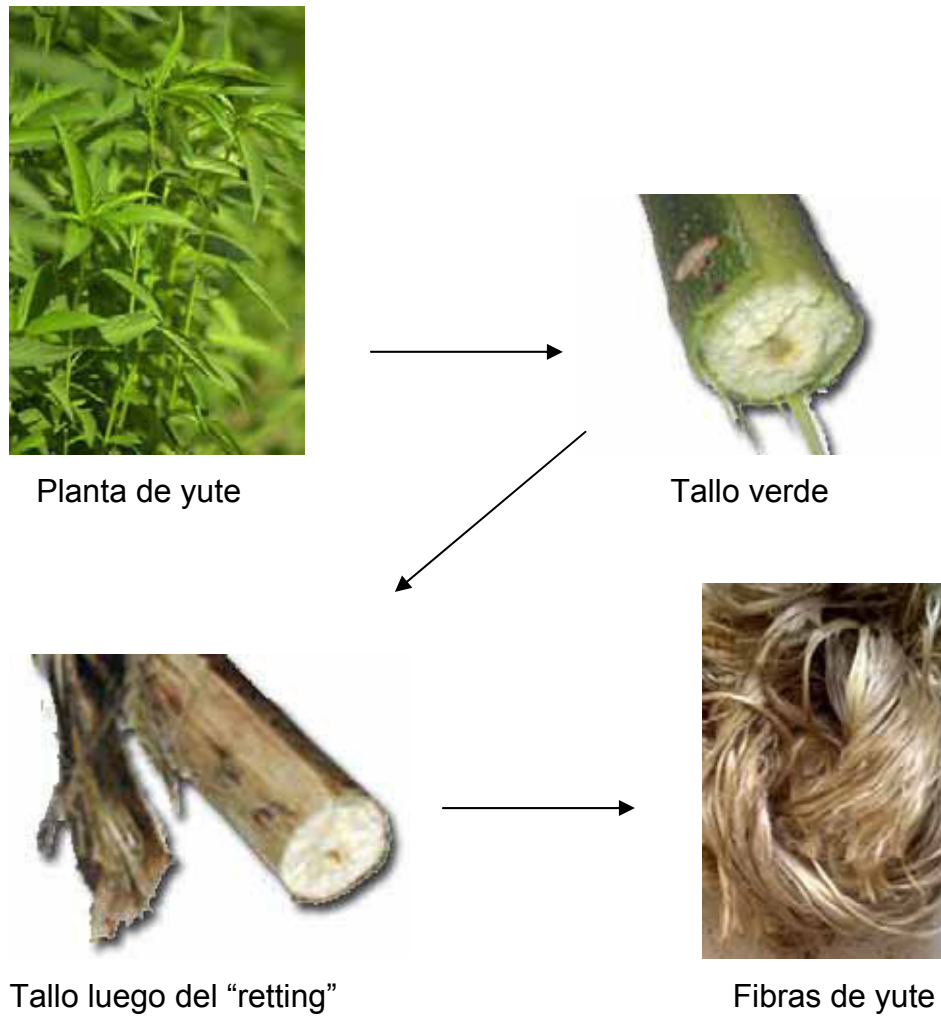
Las fibras se extraen de la corteza mediante el proceso conocido como “retting” o enriado. Este proceso consiste en la separación de la parte fibrosa de la planta del resto de la misma, debido a la acción de ciertas bacterias anaeróbicas que consumen parte de la materia orgánica que liga las cortezas al tronco.

El método de “retting” más comúnmente utilizado consiste en dejar reposar los troncos de la planta en agua durante un tiempo (de 7 a 20 días), para favorecer la acción microbiana que disuelve parte de los componentes (mayormente pectinas y hemicelulosas) que ligan las fibras de la corteza al centro del tallo, sin dañar la celulosa de las fibras.

Del tiempo de enriado y del control de las variables del proceso depende la calidad final de la fibra obtenida. Si se excede el tiempo óptimo de enriado ocurre degradación de la fibra, mientras que una extracción prematura provoca la remoción sólo parcial de las pectinas, resultando en ambos casos una fibra de menor calidad.

Una vez superada esta etapa, los troncos se sacan del agua y se golpean con un martillo de madera. Luego se separan las fibras.

Existen otros métodos de enriado, por ejemplo el “enriado por enzimas”, los que fueron desarrollados a fin de reducir la mano de obra necesaria para el proceso y mejorar las condiciones de salubridad de los trabajadores (el enriado tradicional requiere de aguas estancadas con el consiguiente riesgo de transmisión de enfermedades). El enriado tradicional requiere de aguas estancadas con el consiguiente riesgo de transmisión de enfermedades. Estos métodos incluyen la utilización de agentes químicos para la disolución de las pectinas. Sin embargo, las fibras resultantes suelen no tener la misma calidad que las obtenidas por el enriado tradicional lo que sumado el mayor costo del nuevo método, hacen que actualmente su utilización sea limitada (Sain et. al.,2004).



**Figura 1.5:** Proceso de obtención de las fibras de yute.

Finalmente, las fibras se secan y pasan al proceso de hilado y tejido.

La principal utilización de las fibras de yute es la confección de telas para el almacenamiento de distintos cultivos (como el del algodón) y otras materias primas.

### **2.1.3 Comparación de distintos tipos de fibras**

En la tabla 1.2 se listan diferentes propiedades reportadas en la literatura para distintos tipos de fibras tanto sintéticas como naturales.

Tipo de fibra	Propiedades					Contenido de humedad (%)	Ángulo de microfibra
	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Diámetro (μm)	Resistencia (MPa)	Módulo (GPa)	Elongación a la rotura (%)		
Algodón	1,5 - 1,6	-	287 - 800	5,5 - 12,6	7 - 8	8 - 25	33 - 34
Lino	1 - 5	-	345 - 1100	27,6	2,7 - 3,2	10	6 - 7
Cáñamo	1,48	-	690	70	1,6	10,8	6,2
Yute	1,3 - 1,45	25,2	393 - 773	13 - 26,5	1,16 - 1,5	12,6	7 - 9
Sisal	1,45	50 - 200	468 - 640	9,4 - 22	3 - 7	11	10 - 12
Fibra de vidrio (tipo E)	2,5	-	2000 - 3500	70	2,5	0	-
Aramídicas	1,4	-	3000 - 3150	63 - 67	3,3 - 3,7	0	-
Fibra de carbono	1,7	-	4000	230 - 240	1,4 - 1,8	0	-

**Tabla 1.2:** Propiedades reportadas en la literatura para distintos tipos de fibras tanto sintéticas y naturales

(M.Sain, S. Panthapulakkal en "Green Composites, Polymer composites and the environment", Woodhead Publishing limited, Cambridge, Inglaterra 2004).

La tabla 1.3 presenta una comparación entre características de utilización de fibras tanto sintéticas como naturales.

	Fibras sintéticas	Fibras naturales
Costo	Alto/medio	Bajo
Disponibilidad	Alta	Alta
Energía utilizada en la producción	Alta	Baja
Biodegradabilidad	No	Si
Maquinabilidad	Poca	Alta

**Tabla 1.3:** Comparación de propiedades y otros aspectos relacionados al uso de fibras sintéticas y naturales

(M.Sain, S. Panthapulakkal en "Green Composites, Polymer composites and the environment" Woodhead Publishing limited. Cambridge, Inglaterra 2004).

Las fibras naturales poseen otras características que las hacen atractivas para su uso en materiales compuestos, como por ejemplo: módulo específico elevado, buena aislación térmica y acústica y baja densidad.

Sin embargo las fibras naturales poseen desventajas frente a las fibras sintéticas tales como propiedades mecánicas inferiores, y alta absorción de agua. Es por ello que uno de los aspectos principales en el trabajo con fibras naturales consiste en los tratamientos a las mismas

para hacerlas más compatibles con matrices hidrofóbicas o mejorar sus propiedades mecánicas (Metha et. al., 2005).

#### **2.1.4 Polímeros reforzados con fibras de yute**

En las últimas décadas el creciente interés en los materiales compuestos con fibras naturales, y en particular con fibras de yute, ha generado una importante cantidad de material bibliográfico en cuanto a publicaciones y tesis sobre la incorporación de fibras de yute a materiales compuestos, tanto en matrices termoplásticas como termorrígidas.

En particular, con respecto a los compuestos de matriz termorrígida reforzada con telas de yute, podemos mencionar los trabajos de Sarkar y colaboradores y los trabajos de Ray y colaboradores donde se analizan las propiedades mecánicas de compuestos yute-viniléster reforzada con fibras con tratamiento alcalino y con fibras sin tratar (Sarkar et. al., 2004, Ray et. al., 2002). En dichos trabajos se obtuvieron mejoras en propiedades mecánicas tales como flexión y dinámico mecánicas para compuestos con fibras cortas mediante tratamientos alcalinos en comparación a fibras no tratadas.

Asimismo los trabajos de Gowda y colab. (Gowda et. al 1999) aportan información sobre el efecto del refuerzo con fibras naturales en forma de telas en una matriz poliéster. Estos autores utilizan como refuerzo telas de yute, y comparan sus resultados con refuerzos tradicionales. Concluyen que si bien con sus compuestos no se alcanzan las propiedades de los refuerzos como las telas de fibra de vidrio, el material, al ser de bajo costo y amigable con el medio ambiente es una opción viable para la fabricación de partes no estructurales.

Otros autores han analizado la respuesta mecánica de compuestos poliméricos con fibras naturales en diferentes condiciones de sollicitación, tales como impacto (Albuquerque et. al., 2000) o fatiga en impacto (Ray et. al., 2002), redichos autores reportan mejoras en las propiedades en flexión para el compuesto con fibras tratadas con álcali y

en la resistencia a la fatiga en impacto para los compuestos con fibras tratadas.

Se ha estudiado también, la respuesta dinámico-mecánica con matrices termorrígidas reforzadas con fibras de yute (Ray et. al., 2002), encontrándose que la incorporación de fibras naturales restringe el movimiento molecular de la matriz mejorando la respuesta dinámico-mecánica, sobre todo, a altas temperaturas. Se reporta un aumento en la Temperatura de Transición Vítrea debido a la mencionada restricción impuesta por las fibras.

Varios autores han analizado el efecto del tratamiento alcalino sobre las fibras naturales y las propiedades finales de los compuestos donde se las incorporan. En particular, en el caso de las fibras de yute podemos citar varios trabajos (Gassan y Bledzki, 1999 (a), Ray et. al. 2001, Gassan y Bledzki, 1999 (b), Sarkar, 2001, Mwaikambo et. al., 2002, Mukherjee et. al, 1993, Ray et. al. 2001). En estos estudios se realizó una amplia gama de ensayos encontrándose mejoras en propiedades mecánicas tales como resistencia y módulo en tracción con el agregado de las fibras, mientras que en impacto se lograron mejoras hasta un máximo y luego las propiedades fueron decayendo. Asimismo se estudió la morfología de las fibras tratadas con álcali, encontrándose superficies más rugosas conforme aumenta el tiempo de tratamiento, y una importante contracción en las fibras debida al mismo.

Por otra parte, el efecto del tratamiento a las telas de yute en la intercara fibra –matriz y las propiedades mecánicas y reológicas, ha sido estudiado en el caso de matrices termoplásticas por diversos autores (Gassan y Bledzki, 1997, Acha et. al, 2007, Plackett et. al., 2003, Doan et. al., 2007). Estos autores reportan mejoras moderadas mediante el agregado de fibras en propiedades mecánicas de tracción. Por otro lado, también se estudia la posibilidad de utilizar agentes de acoplamiento tales como la lignina (polímero natural) o bien el uso de polipropileno maleinizado, para mejorar la compatibilidad fibra-matriz y por lo tanto las propiedades interfaciales. Asimismo se propone realizar tratamientos a la fibra tales como la esterificación, encontrando mejores propiedades interfaciales para el caso del maleinizado. También se concluyó que el

refuerzo en forma de telas confiere mejores propiedades a la matriz que el mismo en forma de fibras cortas.

Sin embargo, a pesar del importante volumen de material bibliográfico ( Seki (2009), Sabeel Ahmed, S. Vijayarangan, (2008), Hong et. al., (2008), Dohan et. al., (2007) Acha et. al., (2007), Fraga et. al., (2006), Sarkar y Dipa Ray, (2004)) respecto a las fibras de yute y los compuestos reforzados con estas, poco se ha realizado en cuanto a tratamientos químico-mecánicos no convencionales. Más aún, teniendo en cuenta que en el caso particular de las fibras naturales, a diferencia de las fibras sintéticas, no solamente se pueden realizar modificaciones superficiales provocando cambios en las propiedades de la interfase fibra-matriz, sino que las fibras mismas también pueden ser modificadas mediante la acción química en la interfase, cambiando la densidad y la rugosidad de las microfibras. Otros factores como la orientación de las microfibras de celulosa, pueden también modificarse (Mukherjee et al., 1993) a fin de obtener mejoras en el comportamiento mecánico final del compuesto.

## **2.2 Rellenos minerales en materiales poliméricos**

Los rellenos minerales se utilizan desde hace décadas en distintos productos relacionados con los materiales poliméricos.

Sin embargo, en los últimos años debido a un incremento constante en los costos de los distintos polímeros, los rellenos minerales adquirieron un papel importante en la reducción de costos de los materiales, sin sacrificar propiedades mecánicas o calidad de terminación.

Los rellenos minerales han sido usados históricamente en aplicaciones como partes automotrices, tuberías, cables, etc. Actualmente la creciente necesidad de mejoras en las propiedades mecánicas de los materiales, sumada a la buena respuesta que presentan ciertos rellenos minerales en polímeros conduce a un crecimiento notable en su utilización.



A continuación se presentan los rellenos minerales más comúnmente utilizados y algunas de sus aplicaciones.

### 2.2.1 Carbonatos de calcio

El carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) de origen natural es un mineral de partículas esféricas comúnmente utilizado como relleno de bajo costo en materiales como el PVC, cableados y en algunas aplicaciones de polipropileno (Deshmane et. al., 2007). En films, este relleno incrementa propiedades como la resistencia térmica y facilita la impresión, mientras que en envases rígidos aumenta la resistencia al punzado además de reducir el tiempo de moldeo.



**Figura 1.6:** Carbonato de calcio

El carbonato de calcio de origen sintético es un material basado en el carbonato de calcio de origen natural. A diferencia éste, el material sintético presenta una distribución de tamaños de partícula muy fina. Utilizado como relleno de materiales poliméricos provee un buen balance de propiedades mecánicas tales como fractura, resistencia al impacto y a la fatiga (Kultural et. al., 2008). Estos materiales se utilizan principalmente en los paragolpes y partes de interiores de automóviles. Asimismo, el carbonato de calcio se emplea como refuerzo o relleno en una amplia variedad de polímeros termoplásticos (K. Gorna et. al., 2008).

### 2.2.2 Talcos

Los talcos (silicatos de hidróxido de magnesio) son ampliamente utilizados en polipropileno aumentando notablemente la rigidez del material. También son empleados en matrices termorrígidas con el agregado de agentes de acoplamiento para mejorar la interfase matriz-refuerzo.



Figura 1.7: Talco mineral.

### 2.2.3 Caolinita

La caolinita (aluminosilicato natural) se utiliza ampliamente en materiales como PVC y poliamidas, debido a su baja conductividad térmica.

Proporciona un buen acabado superficial y se adecua a procesos de fabricación como pultrusión y extrusión.



**Figura 1.8:** Minerales de caolinita

#### **2.2.4 Cenizas de madera**

Las cenizas volátiles, representan una alternativa atractiva para modificar polímeros con rellenos minerales. Ofrecen ventajas frente a otros rellenos tradicionales, como el menor costo, y la protección al medio ambiente, como consecuencia del uso de un residuo que de otra manera se utiliza como relleno sanitario.

Diversos trabajos se han realizado utilizando estas cenizas como relleno de diferentes matrices (Bose et. al., 2004, Stefani et. al., 2006, Stefani et. al., 2005, Chaudhary et. al., 2004, Wang et. al., 2004).

Las cenizas utilizadas en este trabajo provienen de la combustión de biomasa forestal (*Pinus pinaster*) utilizada para la generación de energía eléctrica en la planta industrial de “Industrias del Tablero S.A.” INTASA de la localidad de Ferrol situada en Galicia, España.

El pino marítimo crece en las costas del mediterráneo y en la franja atlántica de Portugal, España y Francia. Su madera, aunque no es de gran calidad, se aprovecha tal como en este caso, cuando es molida y aglomerada. Por su parte, los restos de esta molienda y principalmente la corteza son utilizados para la generación de energía eléctrica y vapor para los procesos de la planta industrial. En la figura 1.9 es posible apreciar el tipo de pino utilizado.



**Figura 1.9:** Pinus pinaster o pino marítimo

En particular, la empresa Industrias del Tablero S.A. posee el problema de la generación de grandes cantidades de ceniza como residuo, con el consiguiente problema de transporte y disposición final ya que de depositarse a cielo abierto las cenizas son arrastradas por el viento.

En la figura 1.10 se aprecia el aspecto de la ceniza de madera y un horno típico donde se efectúa su incineración para generar energía.



**Figura 1.10:** Aspecto de la ceniza de madera recibida y horno de quemado para la generación de energía.

### **2.3. Compuestos híbridos**

Un material compuesto que contiene más de un tipo de refuerzo es conocido como compuesto híbrido. Existen varios tipos de compuestos híbridos los cuales se clasifican según cómo están dispuestos los distintos constituyentes. Así existen compuestos tipo sándwich conocidos también como “*core-shell*” donde un material se rodea por 2 capas de otro. También se pueden encontrar materiales híbridos laminados, donde una capa de material se superpone sucesivamente con capas del otro de forma regular. Existen otros materiales híbridos donde se busca una mezcla íntima de sus constituyentes, con el objetivo de no encontrar zonas ricas en uno u otro refuerzo.

Uno de los aspectos más atractivos de este tipo de sistemas es la posibilidad de obtener materiales combinando más de una característica propia de un refuerzo.

Ejemplos comunes de compuestos híbridos son los sistemas epoxi-carbono-fibras aramídicas donde se busca una combinación de propiedades de los 3 constituyentes, sistemas híbridos fibras naturales-fibra de vidrio o fibras de vidrio-fibras de carbono, donde se busca reducir el precio del compuesto.

### **3. Matrices termorrígidas**

Las resinas termorrígidas son polímeros que una vez curados (mediante calor o bien precursores químicos) poseen una estructura entrecruzada.

Previo a la reacción de curado los mismos fluyen, lo que los hacen útiles para operaciones de moldeo, inyección o bien como adhesivos. Presentan un curado irreversible, por lo tanto si bien sufren ablandamiento por temperatura, una vez entrecruzados no fluyen, sino que al aumentar la temperatura, por sobre cierto límite se produce un proceso de degradación.

Existen diversos tipos de resinas termorrígidas empleadas frecuentemente como matrices de materiales compuestos. Entre las más comúnmente utilizadas podemos mencionar las de tipo poliéster, las epoxídicas y las viniléster. Las resinas de tipo viniléster, presentan ventajas respecto a las epoxi y a las poliéster en cuanto a su precio.

Además, las resinas viniléster presentan buenas propiedades químicas y mecánicas que pueden ser atribuidas a una estructura molecular híbrida entre las epoxi y las poliéster (Rodríguez, 2005).

Otra importante ventaja de las resinas viniléster, es su creciente utilización en diversos campos, ya sea la industria de la construcción, automotriz, naval, militar y en la reparación de estructuras tales como puentes (Dua et al, 1999).

#### **3.1 Comportamiento mecánico de los polímeros termorrígidos**

Los polímeros termorrígidos son susceptibles, en general, a la fractura frágil. Esto se debe, en parte a que los mecanismos de absorción de energía, en este caso, operan en áreas restringidas alrededor del vértice de la fisura, por lo que la totalidad de la energía absorbida en su fractura es baja, presentando bajos valores de tenacidad a la fractura.

A fin de aumentar la tenacidad a la fractura, es necesario entonces, aumentar las áreas donde ocurren los mecanismos de disipación de energía.

Existen varias aproximaciones conocidas a fin de lograr esta meta.

- a) Aumento de la deformación plástica en la vecindad de la fisura.
- b) Formación de nuevas superficies de fractura.
- c) Interacción de la fisura y una segunda fase agregada al sistema.

Por un lado, la incorporación de una segunda fase al sistema se realiza con la finalidad de iniciar el mecanismo de deformación múltiple. Esto se logra mediante la incorporación de una segunda fase de tipo elastomérica (goma) al sistema, y ha sido ampliamente estudiado por diversos autores (Kinloch, 1983).

También es posible encontrar mecanismos de disipación de energía en polímeros reforzados con partículas rígidas, tales como microesferas de vidrio y rellenos minerales.

A continuación se realiza una descripción de los conceptos básicos de la Mecánica de Fractura Lineal Elástica (MFLE) y los distintos mecanismos de aumento de tenacidad que pueden existir en los polímeros, enfatizando en el caso particular de los polímeros termorrígidos reforzados con partículas rígidas y fibras por ser estos sistemas objeto de estudio en esta tesis.

#### **4. Conceptos de Mecánica de Fractura**

La Mecánica de Fractura es una rama de la Ciencia de los Materiales que se ocupa de la caracterización de las condiciones en las que un sólido bajo cargas falla debido a la propagación de una fisura preexistente (Mai Y,W, 1999).

La Mecánica de Fractura provee una base sólida sobre la cual seleccionar materiales, y entender la falla de los mismos.

Desde hace varias décadas se sabe que los materiales poseen resistencia a la rotura varios órdenes de magnitud menores a los esperados cuando se analizan las fuerzas de cohesión atómica presentes en ellos. Esto se debe a la presencia de defectos y mecanismos de daño en el seno del material que actúan como concentradores de tensiones. La Mecánica de Fractura es una herramienta que permite analizar el efecto de estas discontinuidades en la resistencia a la fractura de los medios estudiados. (Anderson, 1995).

#### **4.1 Mecánica de Fractura Lineal Elástica**

El primer estudio sobre la fractura de materiales fue realizado por Griffith, quién formuló el criterio según el cual se basan los conceptos básicos de la MFLE (Mecánica de Fractura Lineal Elástica)(Chapetti 2005). Griffith propuso que todo el trabajo aplicado a un material se almacena como energía potencial, de modo que para que una fisura pueda crecer, la energía elástica almacenada debe ser superior a la energía necesaria para la creación de las nuevas superficies. Es importante mencionar, que el criterio de Griffith supone que el material no deforma plásticamente antes de la propagación de la fisura, y que toda la energía consumida en el proceso se debe sólo a la creación de las nuevas superficies, despreciando otros mecanismos que pudieran intervenir.

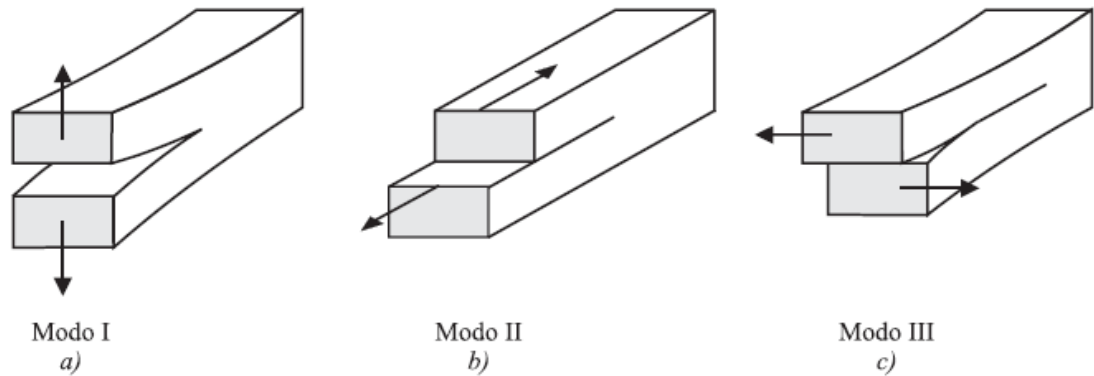
Griffith planteó el problema sobre una placa infinita de espesor infinito con una fisura interna de tamaño  $2a$  en un estado plano de tensiones. Igualando los términos de energía superficial con los de energía elástica llega a un valor de tensiones por encima del cual propagará la fisura:

$$\sigma \geq ((2 E \gamma)/\pi a)^{1/2} = \sigma_c \quad (1)$$

Donde  $\sigma$  es la tensión aplicada,  $E$  es el módulo de Young y  $\gamma$  es la energía superficial específica



El campo de tensiones alrededor del vértice de una fisura se puede asociar con un modo particular de apertura de la misma, como se aprecia en la figura 1.11.



**Figura 1.11:** Los 3 modos básicos de fractura: a) Modo I o de apertura b) Modo II o de deslizamiento c) Modo III o de desgarro

Las fisuras en modo I son las más importantes en diseño ingenieril. Considerando una fisura aguda en modo I en un sólido lineal elástico, el campo de tensiones en la vecindad del vértice de la fisura, si se desprecian los términos de orden superior en  $\theta$ , se puede describir por la siguiente expresión

$$\sigma_{ij} = K_I (2\pi r)^{-1/2} f_{ij}(\theta) \quad (2)$$

Donde  $K_I$  es el factor de intensidad de tensiones y  $f_{ij}$  depende del estado tensional y es una función del ángulo  $\theta$  desde el plano de fractura.

Cuando ocurre la fractura, el factor de intensidad de tensiones crítico está dado por:

$$K = \sigma_c Y(a)^{1/2} \geq (2 E \gamma)^{1/2} = K_c \quad (3)$$

Donde  $\sigma_c$  es la tensión aplicada (crítica),  $Y$  es un factor geométrico,  $a$  es el largo de fisura,  $E$  es el módulo de Young y  $\gamma$  es la energía superficial específica

Este  $K$  crítico indica que la fractura propaga cuando se alcanza un valor de  $K$  aplicado dado por el módulo elástico del material y la energía superficial específica del mismo, la carga aplicada, la geometría de la probeta y el largo de fisura (Mai, 1999).

#### 4.2 Modificaciones de Irwin y Orowan

El trabajo de Griffith es aplicable solamente a materiales que se comportan de forma lineal elástica antes de su fractura. En la mayoría de los casos, esto no se cumple y existen deformaciones plásticas que agregan trabajo al sistema.

Por ello, Irwin y Orowan incorporaron un término a la ecuación (3) que tiene en cuenta la deformación plástica, quedando la expresión de la siguiente forma:

$$K = \sigma (\pi a)^{1/2} \geq (2 E (\gamma + \gamma_p))^{1/2} = K_c \quad (4)$$

En el caso de que el material presente deformación plástica importante, el término que contempla dicha deformación  $(2 E (\gamma_p))^{1/2}$  es aproximadamente tres órdenes de magnitud superior al de energía superficial (Anderson, 1995).

Por su parte, Irwin analizó la energía liberada en el proceso de formación de la fisura. Así definió un parámetro de liberación de energía  $G$  por unidad de incremento en la longitud de fisura, suponiendo que toda la energía entregada al material que no es almacenada se libera.

Definió este valor de  $G$  como

$$G = - dW_e/dA \quad (5)$$

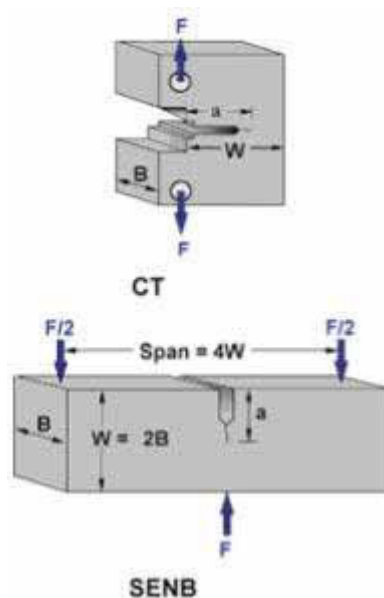
Si se tiene en cuenta que el espesor  $dA = t da$  donde  $t$  es el espesor y consideramos despreciable la energía superficial  $(\gamma + \gamma_p) = \gamma_p$ , se obtiene la siguiente expresión de  $G$ :

$$G = (-1/t) \geq 2 \gamma_p = G_c \quad (6)$$

Las ecuaciones (4) y (6) son los pilares fundamentales de la MFLE, y sirven para evaluar cuando se alcanza un valor crítico de  $K$  o  $G$  que conduce a la propagación de la fisura o falla del material.

### 4.3 Consideraciones experimentales de la MFLE

A fin de obtener valores experimentales de  $G$  o  $K$  independientes de la geometría de las probetas, a lo largo de los años se han utilizado variadas aproximaciones obtenidas tanto experimental como analíticamente. Una de las geometrías más comúnmente utilizadas es la SENB (*single edge notch bending*) la cual consiste en una probeta entallada en una cara sometida a flexión en 3 puntos. Otra geometría de amplia utilización es la CT (*Compact Tension*) o compacta de tracción. Ambas geometrías se muestran en la Figura 1.12.



**Figura 1.12:** Dimensiones características de las probetas CT y SENB

La norma ASTM D5045-85. propone restricciones de tamaño a fin de asegurar condiciones de deformación plana y de fluencia en pequeña escala, las que se verifican mediante la siguiente ecuación:

$$B, a, (W - a) \geq 2,5 \cdot \left( \frac{K_{IC}}{\sigma_y} \right)^2 \quad (7)$$

Donde  $a$  es igual a la longitud de entalla tal que resulte la mitad del ancho,  $B$  es el espesor,  $W$  es el ancho de la probeta,  $S$  es la distancia entre apoyos (*span*) y  $L$  la longitud.

La longitud de fisura debe ser seleccionada tal que  $0,45 < a/W < 0,55$

Para la geometría SENB el factor de intensidad de tensiones se obtiene a partir de la siguiente ecuación:

$$K_{IC} = \frac{P_Q}{B \cdot \sqrt{W}} \cdot f\left(\frac{a}{W}\right) \quad (8)$$

Donde la función  $f(a/W)$  está dada por (ASTM D5045-85):

$$f\left(\frac{a}{W}\right) = 6 \cdot \sqrt{\frac{a}{W}} \cdot \frac{\left[ 1,99 - \frac{a}{W} \cdot \left(1 - \frac{a}{W}\right) \cdot \left( 2,15 - 3,93 \cdot \frac{a}{W} + 2,7 \cdot \left(\frac{a}{W}\right)^2 \right) \right]}{\left(1 + 2 \cdot \frac{a}{W}\right) \cdot \left(1 - \frac{a}{W}\right)^{3/2}} \quad (9)$$

Para la geometría CT, el factor de intensidad de tensiones se obtiene a partir de la siguiente ecuación:

$$K_{IC} = \frac{P_Q}{B \cdot \sqrt{W}} \cdot f\left(\frac{a}{W}\right) \quad (10)$$

Donde la función  $f(a/W)$  está dada por (ASTM D5045-85):

$$f\left(\frac{a}{W}\right) = \frac{\left[ \left( 2 + \frac{a}{W} \right) \left( 0,886 + 4,64 \left( \frac{a}{W} \right) - 13,92 \left( \frac{a}{W} \right)^2 + 14,72 \left( \frac{a}{W} \right)^3 - 5,6 \left( \frac{a}{W} \right)^4 \right) \right]}{\left( 1 - \frac{a}{W} \right)^{3/2}} \quad (11)$$

El valor de carga crítica  $P_q$  se obtiene como el valor máximo de carga para materiales con comportamiento lineal. En el caso de existir comportamiento no lineal esta carga  $P_q$  se obtiene como la intersección de la curva carga-desplazamiento con una línea con una complianza (relación desplazamiento-carga) 5% mayor que la complianza inicial del registro.

Para la determinación de la tasa crítica de liberación de energía  $G_{Ic}$  la ecuación a emplear para probetas tanto SENB como CT es la siguiente:

$$G_{Ic} = \frac{U}{B.W.\phi} \quad (12)$$

Donde:  $U$  es la energía de fractura, obtenida como el área bajo la curva carga-desplazamiento, y  $\phi$  es un factor de calibración que depende de la relación entre la dimensión de la entalla, el ancho de la probeta y la complianza.

$$\phi = \frac{C}{\frac{dC}{d(a/w)}} \quad (13)$$

El mismo se halla tabulado en la norma (ASTM D5045-85) para las geometrías SENB y CT (*Compact Tension*).

## **5. Mecanismos de daño de polímeros y materiales compuestos**

### **5.1 Mecanismos generales de daño de polímeros**

#### **Deformación por corte o “*shear yielding*”**

El mecanismo de deformación por corte o “*shear yielding*” es un mecanismo de suma importancia en la deformación y fractura de los polímeros. Se asocia a la aparición de bandas de corte o cizalladura orientadas en la dirección de corte máximo. Una característica propia de este mecanismo es que se desarrolla sin cambio de volumen. En la mayoría de los polímeros con buena ductilidad, este mecanismo se manifiesta en zonas localizadas o bien en forma no definida o difusa a lo largo de toda la probeta, mientras que en los polímeros frágiles se presenta en zonas altamente localizadas.

En los materiales amorfos, el mecanismo de deformación por corte es menos localizado y tiene lugar en zonas difusas con baja deformación. Solamente bajo ciertas condiciones es posible la aparición de bandas de deslizamiento, por lo que es un mecanismo de menor importancia en los polímeros amorfos que en los polímeros semicristalinos. En el caso de los polímeros reforzados con partículas rígidas, como se verá más adelante, la activación local del mecanismo de deformación por corte se propicia por el estado plano de tensiones que aparece cuando se despegan las partículas, las que generaban un estado triaxial de tensiones o plano de deformación antes del despegue (Wetzel et. al., 2006).

#### **“Crazing”**

El “crazing” es el segundo mecanismo en importancia en la deformación de los polímeros. La formación de “crazes” está acompañada por un aumento de volumen del material, por lo tanto se diferencia de la deformación por corte, porque no actúa a volumen constante.

Los “crazes” suelen nucleares en imperfecciones o impurezas del material y se asemejan a pequeñas fisuras que se generan en la superficie perpendiculares al eje de carga. Sin embargo los “crazes” no son fisuras en sí mismos, sino más bien regiones cavitadas donde existe continuidad del material.

Un “craze” contiene pequeñas fibras de moléculas fuertemente orientadas separadas por regiones porosas. La eventual coalescencia de estos “crazes” conduce a la falla del material.

A pesar de ser uno de los mecanismos principales en la deformación de los polímeros, es comúnmente aceptado en la literatura que el mecanismo de “crazing” no es relevante en resinas termorrígidas (Vallo, 1992).

## **5.2 Mecanismos de daño particulares de los polímeros termorrígidos modificados con partículas rígidas**

En esta sección se describen los mecanismos de daño de los polímeros termorrígidos modificados con partículas rígidas por ser estos materiales objeto de estudio en parte de este trabajo de tesis.

La tenacidad a la fractura de los materiales puede ser afectada como consecuencia del agregado de una segunda fase principalmente de 2 formas (Ritchie et. al., 2000):

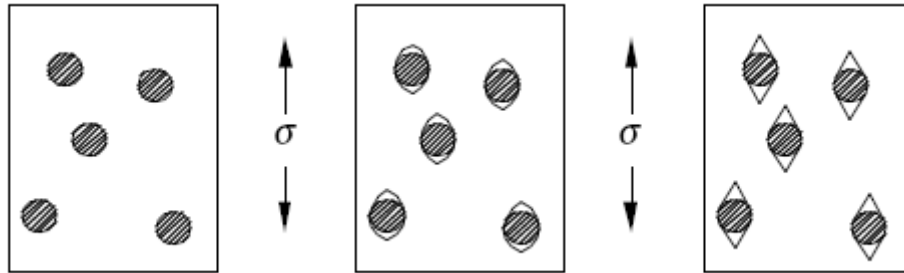
a) Aumento de la tenacidad *intrínseco* cuando afecta la tenacidad a la fractura inherente al material *delante* del frente de fisura.

b) Aumento de la tenacidad *extrínseco* cuando se propicia un cambio en el estado tensional o bien un arresto de la fisura *detrás* del frente de fisura.

Los polímeros termorrígidos reforzados con partículas rígidas pueden presentar los mecanismos de daño que se describen a continuación.

### Despegue de la partícula

Este mecanismo se presenta cuando por el esfuerzo se sobrepasa la resistencia interfacial partícula-matriz y ambas se separan. El aumento de tenacidad provocado por este mecanismo viene dado por el encuentro de una fisura aguda con una cavitación o con una partícula despegada, lo que lleva a un redondeo del vértice de dicha fisura obstruyendo su propagación (figura 1.13).



**Figura 1.13:** Mecanismo de despegue de partícula

Diversos autores (Evans et. al., 1985) sugieren que en el caso de las partículas rígidas, este mecanismo ocurre principalmente en regiones con partículas muy cercanas donde se genera una tensión superior a la del resto del material, lo que conduce a una mayor deformación plástica de estas zonas previamente al despegue mismo.

### Crecimiento plástico de huecos

El crecimiento plástico de huecos, o cavitación es un proceso importante que consume energía durante la fractura. Este mecanismo se da debido a la triaxialidad de tensiones en la vecindad del vértice de la fisura. Esta triaxialidad produce dilatación de la matriz, y si la interface partícula-matriz no soporta el esfuerzo aplicado, se produce el despegue y la posterior deformación plástica de la matriz con el consiguiente consumo de energía (Huang et. al., 1993).

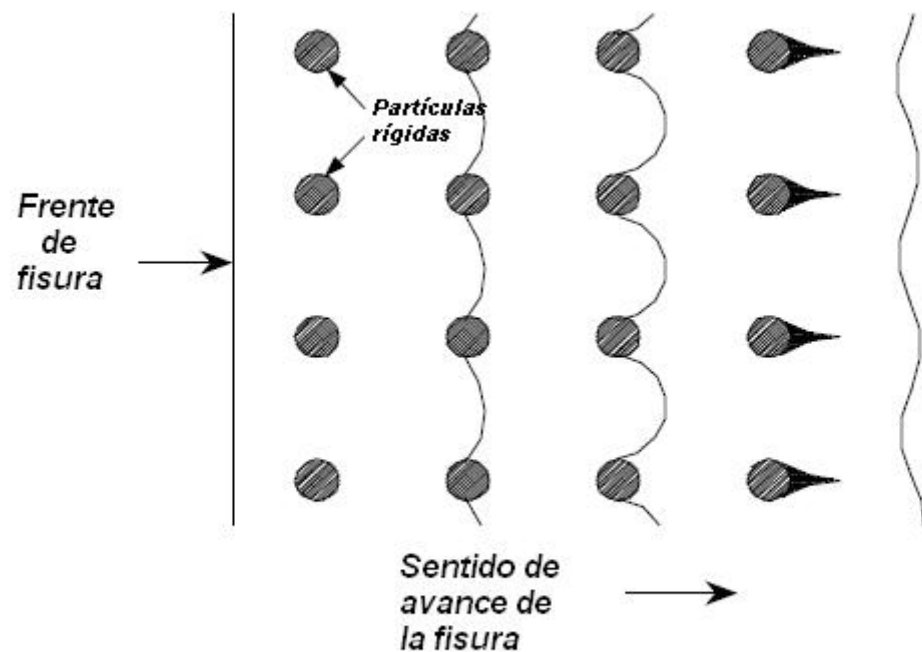
### Anclaje- arqueo de fisura o “*Crack pinning*”

Este mecanismo ocurre en presencia de partículas rígidas de tamaño micrométrico (Johnsen et. al., 2002). Está dado por la interacción entre el frente de fisura que viene avanzando y la segunda



fase. Cuando el frente de fisura avanza a través del material, al encontrarse con las partículas puede quedar momentáneamente detenido.

Inicialmente este frente es recto, pero al interactuar se frena en las inmediaciones de la partícula. Si la tensión aplicada hace avanzar la fisura, esta se arquea hasta que sobrepasa el refuerzo. Una vez sobrepasado el anclaje, la fisura continúa avanzando dejando tras de sí una “cola” o escalón característico producto de la unión de las 2 ramas de la fisura que tuvieron que rodear la partícula por planos diferentes. El esquema típico de acción de este mecanismo se aprecia en la figura 1.14.



**Figura 1.14:** Mecanismo de anclaje-arqueo de fisura

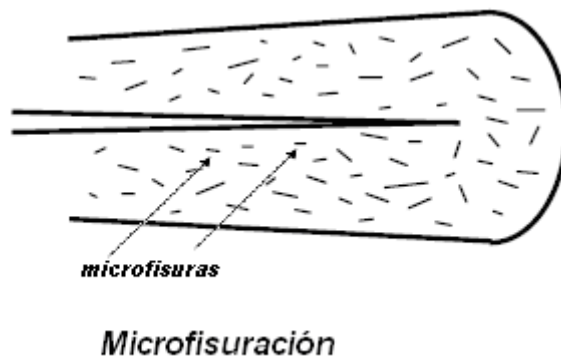
El aumento de tenacidad provocado por este mecanismo proviene de la formación de nuevas superficies alrededor de la partícula y por el incremento en la longitud del frente de fisura como consecuencia del arqueado, en un efecto similar al anclaje de dislocaciones en materiales

metálicos. El principal factor a tener en cuenta para este mecanismo es la cantidad y separación del refuerzo presente en la matriz. También tienen un rol importante el tamaño, y la tenacidad a la fractura propia de las partículas de refuerzo (Lee et. al., 2001). Algunos factores que aumentan la efectividad de este mecanismo son la buena adhesión entre las partículas y la matriz, así como también la resistencia de la partícula a ser penetrada por la fisura.

Por otro lado, existe una contribución de una componente en modo de fractura de deslizamiento o “modo II”, aunque la existencia de un modo II puro durante la formación de estas marcas difícilmente sucede en la realidad. Sin embargo, los valores de tenacidad mayores encontrados a los esperados en modo I puro han demostrado que este fenómeno sucede al menos en forma parcial. Además, el modo mixto favorece la deformación plástica en la vecindad del escalón, resultando en un aumento aún mayor de la tenacidad a la fractura (Evans et. al., 1983).

### **Microfisuración o “*microcracking*”**

La formación de microfisuras en la zona del frente de fisura puede traer como consecuencia una disminución de la propiedad de fractura intrínseca del material. Sin embargo la disminución del módulo en esa zona (rodeada por material sin afectar) puede frenar la fisura, mejorando la tenacidad extrínseca a la fractura del material.

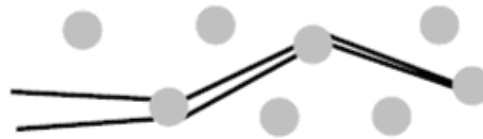


**Figura 1.15:** Mecanismo de microfisuración

### **Deflexión de la fisura o “*Crack deflection*”**

Este proceso ocurre cuando las partículas obstaculizan el avance del frente de fisura y cumple un rol importante en el aumento de la tenacidad a la fractura del material. Fue propuesto por primera vez por Faber y Evans (Evans et. al., 1983).

Para que este mecanismo sea posible, las partículas deben ser más resistentes que la matriz, a fin de evitar la penetración del frente de fisura en las mismas.



**Figura 1.16:** Mecanismo de deflexión de fisura.

Este mecanismo se basa en que la fisura al encontrar la partícula se desvía del plano de propagación. Este cambio de dirección genera un cambio en el modo de sollicitación pasando de modo I a una combinación de modos I-II. A fin de propagar la fisura en tales condiciones de carga, se requiere mayor energía lo que resulta en un aumento de la tenacidad a la fractura del material.

## **5.3. Mecanismos de daño en polímeros reforzados con fibras**

### **Consideraciones generales**

En el caso de los materiales poliméricos reforzados con fibras es importante tomar en consideración si el refuerzo se encuentra en forma de fibras cortas, fibras largas, si se presenta en forma unidireccional, mat al azar o bien en forma de telas. Dependiendo de estas variables es posible encontrar diferentes formas de falla, las que se describirán a continuación

Cuando las fibras son alcanzadas por un frente de fisura existen varios fenómenos posibles (Nielsen, 1994):

### **Fractura de fibras**

Las fibras son atravesadas por el frente de fisura, cortándose a ras. Este fenómeno se da en general cuando existe una buena adhesión interfacial. La energía que se consume en este proceso es relativamente baja.

### **Despegue-Arranque de fibras o “Pull out”**

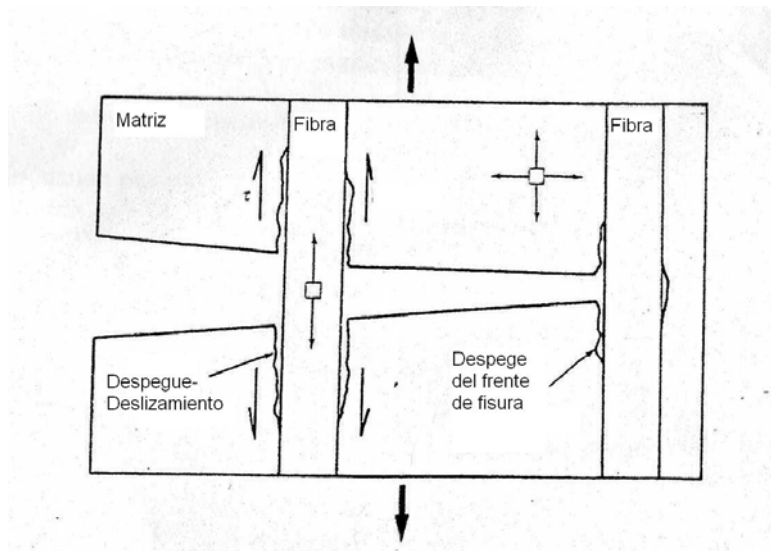
Si se llega al caso donde la adhesión interfacial es lo suficientemente baja como para producirse el despegue, pero lo suficientemente alta para producir la fractura de la fibra, la fibra se fractura en un lugar que no es necesariamente el frente de fisura y se desliza a través de la matriz consumiendo considerable cantidad de energía por rozamiento y redistribuyendo las tensiones en el vértice de la fisura. Este es el mecanismo conocido como “pull out” o despegue-arranque de fibras.

### **Fisuración transversal y separación longitudinal**

Cuando un frente de fisura llega a la interfase con una fibra que se encuentra en ángulo recto, pueden ocurrir principalmente 2 fenómenos: que la fisura penetre la fibra sin desviarse o bien que la fisura sea desviada por la fibra. Para que ocurra el desvío de fisura deben presentarse condiciones tensionales locales que alcancen para el despegue de la fibra, las cuales implican la combinación de modos I y II en forma local. De esta manera para que ocurra el despegue y la deflexión de la fisura, el trabajo de fractura para propagar la misma a través de la interfase debe ser menor al necesario para atravesar la fibra.

En los materiales reales la fisuración transversal y la separación longitudinal ocurren en el frente de fisura y detrás del mismo. Esto se debe a que constituyentes con distintos módulos están en contacto en la interfase, creándose así tensiones de corte, no solo en el frente de fisura sino detrás del mismo.

Este comportamiento se esquematiza en la Figura 1.17



**Figura 1.17:** Mecanismo de figuración transversal y separación longitudinal.

### Efecto de la longitud de las fibras

En los compuestos reforzados con fibras cortas la carga se transfiere enteramente mediante la interfase fibra-matriz. Dado que la matriz posee menor módulo que el refuerzo, considerando adhesión perfecta, se crea en la interfase una distribución de tensiones de corte. Si se aplica un análisis de equilibrio entre la fibra y la matriz (Mallick, 1993) teniendo en cuenta la longitud de la fibra, sus propiedades mecánicas y las propiedades interfaciales, es posible obtener una expresión para la longitud crítica de fibra necesaria para alcanzar la resistencia máxima de la fibra:

$$L_c = (\sigma_f / 2 \tau) d_f \quad (14)$$

Donde:  $L_c$  es la longitud crítica,  $\sigma_f$  es la resistencia de la fibra,  $\tau$  es la resistencia interfacial y  $d_f$  el diámetro de la fibra.

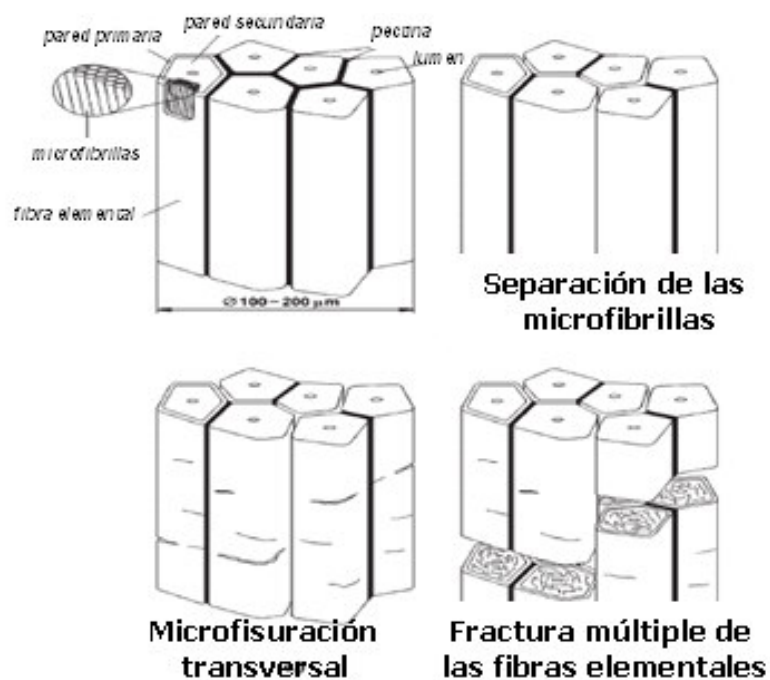
Este valor resulta de importancia fundamental, ya que si la longitud de la fibra de refuerzo es menor que  $L_c$  la fibra nunca alcanza su resistencia máxima, en cuyo caso la falla ocurre en la matriz o bien en la interfase con la fibra. Es por ello que es de vital importancia elegir un

largo de fibra muy superior a  $L_c$  tal que se asegure la efectividad del refuerzo empleado (Kinloch, 1983).

Por otra parte, la ecuación (14) muestra el efecto de los tratamientos superficiales o de los agentes de acoplamiento ya que para un dado diámetro de fibra y resistencia de la misma el incremento de la resistencia interfacial conlleva a longitudes críticas menores.

#### 5.4 Mecanismos de daño particulares de las fibras naturales

Las fibras naturales son en sí mismas sistemas complejos, por lo que presentan diversos mecanismos de falla propios de las mismas, tal como se muestra en la figura 1.18 (Romhany et. al., 2002).



**Figura 1.18:** Mecanismos de daño propios de las fibras naturales.

#### **Separación de las microfibrillas o defibrilación**

Las microfibrillas se separan por el esfuerzo de corte por falla en la pectina y materiales cementicios que las unen.

### **Microfisuración transversal**

Las microfibrillas fallan en sí mismas sin despegarse, resultando en una pérdida de propiedades mecánicas.

### **Fractura múltiple de las fibras elementales**

Las fibras elementales sufren fractura por la carga longitudinal aplicada.

Otro mecanismo posible, sobre todo en fibras tratadas químicamente es el de colapso de la pared celular, donde la fibra colapsa hacia su interior que se encuentra hueco por la extracción del lumen durante el tratamiento.

## 6. Bibliografía

- Acha B.** , Reboredo M. y Marcovich N.. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, **38**, 6, 1507 (2007).
- Albuquerque A.C.**, Hecker J K., De Carvalho L, Morais d' Almeida J.R Composites. Science and Technology **60**, 6, 833 (2000).
- Anderson, T.L.** en "Fracture Mechanics" ed. Crc (1995).
- Bose S.**, Mahanwar P.A., Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering, , **3**, 65. (2004).
- Chapetti M.** en "Mecánica de materiales" ed. Al margen (2005).
- Chaudhary D.S.**, Jollands M.C., Cser F., Advances in Polymer Technology, **23**, 147 (2004),
- Deshmane C.**, Yuan Q. y Misra R.D.K. Materials Science and Engineering: A, **452-453**, 592 (2007).
- Doan T**, Brodowsky H y Mäder E., Composites Science and Technology, **67**, 13, 2707 (2007).
- Dua**, McCullough , Palmese G.R., Polymer composites **20**, 3, 379 (1999).
- Evans A.G.**, Williams S., Beaumon P.W.R., Journal of materials science, **20** 3668 (1985).
- Faber K.T.** y. Evans A.G., Acta Metall **31** 4. 565 (1983).
- Fraga, A.N.** Frulloni E., O. de la Osa, Kenny J.M., Vázquez A Polymer Testing, **25**, 2, 181 (2006).
- Gassan, J.** , Bledzki, A.K. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, **28**, 12, 1001 (1997).
- Gassan, J.** , Bledzki, A. K., Composite Science and Technology, **9** 1303 (1999).
- Gassan, J.**, Bledzki, A.K., Journal of Applied Polymer Science, **71** 4 623 (1999).
- Gorna K.**, Hund M., Vučak M., Gröhn F. , Wegner G. Materials Science and Engineering: A, **477**, 1-2, 217 (2008).
- Hong, C.K** Hwang I., Kim N., Park D.H., Hwang B.S., Nah C. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, **1**, (2008).



- Huang Y.**, Hunston D.L., Kinloch A. J., Riew C. K. en "Toughened Plastics I" American Chemical Society, Washington (1993).
- Johnsen B.B.**, Kinloch A.J., Mohammed R.D., Taylor A.C y Sprenger S.. Polym. , **48**, 530 (2007).
- Kinloch A.J.** en "Fracture Behaviour of Polymers" Applied Science Publishers (1983).
- Kultural S.E.** ,Eryurek I.B Materials & Design, **28**, 3, , 816(2007).
- Lee J.**, Yee A.F., Polymer **42**, 589 (2001).
- Mai Y,W** en "Polymer Blends Vol 2" ed. Wiley (1999).
- Mallick P.K.**, en "Fiber reinforced composites" ed Marcel Dekker (1993).
- Mukherjee, A.**, Ganguly, P.K. and Sur, D.J., J. Text. Inst., **84**, 348 (1993).
- Mwaikambo, L.Y.**, Ansell, M.P., J. Appl. Polym. Sci. **84**, 2234. (2002).
- Nielsen, L.** en "Mechanical properties of polymers and composites" Nueva York ISBN 0-8247-8964-4. (1994).
- Nishino T.** en "Green Composites, Polymer composites and the enviroment" Woodhead Publishing limited. Cambridge (2004).
- Plackett D**, Løgstrup Andersen T, Batsberg Pedersen W y Nielsen L Composites Science and Technology, **63**, 9, 1287(2003).
- Ray Dipa**, Sarkar B.K. Journal of Applied Polymer Science; **80**: 1013(2001)
- Ray Dipa.**, Sarkar, B.K., Rana, A. K., Bose, N.R. , Composites Part A, **32** (2) 119.(2001).
- Ray Dipa.**, Sarkar B. K, Das S. , Rana A. K. Composites Science and Technology, **62**, 7-8, (2002).
- Ray Dipa.**, Sarkar, B. K. , Bose, N., Composites Part A, **33** (2002)
- Ray, Dipa.**, Sarkar, B.K., Das, D., Rana, A. K., Comp. Sci. Tech., **62** 7 (2002).
- Ritchie O.**, Gilbert C. J y. J. M McNaney. International Journal of Solids and Structures, **37**, 1-2, 311 (2000).
- Romhany G.**, Karger-Kocsis J., Czigány T..Journal of appl Polymer Science, **90** 3638-3645 (2003)
- Rowell R.** en "paper and Composites from Agro-Based Resources" Lewis publishers. Boca Ratón Estados Unidos (1997).
- Sabeel Ahmed K.**, Vijayarangan S., Naidu A.C.B., Materials & Design, **28**, 8 , 2287 (2007).

- Sabeel Ahmed K.**, Vijayarangan S. Journal of Materials Processing Technology, **207**, 1-3, (2008).
- Sain M.**, Panthapulakkal S. en “Green Composites, Polymer composites and the enviroment” Woodhead Publishing limited. Cambridge Inglaterra (2004).
- Sarkar BK.**, Journal of Applied Polymer Science, **80**, 1013 (2001).
- Sarkar B. K.** , Dipa Ray Composites Science and Technology, **64**, 13-14, (2004).
- Seki Y.** Materials Science and Engineering: A, (en prensa) (2009).
- Smith W.**, “Ciencia e ingeniería de materiales” ed. Mc Graw-Hill (1998).
- Singh B.**, Gupta M. y Verma A. Composites Science and Technology, **60**, 4, 1, 581 (2000).
- Stefani P.M.**, Garcia D., Lopez J., Jiménez A., J. Therm. Anal. Cal., **81**, 315. (2005).
- Stefani P.M.**, Cyras V., Tejeira Barchi A., Vazquez A., Journal of Applied Polymer Science, **99**, 2957 (2006).
- Vallo C.** “Propiedades mecánicas de resinas epoxi y sus compuestos con vidrio particulado y elastómeros” Tesis Doctoral, Mar del Plata (1992).
- Wang M.**, Shen Z., Cai C., Ma S., Xing Y., Journal of Applied Polymer Science, **92**, 126 (2004).
- Wetzel B.** Rosso P.,Hauptert F.,Friendrich K., Engineering Fracture Mechanics **73** 2375. (2006).

## **II- Compuestos en láminas yute-viniléster**

## **II- Compuestos en láminas yute-viniléster**

La creciente utilización de materiales compuestos en aplicaciones estructurales, principalmente como una alternativa de los materiales tradicionales, requiere de un conocimiento profundo de una amplia variedad de propiedades. En particular, para el diseño seguro de estructuras y componentes ingenieriles sujetos a sollicitaciones externas resulta crítico conocer la resistencia mecánica y la tenacidad a la fractura de los materiales. En el caso de los materiales compuestos reforzados con fibras naturales quedan aún algunas cuestiones sin resolver, tales como los factores determinantes de su comportamiento mecánico.

Este capítulo se refiere al estudio del refuerzo (telas de yute) y sus posibles modificaciones químico-mecánicas previas a su incorporación en una matriz polimérica. Se describe también, la obtención de compuestos yute-viniléster y se presentan los resultados de su caracterización mecánica y morfológica por medio de diversas técnicas experimentales.

### **1. Optimización del refuerzo**

#### **1.1 Introducción**

Existen diversos tratamientos propuestos en la literatura para mejorar las propiedades de la adhesión fibra-matriz (Mwaikambo y Ansell, 2002, Dweib et. al., 2004) y con esto inducir mejores propiedades mecánicas en los materiales compuestos resultantes.

A diferencia de las fibras sintéticas (ej. vidrio), en las que los tratamientos químicos afectan solamente la superficie del refuerzo, en las fibras naturales se inducen también cambios en la interfase entre las fibras elementales, y cambia la rugosidad y la densidad de las fibras técnicas (Ray et. al., 2002 (a), Sreekala et. al., 2004).

Además, otros factores como la orientación de las microfibras de celulosa dentro de cada fibra elemental, modifican las características de cristalinidad de las fibras naturales (Gassan y Bledzki, 1999 (a)).

La capacidad de absorción de carga está gobernada principalmente por la fijación entre las fibras elementales. Por lo tanto, deben considerarse 2 tipos de interfase a la hora de analizar las fibras naturales. Por un lado, existe la interfase entre las fibras elementales, y por otro, la interfase entre la mecha de fibra y la matriz. Todos estos factores hacen complicada la dependencia de la respuesta mecánica de este tipo de fibras con los tratamientos que se les aplican (Plackett y Vázquez, 2004, Cyras et. al., 2004).

El tejido de yute, conocido también como arpillera ha sido utilizado por distintos autores como refuerzo de materiales poliméricos (Ray et. al., 2002 (a)). Como se mencionó anteriormente, la posibilidad de tratar las fibras de distintas maneras químico-mecánicas en forma económica, las hacen aún más viables para su incorporación como segunda fase en un material compuesto.

A continuación se analizarán distintos tratamientos realizados a las telas de yute, algunos conocidos como el tratamiento alcalino y la acetilación, y otro tratamiento nuevo: el tratamiento alcalino bajo tensión, estudiando su efecto sobre las telas.

## **1.2. Experimental**

### **1.2.1 Tratamientos realizados sobre las telas de yute**

#### **Lavado**

Las condiciones de procesamiento que convierten las fibras de yute en telas (hilado y tejido), así como también las condiciones de almacenamiento en origen no son conocidas ni controladas, por lo tanto, es posible encontrar en las telas distintos tipos de suciedad tales como partículas de polvo. Asimismo, en el proceso de hilado y tejido se adicionan distintos productos a fin de mejorar la procesabilidad de las fibras.

Para normalizar las condiciones iniciales del refuerzo las telas se lavaron en una solución de detergente al 5% y luego se enjuagaron y secaron en estufa bajo vacío.

### **Acetilación**

La acetilación es uno de los tratamientos más estudiados en los materiales ligninocelulósicos (Alvarez et. al., 2006). Este tratamiento modifica la superficie de la fibra haciéndola más rugosa, con la consecuente mejora en el anclaje mecánico con la matriz polimérica. Asimismo, hace a las fibras más hidrofóbicas lo que disminuye la absorción de agua, que es uno de los mayores problemas en las fibras naturales (Van de Weyenberg et. al., 2006)..

A pesar de la gran cantidad de literatura sobre este tratamiento, pocos autores realizaron este proceso en tejidos textiles como es el caso de las telas de yute utilizadas aquí.

Para este trabajo se sumergieron las telas de yute en ácido acético durante 24 hs a temperatura ambiente. Posteriormente, se las dejó decantar en anhídrido acético conteniendo 2 gotas de ácido sulfúrico concentrado durante 5 minutos. Luego las telas fueron filtradas y lavadas con agua destilada, para finalmente secarse en estufa a 80 °C hasta obtener peso constante.

### **Tratamiento alcalino convencional**

Este proceso es uno de los más difundidos y económicamente viables (Vázquez et. al.,1999, Ray et. al, 2001, Bisanda, 2000, Gassan y Bledzki, 1999 (a), Ray et. al. 2002 (a)). Permite remover impurezas de la fibra tales como ceras, pectinas, sales minerales y cierta cantidad de celulosa y lignina.

La inmersión de las fibras naturales en una solución de Na(OH) promueve cambios estructurales, los que son fuertemente dependientes de los parámetros del proceso (concentración de Na(OH), temperatura y tiempo de tratamiento).

Estos factores, sumados a las diferencias propias de cada tipo de fibra natural (incluso dentro de una misma especie), complican la evaluación del efecto final del tratamiento sobre las propiedades de los compuestos donde se las incorpora (Vázquez et. al.,1999, Rong et. al.,

2001), siendo éstas las causas posibles de las diferencias que reportan los distintos autores.

En cuanto a los efectos del tratamiento en las fibras, el mismo puede transformar la celda cristalográfica de la celulosa I en celulosa II (Cyras et. al., 2004). A su vez es capaz de modificar la topografía de la superficie de la fibra logrando mayor exposición de las fibrillas. Puede también aumentar de manera importante el área total de contacto fibra-matriz y mejorar el acceso de la matriz al espacio entre fibrillas (Stana-Kleinscheck et. al., 1999, Bledzki et. al., 2004).

Otro aspecto importante es el aumento de la rugosidad logrado, que permite un mejor anclaje mecánico fibra-matriz.

En este trabajo, las telas de yute fueron sumergidas en una solución de Na(OH) al 5% p/v 24 horas con agitación continua. Posteriormente se lavaron en agua destilada hasta obtener Ph neutro. Finalmente se secaron a 80°C bajo vacío.

Se ha reportado en la literatura (Cyras et. al., 2004) que este tratamiento conduce a un incremento de las propiedades mecánicas de las fibras dado por una mejor orientación molecular. Este efecto podría ser favorecido por el tratamiento alcalino bajo tensión que se presenta a continuación.

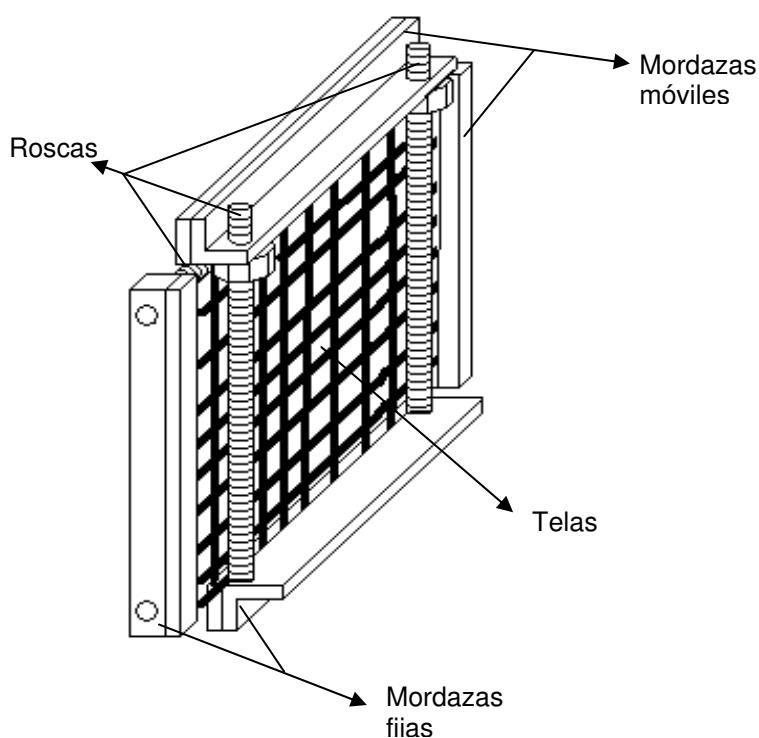
### **Tratamiento alcalino bajo tensión**

Es un hecho conocido que en las fibras de yute se produce una contracción durante el tratamiento alcalino (Gassan y Bledzki 1999 (a)). Algunos autores realizaron pruebas en condiciones isométricas de tratamiento, es decir fijando las fibras para evitar su contracción, obteniendo mejoras moderadas en sus propiedades (Gassan y Bledzki 1999 (a)).

En este trabajo se propone un tratamiento novedoso en telas, que consiste en aplicar tensión durante el tratamiento alcalino en las dos direcciones del tejido. Para ello las telas fueron sumergidas en una solución de Na(OH) al 5% p/v durante 1, 2, 4, 6 y 24 horas con agitación continua, sometidas a una tensión biaxial durante el tratamiento. A fin de lograr la tensión deseada durante el tratamiento se diseñó un dispositivo

que pudiese ser sumergido en la batea de tratamiento, sostuviese las telas y aplicara una tensión predeterminada.

El dispositivo empleado consta de 2 mordazas ajustables separadas por varillas roscadas con tuercas. Una vez fijada la tela a las mordazas, éstas se separan gradualmente con las roscas hasta obtener el nivel de deformación deseado. Simultáneamente, se monta otro dispositivo similar en el otro eje de las telas y así se consigue la tensión biaxial. El esquema del dispositivo utilizado se puede apreciar en la Figura 2.1.



**Figura 2.1:** Esquema del dispositivo utilizado para tratar telas bajo tensión biaxial.

En todos los casos la elongación utilizada fue del 1.2% en ambos ejes.

Posteriormente, las telas se lavaron en agua destilada hasta lograr quitar toda traza de Na(OH) y obtener Ph neutro. Finalmente se secaron a 80 °C bajo vacío.



### **1.2.2 Determinación del índice TEX de las telas**

El sistema TEX de medición de calidad es ampliamente utilizado para caracterizar tejidos, fibras y mechas desde su adopción a finales del siglo XIX.

El índice TEX se define como el peso en gramos por kilómetro de fibra (g/Km). En este trabajo se realizaron al menos 5 mediciones de este parámetro en el caso de las telas tratadas con cada uno de los distintos tratamientos, así como también en el caso de las telas lavadas.

### **1.2.3 Ensayos de tracción de las telas**

Existen en la literatura diversos resultados de ensayos mecánicos de distintos tipos de fibras naturales (Baley et. al., 2002, Romhání et. al., 2003, Bodros et. al., 2007, Gassan y Bledzki, 1999 (b)). Sin embargo, son pocos los que analizan el comportamiento global de las telas. Es sabido (Gu, 2007), que la fibra posee un comportamiento distinto cuando se encuentra en forma de tela (cuando está dentro de un sistema tejido) que cuando se halla en forma de fibra única o mecha. Es por ello, que se optó por la realización de ensayos de tracción sobre las telas y no ensayos de fibra única o de mechas individuales.

Se realizaron ensayos de tracción uniaxial a las telas según normas ASTM D3379-75 sobre muestras de 150 mm de longitud y ancho nominal de 50 mm. A fin de uniformizar los resultados se realizó un conteo de las mechas en dirección vertical (*warp wise*) y los resultados se refirieron al número de mechas resistentes. Los ensayos se llevaron a cabo en un dinamómetro Instron 4467 a una velocidad de ensayo de 2 mm/min. En estos ensayos se determinó la complianza (desplazamiento / carga) de las telas. Se realizaron 5 ensayos para cada tipo de tela.

### **1.2.4 Análisis por difracción de rayos X**

Con la finalidad de analizar si existen cambios morfológicos inducidos por el nuevo tratamiento alcalino bajo tensión se realizó el análisis por difracción de rayos X de las fibras de yute con dicho tratamiento y con fibras lavadas para comparar. Es importante mencionar que se eligieron las telas tratadas con álcali bajo tensión durante 4 y 24 hs para este estudio, ya que en los ensayos de tracción estas telas fueron las que mejor comportamiento mecánico presentaron (mayor rigidez), como se verá más adelante.

Se prepararon muestras en forma de polvo de fibras extraídas de las telas tratadas con álcali bajo tensión mencionadas y de telas lavadas. Las mediciones se realizaron en un equipo Phillips PW 1050/25 operando en un rango de  $2\theta$  de  $5^\circ$  a  $70^\circ$  a temperatura ambiente. La velocidad de barrido fue de  $1^\circ/\text{min}$  y la radiación utilizada fue de  $\text{CuK}\alpha$ . Se determinó el índice de cristalinidad a partir del análisis de los espectros obtenidos como la relación entre el área bajo los picos cristalinos y el área total del espectro (Sanjeeva et. al., 2000).

### **1.2.5 SEM de las telas**

Las telas lavadas y tratadas con álcali bajo tensión durante 4 y 24 hs fueron observadas con un microscopio electrónico JEOL JSM-6460LV a fin de identificar posibles cambios morfológicos.

## **1.3. Resultados**

### **Caracterización de las telas**

Los resultados del índice TEX obtenidos para la telas de yute con distintos tratamientos se muestran a continuación en las tablas 2.1 y 2.2 para las telas acetiladas y tratamiento alcalino convencional, y para telas con tratamiento alcalino bajo tensión respectivamente.

<b>Tratamiento</b>	<b>Calidad (TEX)</b>	<b>desv. estándar</b>
Sin tratar	351,80	76,63
Acetilado	300,40	117,30
AL 24h	261,40	41,05

**Tabla 2.1:** Calidad de las telas acetiladas y con tratamiento alcalino convencional.

<b>Tratamiento</b>	<b>Calidad (TEX)</b>	<b>desv. estándar</b>
Sin tratar	351,8	76,63
AL-T 1h	328,4	89,73
AL-T 2h	303,2	40,56
AL-T 4h	279,4	33,12
AL-T 6h	258	55,54
AL-T 12h	299,6	59,62
AL-T 24 h	253,2	61,18

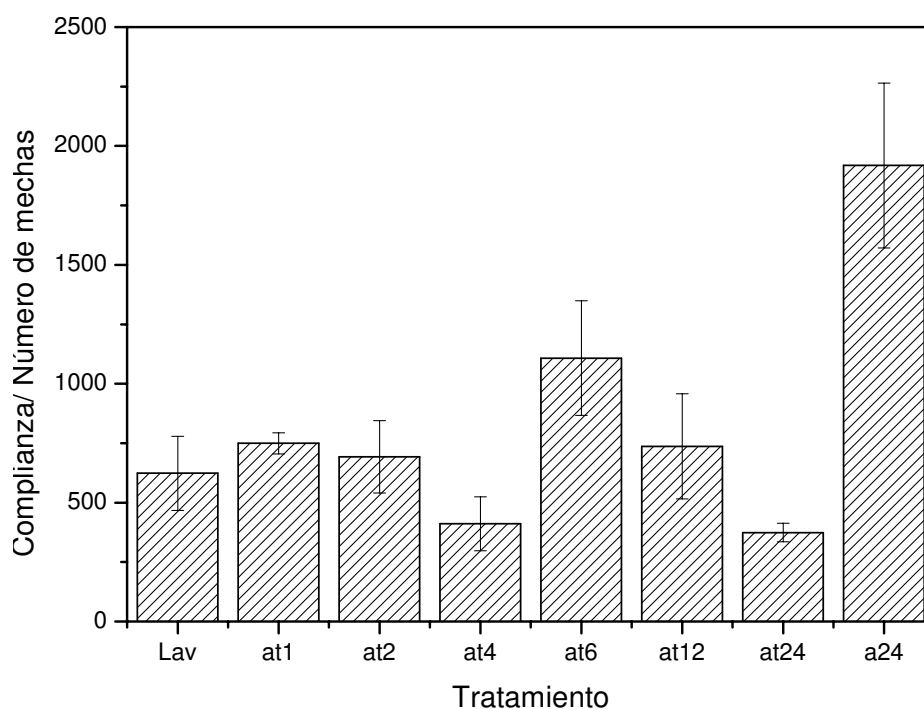
**Tabla 2.2:** Calidad de las telas con tratamiento alcalino bajo tensión.

Se observa que para los tratamientos alcalinos tanto convencional como bajo tensión los valores TEX son menores que para la tela lavada y en el caso del tratamiento alcalino bajo tensión disminuyen al aumentar el tiempo de exposición de las fibras al Na(OH). Esto se atribuye a una mayor remoción de materiales tales como pectina y parte de hemicelulosa producido por el ataque del Na(OH), que disminuye el peso total de la fibra por unidad de longitud.

Por su parte, el tratamiento de acetilación conduce a telas con valores de TEX menores que el de la tela sin tratar debido a la remoción de material cementicio, ceras e impurezas a causa del tratamiento.

Los resultados anteriores indican que los diferentes tratamientos condujeron a una remoción de materiales de la fibra, que fue mayor a medida que aumentó el tiempo de tratamiento.

En la Figura 2.2 se muestran los resultados obtenidos en los ensayos de tracción para las telas con el tratamiento alcalino convencional y con el nuevo tratamiento alcalino bajo tensión a diferentes tiempos de exposición.



**Figura 2.2:** Complianza de las telas estudiadas. Lav: telas lavadas, at: telas con tratamiento alcalino bajo tensión, a: telas con tratamiento alcalino sin tensión. Los números indican el tiempo en horas de exposición al tratamiento.

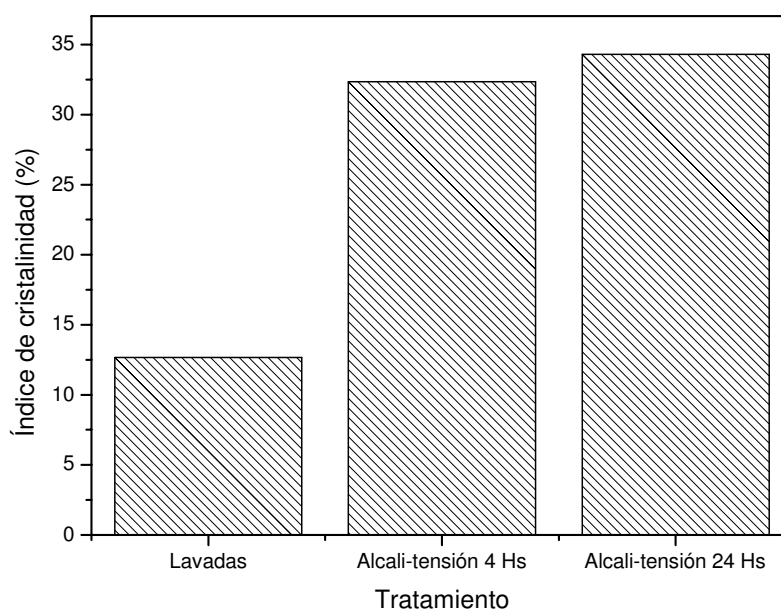
Se observa una importante disminución en los valores de la complianza y en consecuencia, un aumento de la rigidez, para las telas tratadas con álcali bajo tensión durante 4 y 24 hs. Por otro lado, se aprecia un marcado aumento de la complianza en las telas tratadas con álcali sin tensión durante 24 hs., debido al daño provocado por un exceso en el tiempo de tratamiento, como se verá más adelante.

Se ha reportado con anterioridad un aumento en el módulo y la resistencia de las fibras naturales atribuido al cambio de celulosa I a celulosa II promovido por el tratamiento alcalino, lo que lleva a un empaquetamiento más ajustado de las cadenas y una mayor orientación molecular (Cyras et. al., 2004).

Además, en los trabajos de Alvarez y colab. (Alvarez et. al., 2005) se reporta un máximo de rigidez con el tiempo de tratamiento alcalino. Análogamente para las telas estudiadas aquí, el mínimo en el valor de complianza observado para 4 hs. de tratamiento alcalino bajo tensión podría atribuirse a un máximo en la rigidez de las fibras individuales.

Otros autores reportaron resultados similares a los anteriores (Gassan y Bledzki, 1999 (b)) para compuestos de matriz epoxi con yute tratado bajo condiciones de contracción controladas. Estos autores explican el aumento del módulo en términos de la ruptura de enlaces entre los diferentes compuestos de la fibra, la formación de nuevos puentes de hidrógeno entre algunas cadenas de celulosa y cambios en la orientación de las cadenas moleculares, así como también como consecuencia de una reducción en el diámetro de la fibra.

En la Figura 2.3 se muestran los resultados del Índice de Cristalinidad (IC) para las fibras extraídas de telas lavadas y de telas tratadas con álcali bajo tensión.



**Figura 2.3:** Índice de cristalinidad de las telas lavadas y las telas con tratamiento alcalino bajo tensión durante 4 y 24 hs.

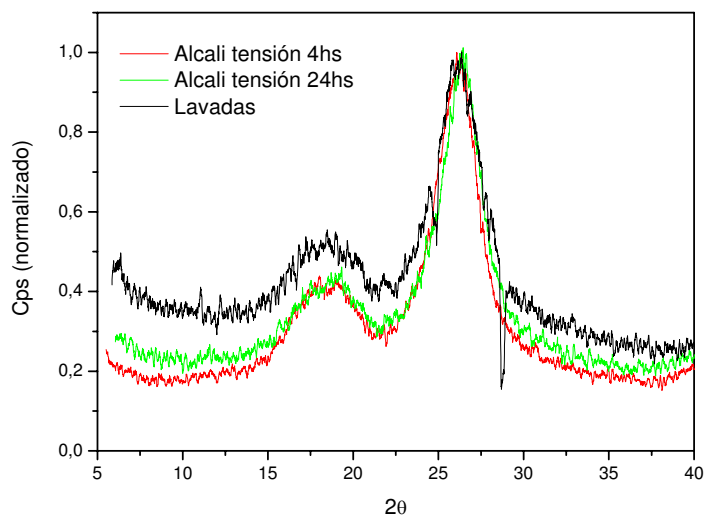
Se observa un marcado aumento en la cristalinidad para las telas tratadas con álcali bajo tensión durante 4 y 24 hs respecto a las telas lavadas. Es importante aclarar que como está establecido en la literatura (Ray et. al. 2002 (b)) no solamente el grado de cristalinidad afecta las propiedades de la fibra. Otros factores esperados en estos tratamientos bajo tensión, como la distribución de tamaños del cristal, juegan un rol importante en las características finales de las fibras. Sin embargo, un

análisis más detallado de estos factores escapa a los objetivos de este trabajo.

La figura 2.4 presenta los espectros obtenidos para las diferentes telas una vez normalizados. Si bien no fue posible identificar en los mismos el cambio cristalográfico de celulosa I a II mencionado, se aprecia con claridad que el halo perteneciente a la parte amorfa de la celulosa es superior en las telas lavadas que en las telas tratadas, justificando el notable aumento en la cristalinidad encontrado para estas últimas (Mansikkamaki et. al., 2007).

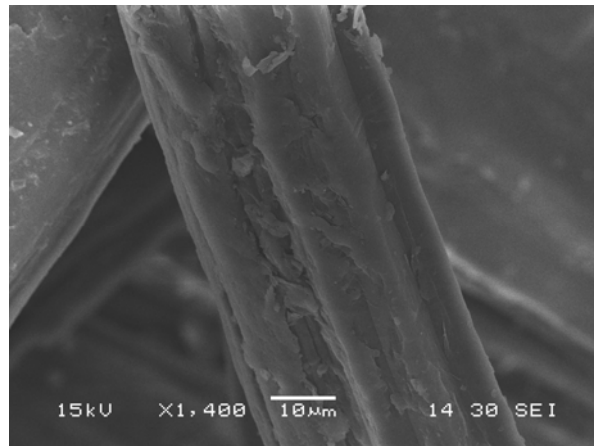
La baja concentración de hidróxido de sodio utilizada en este trabajo (5% p/v) es responsable de que no se haya producido el cambio de celulosa I a II (Mansikkamaki et. al., 2007, Meshitsuka et. al., 1996).

Otros autores reportan este cambio pero en concentraciones de Na(OH) superiores al 10% p/v. (Oh et. al. 2005, Cyras et. al., 2004). Por lo tanto, se puede concluir que la mejora en el índice de cristalinidad de la fibra inducida por el nuevo tratamiento alcalino bajo tensión se debe a la remoción de materiales amorfos del sistema y no a cambios en la estructura cristalográfica (Meshitsuka et. al., 1996).

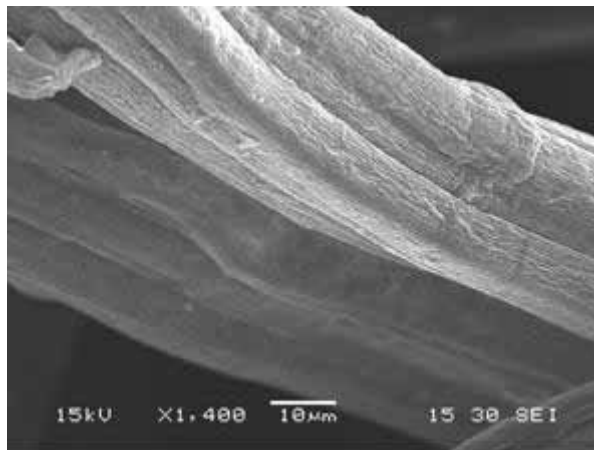


**Figura 2.4:** Espectros de difracción de rayos X de las telas lavadas y de las telas con tratamiento alcalino bajo tensión durante 4 y 24 hs.

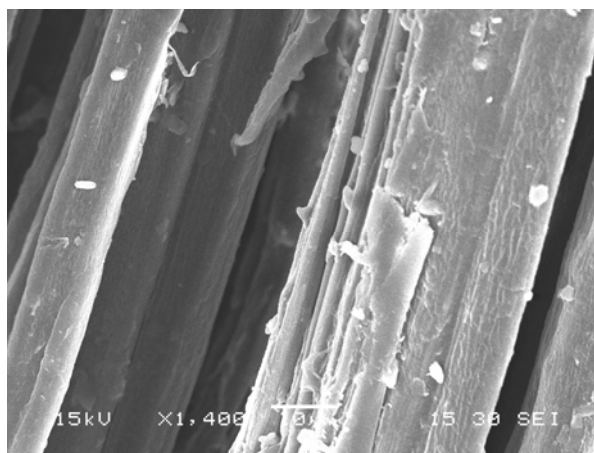
La figura 2.5 a-c se muestra micrografías de las fibras lavadas, y de las fibras con tratamiento alcalino bajo tensión durante 4 y 24 hs respectivamente.



a)



b)



c)

**Figura 2.5:** Micrografías de las telas lavadas y de las telas con tratamiento alcalino bajo tensión durante 4 y 24 hs.(a) Telas lavadas. (b) Telas con tratamiento alcalino bajo tensión por 4 hs. (c) Telas con tratamiento alcalino bajo tensión por 24 hs.

En las micrografías anteriores se observa que las telas tratadas con álcali bajo tensión por 4 hs presentan una superficie más limpia que las telas lavadas. Por otro lado para el tiempo de tratamiento de 24 hs la fibra aparece dañada apreciándose microfisuración transversal de la misma.

## **2. Compuestos en láminas yute-viniléster**

### **2.1 Introducción**

Es un hecho bien conocido que las propiedades de las fibras no son el único factor determinante del comportamiento global del material compuesto.

En consecuencia, una vez optimizadas las telas, se estudió la respuesta de las mismas cuando se las incorpora en un material compuesto.

Se obtuvieron compuestos en láminas de matriz viniléster reforzados con telas de yute con distintos tratamientos.

Por un lado, se utilizó el tratamiento alcalino bajo tensión durante distintos tiempos de exposición. Por otro lado, se estudiaron compuestos con telas lavadas y con tratamiento alcalino convencional y acetiladas con fines comparativos.

Para caracterizar los compuestos obtenidos se realizaron ensayos de tracción uniaxial, ensayos de corte en compresión, ensayos de viga corta y ensayos de fractura inter e intra laminar.

Además, un análisis de las superficies de fractura de los compuestos ensayados en tracción y en fractura intralaminar mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), permitió correlacionar la morfología de las superficies de fractura con el comportamiento observado en los distintos materiales.



## 2.2 Experimental

### 2.1.1 Obtención de los compuestos en láminas

Los compuestos en láminas viniléster-yute se obtuvieron mediante la técnica de “*hand lay-up*” y moldeo por compresión.

En este trabajo se optó por la utilización de una matriz viniléster, debido a sus atractivas características tales como elevada resistencia química, buenas propiedades mecánicas (módulo y resistencia a la tracción), bajo costo y buena reactividad (Li et al,1999). Se empleó una resina viniléster comercial (Derakane Momentum 411-350 de Dow, provista por Poliresinas San Luis, Buenos Aires, Argentina) y un catalizador (peróxido de metiletilcetona *MEKP*) en una proporción en peso de 1:0.05.

Las telas se cortaron con la forma del molde, y se impregnaron con resina. Luego, se colocaron manualmente 4 capas de yute en el molde, teniendo especial cuidado de mantener el paralelismo entre las fibras de las distintas capas. El contenido nominal de fibras resultó del 40% en peso.

Posteriormente, se colocó el molde en una prensa hidráulica a una temperatura de 80 °C por espacio de una hora. Se aplicó una presión de 2 Tn/cm<sup>2</sup> durante el moldeo.

Luego, mediante tornillos que actúan separando las caras del molde, se procedió a desmoldar las placas. Finalmente, las mismas se poscuraron a 140 °C por espacio de 2 hs, situándolas entre láminas de vidrio con un peso en la parte superior, para evitar cualquier deformación de la placa durante el tratamiento de poscurado.

Las dimensiones finales de las placas fueron de 120 x 100 x 3 mm<sup>3</sup>.

Los compuestos obtenidos presentaron características de simetría cuadrada exhibiendo las mismas propiedades en ejes paralelos a los ejes del refuerzo.

### 2.2.2 Ensayos de tracción uniaxial

El ensayo de tracción es uno de los ensayos más ampliamente utilizados para una primera evaluación de la respuesta mecánica de los materiales. Esto se debe a su simplicidad experimental y a la facilidad de interpretación de sus resultados (Bucknall, 2000). Algunos de los parámetros que se obtienen mediante este ensayo son los siguientes:

- Módulo de elasticidad o Módulo de Young, que cuantifica la proporcionalidad entre la carga y el desplazamiento en el rango elástico.
- Tensión de fluencia: valor de la tensión que soporta la probeta en el momento de producirse el fenómeno de la fluencia del material.
- Carga de rotura o resistencia a la tracción: carga máxima alcanzada por el material referida a la sección inicial de la probeta.
- Tenacidad: a partir de la integración de las curvas tensión – deformación, considerando el área de cada muestra se obtienen valores de tenacidad, la que representa la energía absorbida por el material antes de romperse.

En este trabajo se realizaron ensayos de tracción a los compuestos según la norma ASTM D3039M – 95 en un dinamómetro INSTRON modelo 4467 sobre probetas de 3 mm de espesor, maquinadas de las placas obtenidas anteriormente. La velocidad de ensayo utilizada fue de 2 mm/min.

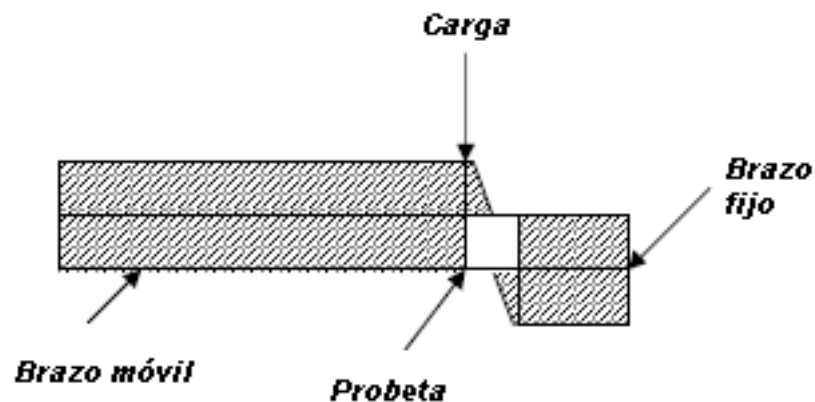
A fin de obtener datos de deformación real durante los ensayos se utilizó un extensómetro mecánico tipo “clip gage” INSTRON, con una longitud inicial calibrada de 12,7 mm.

Se obtuvieron curvas tensión-deformación verdaderas, mediante las cuales fue posible evaluar parámetros de respuesta del material tales como el módulo de Young y la resistencia a la tracción. Los ensayos fueron realizados en la dirección de uno de los ejes principales del compuesto.

### 2.2.3 Determinación de las propiedades interfaciales

Uno de los factores vitales en las propiedades finales de los materiales compuestos es la resistencia interfacial. Para este trabajo se eligieron 2 tipos de ensayo a fin de caracterizar las propiedades interfaciales. Por un lado, se utilizó el ensayo de flexión de viga corta según la norma ASTM D2344-84 para determinar la resistencia interlaminar o "*interlaminar shear strength*" (ILSS), y por otro lado, se realizó el ensayo de corte en compresión o "*compression shear test*" (CST) para obtener la resistencia aparente al corte de los materiales (Lauke et al., 1994, Lauke et al., 1998).

Para los ensayos de corte en compresión la probeta se apoya en 2 mordazas ajustables tal como muestra la Figura 2.6 y se aplica corte puro por compresión.



**Figura 2.6:** Disposición de la probeta y punto de carga en el ensayo de corte en compresión

A partir de los ensayos de corte en compresión se determinó la resistencia al corte aparente  $\tau_D$  como  $P_{max}/A$ , donde  $P_{max}$  es la carga máxima medida en el ensayo y  $A$  es el área resistente de la probeta.

Estos ensayos se realizaron en el Instituto Leibnitz de Dresden Alemania, a una velocidad de 1 mm/min sobre probetas de 8 x 8 x 3 mm<sup>3</sup> en el marco de una colaboración con el Prof. Bernd Lauke.

## 2.2.4 Ensayos de fractura cuasiestática

### Ensayos de fractura intralaminar

A fin de conocer el comportamiento a la fractura intralaminar de los compuestos, se llevaron a cabo ensayos de fractura sobre probetas de flexión en 3 puntos tipo *SENB* (“single edge notched bending”) de 10 x 3 x 45 mm<sup>3</sup> en el dinamómetro INSTRON antes mencionado, a 1 mm/min de acuerdo con la norma ASTM D5045-93.

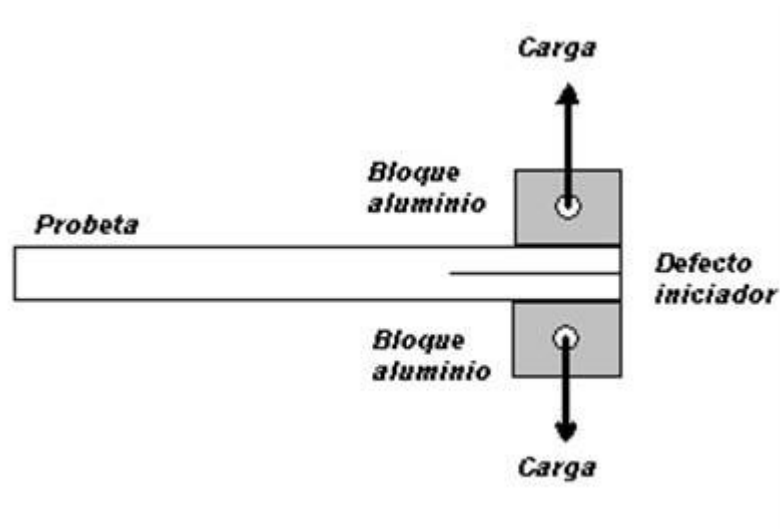
Se cortaron las probetas a partir de las placas obtenidas según se describió en la sección 2.1.1. Se maquinaron las entallas y luego se deslizó una hoja de bisturí nueva a cada una a fin de lograr una entalla aguda. Las relaciones profundidad de entalla/ancho ( $a/W$ ), espesor/ancho ( $B/W$ ), y distancia entre apoyos/ancho ( $S/W$ ), se mantuvieron iguales a 0.5, 0.5 y 4, respectivamente.

En estos ensayos se determinaron el factor crítico de intensidad de tensiones ( $K_{IC}$ ) y la tasa crítica de liberación de energía ( $G_{IC}$ ) a partir de los registros carga-desplazamiento obtenidos, siguiendo el procedimiento descrito en la norma ASTM D5045-93 y en la sección 4 del Capítulo I.

### Ensayos de fractura interlaminar o (delaminación) en Modo I

Se realizaron también ensayos de delaminación para obtener el parámetro de fractura interlaminar,  $G_{IC}$ , según la norma ASTM D5518-84 y el Protocolo del ESIS (“European Structural Integrity Society”, 1992) para modo I.

En este ensayo se inducen cargas de tracción al compuesto en forma perpendicular a la dirección del laminado mediante bloques de aluminio o “*tabs*” adheridos al mismo, tal como se muestra en la Figura 2.7.



**Figura 2.7:** Probeta, defecto iniciador y cargas en el ensayo de delaminación en modo I.

Los ensayos se llevaron a cabo en la máquina universal de ensayos INSTRON a 1 mm/min. La geometría de las probetas utilizadas fue variada desde 3 mm a 10 mm de espesor x 30 mm x 120 mm. Para generar el defecto iniciador se introdujo durante el moldeo una lámina de aluminio previamente rociada con desmoldante de 0.1 mm de espesor y 30 mm de longitud.

### **2.2.5 Análisis de las superficies de fractura**

Las superficies de fractura de las muestras ensayadas en tracción y fractura intralaminar fueron observadas con un microscopio electrónico JEOL JSM-6460LV.

## **2.3 Resultados**

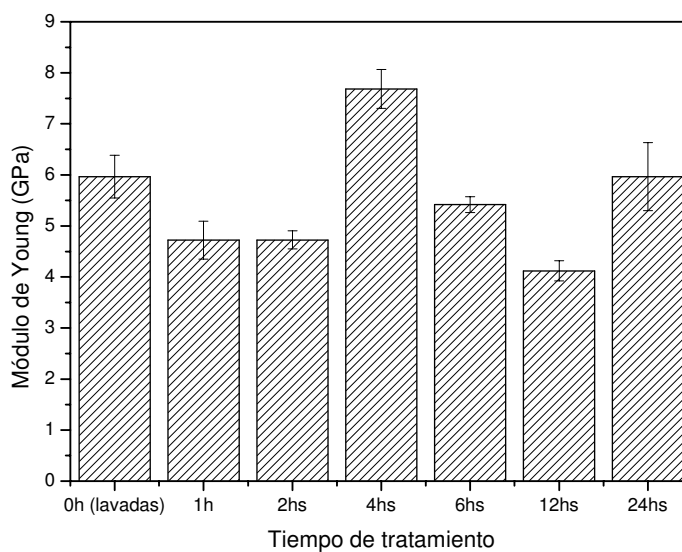
### **Caracterización de los compuestos en láminas**

#### **2.3.1 Comportamiento en tracción**

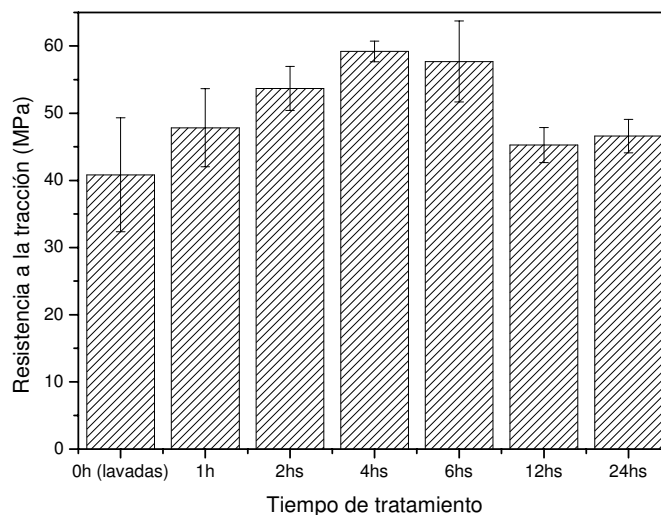
Las telas de yute tratadas con álcali bajo tensión durante 4 hs. presentaron la mayor rigidez según se vió en la sección 1.3. Sin embargo, como se señaló antes, esto no garantiza que los compuestos resultantes posean las mejores propiedades mecánicas. En consecuencia, se evaluaron las propiedades de tracción de los

compuestos yute-viniléster con telas tratadas durante distintos tiempos de tratamiento y los resultados se compararon con los compuestos con telas lavadas.

La Figura 2.8 a y b muestran los resultados del módulo de Young y de la resistencia a la tracción. Es posible observar que el compuesto con telas tratadas con álcali bajo tensión durante 4 hs muestra las mejores propiedades de tracción.



a)



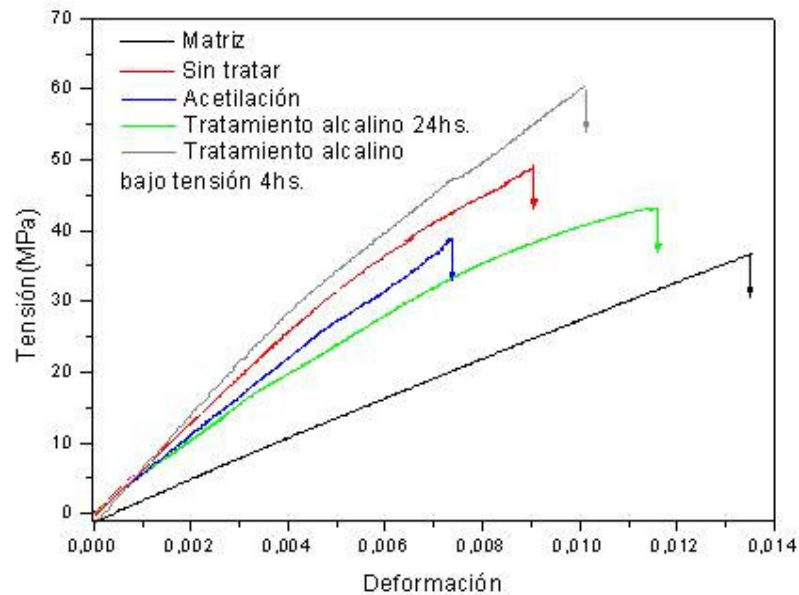
b)

**Figura 2.8:** Propiedades de tracción para los compuestos sin tratar y con distintos tiempos de tratamiento alcalino bajo tensión (a) Módulo de Young (b) Resistencia a la tracción.

Como se señaló antes, si bien la mejora en las propiedades mecánicas de la fibra individual o de la tela no es un factor determinante, juega un rol importante en el aumento de propiedades finales del compuesto, siendo las telas con tratamiento alcalino bajo tensión durante 4 hs. las de mejores propiedades mecánicas, como se demostró en los ensayos realizados a las telas (sección 1.3).

Por lo tanto, en lo que sigue solamente se considerará el compuesto con tratamiento alcalino bajo tensión durante 4 hs.

En la Figura 2.9 se muestran las curvas tensión verdadera-deformación verdadera para los compuestos con telas de yute con distintos tratamientos y para la matriz sin refuerzo.

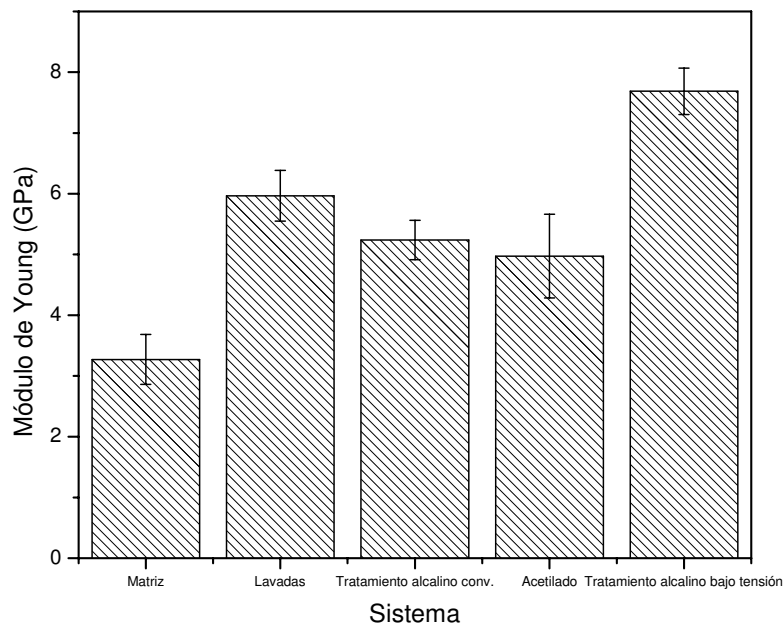


**Figura 2.9:** Curvas tensión verdadera-deformación verdadera para los compuestos yute-viniléster con telas con distintos tratamientos y para la matriz sin refuerzo.

Se puede observar en la Figura 2.9 que, exceptuando el compuesto con fibras acetiladas y la matriz pura, todos los compuestos exhiben cierto grado de no-linealidad en las curvas tensión-deformación, probablemente debido a la aparición de daño incipiente como microfisuración de la matriz, falla de las fibras o arranque de las mismas de la matriz (*"pull out"*). En todos los casos, se observó una caída

abrupta en los valores de carga luego de la fractura lo que sugiere colapso simultáneo de las fibras y la matriz.

En el caso del compuesto con fibras acetiladas, el despegue prematuro de las mechas completas, (como se verá más adelante) impidió el desarrollo de los mecanismos de daño mencionados antes. Por otro lado, la matriz sin refuerzo presenta valores significativamente inferiores de resistencia a la tracción y rigidez respecto de los compuestos y una marcada linealidad en el registro producto de la ausencia del refuerzo y los mecanismos asociados al mismo.



**Figura 2.10:** Módulo de Young para los distintos compuestos y la matriz sin refuerzo.

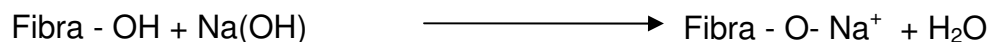
La Figura 2.10 presenta los valores de módulo de Young obtenidos para los distintos compuestos y la matriz viniléster.

Los compuestos, independientemente del tratamiento efectuado a las telas mostraron valores de módulo superiores a los de la matriz. Por otro lado, los compuestos con fibras lavadas presentaron valores de rigidez ligeramente superiores a los de los compuestos con telas con tratamiento alcalino convencional y con telas acetiladas.



Se ha reportado anteriormente el efecto del tratamiento alcalino en fibras (Mukherjee et. al.,1993) y mechas (Plackett y Vázquez, 2004) como un incremento en el módulo elástico de las fibras.

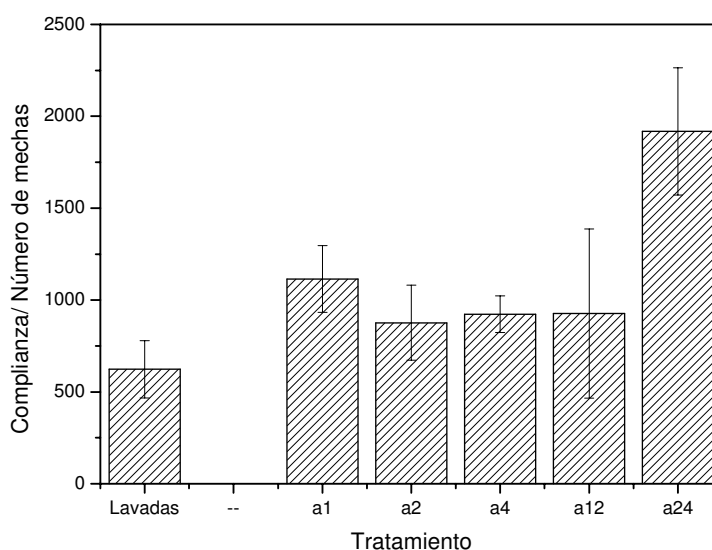
En el caso de los tratamientos alcalinos la reacción esperada es la siguiente:



Asimismo, en el caso del tratamiento alcalino convencional, se espera un incremento en la cantidad de grupos oxidrilos (OH) expuestos debido al cambio del ángulo de espiral (Gassan y Bledzki, 1999 (b)). Estas fibras, con mayor cantidad de grupos OH son más compatibles con la matriz que las fibras sin tratar (Ray et. al., 2002 (a)).

Sin embargo, está bien establecido en la literatura (Cyras et. al., 2004) que los factores mencionados no son los únicos determinantes de las propiedades finales del material compuesto, como se señaló antes.

Para tratar de explicar el efecto perjudicial del tratamiento alcalino convencional realizado aquí, se realizaron también ensayos de tracción a las telas con tratamiento alcalino convencional a distintos tiempos (Figura 2.11). Se observó que evidentemente el tiempo de 24 hs. resultó excesivo y las telas con menores tiempos de tratamiento exhibieron mayor rigidez. En consecuencia, el menor valor de módulo de los compuestos con telas tratadas con álcali sin tensión respecto al compuesto con telas lavadas podría atribuirse a este efecto.

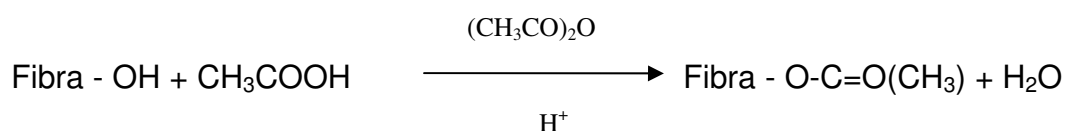


**Figura 2.11:** Complianza de las telas estudiadas. a: telas con tratamiento alcalino sin tensión. Los números indican el tiempo en horas de exposición al tratamiento.

Sin embargo, en ningún caso las telas con el tratamiento alcalino convencional alcanzaron la rigidez obtenida con el nuevo tratamiento alcalino bajo tensión óptimo (4hs). (Figura 2.11)

Para los compuestos reforzados con fibras acetiladas no se encontró una mejora en la rigidez. Más aún, el módulo de este material resultó el menor entre los compuestos con fibras tratadas.

En el caso de la acetilación existe la siguiente reacción química:

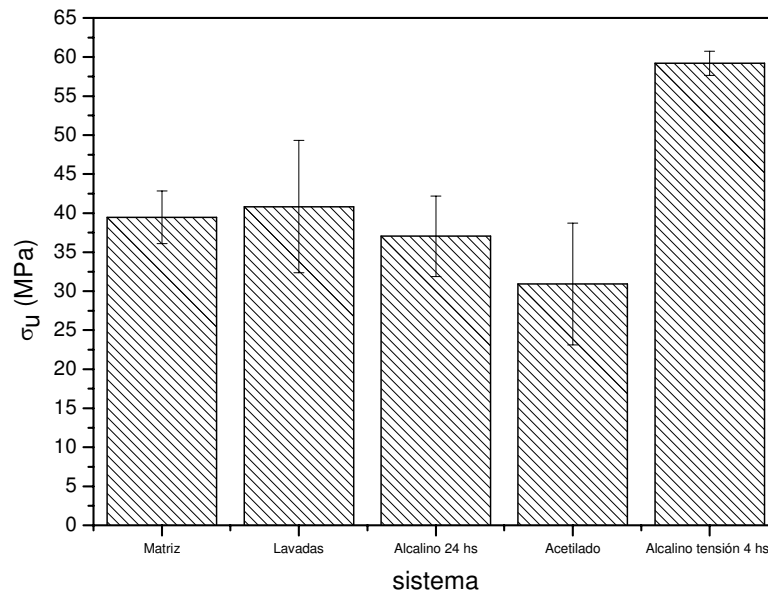


El efecto negativo de la acetilación en la rigidez del material se explica, en parte, por un daño en la estructura de la fibra

En el caso de los compuestos reforzados con telas tratadas con álcali bajo tensión durante 4 hs., en cambio, se aprecia un marcado aumento en el módulo (22% respecto al compuesto con fibras lavadas). Este aumento se atribuye a una mejor conservación de la estructura de

la fibra promovida por el tratamiento, y a una mayor exposición de grupos (OH).

En la Figura 2.12 se aprecian los resultados obtenidos para la resistencia a la tracción de los diferentes compuestos y de la matriz.



**Figura 2.12:** Resistencia a la tracción para los compuestos y para la matriz sin refuerzo.

En la figura anterior no se observan diferencias significativas en los valores de resistencia a la tracción para los materiales reforzados (respecto a la matriz), exceptuando los que poseen telas con tratamiento alcalino bajo tensión durante 4 hs que presentan mayor resistencia y los compuestos con telas acetiladas que exhiben la menor resistencia a la tracción. Una marcada disminución en la adhesión, como consecuencia de que el tratamiento reemplaza grupos hidroxilos por grupos acetilos, lo que reduce la concentración de grupos OH y sitúa grupos voluminosos en los extremos de la estructura sería responsable de la menor resistencia del compuesto con telas acetiladas.

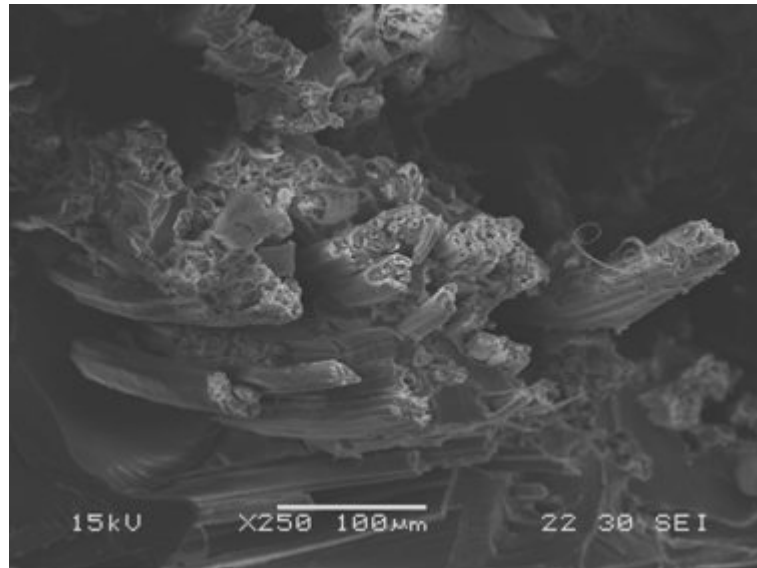
En los compuestos con telas con tratamiento alcalino convencional y acetilación los diferentes factores que existen tales como inferiores propiedades mecánicas de las fibras, disminución de la adhesión interfacial, daño a la estructura de las fibras y las mechas, no

aparecen en el nuevo tratamiento alcalino bajo tensión. En contrapartida, este nuevo tratamiento mejora las propiedades mecánicas de las fibras y promueve la conservación de la estructura tanto de las fibras elementales como de las mechas.

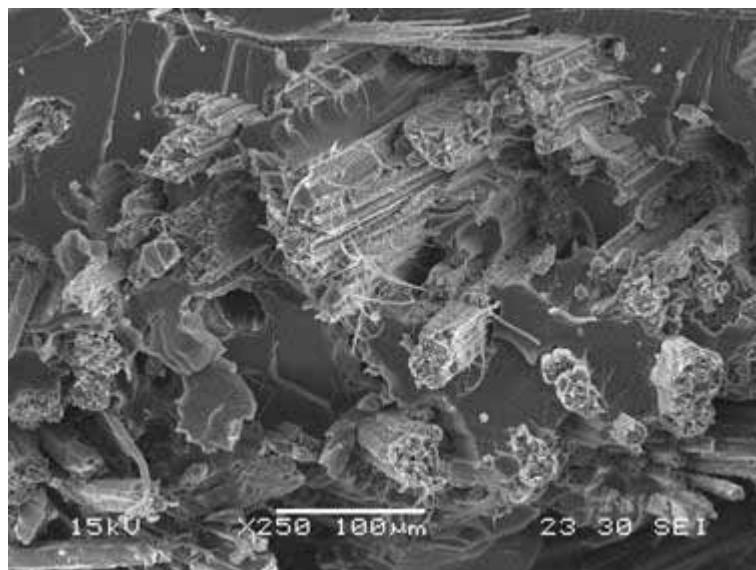
Los resultados obtenidos en tracción sugieren que el tiempo de tratamiento alcalino convencional utilizado (24 hs.) resultó demasiado prolongado promoviendo una remoción excesiva del material cementicio y un daño a nivel morfológico de las fibras, que contrarresta los efectos beneficiosos reportados por otros autores.

### **2.3.2 Análisis de las superficies de fractura de las probetas de tracción**

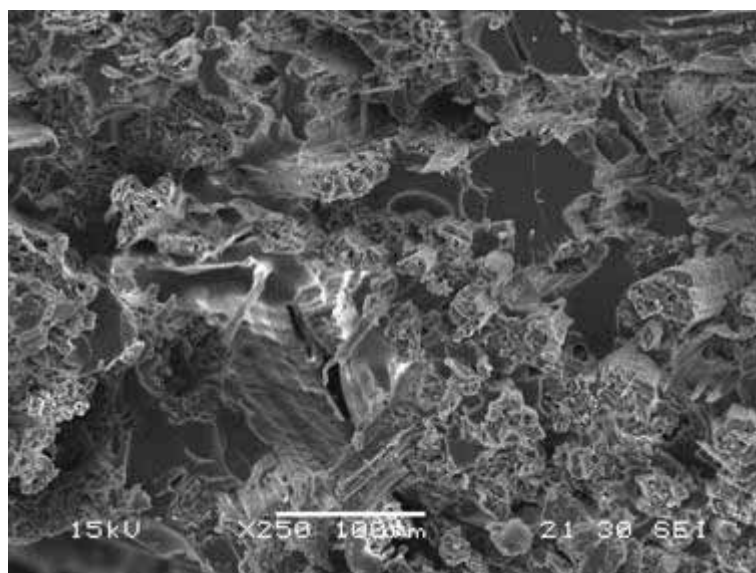
La Figura 2.13 muestra las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM) de las superficies de fractura de las probetas de los distintos compuestos ensayadas en tracción.



a)



b)



c)

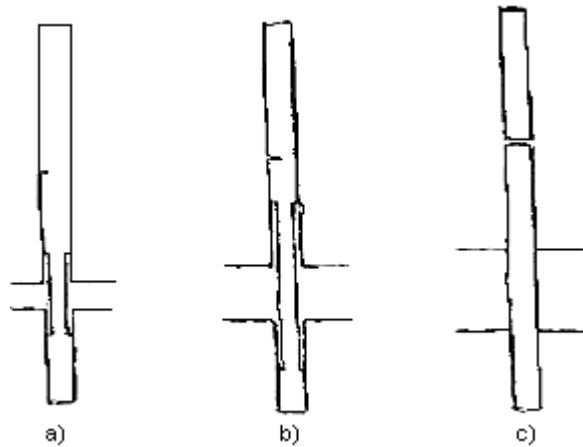


d)

**Figura 2.13:** Micrográficas obtenidas por SEM de las superficies de fractura de las probetas ensayadas en tracción. (a) Compuesto con telas lavadas. (b) Compuesto con telas con tratamiento alcalino convencional. (c) Compuesto con telas acetiladas.. (d) Compuesto con telas con tratamiento alcalino bajo tensión 4 hs.

En todos los casos se observa que las fibras alineadas con la dirección de carga se despegan y arrancan (*“pull-out”*) de la matriz.

Este fenómeno se debe a que las fibras no se rompen necesariamente en el lugar donde se produce la fractura de la matriz, como consecuencia de que la resistencia de las fibras está dada por factores tales como la presencia de impurezas o concentradores de tensiones que se presentan de manera aleatoria. Las primeras fases del mecanismo del despegue-arranque o (*“pull-out”*) se esquematizan en la Figura 2.14.



**Figura 2.14:** Mecanismo de *pull-out* de las fibras: a) la fisura se encuentra con la fibra que la puentea y se genera un despegue parcial. Al mismo tiempo en otra zona de la fibra se genera la fisura que inicia la rotura de la fibra. b) La fisura, el despegue y la rotura de la fibra avanzan. c) Finalmente la fibra se corta y comienza el arranque.

Tomada y modificada de "Loading bearing fibre composites" M. Pigott, (2002)

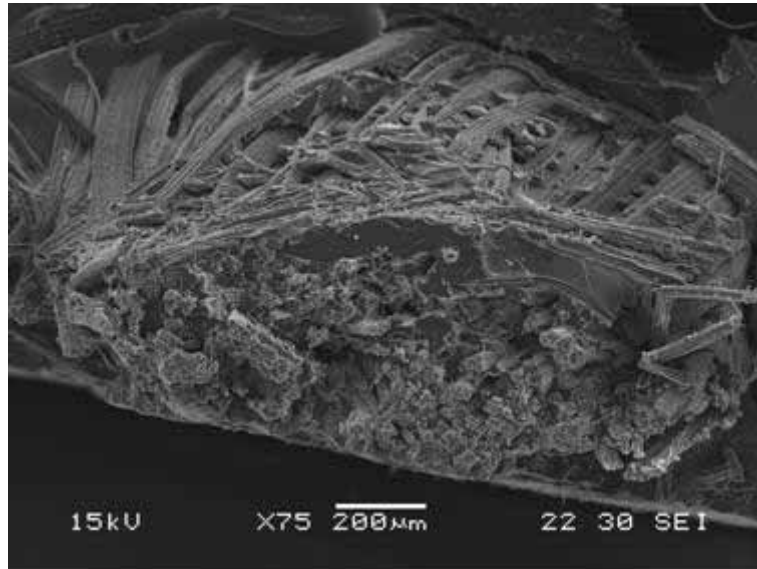
Si la adhesión fibra-matriz es lo suficientemente baja, se produce un despegue gradual de la fibra, y cuando esta finalmente se rompe, un deslizamiento con roce y arranque parcial de las fibras de la matriz, con el consiguiente aumento en el consumo de energía de fractura.

Si la adhesión fibra-matriz es demasiado alta este fenómeno no se produce y la fisura corta al ras a las fibras que se le interponen.

Por lo tanto, en cuanto a la adhesión fibra-matriz se busca un valor lo suficientemente bajo como para producir este fenómeno y darle al mismo una cierta longitud a fin de maximizar su efecto. Pero a la vez, la adhesión debe ser lo suficientemente alta para que este mecanismo involucre un consumo considerable de energía durante su desarrollo.

En el caso de los compuestos con telas sin tratar, y con tratamiento alcalino bajo tensión durante 4 hs. (Figura 2.13 d), la longitud de "*pull out*" es mayor que para el resto de los compuestos analizados. En el compuesto con telas con tratamiento alcalino convencional (Figura 2.13 b) se aprecia una gran cantidad de fibras individuales arrancadas, y menor longitud de "*pull out*". Asimismo, para este compuesto se observa *pull out* de las fibras elementales de la matriz de hemicelulosa y lignina.

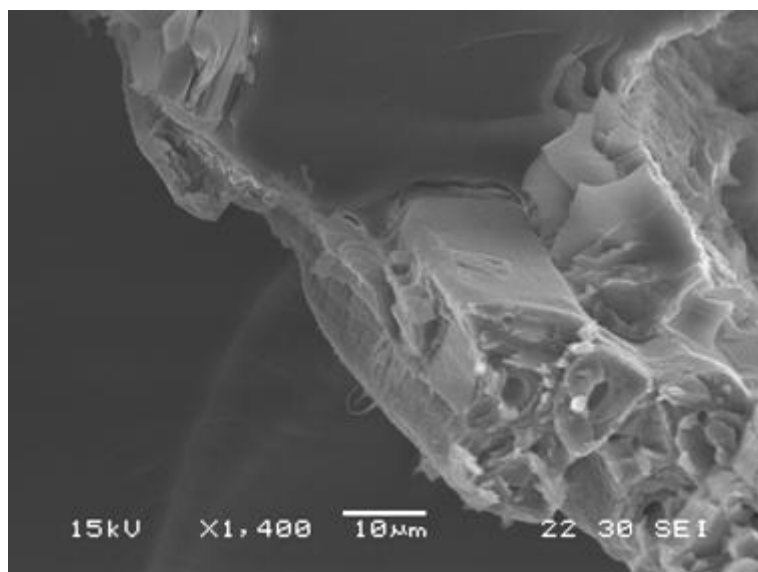
Para el compuesto con telas acetiladas, (Figura 2.13 c) se puede apreciar que la longitud de *pull out* es pequeña, como se señaló antes. Además, en la vista global de la Figura 2.15 se puede observar el arranque de la mecha completa de la matriz viniléster, lo que obstruye el “*pull-out*” individual de las fibras.



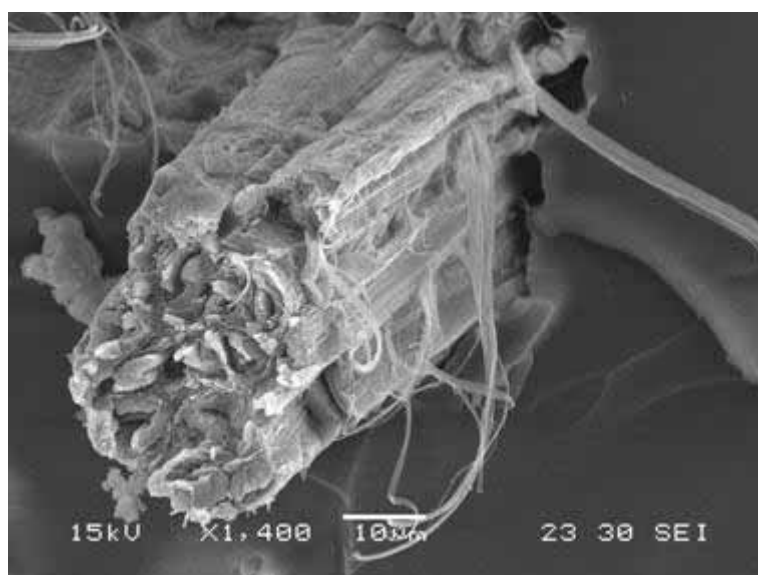
**Figura 2.15:** Vista global del compuesto con fibras acetiladas

En la Figura 2.16 se presentan vistas más cercanas de la Figura 2.13. La mejor adhesión fibra-matriz se obtuvo para los compuestos con telas con tratamiento alcalino bajo tensión durante 4 hs (Figura 2.16 d), como se desprende de la ausencia de espacio libre entre las fibras y la matriz. Sin embargo, independientemente del tratamiento utilizado, las fibras de yute no presentan restos de matriz en su superficie, indicando una interacción fibra-matriz relativamente pobre en todos los casos.





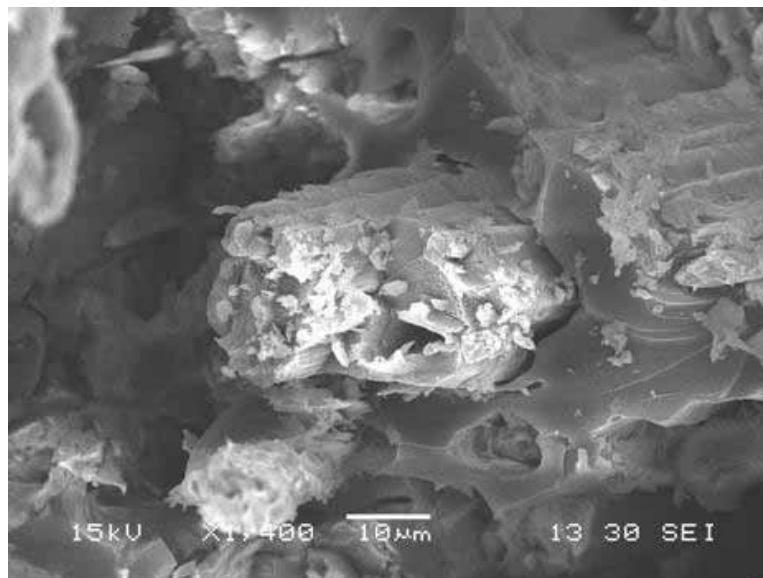
a)



b)



c)



d)

**Figura 2.16:** vistas más cercanas de la figura 2.13. (a) Compuesto con telas lavadas. (b). Compuesto con telas con tratamiento alcalino (c). Compuesto con telas acetiladas. (d) Compuesto con telas con tratamiento alcalino bajo tensión durante 4 hs.

Las fibras con tratamiento alcalino convencional y las acetiladas se muestran notablemente más desfibriladas debido a la extracción de material cementicio durante estos tratamientos (George et. al., 2001). Se evidencia un colapso en la estructura celular después del tratamiento, en concordancia con lo reportado en la literatura por otros autores (Cyras et. al., 2004).

Si bien se espera en ambos casos (tratamiento alcalino convencional y acetilación) una mejora en las propiedades, dada la mayor exposición de fibras a la matriz y el anclaje mecánico de las fibras (Li et al., 2005), en nuestro caso, este efecto probablemente es enmascarado por una mayor pérdida de propiedades debido al daño provocado a las fibras. Por su parte, las telas tratadas con tratamiento alcalino bajo tensión conservan la estructura de las fibras presentando una estructura más compacta, sin mostrar daño en las paredes fibrilares.

### 2.3.3 Ensayo de viga corta

En los ensayos de viga corta realizados para caracterizar las propiedades interfaciales no se pudo lograr el tipo de fractura requerido para validar los resultados: falla por delaminación (Botello et. al., 2003). La falla ocurre, en cambio, en flexión por ruptura simultánea de fibras y “pull out”. Sin embargo, los valores obtenidos pueden ser tomados como orientativos de las propiedades interfaciales. Los resultados se muestran en la Tabla 2.1.

<b>Compuestos con diferentes refuerzos</b>	<b>ILLS aparente (N/m<sup>2</sup>)</b>
<b>Telas lavadas</b>	6,6 ± 0,3
<b>Telas con tratamiento alcalino convencional</b>	7,1 ± 0,3
<b>Telas acetiladas</b>	7,1 ± 0,8
<b>Telas con tratamiento alcalino bajo tensión (4hs)</b>	7.8 ± 0.6

**Tabla 2.1:** Resultados de ensayos de viga corta

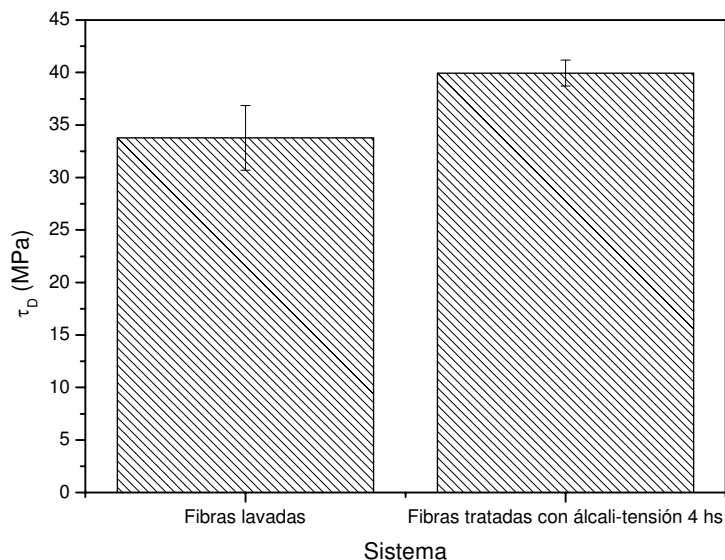
En la tabla anterior se observa que los distintos tratamientos conducen a una mejora en las propiedades interfaciales respecto a los compuestos con telas lavadas, siendo el nuevo tratamiento alcalino bajo tensión el que promueve mejores propiedades interfaciales, en

correspondencia con las observaciones microscópicas de las superficies de fractura.

### 2.3.4 Ensayos de corte en compresión (CST)

Los ensayos de corte en compresión fueron realizados sobre los compuestos con telas sin lavar y compuestos con telas con tratamiento alcalino bajo tensión durante 4 hs., dado que este es el sistema que presentó la mejor combinación en las propiedades estudiadas hasta el momento, y la comparación se realiza con los compuestos con telas sin tratar.

Los valores obtenidos en los ensayos de corte en compresión se muestran en la Figura 2.17.



**Figura 2.17:** Resistencia al corte aparente para los compuestos con telas lavadas y con telas con tratamiento alcalino bajo tensión durante 4 hs.

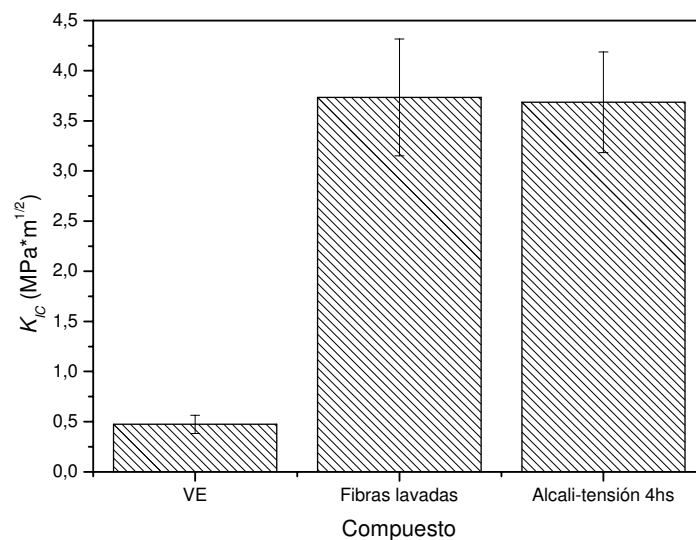
Como se aprecia en la figura anterior, se logró una ligera mejora en el valor de resistencia aparente al corte para el compuesto con telas tratada con álcali bajo tensión, y con ello, la consiguiente mejora en la adhesión interfacial.

Con el tratamiento alcalino se espera un incremento en la concentración y mayor exposición de grupos OH, así como también, cambios de ángulo de espiral (Mukherjee et. al. 1993), como se señaló

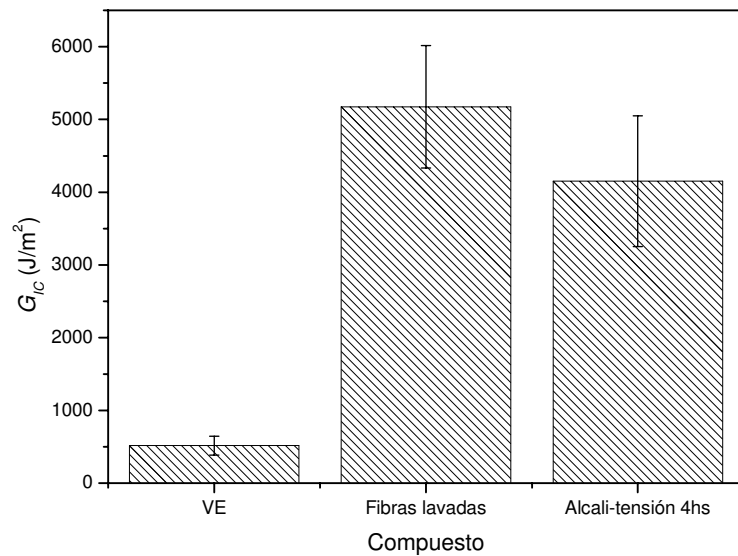
antes. Este último efecto se cree es mayor en el caso del tratamiento alcalino bajo tensión utilizado en este trabajo. Todo esto conlleva a una mayor compatibilidad entre las fibras de yute y la resina viniléster, y con ello a una mayor capacidad de transferencia de carga entre la matriz y el refuerzo.

### 2.3.5 Ensayos de fractura intralaminar

Los resultados de los ensayos de fractura intralaminar se observan en la Figura 2.18 a y b para el factor crítico de intensidad de tensiones ( $K_{IC}$ ) y la tasa crítica de liberación de energía ( $G_{IC}$ ), respectivamente.



(a)



(b)

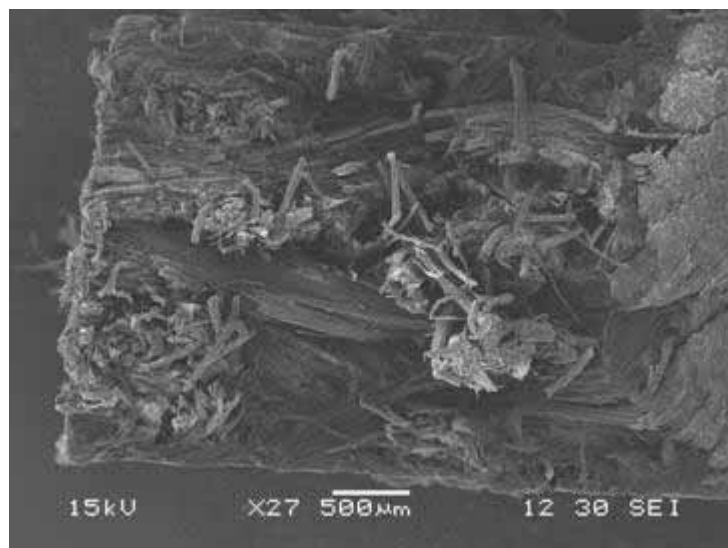
**Figura 2.18:** (a) Factor crítico de intensidad de tensiones  $K_{IC}$  para la matriz viniléster, compuesto con telas lavadas y con telas con tratamiento alcalino bajo tensión. (b) Energía de fractura  $G_{IC}$  para la matriz viniléster, compuesto con telas lavadas y con telas con tratamiento alcalino bajo tensión.

Es posible observar en la Figura 2.18 a, que el factor crítico de intensidad de tensiones ( $K_{IC}$ ) para el compuesto con telas tratadas con álcali bajo tensión no varía significativamente respecto del compuesto con telas lavadas. El tratamiento alcalino bajo tensión, por un lado, promueve una mejor conservación de la estructura de las mechas dando lugar a zonas ricas en matriz donde la fisura puede propagar con facilidad (matriz frágil) y zonas ricas en refuerzo donde se dificulta el crecimiento de fisura. A la vez, dicho tratamiento, mejora las propiedades del refuerzo (resistencia) aumentando el esfuerzo requerido para propagar la fisura y contribuyendo a un aumento en el valor de  $K_{IC}$ . Así, estos dos efectos se compensan para dar valores similares de tenacidad a la fractura para los compuestos con telas tratadas con álcali bajo tensión y sin tratar. En las telas lavadas (sin tratar), la mayor defibrilación trae aparejada la presencia de un gran número de fibras más débiles que obstruyen la propagación de la fisura.

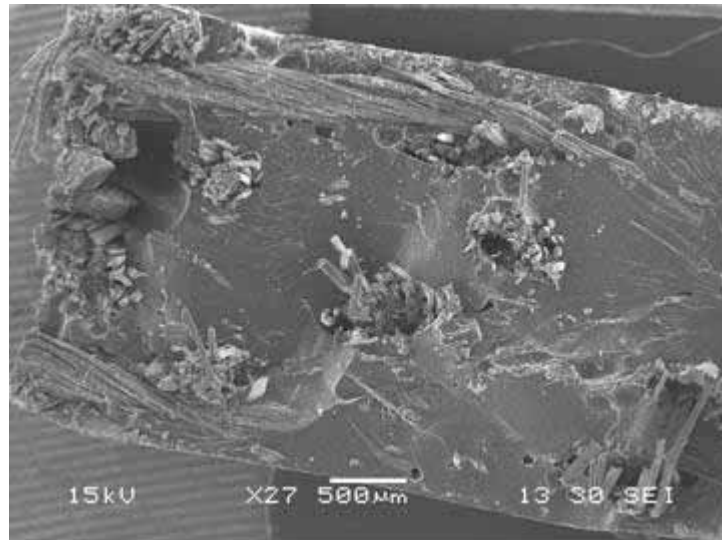
Cabe destacar además que los compuestos poseen valores de  $K_{IC}$  significativamente superiores al de la matriz.

En la figura 2.18 b se observan los valores del parámetro  $G_{IC}$ . Los compuestos exhiben valores de energía de fractura muy superiores al de la matriz, siendo el compuesto con fibras lavadas el de mayor valor de  $G_{IC}$ . Esto puede explicarse nuevamente en términos de la morfología observada en las superficies de fractura de los distintos compuestos. La mayor conservación de la estructura de las fibras y la mejor adhesión interfacial inducidas por el tratamiento alcalino bajo tensión, se aprecia en las micrografías de la Figura 2.19 donde la a corresponde a la superficie de fractura del compuesto con telas lavadas y la b al compuesto con fibras tratadas con álcali bajo tensión. En la primera figura se aprecia mayor defibrilación en el compuesto con telas lavadas, que contribuye al desarrollo de los mecanismos de aumento de tenacidad. En el compuesto con telas tratadas, en cambio, la adhesión es mayor y la defibrilación menor.

El importante aumento en los parámetros de fractura encontrado con el agregado de telas de yute (respecto a la matriz sin refuerzo), independientemente si las telas son tratadas o no, pone de manifiesto el efecto beneficioso de este refuerzo sobre el comportamiento a la fractura del material.



a)

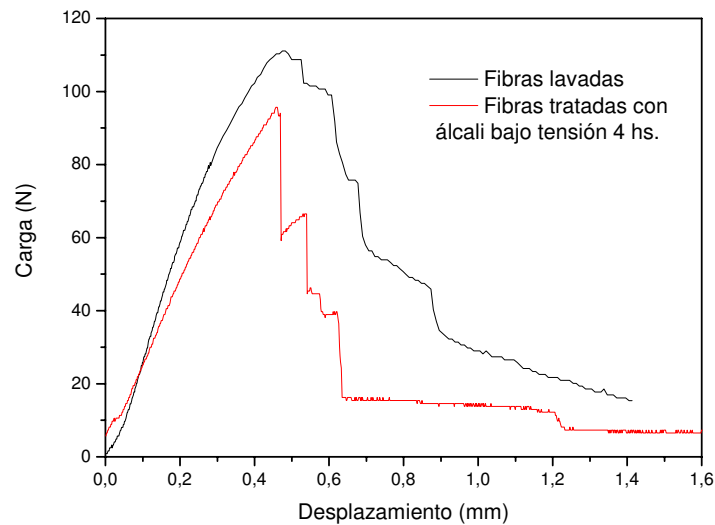


b)

**Figura 2.19:** Micrografías de las superficies de fractura de las probetas SENB (a) Compuesto con telas sin tratar. (b) Compuesto con telas tratadas con álcali bajo tensión.

El comportamiento durante la etapa de propagación de la fisura, difiere también entre el compuesto con telas lavadas y el compuesto con telas tratadas con álcali bajo tensión. Los registros carga-desplazamiento representativos de ambos comportamientos se pueden apreciar en la Figura 2.20. En la misma se observa una caída brusca en la carga para el compuesto con fibras tratadas con propagación de fisura tipo “*stick-slip*”, caracterizada por el frenado y aceleración brusca del frente de fisura. Esto se corresponde con la existencia de zonas ricas en matriz y zonas ricas en fibras bien diferenciadas. En el compuesto con fibras lavadas, en cambio, la propagación se produce en forma más controlada y la caída de la carga hasta cero es gradual.





**Figura 2.20:** Registros carga-desplazamiento para el compuesto con telas sin tratar y el compuesto con telas tratadas con álcali bajo tensión durante 4 hs.

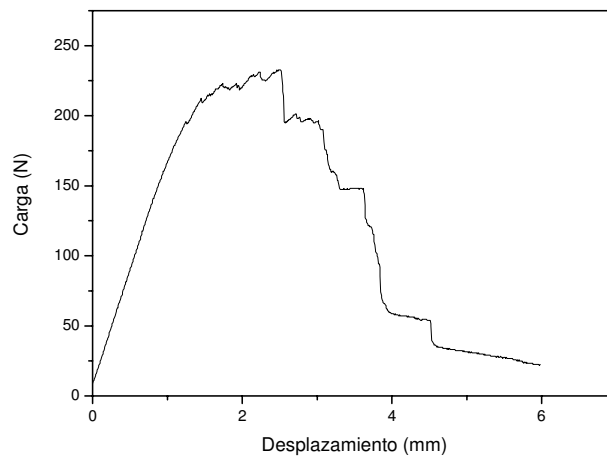
Este comportamiento es atribuido nuevamente a la mayor defibrilación en el compuesto sin tratar, que conduce a un camino más tortuoso para la propagación de la fisura, con un consiguiente aumento en la superficie de fractura, y en el fenómeno de “*splitting*” o división de las fibras. En consecuencia, aumenta la energía consumida hasta la fractura (Silva et. al. 2006, Ray et. al 2002(b)).

### 2.3.6 Ensayos de delaminación

En los ensayos de delaminación se presentaron dificultades experimentales, ya que el modo de falla dominante del material no es el de separación de láminas o delaminación. Se observó en cambio, la fractura por flexión de los brazos de la probeta. La norma ASTM D5518-85 prevé este tipo de falla para materiales con alta resistencia en el sentido del espesor del laminado, por lo que se realizaron modificaciones en la geometría para tratar de solucionar este problema.

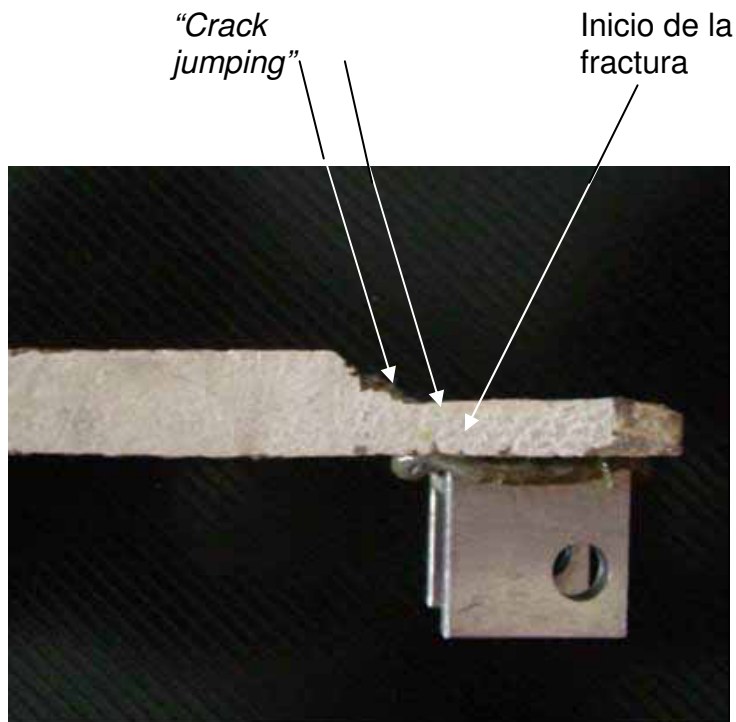
Estas modificaciones se centraron en el aumento del espesor de los brazos de la probeta, y la reducción de la longitud del defecto iniciador. Así se comenzó con probetas de 3 mm de espesor y se aumentó gradualmente el mismo hasta llegar a los 10 mm. Un registro

carga-desplazamiento típico obtenido en ensayos de delaminación en modo I se observa en la Figura 2.21.



**Figura 2.21:** Registro carga-desplazamiento para un ensayo de delaminación

Con estas modificaciones, sin embargo, no se lograron alcanzar longitudes de delaminación superiores a los 10 mm. El fenómeno dominante durante la fractura del compuesto es el salto de fisura entre láminas o *“crack jumping”* (Choi et al.,1999) tal como se aprecia en la foto de la Figura 2.22.



**Figura 2.22:** Probeta de delaminación ensayada

Los resultados obtenidos para estos ensayos, sin importar el refuerzo utilizado, demuestran que la delaminación no es el mecanismo de falla dominante en estos materiales, como se señaló antes. En consecuencia, el ensayo de delaminación no fue tenido en cuenta para caracterizar los materiales en lo que sigue.

### **3. Conclusiones**

En la primera parte del capítulo se presentaron los tratamientos realizados sobre las telas de yute que se utilizaron como refuerzo de los materiales compuestos. Se emplearon tratamientos tanto tradicionales como el tratamiento alcalino convencional y la acetilación y se propuso un tratamiento nuevo: el tratamiento alcalino bajo tensión.

En el caso del tratamiento alcalino bajo tensión se realizó un estudio del efecto del tiempo de tratamiento sobre las propiedades mecánicas de las telas, resultando los tiempos de 4 y 24 hs los que confirieron mejores características a las fibras, tales como rigidez y conservación macroscópica de la estructura.

Además, en todos los casos se determinó la calidad de las fibras resultantes por medio del índice TEX, encontrándose que todos los tratamientos realizados a las telas conducen a una pérdida del material cementicio de las fibras.

En el caso de las fibras sometidas a tratamiento alcalino bajo tensión durante de 4 y 24 hs. se realizó el análisis de cristalinidad por difracción de rayos X, observándose importantes aumentos en el índice de cristalinidad inducidos por dicho tratamiento.

De los ensayos precedentes se concluyó que el tiempo de tratamiento alcalino bajo tensión a utilizar sería de 4 hs., por haberse encontrado para el mismo la mejor respuesta mecánica de las fibras, además de ser un valor de tiempo de tratamiento más conveniente que el mismo tratamiento durante 24 hs. Esto se corroboró luego mediante ensayos de tracción de los compuestos respectivos.

Como conclusión general de la primera parte del capítulo, se logró un conocimiento importante de las telas previo a su incorporación a la

matriz para realizar los compuestos, y se implementó un nuevo tratamiento cuyo efecto en el refuerzo también fue estudiado.

En la segunda parte, se estudió el comportamiento mecánico exhibido por compuestos yute-viniléster con telas lavadas y tratadas con tratamientos convencionales tales como el tratamiento alcalino convencional y la acetilación, y con el nuevo tratamiento con álcali bajo tensión. Dicho comportamiento se halla en concordancia con las observaciones de las superficies de fractura. El mejor comportamiento a tracción fue exhibido por los compuestos con fibras tratadas con álcali bajo tensión durante 4 hs., lo que se atribuyó a mejores propiedades mecánicas de la fibra, a una conservación mayor de su estructura y a una buena adhesión tanto entre la fibra y la matriz como entre los componentes dentro de las fibras.

Finalmente, se realizaron ensayos a fin de caracterizar las propiedades interfaciales y las propiedades de fractura de los compuestos. De los mismos se concluyó que el tratamiento alcalino bajo tensión mejora la adhesión interfacial y conduce a compuestos con propiedades de fractura similares o ligeramente inferiores a los compuestos con telas lavadas. El comportamiento a fractura de los diferentes compuestos se explicó en función de la morfología de las superficies de fractura.

## 4. Bibliografía

- Alvarez V.A.**, Ruscekaite R.A., Vázquez A. J Compos Mat 2003 **37**(17) 1575 (2005).
- Alvarez V.A.**, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, **37**, (10) (2006).
- Baley C.** Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, **33**, (7), (2002).
- Bisanda, E.T.N.**, Applied Composite Materials, **7**(5-6):331 (2000)
- Bledzki, A.K.**, Fink, H-P, Specht, K. Journal of Applied Polymer Science, **93**, 2156 (2004).
- Bodros E** Materials Letters, In Press, Corrected Proof, **22** (2007)
- Botello, E.C.**, Figiel, L., Rezende, M.C., Lauke, B., Mechanical behavior of carbon fiber reinforced polyamide composites, Composite Science and Technology, **63**(13), 1843 (2003).
- Bucknall C. B.** en "Polymer Blends: Volume 2 performance " Ed. Willey (2000).
- Choi, N.S.**, Kinloch, A.J. y Williams J.G. Journal of composite materials, **33** (1): 73 (1999).
- Cyras, V. P.**, Vallo, C., Kenny, J.M., Vazquez A. Journal of Composite Materials, **38** (16), 1387 (2004).
- Díez-Gutierrez S.**, Rodríguez-Pérez M., De Saja J., Velazco J. Polymer ,**40** (1999).
- Dweib, M.A.**, Hu, B., O'Donnell, A., Shenton, H.W., Wool, R.P Composite Structures, **63**, 147 (2004).
- Fan Z.** Santare M. Advani S. Composites:Part A **39**, 540 (2008)
- Gassan, J.**, Bledzki, A. K.. Composite Science and Technology, **59**(9):1303(1999) (a)
- Gassan, J.** Bledzki, A.K. Journal of Applied Polymer Science, **71** (4):623. (1999) (b)
- George J**, Sreekala MS, Thomas S.. Polymer Engineering Science **41**,(9),1471 (2001).
- Gu, W** Materials and design **28**, (2), (2007).

- Mukherjee, A.**, Ganguly, P.K. Sur, D.J., J. Text. Inst., **84**, 348 (1993).
- Mwaikambo, L.Y.**, Ansell, M.P., J. Appl. Polym. Sci. **84**, 2222 (2002).
- Lauke B**, Beckert W, Schneider K., Appl Compos Mat;**1**, 278 (1994).
- Lauke B**, Bunzel U, Schneider K. Compos Part A 1397 (1998).
- LI Y.**, Mai Y, Ye L. Composite Interfaces **12** (1-2) 141 (2005).
- Meshitsuka G.**, Isogai A., en "Chemical Modificarion of Ligninocellulosic Materials" ed. Dekker (1996).
- Oh S.** Yoo D., Shin, Y., Kim H., Kim H.C., Chung Y., Park W., Youk J., Carbohidrate Research **340** (2005).
- Pigott M.** en "Load bearing fibre composites" Univ. of Toronto, Canadá (2002).
- Plackett D.**, Vázquez, A. Biopolymers and Biocomposites, en Green Composites: Polymer composites and the environment, Chapter 5, Woodhead Publishers, Caroline Baille Editor, ISBN 1 85573 739 6 (2004).
- Ray Dipa.**, Sarkar, B.K., Rana, A. K., Bose, N.R. Composites Part A, 32(2),119. (2001)(a).
- Ray Dipa**, Sarkar BK. Journal of Applied Polymer Science, **80**, 1013 (2001)(b).
- Ray Dipa**, Sarkar, B. K. and Bose, N., Composites Part A, **33** (2002)(a).
- Ray Dipa.** Sarkar B. K, Das S., Rana A. K., Composites Science and Technology, **62** 7-8, (2002)(b).
- Romháni G.** Karger-Kocsis, Czigány T., J of appl polym. Sci **90** (2003).
- Rong, M.Z**, Zhang, M.Q., Lui, Y., Yang, G.C., Zeng, H.M., Composites Science and Technolgy; **61**: 1437. (2001).
- Sanjeeva M**, Bednarczyk C, Minor H., Polymer, **41**, 277. (2000).
- Silva R.V.**, Spinelli D. Bose Filho W.W. Claro Neto S.,Chierice G.,Tarpani J.R., Composites Science and Technology **66** 1328-1335 (2006).
- Stana-Kleinscheck, K.**, Strand, S- and Ribitsch, V. Polymer Engineering and Science, **39** (8) 1412. (1999).
- Van de Weyenberg, I**, Chi Troung, T., Vangrimde, B. and Verpoest I., Composite Part A., (2006).
- Vázquez, A.**, Dominguez, V., Kenny, J.M., Journal of Thermoplastic Composite Materials; **12**, 477 (1999).
- Velazco J.**, Morhain C., Martínez A., Rodríguez-Pérez M., De Saja J., Polymer ,**43** (2002).
- Young R. J.**, en "Introduction to Polymers" Ed. Chapman and hall (1983).

**III- Materiales compuestos  
viniléster- ceniza de madera**

### **III- Materiales compuestos viniléster- ceniza de madera**

#### **1. Introducción**

El desarrollo de materiales compuestos tradicionales tales como los polímeros reforzados con partículas rígidas es y ha sido un tema de gran interés en la literatura (Vallo, 1992, Bose et. al., 2004, Stefani et. al., 2006, Stefani et. al., 2005, Chaudhary et. al., 2004, Wang et. al., 2004). Originariamente, las cargas se agregaban para disminuir el costo del material pero debido a la necesidad de satisfacer requerimientos cada vez más exigentes, se hizo necesaria la utilización de todas las posibles ventajas de dichas cargas (Móczó y Pukánszky, 2008, Pukánszky, 1995).

Las propiedades de los sistemas poliméricos heterogéneos están determinadas por 4 factores: las propiedades de los componentes, la composición, la estructura, y las interacciones interfaciales.(Pukánszky, 1995). Recientemente Móczó y Pukánszky (Móczó y Pukánszky, 2008), han publicado una excelente revisión donde discuten estos aspectos en el caso de micro y nano compuestos de matriz polimérica.

En este capítulo se describe el desarrollo y la caracterización mecánica de materiales compuestos de matriz viniléster reforzada con una segunda fase rígida micro-particulada: ceniza de madera.

La elección de las partículas de ceniza de madera como refuerzo surge a partir de una cooperación con la Universidad Politécnica de la Coruña (España) en la que se lleva a cabo el estudio de la utilización de cenizas de madera provenientes de la industria, como refuerzo de distintos tipos de materiales poliméricos, tanto termorrígidos como termoplásticos.

La utilización de cenizas como refuerzo en materiales compuestos requiere del conocimiento de sus propiedades físicas y sus



características morfológicas. En este trabajo se determinaron algunas de esas características, tales como la distribución de tamaño de partícula, la superficie específica y la densidad de los refuerzos. A fin de conocer las composiciones de las fases presentes en la ceniza se realizó el análisis por difracción de rayos X de las mismas.

Finalmente, se estudió el comportamiento a deformación y fractura de compuestos viniléster/ceniza con distintos contenidos de refuerzo. Los resultados obtenidos se compararon con los correspondientes a un material compuesto de matriz viniléster reforzada con un refuerzo tradicional: microesferas de vidrio.

## **2. Experimental**

### **2.1 Obtención de los compuestos viniléster-ceniza de madera**

Se empleó como matriz una resina viniléster (Derakane Momentum 411-350 de Dow, provista por Poliresinas San Luis, Buenos Aires, Argentina), un catalizador (peróxido de metiletilcetona *MEKP*) en una proporción en peso de 1:0.05. y un acelerador (Naftanato de Cobalto *NafCo*) en una proporción en peso de 1:0.01.

Las cenizas de madera provenientes de la biomasa forestal fueron recibidas directamente del horno de incineración y presentaron una amplia distribución de tamaños, presencia de aglomerados y partes con incineración insuficiente. Por ello, surgió la necesidad de tamizar el refuerzo previamente a su incorporación al compuesto. Esto se realizó mediante la utilización de una torre de tamizado, con tamices sucesivamente menores hasta una malla mínima de 20  $\mu\text{m}$ .

Para poder comparar con refuerzos microparticulados tradicionales, se emplearon también como refuerzo microesferas de vidrio comerciales (Pecinelec, Argentina) con un diámetro nominal de 80  $\mu\text{m}$ . Se mezclaron los refuerzos y la resina viniléster en cantidades conocidas con el catalizador y acelerador. Posteriormente, se vertieron

las mezclas entre placas de vidrio (Gianotti et. al., 2005) dejando curar a temperatura ambiente por espacio de 24 hs para luego realizar un poscurado en estufa a 140 °C durante 3 hs.

La elección del cambio en las condiciones de curado respecto a la utilizada para preparar los compuestos yute-viniléster analizados en el Capítulo 2, responde a la dificultad de obtener compuestos con ceniza de madera (sobre todo para altos contenidos de refuerzo) con porosidad reducida con el curado antes utilizado. Es importante mencionar que no se apreciaron diferencias significativas en las propiedades mecánicas de la matriz como consecuencia del cambio de ciclo de curado, tal como se verá en el Capítulo 4.

Los contenidos finales en peso de refuerzo fueron de 10, 20, 30, y 40 % para las cenizas de madera y 20 % para las microesferas de vidrio.

Se prepararon placas cuadradas de 100 x 150 x 5 mm<sup>3</sup> y cilindros de 6,5 mm de diámetro y 50 mm de altura.

## **2.2 Determinación de la distribución de tamaños de partícula**

Con la finalidad de determinar la distribución de tamaños de partícula de ambos refuerzos: ceniza y microesferas de vidrio, se tomaron fotografías por medio de microscopía electrónica de barrido SEM (*“scanning electron microscopy”*). A partir de las mismas y mediante un software de procesamiento de imágenes se obtuvo la distribución de tamaños de partícula para ambos refuerzos.

## **2.3 Análisis por difracción de rayos X de la ceniza**

Para identificar las fases cristalinas y amorfas presentes en las partículas de ceniza, se realizaron estudios de difracción de rayos X sobre las mismas en un equipo Phillips PW 1050/25 operando en un rango de  $2\theta$  de 5° a 70° a temperatura ambiente.

La velocidad de barrido fue de 1°/min y la radiación utilizada fue de  $\text{CuK}\alpha$ .

#### **2.4 Determinación de la densidad de las cenizas y las microesferas de vidrio**

Se realizaron ensayos de picnometría según la norma ASTM D792-93 para determinar la densidad de los refuerzos utilizados.

#### **2.5 Determinación de la superficie específica**

La determinación de la superficie específica de las partículas de ceniza y las microesferas de vidrio se llevó a cabo mediante adsorción de vapor de agua (Lombardi et. al., 2001) en el CETMIC, Gonnet (Argentina).

#### **2.6 Ensayos de Calorimetría Diferencial de Barrido**

Se evaluó la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de los distintos compuestos obtenidos y la matriz viniléster por medio de Calorimetría Diferencial de Barrido (*DSC*) en un calorímetro Perkin Elmer Pyris 1 a una velocidad de calentamiento de 5°C/min entre 25°C y 180°C

#### **2.7 Ensayos de compresión uniaxial**

Con la finalidad de conocer el comportamiento a deformación de los compuestos se realizaron ensayos de compresión uniaxial.

Las probetas utilizadas fueron cilindros de 6.5 mm de diámetro maquinados a una altura de 10 mm. Los mismos se ensayaron en el dinamómetro Instron 4467 a una velocidad de 1 mm/min siguiendo las recomendaciones de la norma ASTM D695M-91.

A partir de estos ensayos, se obtuvieron las curvas tensión verdadera-deformación verdadera y se determinó el módulo y la tensión de fluencia de los distintos materiales estudiados.

## **2.8 Ensayos de fractura**

Para caracterizar el comportamiento a la fractura de los materiales, se realizaron ensayos de flexión en 3 puntos sobre probetas tipo SENB (*“single edge notched bending”*) de 12 x 5 x 52 mm<sup>3</sup> en el dinamómetro INSTRON antes mencionado a 1 mm/min de acuerdo con la norma ASTM D5045-93.

Se cortaron probetas a partir de las placas obtenidas por colada. Se maquinaron las entallas y luego se deslizó una hoja de bisturí nueva a cada una a fin de lograr una entalla aguda. Las relaciones profundidad de entalla/ancho ( $a/W$ ), espesor/ancho ( $B/W$ ), y distancia entre apoyos/ancho ( $S/W$ ), se mantuvieron en 0.5, 0.5 y 4, respectivamente.

De estos ensayos se obtuvieron el factor crítico de intensidad de tensiones ( $K_{IC}$ ) y la tasa crítica de liberación de energía ( $G_{IC}$ ) tal como se describió en el capítulo introductorio.

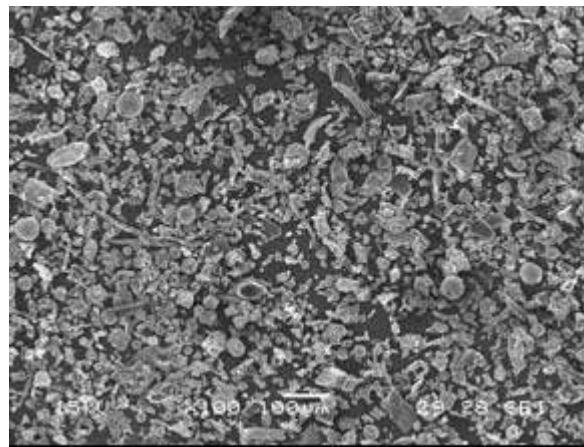
## **2.9 Análisis de las superficies de fractura**

Las superficies de fractura de las muestras SENB fueron observadas con un microscopio electrónico JEOL JSM-6460LV a fin de identificar los mecanismos de daño intervinientes en los materiales compuestos particulados estudiados. Asimismo se realizó un ensayo de EDS (*“energy dispersive X-ray spectroscopy”*) para determinar los elementos presentes en la interfase de existir la misma.

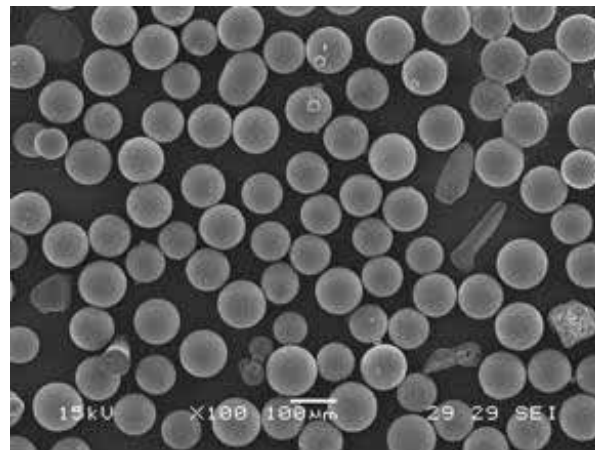
### 3. Resultados

#### 3.1 Caracterización de los refuerzos

En la figura 3.1 a y b se observan las micrografías correspondientes a las partículas de ceniza y las microesferas de vidrio con una magnificación de 100x, respectivamente.



a)



b)

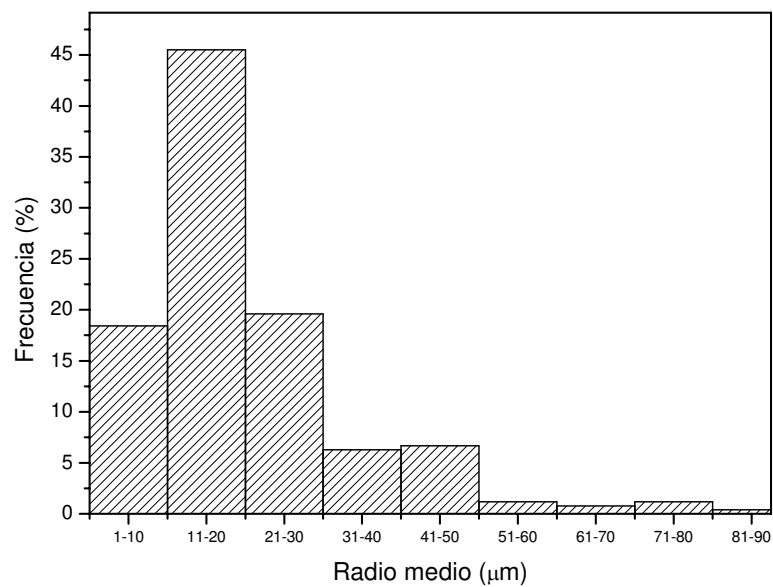
**Figura 3.1.** Micrografías obtenidas por SEM. a) Partículas de ceniza (100X), b) microesferas de vidrio (100X).

En la Figura 3.1 a se destaca la presencia de partículas de ceniza de formas irregulares por lo que para el cálculo de tamaño de partícula

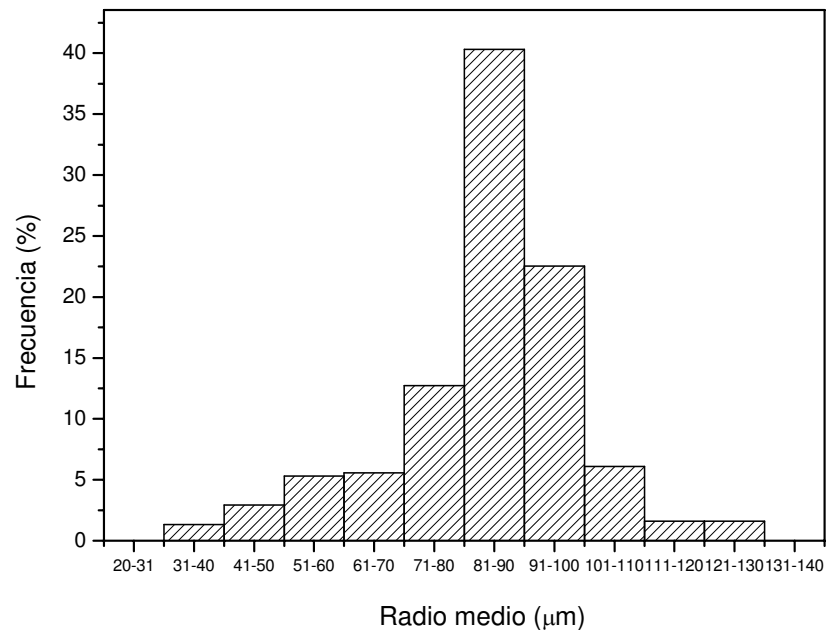
se optó por el cálculo del radio medio, que es el promedio entre el radio máximo y el mínimo.

Por el contrario, las microesferas de vidrio son sólidas y perfectamente esféricas, Figura 3.1 b.

De las imágenes anteriores se relevaron los tamaños de partícula. Sus distribuciones se muestran en la figura 3.2 a y b para las partículas de ceniza y las microesferas de vidrio, respectivamente.



a)

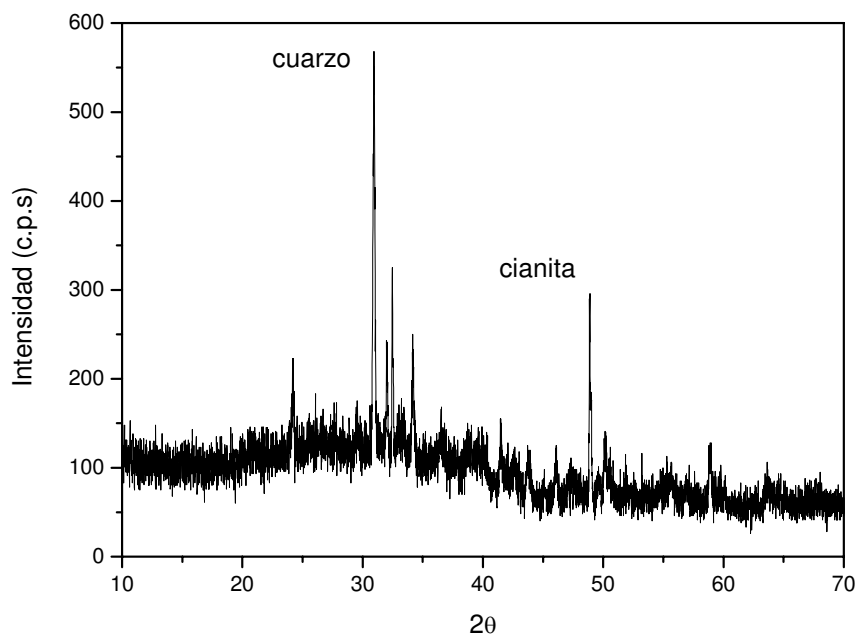


b)

**Figura 3.2:** Distribución de tamaños. a) Partículas de ceniza. b) Microesferas de vidrio.

Se observa claramente que la distribución de tamaños de las partículas de ceniza se centra en tamaños de partícula entre 11 y 20  $\mu\text{m}$  con alrededor de un 45 % de partículas comprendidas en ese rango y solamente un 6,2 % de partículas con dimensiones superiores a los 30  $\mu\text{m}$ . Por otro lado, en el caso de las microesferas de vidrio la distribución se centra en el valor de 80  $\mu\text{m}$  declarado por el fabricante (Figura 3.2 b).

Los resultados del análisis por difracción de rayos X de la ceniza se muestran en la Figura 3.3. En la misma, los picos observados se pudieron identificar como cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) y cianita ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ). Se supusieron solamente estos componentes cristalinos, ya que la posible presencia de otros aluminosilicatos se despreció dada la baja intensidad de los picos.



**Figura 3.3:** Difractograma obtenido para las cenizas utilizadas.

El cálculo de las cantidades relativas de fases amorfas y cristalinas fue posible mediante la comparación de las áreas de los picos anchos (fases vítreas) y los picos agudos (fases cristalinas), luego de la sustracción de la intensidad de fondo.

Asimismo, para la identificación de las cantidades relativas de los componentes presentes en la ceniza, se procedió a la toma de una muestra de cuarzo patrón que se sometió a un estudio de difracción de rayos X. El valor de intensidad del pico se supuso igual al de una muestra 100% pura de cuarzo y por comparación, se obtuvo la cantidad de cuarzo cristalino presente en la muestra de ceniza. Con este valor y los datos de fases cristalina y amorfa del difractograma de la ceniza, y suponiendo que la fase cristalina sólo consta de cuarzo y cianita, se obtuvieron las cantidades relativas de cada componente.

Finalmente, se determinó el porcentaje en volumen de cada fase presente en la ceniza. Para ello se adoptaron densidades de  $2,65 \text{ g/cm}^3$  para el cuarzo,  $3,58 \text{ g/cm}^3$  para la cianita y  $2,50 \text{ g/cm}^3$  para la fase vítrea tomadas de la literatura (Chung, 1974).



Los resultados obtenidos se muestran en la tabla siguiente.

<b>Total fase vítrea</b> (%) en volumen	<b>Total fase cristalina</b> (%) en volumen	<b>Cuarzo</b> (%) en volumen	<b>Cianita</b> (%) en volumen
80,3	19,7	2,7	17,0

**Tabla 3.1:** Fases y cantidades relativas de los distintos componentes encontrados en la ceniza.

A partir de ensayos de picnometría se determinó para las microesferas de vidrio una densidad de  $2,54 \text{ g/cm}^3$ , mientras que para las cenizas, un valor de  $2,20 \text{ g/cm}^3$ .

A fin de conocer los porcentajes en volumen de refuerzo empleado, se utilizaron los valores de densidad previamente calculados. Los resultados se presentan en la tabla 3.2 a y b para los compuestos con ceniza de madera y el compuesto con microesferas de vidrio, respectivamente.

Ceniza % en peso	Ceniza % en volumen
10	5,39
20	11,37
30	18,04
40	25,50

a)

Microesferas de vidrio % en peso	Microesferas de vidrio % en volumen
20	9,31

b)

**Tabla 3.2:** Comparación entre los porcentajes en peso y volumen de refuerzo presentes en los compuestos. a) Compuestos con ceniza. b) Compuesto con microesferas de vidrio.

La superficie específica de los refuerzos determinada por adsorción de vapor de agua (Lombardi et. al., 2001) resultó igual a 79 m<sup>2</sup>/g y 8 m<sup>2</sup>/g para las cenizas y las microesferas de vidrio, respectivamente.

### **3.2 Temperatura de transición vítrea de los compuestos particulados**

La Tabla 3.3 muestra los valores de temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de los distintos compuestos y la matriz sin refuerzo obtenidos por Calorimetría Diferencial de Barrido (*DSC*). Se observa que los valores de  $T_g$  de todos los compuestos resultaron levemente superiores al de la matriz sin refuerzo, tanto en el caso de las microesferas de vidrio como de las partículas de ceniza de madera. Además, en este último caso, el aumento de la temperatura de transición vítrea es mayor a medida que aumenta el contenido de ceniza.

Se ha reportado en la literatura la formación de una capa de polímero inmovilizada alrededor de las partículas de refuerzo para diferentes compuestos (Johnsen et. al., 2007). Se espera que la presencia de esta capa incremente los valores de la temperatura de transición vítrea de los materiales.

<b>Material</b>	<b><math>T_g</math> (°C)</b>
Matriz viniléster	106,2
20 % en peso microesferas	108,6
10 % en peso ceniza	108,6
20 % en peso ceniza	108,4
30 % en peso ceniza	111,4
40 % en peso ceniza	115,4

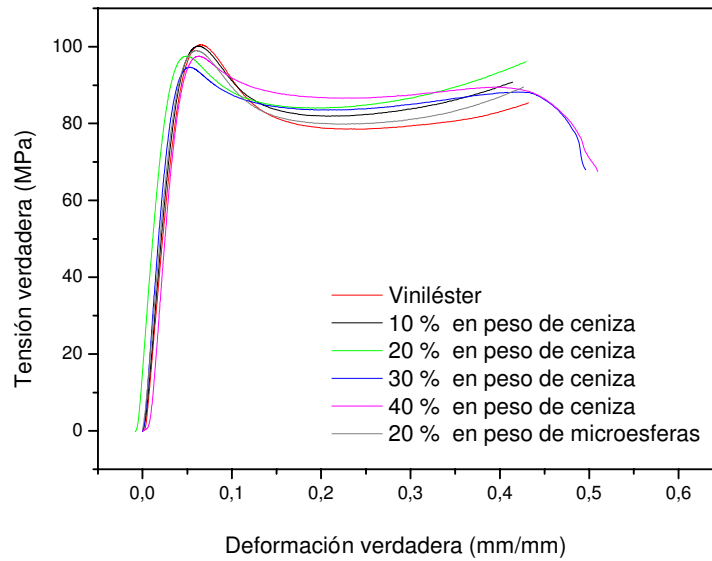
**Tabla 3.3:** Temperaturas de transición vítrea de los materiales estudiados.

De esta manera, el aumento de la  $T_g$  con la inclusión del refuerzo evidenciaría la presencia de una capa de polímero inmovilizado alrededor de las partículas en los compuestos aquí investigados. Además, el aumento encontrado en los valores de  $T_g$  podría deberse también a cierta interacción química entre el refuerzo y la matriz. (Pukánszky et al., 1995). Se sabe que las interacciones fuertes pueden causar un efecto de rigidización sobre el polímero de la matriz adyacente a la interfase de las partículas (Stricker et. al., 1997, Núñez, 2005).

La presencia de la interfase se analizará en detalle más adelante, en la sección 3.5 correspondiente al análisis de las superficies de fractura.

### **3.3 Comportamiento a la deformación de los compuestos particulados**

La Figura 3.4 presenta curvas típicas tensión verdadera - deformación verdadera para la matriz viniléster y los compuestos con ceniza de madera y con microesferas de vidrio.

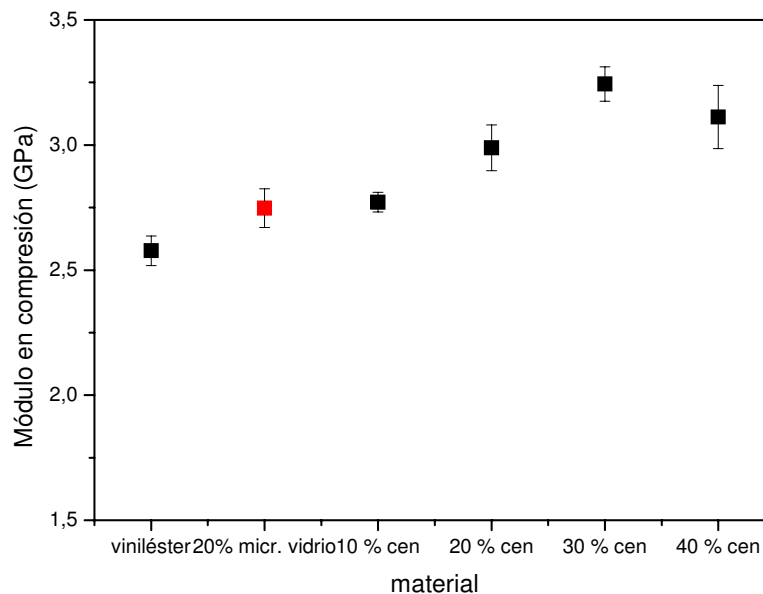


**Figura 3.4:** Curvas tensión verdadera-deformación verdadera de la matriz viniléster y los diferentes compuestos particulados.

Tal como se observa en la figura anterior, todos los materiales exhiben comportamiento dúctil en compresión, caracterizado por la respuesta lineal elástica inicial seguida por la fluencia, ablandamiento por deformación y finalmente, endurecimiento por deformación.

Dado que las tensiones en los ensayos de compresión suprimen la fractura en tracción, se observa fluencia para materiales que de otra manera exhibirían comportamiento frágil (Arias et. al., 2003). Tal es el caso de la matriz viniléster, que cuando fue ensayada en tracción mostró un comportamiento marcadamente frágil, como se vió en el capítulo 2.

Es importante destacar que en el caso de los compuestos con 30 % y 40 % en peso de ceniza, la falla del material se produjo antes de que se desarrollara considerable endurecimiento por deformación. Este hecho se asocia a una pérdida de homogeneidad en la dispersión de partículas en el polímero para tales cantidades de refuerzo y/o a un aumento en la porosidad. La Figura 3.5 presenta los valores de módulo en compresión para la matriz sin modificar, la matriz reforzada con distintos contenidos de ceniza y con microesferas de vidrio.



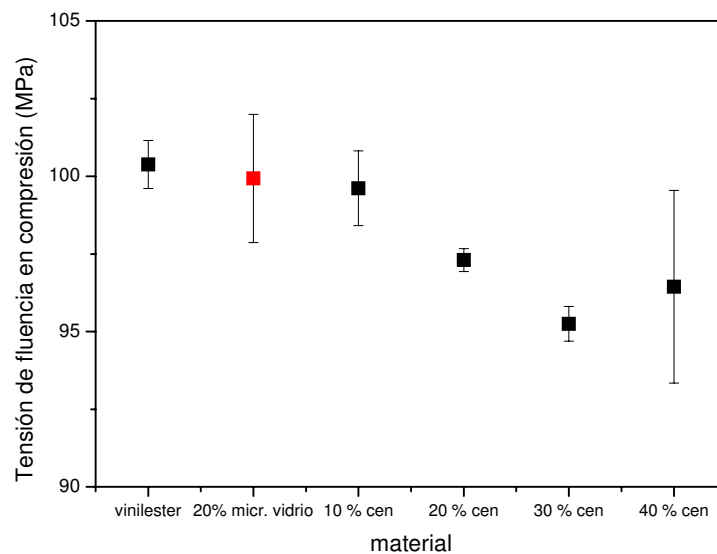
**Figura 3.5:** Módulo en compresión para la matriz viniléster y los diferentes compuestos particulados.

En los compuestos viniléster-ceniza de madera se puede observar un gradual aumento en los valores de módulo en compresión conforme aumenta la cantidad de ceniza incorporada hasta un valor de 30 % en peso de ceniza. Éste es un resultado previsible dada la incorporación al sistema de una segunda fase más rígida que la matriz viniléster (Százdi et. al., 2001). El agregado de más de 30 % en peso de ceniza condujo a una leve disminución en el módulo, probablemente como consecuencia de peor dispersión de partículas en la matriz, y/o de mayor porosidad. Una disminución de la rigidez para altos contenidos de refuerzo ha sido reportada en la literatura para compuestos de polipropileno reforzado con harina de madera (Núñez, 2005) y atribuída, en parte, a la existencia de huecos en la matriz.

La incorporación de 20 % en peso de microesferas de vidrio condujo sólo a un aumento moderado en el módulo (Figura 3.5).

Es importante destacar que en todos los casos los compuestos presentaron valores de módulo superiores a los de la matriz sin refuerzo.

Por otra parte, se puede observar en la Figura 3.6 una leve disminución en los valores de tensión de fluencia a medida que se agregan mayores cantidades de refuerzo (ceniza de madera). Esto indica que el agregado de la segunda fase particulada favorece la deformación plástica del material.

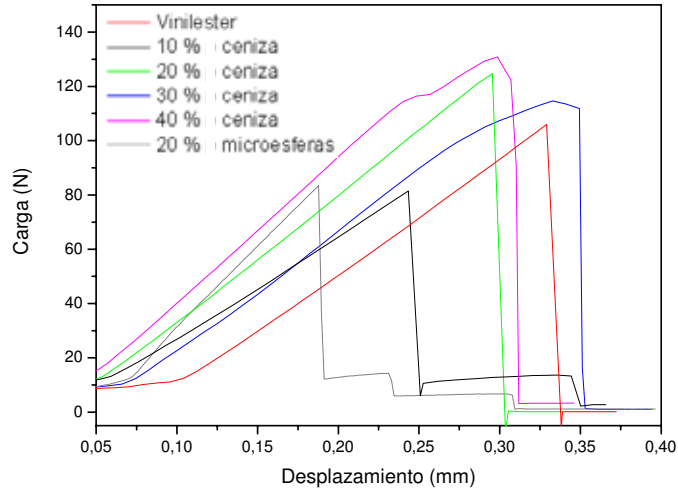


**Figura 3.6:** Tensión de fluencia de la matriz viniléster y los diferentes compuestos particulados.

### 3.4 Comportamiento a la fractura de los compuestos particulados

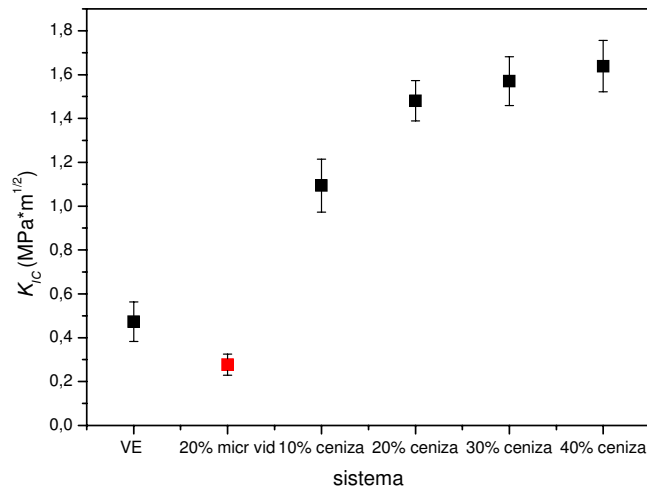
Los registros carga-desplazamiento obtenidos en ensayos de fractura sobre probetas SENB de la matriz viniléster y los distintos compuestos se muestran en la Figura 3.7. Se observa claramente, que tanto la matriz viniléster como los compuestos exhiben comportamiento casi lineal hasta carga máxima y fallan por fractura inestable, presentando una caída abrupta de la carga hasta cero. Por lo tanto,

solamente se pueden obtener valores de parámetros de iniciación de fractura.

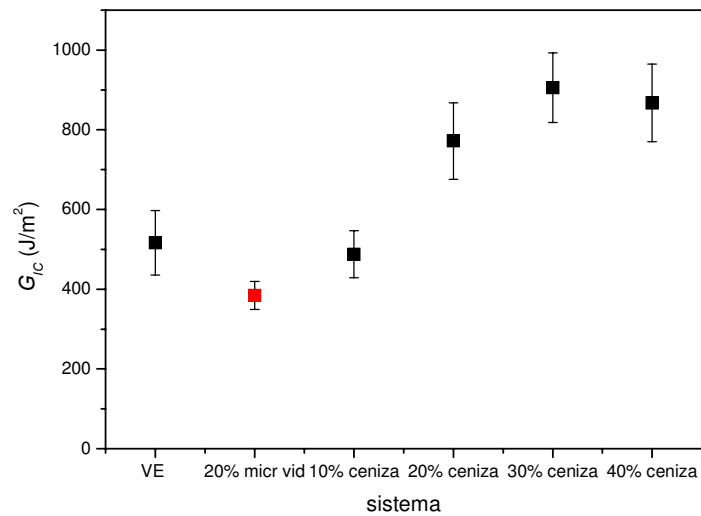


**Figura 3.7:** Curvas carga-desplazamiento obtenidas en los ensayos de fractura

Los valores del factor crítico de intensidad de tensiones ( $K_{IC}$ ) y la tasa crítica de liberación de energía ( $G_{IC}$ ) obtenidos se muestran en las Figuras 3.8 y 3.9, respectivamente.



**Figura 3.8.** Factor crítico de intensidad de tensiones ( $K_{IC}$ ) de la matriz viniléster y los diferentes compuestos particulados.



**Figura 3.9.** Tasa crítica de liberación de energía ( $G_{IC}$ ) de la matriz viniléster y los diferentes compuestos particulados.

En las figuras anteriores se puede apreciar que tanto  $K_{IC}$  como  $G_{IC}$  aumentan con el contenido de ceniza hasta alcanzar un máximo, dado el crecimiento del número de sitios capaces de inducir mecanismos de aumento de tenacidad. Resultados similares han sido reportados en la literatura para compuestos de epoxi reforzada con microesferas de vidrio (Lee y Yee, 2000 (b)). La presencia de un máximo de  $K_{IC}$  con el contenido de refuerzo ha sido atribuido por esos autores a las microfisuras generadas por el despegue de las partículas de la matriz en el vértice de la fisura, capaces de actuar como defectos que facilitan la propagación de la misma. A medida que aumenta el contenido de refuerzo, la separación entre partículas disminuye y aumenta el número de partículas que pueden despegarse de la matriz. En el mecanismo de aumento de tenacidad por microfisuración típico (Faber y Evans, 1983), la generación de microfisuras en el vértice de la fisura se considera favorable para el aumento de tenacidad, como se vió en el Capítulo 1 (Introducción). Sin embargo, si la propagación es inestable y las microfisuras se orientan paralelas a la dirección de propagación de la fisura, el efecto perjudicial de las mismas puede predominar sobre los



efectos favorables y puede conducir a una disminución de la tenacidad a la fractura.

Por otra parte, la incorporación de un 20 % en peso de microesferas de vidrio a la matriz viniléster conduce a una disminución de los valores de  $K_{IC}$  y  $G_{IC}$  del material. Este fenómeno puede ser atribuido a la presencia de fisuras de tamaño crítico derivadas del despegue de partículas de gran tamaño como las microesferas de vidrio utilizadas en este trabajo, las que conducen a la falla prematura del material (Wong et. al., 1999).

Cabe destacar además, que los compuestos reforzados con partículas de ceniza presentan valores de tenacidad a la fractura superiores a la matriz, llegando a obtenerse un aumento de  $K_{IC}$  de hasta un 250 % para el compuesto con 40 % en peso de ceniza.

### **3.5 Análisis de las superficies de fractura**

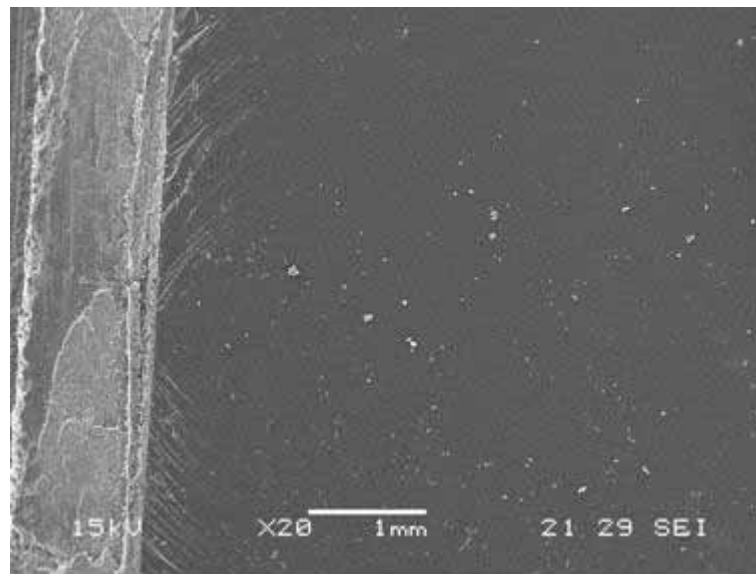
Las micrografías obtenidas por SEM de las superficies de fractura de las probetas SENB se muestran en la Figura 3.10 a-f. En la Figura 3.10 a y b se aprecian características típicas de la fractura de polímeros termorrígidos sin modificar (Johnsen, et. al., 2005). Como por ejemplo, una superficie lisa sin signos de deformación plástica a gran escala (Johnsen, et. al., 2007). También son visibles otras marcas como “escalones” y cambios de nivel en la superficie de fractura. Las mismas son causadas por una bifurcación de la fisura debida a un exceso de energía asociada con el crecimiento rápido de fisura en los materiales frágiles. Estas observaciones se corresponden con el bajo valor de  $K_{IC}$  encontrado para la matriz viniléster ( $K_{IC} = 0,47 \text{ MPa m}^{1/2}$ ). Este valor es típico de polímeros termorrígidos sin modificar (Singh et. al., 2002, Auad et. al., 2001, Núñez, 2005).

En la Figura 3.10 b y c también se observa que para el contenido menor de partículas de ceniza, la dispersión de las mismas en la matriz viniléster es bastante homogénea.

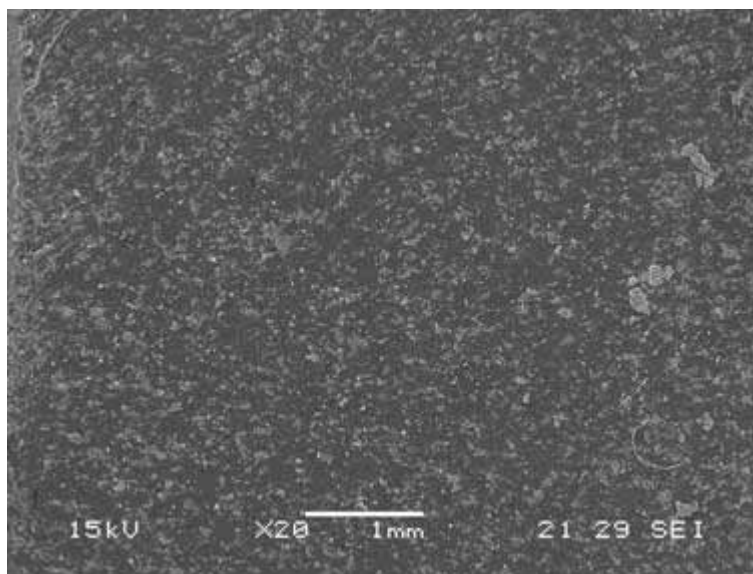
En la Figura 3.10 b-e se aprecia además, que el número de huecos se incrementa con el contenido de ceniza. Esto se confirmó midiendo el contenido de huecos mediante picnometría (Tabla 3.4). Sin embargo, se encontró que la máxima porosidad observada fue de aproximadamente un 8% para el compuesto con el mayor contenido de ceniza analizado (40 % en peso de ceniza).

Ceniza % en peso	Ceniza % en volumen	Huecos % en volumen
10	5,39	1,38
20	11,37	2,41
30	18,04	6,11
40	25,5	7,87

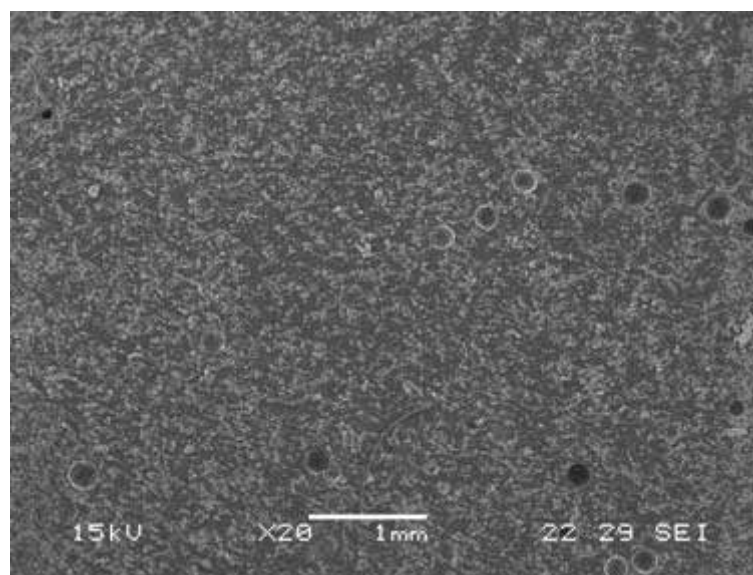
**Tabla 3.4:** Cantidades relativas en peso y en volumen de ceniza y en volumen de huecos para los compuestos obtenidos.



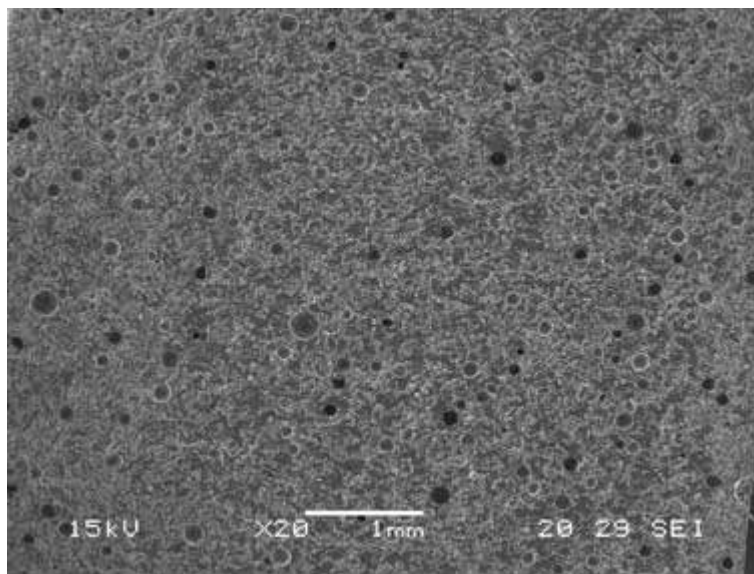
a)



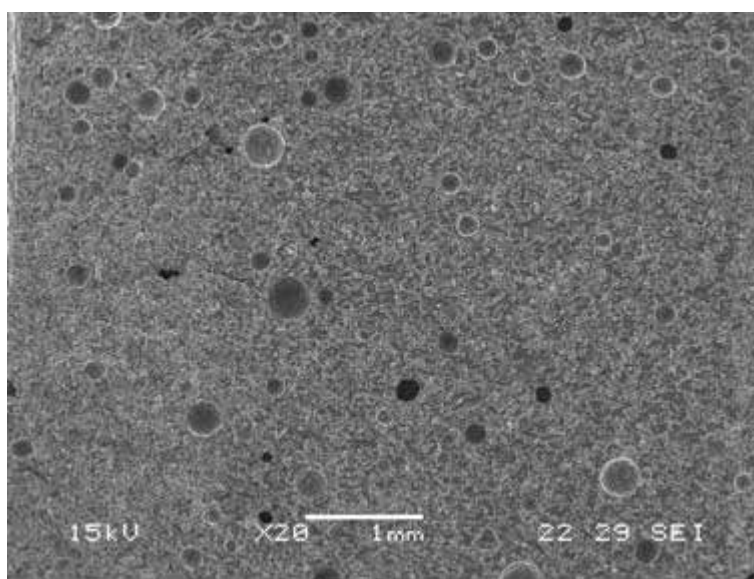
b)



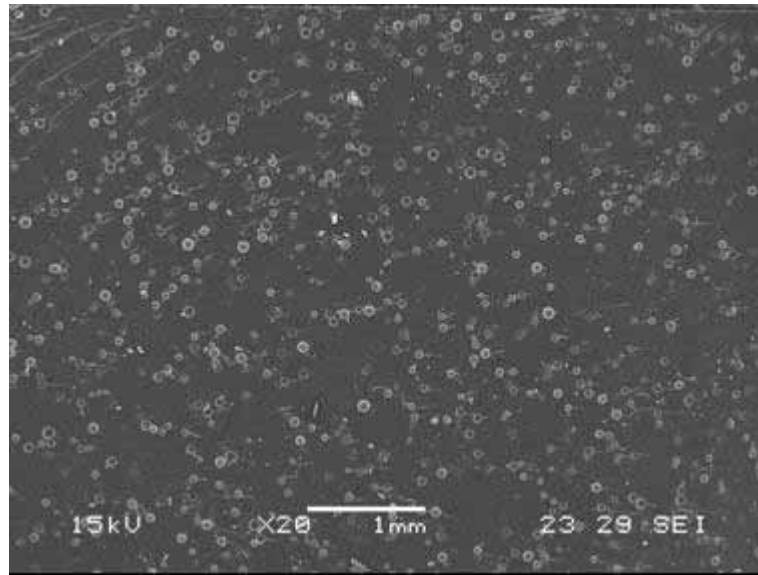
c)



d)



e)



f)  
**Figura 3.10.** Micrografías obtenidas por SEM de las superficies de fractura de las probetas SENB (20X): a) matriz viniléster, b) viniléster con 10% en peso de ceniza c) viniléster con 20% en peso de ceniza, d) viniléster con 30% en peso de ceniza e) viniléster con 40% en peso de ceniza, f) viniléster con 20% en peso de microesferas de vidrio.

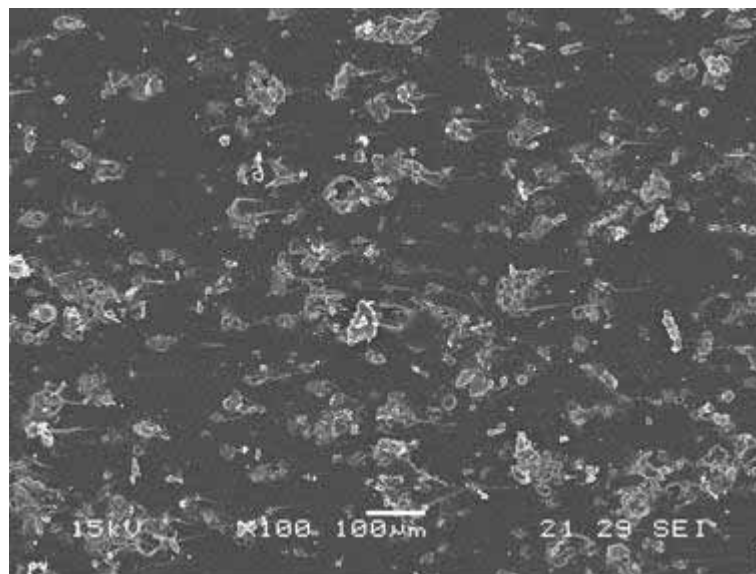
La Figura 3.11 a-e muestra vistas más cercanas de las superficies de fractura de los compuestos particulados de la figura 3.10 b-f.

Se ha reportado en la literatura (Johnsen et. al., 2007) que el agregado de partículas rígidas a una matriz frágil puede conducir a un incremento en la energía requerida para la fractura, como resultado de diferentes procesos que contribuyen a la tenacidad a la fractura. Estos procesos se han clasificado como procesos en el plano de la fisura, como el arqueado y la deflexión de la fisura, y procesos fuera del plano, como el despegue de partículas y la dilatación de la matriz o de los huecos. Estos mecanismos ya han sido descritos en el Capítulo 1 (Introducción).

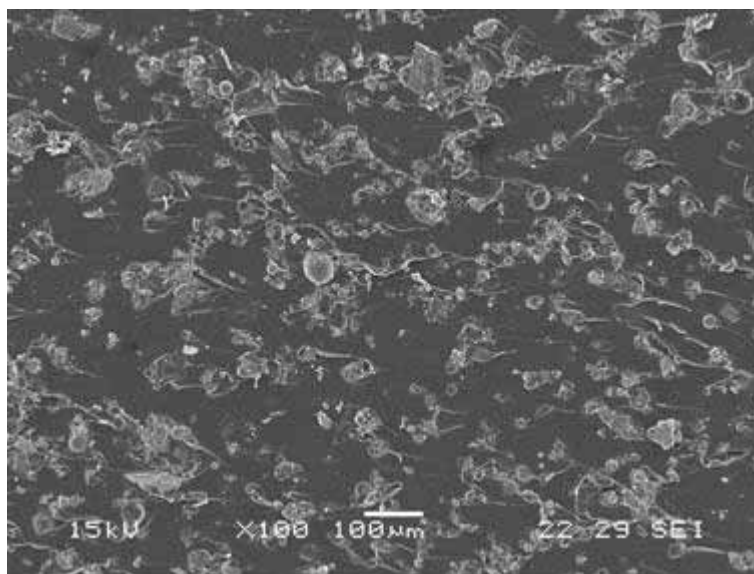
En el caso de los compuestos particulados estudiados, se espera que exista anclaje-arqueado de fisura dado que las partículas de refuerzo son mucho mayores que el tamaño de zona plástica (Lee et al., 2000 (a)).

El anclaje-arqueo es un mecanismo que sucede cuando las micropartículas de suficiente tamaño “frenan” el frente de fisura obligándolo a arquearse, con el consiguiente aumento de la longitud del frente de fisura, como se vió anteriormente.

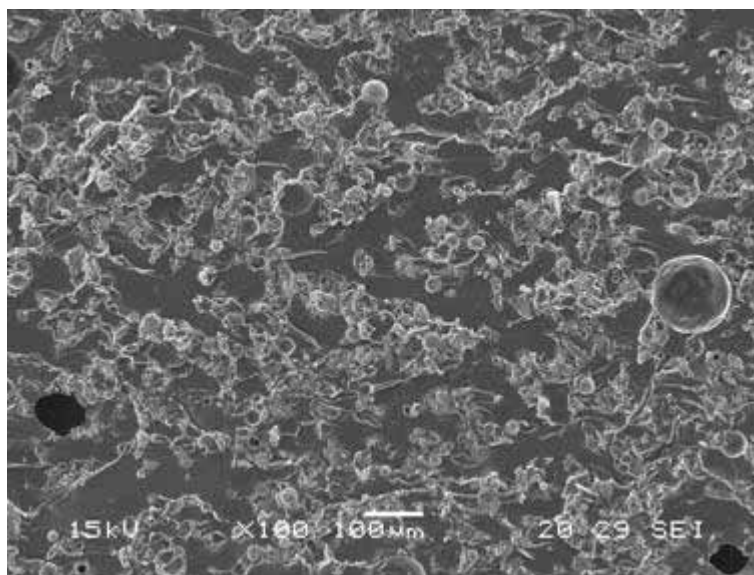
En la Figura 3.12 a-e se encuentra evidencia de anclaje-arqueo de fisura. Las marcas características o “colas” se aprecian claramente, por lo que no quedan dudas sobre la existencia de este mecanismo en los compuestos estudiados. Sin embargo, está establecido en la literatura (Pukánszky y Maurer, 1995,) que este mecanismo sólo cobra relevancia en materiales de gran fragilidad tales como los cerámicos y los vidrios en los que otros micromecanismos de deformación tales como la deformación plástica de la matriz no son importantes.



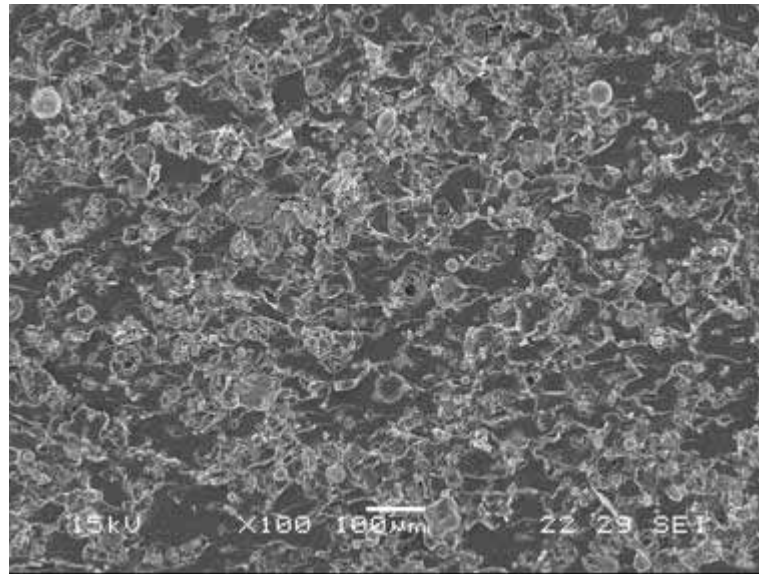
a)



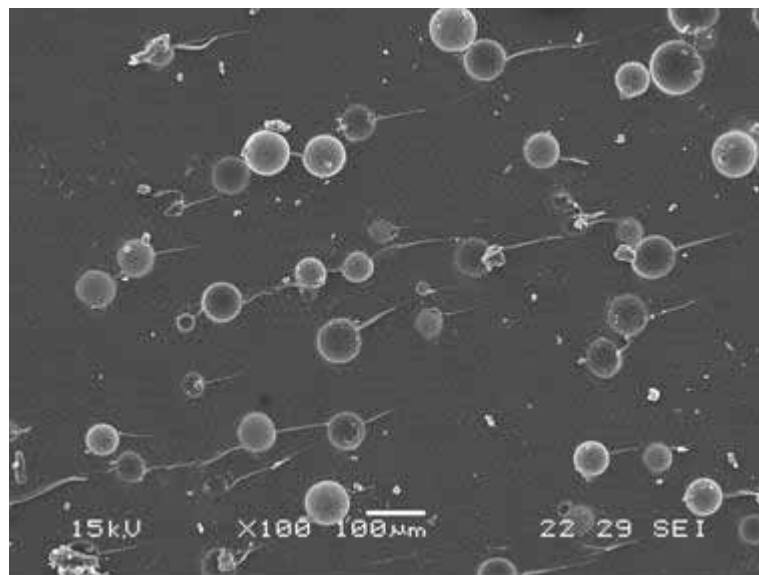
b)



c)



d)



e)

**Figura 3.11.** Micrografías obtenidas por SEM de las superficies de fractura de las probetas SENB (100X): a) viniléster con 10% en peso de ceniza, b) viniléster con 20% en peso de ceniza, c) viniléster con 30% en peso de ceniza, d) viniléster con 40% en peso de ceniza, e) viniléster con 20% en peso de microesferas de vidrio.

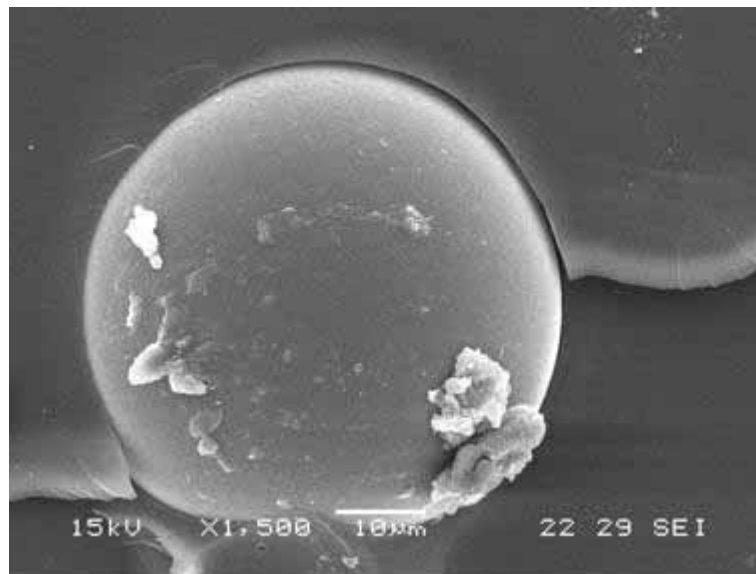
Otro mecanismo apreciable en las micrografías de la Figura 3.11 es el despegue de partículas conforme avanza la fisura, promovido por el estado triaxial de tensiones presente en el vértice de la misma. Este efecto es aún más evidente en la Figura 3.12 a donde se muestra la



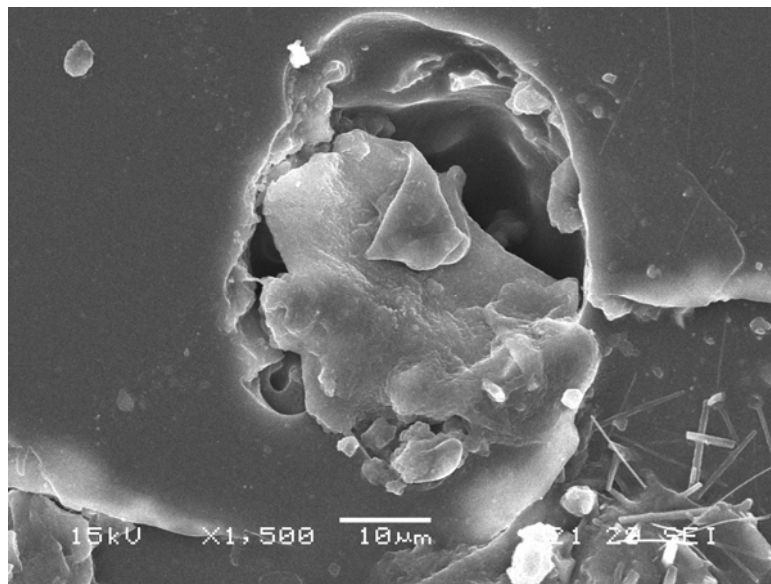
micrografía con gran aumento de una microesfera de vidrio claramente despegada de la matriz. Aunque el mecanismo de despegue de partícula en sí mismo consume poca energía en comparación con la deformación plástica de la matriz, es esencial dado que redondea el vértice de la fisura, favoreciendo dicha deformación vía crecimiento plástico de huecos (Johnsen et. al., 2002) y/o formación de bandas de corte (Lee y Yee, , 2000,(a) y (b)).

El despegue de partículas se produce como consecuencia de una adhesión partícula-matriz relativamente pobre y es claramente apreciable en la Figura 3.12 a.

En la Figura 3.12 b se observa una partícula de ceniza despegada de la matriz así como también crecimiento plástico del hueco generado por el despegue.



a)



b)

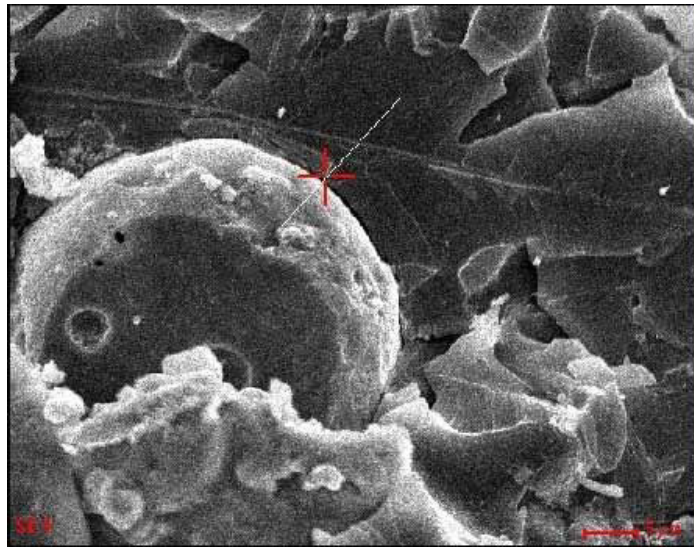
**Figura 3.12.** Micrografía SEM (1500X) de: a) una microesfera de vidrio donde se aprecia claramente el despegue de partícula, b) una partícula de ceniza donde se observa el crecimiento plástico del hueco.

Otro mecanismo a tener en cuenta es la deflexión de la fisura. En este mecanismo, el frente de fisura cambia de dirección local de avance cuando se encuentra con las partículas rígidas y pasa alrededor de las mismas, generando mayor consumo de energía. Este cambio de dirección genera triaxialidad de tensiones haciendo crecer a la fisura bajo modo mixto (Johnsen et. al., 2007), lo que consume mayor energía que un modo I puro (Johnsen et. al., 2005). Si bien este mecanismo es esperable en estos materiales, su contribución al aumento global de energía de fractura debería ser despreciable al igual que el mecanismo de anclaje-arquedo de fisura (Lee y Yee, 2000 (a) y (b)) frente a otros mecanismos tales como despegue y crecimiento plástico de huecos o deformación plástica de la matriz.

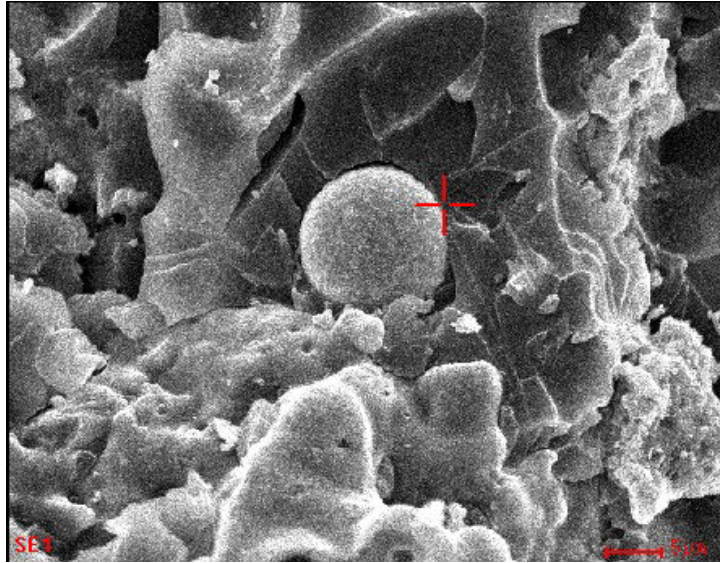
Lee y Yee (Lee y Yee, 2000 (a)) consideran la estructura de colas, plumas (“hackles”) y lanzas (“lances”) como escalones generados ya sea por la existencia de partículas rígidas como por estados de tensión en modo mixto por fluctuaciones de la distribución de tensiones locales y regiones con restricción geométrica. Sin embargo, los mismos

autores ((Lee y Yee, 2000 (b)) sostienen que la densidad de los escalones (longitud de escalones por unidad de área) no reflejan el aumento de tenacidad que encuentran en sus materiales.

Las figuras 3.13 y 3.14 presentan las micrografías SEM de las superficies de fractura de una muestra ensayada tracción del compuesto con 30 % en peso de ceniza (como ejemplo) alrededor de una partícula grande y de una pequeña, respectivamente.

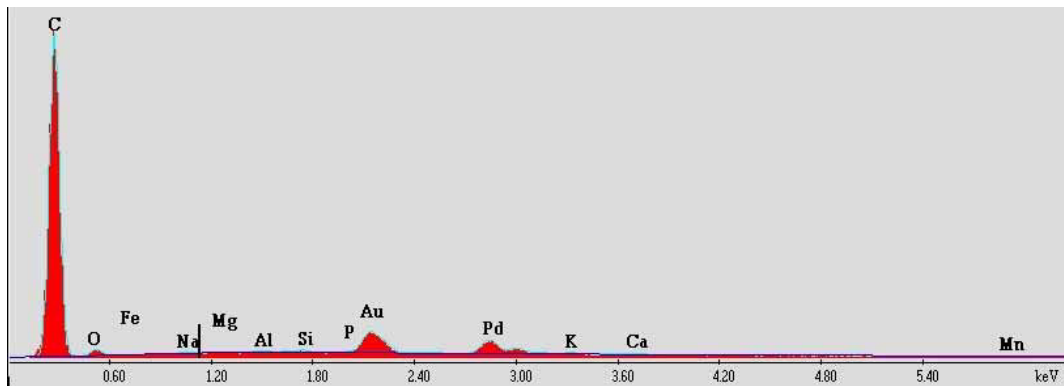


**Figura 3.13.** Micrografía SEM de una partícula de ceniza grande.

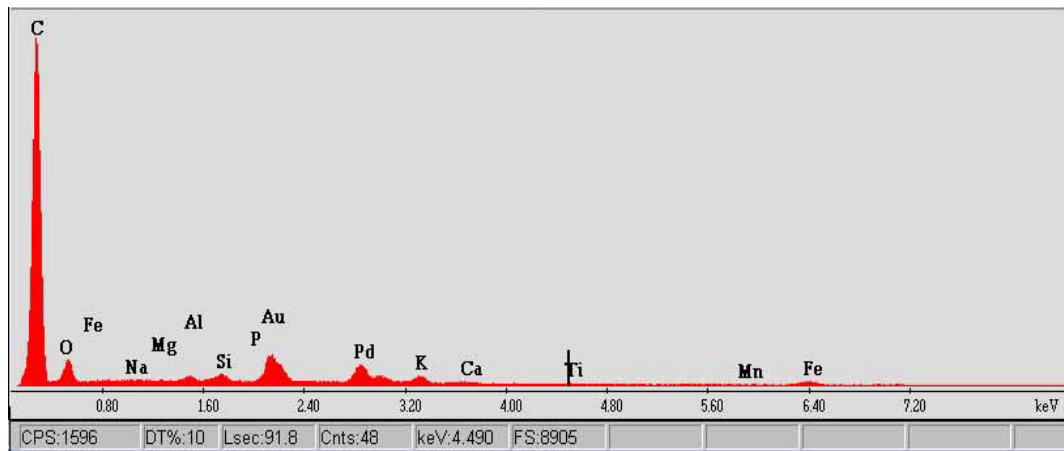


**Figura 3.14.** Micrografía SEM de una partícula de ceniza pequeña.

La figura 3.15 a y b muestra los espectros obtenidos por EDS en cada caso. En el caso de la partícula pequeña, como resultado de la mayor superficie específica que es inversamente proporcional al tamaño de partícula, se espera que la cantidad de polímero adherido en la interfase sea mayor (Móczó y Pukánszky, 2008). En la figura 3.15 a se observa que en el espectro correspondiente a la interfase de la partícula de mayor tamaño no se encuentran trazas de aluminio o silicio, que demuestren una interacción fuerte de la matriz con el aluminosilicato de la partícula. En el espectro correspondiente a la partícula pequeña (Figura 3.15 b), en cambio, existe una pequeña fracción de dichos elementos posiblemente debido a la existencia de mayor interacción entre los componentes.



a)



b)

**Figura 3.15.** Espectros obtenidos por EDS para: a) la interfase de una partícula grande, b) la interfase de una partícula pequeña.

## 4. Modelado de la respuesta mecánica de la matriz modificada

### 4.1 Modelado del módulo en compresión

Se han propuesto en la literatura una gran cantidad de modelos teóricos para la predicción del módulo de los polímeros modificados con partículas rígidas (Karger-Kocsis, 1995, Pukánszky et. al., 1988, Pukánszky y Maurer, 1995). Los modelos más simples como el paralelo y el serie se expresan mediante las siguientes ecuaciones:

$$\text{Modelo paralelo: } E_c = E_m V_m + E_f V_f \quad (2)$$

$$\text{Modelo serie: } E_c = E_m E_f / (E_f V_m + E_m V_f) \quad (3)$$

Donde  $E_c$ ,  $E_m$ , y  $E_f$  son los módulos del compuesto, la matriz y el refuerzo, respectivamente y  $V_f$  es la fracción volumétrica de refuerzo.

El modelo de Hirsch (Ahmed y Jones, 1990 y Hirsch, 1962) es un promedio ponderado de los modelos paralelo y serie donde se introduce un factor  $x$ , relacionado con la interfase matriz-relleno.

$$E_c = x (E_m V_m + E_f V_f) + (1-x) [E_m E_f / (E_f V_m + E_m V_f)] \quad (4)$$

$x$  es el factor de interfase mencionado anteriormente.

Existen otros modelos tales como el modelo de Counto (Counto, 1964) que estima el módulo del compuesto mediante la siguiente ecuación:

$$1/E_c = (1-V_f^{1/2})/(E_m) + 1/[(1-V_f^2)/(V_f^{1/2} E_m)] + E_f \quad (5)$$

El modelo de Paul (Paul 1960) infiere el módulo del compuesto mediante la siguiente relación:

$$E_c/E_m = 1 + [(1+(\delta-1)V_f^{2/3})]/1+(\delta-1)(V_f^{2/3} - V_f) \quad (6)$$

Donde  $\delta$  es la relación de los módulos  $E_f/E_m$ .

Por otra parte, el modelo de Halpin-Tsai (Halpin y Kardos, 1976) predice el módulo del material como una función del módulo de la matriz y el refuerzo introduciendo un factor de forma  $\xi$  que tiene en cuenta la geometría del refuerzo mediante la siguiente ecuación:

$$E_c = (1 + \xi \eta V_f) / (1 - \eta V_f) E_m \quad (7)$$

El factor de forma  $\xi$  vale  $2w/t$ , donde  $w$  es el largo y  $t$  es el espesor de la partícula. El factor  $\eta$  de la ecuación (5) se calcula como sigue:

$$\eta = (E_f/E_m - 1) / (E_f - E_m + \xi) \quad (8)$$

Para las partículas esféricas, la relación  $w/t$  es igual a 1. El valor utilizado en este trabajo en los cálculos de  $\xi$ , suponiendo que las partículas de ceniza son esféricas, resulta igual a 2.

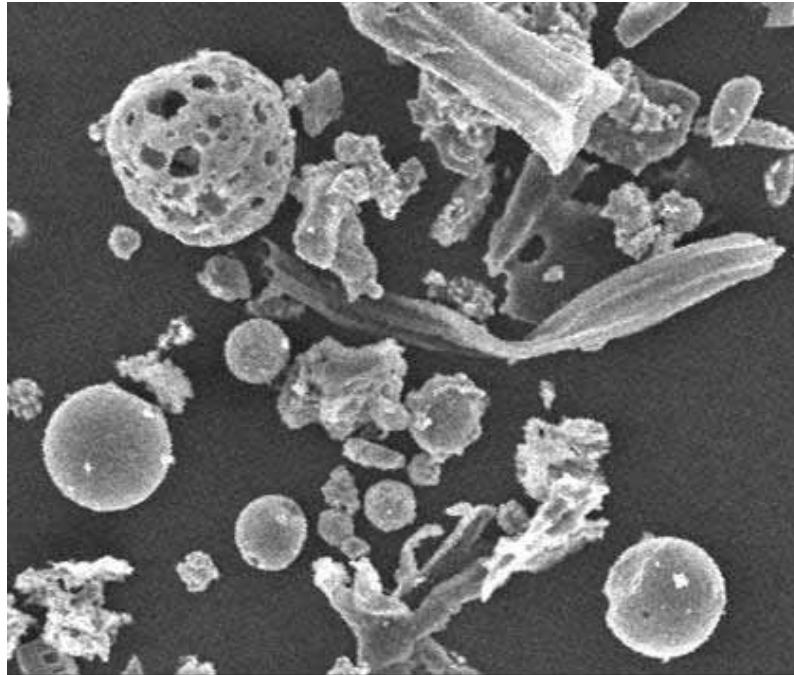
Para la implementación de los modelos mencionados anteriormente fue necesario conocer la morfología, la estructura y las componentes de la ceniza para luego realizar una estimación del módulo de la misma.

Se puede apreciar en la micrografía de las partículas de ceniza (Figura 3.16) la presencia de cenoesferas, las cuales consisten en partículas huecas que contienen porosidad tanto en el centro como en las paredes (Matsunaga et. al., 2002). Las observaciones por SEM de las cenizas de madera indican una presencia mayoritaria de estructuras de tipo cenoesferas.

Las cenoesferas se producen a altas temperaturas como consecuencia de la solidificación de las cenizas fundidas en el aire. Su forma y tamaño depende del tipo y temperatura de combustión de la biomasa forestal y fundamentalmente, de la tasa de enfriamiento de la ceniza. La forma más usual es la esférica, debido a la tensión superficial que actúa durante su formación. Normalmente las paredes presentan cierta porosidad y existe una cavidad de tamaño variable en su interior (Matsunaga et. al., 2002).

En la Figura 3.16 se observa la estructura y forma típicas de varias cenoesferas presentes en la ceniza utilizada.

Si bien existen partículas de ceniza de formas irregulares muy alejadas de la geometría esférica, la mayoría de las partículas presentes en la ceniza son cenoesferas, y estas se suponen esféricas. Por lo tanto, se justifica el valor  $\xi = 2$  utilizado en los cálculos.



**Figura 3.16:** Micrografía SEM de las cenoesferas presentes en la ceniza.

Con los datos de los materiales previamente obtenidos en la sección 3.1, se conocen los componentes de la ceniza, sus cantidades y las densidades de la matriz y el refuerzo.

El volumen de una cenoesfera  $v_c$  está compuesto por la fase vítrea, el cuarzo y la cianita y un espacio central (hueco) por lo que el volumen total es (Matsunaga et. al., 2002):

$$v_c = v_g + v_q + v_k + v_v \quad (9)$$

donde  $v_v$  es el volumen del hueco.



La masa de la cenoesfera  $m_c$  es :

$$m_c = m_g + m_q + m_k \quad (10)$$

Para las fracciones en volumen ( $V$ ) y en peso ( $M$ ):

$$V_g + V_q + V_k + V_v = 1 \quad (11)$$

$$M_g + M_q + M_k = 1 \quad (12)$$

La densidad de la cenoesfera se puede expresar como  $\rho_c$  :

$$\rho_c = \rho_g V_g + \rho_q V_q + \rho_k V_k \quad (13),$$

Las fracciones en masa:

$$\rho_c = 1 / (M_g / \rho_g + M_q / \rho_q + M_k / \rho_k + V_v / \rho_c) \quad (14)$$

La fracción volumétrica del hueco  $V_v$  se puede expresar como:

$$V_v = 1 - \rho_c (M_g / \rho_g + M_q / \rho_q + M_k / \rho_k) \quad (15)$$

El módulo de la cenoesfera se estimó a partir del límite inferior del modelo de Hashin-Strikman (valor que se consideró más adecuado para una pared porosa), que expresa el módulo de una esfera de compuesto como (Matsunaga et. al., 2002):

$$K = K_m + V_p / [1 / (K_p - K_m) + 3 V_m / (3 K_m + 4 G_m)] \quad (16)$$

$$G = G_m + V_p / [1 / (G_p - G_m) + 6 V_m (K_m + 2 G_m) / 5 G_m (3 K_m + 4 G_m)] \quad (17)$$

Donde  $K$  y  $G$  son los módulos volumétrico y de corte efectivos de una esfera de compuesto, respectivamente. Los subíndices  $p$  y  $m$ , se refieren a la inclusión y la matriz respectivamente. Luego, el módulo elástico se puede relacionar con las variables calculadas como sigue:

$$E = 9 KG / (3 K + G) \quad (18)$$

Para realizar los cálculos en el modelo de Hashin-Strikman, se adoptó un hueco como la inclusión de propiedades elásticas nulas y como matriz de la cenoesfera, la ceniza.

Para la determinación del módulo de la pared de la cenoesfera se consideró una pared sólida de ceniza y el módulo se calculó por medio del modelo serie, por ser el valor correspondiente al límite inferior y por tanto el más conservativo. Este valor se consideró el más adecuado debido a que la pared de ceniza no es sólida sino que posee cierta porosidad, como se señaló antes.

$$1/E_{pared\ ceniza} = V_g/E_g + V_q/E_q + V_k/E_k \quad (\text{Modelo serie}) \quad (19)$$

Donde  $E$  se refiere al módulo,  $V$  a la fracción en volumen y los subíndices  $g$ ,  $q$ , y  $k$  representan las fases vítreas, cuarzo y cianita respectivamente. El valor final para el módulo de la pared de ceniza fue de 93.96 GPa.

Los módulos volumétrico y de corte efectivos se determinaron con las siguientes ecuaciones:

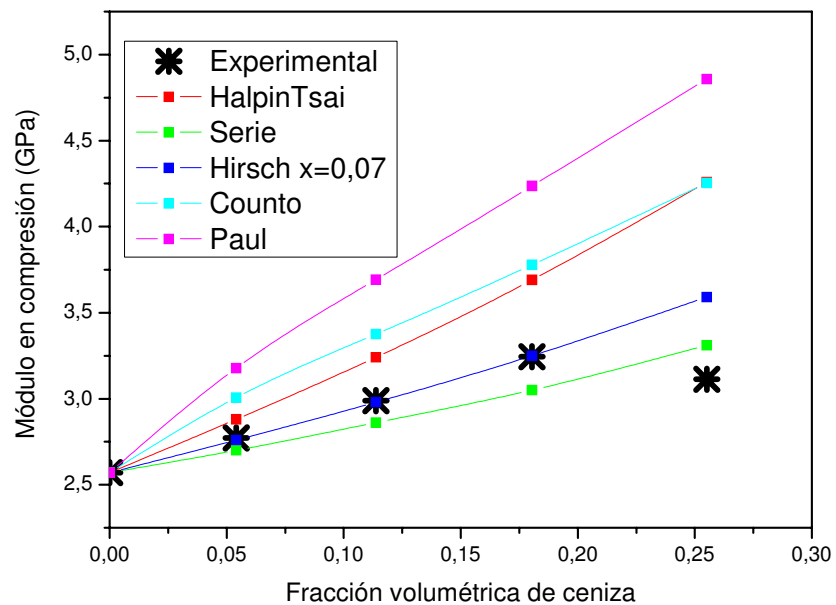
$$K = E / [3 (1 - 2 \nu)] \quad (20)$$

$$G = E / [2 (1 + \nu)] \quad (21)$$

Donde  $\nu$  es el módulo de Poisson de la pared de ceniza que se supuso igual a 0.21 (Matsunaga et. al., 2002).

Finalmente, mediante la sustitución de  $K_p = 0$ ,  $G_p = 0$  y  $V_p = V_v$  en las ecuaciones (16) y (17), y combinando las ecuaciones (16) – (18) se logró la estimación del módulo de las cenoesferas. El mismo resultó igual a 24.01 GPa.

Introduciendo el módulo de las cenoesferas calculado antes, se obtuvieron las predicciones de módulo para los compuestos particulados viniléster/ceniza que se muestran en la Figura 3.17.



**Figura 3.17:** Predicciones del módulo en compresión y resultados experimentales para los compuestos viniléster/ceniza.

Los datos experimentales para los compuestos con contenidos de ceniza menores al 18 % en volumen muestran un crecimiento casi lineal con el contenido de ceniza.

Los modelos de Counto, Paul y Halpin-Tsai predicen valores de módulo superiores a los experimentales, como consecuencia de que estos modelos involucran muchas suposiciones no realísticas

especialmente en el caso de los compuestos reforzados con ceniza de madera analizados en este trabajo (Cabral et. al., 2004).

El modelo de Hirsch ajusta bien los datos experimentales con un valor del parámetro  $x$  igual a 0,07. Este parámetro indica las proporciones relativas del material que se ajustan a los límites superior e inferior de los modelos paralelo y serie, respectivamente. Un valor bajo de  $x$  como el hallado, sugiere que gran parte del material se comporta como si estuviera en serie.

#### 4.2 Modelado de la tasa crítica de liberación de energía $G_{IC}$

Para modelar las propiedades de fractura de los compuestos viniléster-ceniza, se utilizó el modelo de Pukánszky y Maurer (Pukánszky y Maurer, 1995), que predice la tasa crítica de liberación de energía  $G_{IC}$  en función de las cantidades de cada componente de la siguiente forma:

$$G_{IC} = G_{ICm} (E_m/E_f)(1-V_f)/(1+2.5V_f) \exp(B_{Gc}V_f) \quad (22)$$

El término  $E_m/E_f$  considera la relación inversa entre la rigidez y la resistencia a la fractura del material, y el término  $(1-V_f)/(1+2.5V_f)$  tiene en cuenta el cambio en la sección resistente de la matriz debido a la presencia del refuerzo. El parámetro  $B_{Gc}$  se relaciona con la tensión soportada por la fase minoritaria y depende del tamaño de la interfase y de la resistencia de la interacción entre los componentes (Pukánszky y Maurer, 1995). Si se grafican las propiedades reducidas *versus* el contenido de refuerzo en una forma linealizada de la Ec. (22), el efecto de la reducción de sección resistente puede ser eliminado como sigue:

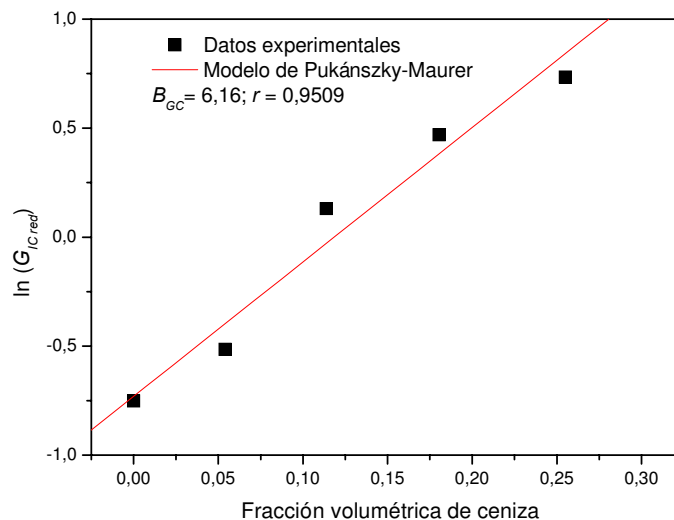
$$\ln G_{ICred} = \ln G_{ICm} + B_{Gc} V_f \quad (23)$$

Donde  $G_{Icred}$  es la expresión reducida de  $G_{IC}$  y es igual a:

$$G_{Icred} = G_{IC} (I + 2.5V_f) / (I - V_f) \quad (24)$$

De la pendiente de la regresión lineal de los datos experimentales es posible obtener el valor de  $B_{Gc}$  como parámetro de la interacción de los componentes y su efecto en las propiedades de fractura.

En la Figura 3.18 se muestran los resultados de la aplicación del modelo de Pukánszky y Maurer a los compuestos viniléster/ceniza de madera. Se observa una buena correlación lineal entre los datos experimentales de  $G_{IC}$  reducido y la fracción volumétrica de ceniza ( $r = 0,95092$ ). El valor de  $B_{Gc}$  resultó igual a 6.16, valor relativamente bajo lo que indica que existe cierta adhesión entre la matriz viniléster y la ceniza de madera. En contraposición a lo que ocurre con la resistencia a la tracción, la resistencia a la fractura disminuye con la interacción de los componentes (Pukánszky y Maurer, 1995). Por lo tanto, un valor reducido del parámetro de interacción de  $G_{IC}$  corresponde a cierta interacción entre los componentes.



**Figura 3.18:** Resultados del modelado de la tasa crítica de liberación de energía de los compuestos particulados.

Además, el valor positivo de la pendiente es un resultado esperable, ya que aún en el caso de agregado de cualquier relleno en una matriz polimérica, se forma una interfase entre el polímero y el relleno (Százdi, et. al., 2007) la que conduce a un aumento en las propiedades de fractura. La formación de dicha interfase en polímeros que contienen rellenos resistentes ha sido reportada en la literatura (Százdi et. al., 2006, Pukánszky, 1990) para gran cantidad de compuestos.

Los resultados obtenidos para la temperatura de transición vítrea y (espectroscopia de energía dispersiva) o (*Energy dispersive spectroscopy*) EDS también confirman la existencia de una zona de polímero alrededor de la partícula con propiedades intermedias situada en la interfase antes mencionada.

## 5. Conclusiones:

En este capítulo se estudió el comportamiento a deformación y la fractura de compuestos particulados de matriz viniléster reforzada con ceniza de madera. Los resultados se compararon con un compuesto de matriz viniléster reforzada con microesferas de vidrio comerciales.

En compresión uniaxial, todos los materiales presentaron comportamiento dúctil.

Se logró un aumento de rigidez con el agregado de microesferas de vidrio y con la incorporación de cenizas de madera. Sin embargo, el compuesto con la mayor cantidad de ceniza (40 % en peso), presentó una leve disminución de la rigidez, como consecuencia del aumento del número de poros presentes y/o de una peor dispersión de las partículas de ceniza en la matriz viniléster.

Por otra parte, la tensión de fluencia disminuyó levemente con el contenido de ceniza indicando mayor ductilidad como resultado del agregado de la segunda fase.

La incorporación de ceniza a la matriz viniléster condujo a una importante mejora en las propiedades de fractura, tanto en lo que respecta al factor crítico de intensidad de tensiones ( $K_{IC}$ ) como a la tasa crítica de liberación de energía ( $G_{IC}$ ).

A partir de la observación de las superficies de fractura, se identificaron los mecanismos de aumento de tenacidad presentes en los compuestos estudiados.

Además, se modelaron propiedades como el módulo en compresión y la tasa crítica de liberación de energía en función del contenido de ceniza.

Se empleó como refuerzo un material de desecho, logrando así materiales compuestos más amigables con el medio ambiente, sin sacrificar propiedades mecánicas. Más aún, obteniendo mejoras significativas en algunas propiedades tales como la rigidez y la resistencia a la fractura.

## 6. Bibliografía

- Ahmed S.**, Jones F.R., Journal of Material Science **25** (1990).
- Arias M.L.**, Frontini P.M., Williams R.J.J. *Polym.* , **44**, 1537 (2003).
- Ahmed S.**, Jones F.R., Journal of Materials Science, **25** (1990).
- ASTM** Specification D792-93 “Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative density) of Plastics by Displacement” in Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials, Philadelphia (1993).
- Auad M.L.**, Frontini P. M., Borrajo J., Aranguren M. I., *Polym.* , **42**, 3723 (2001).
- Brunauer, S.**, Emmett, P. H., Teller, E. layers. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, pp. 309-319 (1938).
- Bose S.**, Mahanwar P.A., J. of Minerals & Mat. Characterization & Eng., **3**, 65. (2004).
- Chaowasakoo T.**, Sombatsompop N., *Comp.Sci. Tech.* , **67**, 2282 (2007).
- Chaudhary D.S.**, Jollands M.C. Cser F., *Adv. in Polym. Tech.* , **23**, (2004).
- Chung F. H.** *J. Appl. Cryst.* **7**, 526 (1974).
- Faber K.T.** , Evans A.G, *Acta Metall* **31** 4. 565 (1983).
- Fornes D.** Paul D. R., *Polym.* , **44** , 4993 (2003).
- Giannotti M.I.**, Bernal C.R., Oyanguren P.A., Galante, M.J., *Polym. Eng. Sci.*, **45**, 1312 (2005).
- Halpin J. C.**, Kardos J. L., *Polymer Engineering and science.* **16**, 5 (1976).
- Hirsch T.J.**, *J. Of Am. Const. Inst.* **59** (1962)
- Johnsen B.B.**, Kinloch A.J., Mohammed R.D., Taylor A.C, Sprenger S., *Polym.* , **48**, 530 (2007).
- Johnsen B.B.**, Kinloch A.J.y Taylor A.C., *Polym.* , **46**, 7352 (2005).
- Karger-Kocsis J.** En “Polypropylene: Structure, Blends and Composites” ed. Chapman and Hall, Londres, (1995).
- Kinloch A.J.**, Taylor A.C, *J. Mat. Sci.* , **37**, 433 (2002).
- Lee J.**, Yee A. F, *Polym.* , **41** , 8363 (2000) (a).
- Lee J.**, Yee A. F, *Polym.* , **41** , 8375 (2000) (b).
- Li L.**, Sun X., Lee J., *Polymer Engineering and Science*, **39**, 4, 646 (1999).



- Lombardi B.**, Dapino M. A., Montardit P. R. Torres Sánchez R. M. Jornadas SAM - CONAMET - AAS (2001).
- Matsunaga T.**, Kim J.K., Hardcastle S., Rohatgi P.K. Materials Science and Engineering **325** 333 (2002).
- Móczó J.**, Pukánszky B., Journal of Industrial and Engineering Chemistry **14** (2008).
- Nuñez A.J.**, Analysis of Critical Properties in Ligninocellulosic Composites: Creep and Toughness (Tesis doctoral) (2005).
- Paul B.** Trans Am. Inst Min Metall Pet. Eng. **218** (1960).
- Pukánszky B.**, Comp., **21** (1990).
- Pukánszky B.**, Maurer F. H. J., Polym., **36** , 1617 (1995).
- Pukánszky B.** en "Polypropylene. Structure, Blends and Composites, ed. Chapman and Hall, Londres, (1995).
- Pukánszky B.**, Turcsanyi B., Tudos F., en "Interfaces in Polymer, Ceramics and Metal Matrix Composites" ed. Elsevier (1988).
- Singh B.**, Gupta M., Verma A. Composites Science and Technology, **60**, 4, 1, 581 (2000).
- Stricker F.**, Bruch M, Mülhaupt R. Polymer, **38**, 21 (1997).
- Stefani P.M.**, V. Cyras, Tejeira Barchi A. Vazquez A., J. of Appl. Polym. Sci, **99**, (2006).
- Stefani P.M.**, Garcia D., Lopez J., Jiménez A., J. Therm. Anal. Cal. , **81**, (2005).
- Százdi L.**, Pozsgay A., Pukánszky B., European Polym. J. , **43**, 345 (2007).
- Százdi L.**, Pukánszky B.Jr., Vancso G.y Pukánszky B., Polym. , **47** , 4638 (2006).
- Vallo C.** "Propiedades mecánicas de resinas epoxi y sus compuestos con vidrio particulado y elastómeros" Tesis Doctoral, Mar del Plata (1992)
- Wang M.**, Shen Z., Cai C., Ma S., Xing Y., J. Appl. Polym. Sci., **92**, 126 (2004).
- Wong S.C.**, Mai Y.W, Polym. , **40**, 1553 (1999).

## **IV- Compuestos híbridos viniléster-ceniza-yute**

## **IV- Compuestos híbridos viniléster-ceniza-yute**

### **1. Introducción**

Las grandes ventajas asociadas a la mezcla de polímeros y la formación de materiales compuestos ha sido de vital importancia a la hora de seleccionar materiales ingenieriles en los últimos 40 años. Sin embargo, a pesar de que con las mezclas y los compuestos se cubre un amplio rango de propiedades, más recientemente los materiales híbridos han cerrado la brecha que dejaban los materiales compuestos clásicos (Urman y Otaigbe, 2007).

El concepto de material híbrido es el de un material que combine las características de sus constituyentes, generalmente más de dos, para lograr propiedades nuevas en el material final. Los materiales híbridos resultan atractivos a la hora del diseño de estructuras, ya que con el agregado de distintas fibras y refuerzos se puede tanto mejorar las propiedades mecánicas del material como también bajar el costo del mismo (Naik et. al., 2008).

Este no es un concepto nuevo, pues se conocen materiales híbridos para un gran número de aplicaciones distintas. Por ejemplo, se han analizado los laminados viniléster fibra de vidrio y fibras metálicas, para su aplicación en la industria naval (Suárez et. al., 2005).

En la literatura, se presentan otras aplicaciones posibles de los materiales híbridos. Cicala y colab. (Cicala et. al., 2008) estudiaron la posibilidad de bajar el costo de uniones de cañerías mediante la utilización de un híbrido basado en viniléster reforzado con fibras sintéticas (vidrio) y fibras naturales de distintos tipos. Estos autores muestran, que si bien no se logran alcanzar las propiedades del compuesto original (viniléster reforzada con fibra de vidrio), se obtienen propiedades mecánicas aceptables y una importante reducción del costo.

Por su parte, existe una gran variedad de trabajo disponible en la bibliografía respecto a los materiales híbridos en gran cantidad de

aplicaciones (Zhao et. al., 2008, Cheon et. al., 1999, Mutasher, 2009, Reis et. al., 2007, Singh et. al., 1996, Saha et. al., 1996, Tam et. al., 2000, Tsai et. al., 2009, Benatta et. al., 2009, Mahapatra et. al., 2009, Patnaik et. al., 2009, Wang et. al., 2009, Hayes et. al., 2007, Sabeel Ahmed et. al., 2007 Wan et., al 2007, Hosur et. al., 2005, Hartikainen et. al., 2005, Mishra et. al., 2003).

En esta parte de la tesis se desarrollaron materiales compuestos híbridos de matriz viniléster reforzada con cenizas de madera y telas de yute simultáneamente. Se estudió el comportamiento mecánico y la fractura de los materiales obtenidos y los resultados se compararon con los correspondientes a la matriz sin refuerzo, al compuesto particulado de propiedades óptimas (Capítulo 3) y al compuesto viniléster/yute con telas tratadas con el tratamiento óptimo (Capítulo 2) y con telas lavadas.

## **2. Experimental**

### **2.1 Obtención de los laminados**

La obtención de los híbridos viniléster-ceniza-yute se realizó por “hand-lay up” y moldeo por compresión.

Se combinaron la matriz viniléster modificada con un 30% en peso de ceniza, con telas de yute lavadas y telas tratadas de forma químico mecánica con Na(OH) bajo tensión durante 4 hs.

El primer paso consistió en la preparación de la resina modificada con las cenizas de madera. Una vez mezclados los componentes y desgasificada la mezcla, se impregnaron con dicha mezcla las telas sin tratar en un caso, y las telas tratadas con álcali bajo tensión durante 4 hs., en el otro caso, previamente cortadas según la forma del molde.

Luego, se colocaron en el molde, teniendo especial cuidado de mantener el paralelismo entre las fibras de las distintas capas tal como se describió en el Capítulo 2.

Se utilizaron 2 ciclos de curado. El primero se realizó a una temperatura de 80 °C por espacio de una hora. El segundo ciclo consistió en curar a temperatura ambiente agregando una cantidad de

0.5% en peso de iniciador de reacción a la resina antes del moldeo, de mismo modo que se curaron los compuestos analizados en el Capítulo 3.

Posteriormente, se colocó el molde en una prensa hidráulica y se aplicó una presión de  $2 \text{ Tn/cm}^2$  durante el moldeo.

Finalmente, las placas se poscuraron a  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  por espacio de 2 hs, situándolas entre láminas de vidrio con un peso en la parte superior, para evitar cualquier deformación de la placa durante el tratamiento de poscurado, tal como se describió en el Capítulo 2.

Las dimensiones finales de las placas obtenidas fueron de  $12 \times 10 \times 3 \text{ mm}^3$ .

## **2.2 Ensayos de tracción uniaxial**

Se realizaron ensayos de tracción uniaxial a los híbridos según la norma ASTM D3039M – 95 en la máquina de ensayos universal (INSTRON 4467) sobre probetas de 3 mm de espesor, maquinadas a partir de las placas obtenidas. Se realizaron los ensayos a una velocidad de 1,5 mm/min.

Se utilizó un extensómetro mecánico conectado a la máquina a fin de obtener registros de deformación real durante los ensayos.

Se obtuvieron curvas tensión verdadera-deformación verdadera a partir de las que se determinaron el módulo de Young y la resistencia a la tracción de los materiales.

Además, a fin de analizar el comportamiento en tracción de la matriz cargada con un 30 % en peso de ceniza se realizaron ensayos de tracción sobre este sistema.

## **2.3 Ensayos de fractura**

Para la caracterización del comportamiento a la fractura de estos materiales híbridos, se realizaron ensayos de flexión en 3 puntos sobre probetas tipo SENB de  $10 \times 3 \times 52 \text{ mm}^3$  en el dinamómetro INSTRON a 1 mm/min siguiendo las recomendaciones de la norma ASTM D5045-93.

Se cortaron probetas a partir de las placas moldeadas por compresión.

Se maquinaron las entallas y luego se deslizó una hoja de bisturí nueva a cada una a fin de lograr una entalla aguda como se describió en los Capítulos 2 y 3.

De estos ensayos se obtuvieron el factor crítico de intensidad de tensiones ( $K_{IC}$ ) y la tasa crítica de liberación de energía ( $G_{IC}$ ). Como se señaló en el Capítulo 2 no se realizaron ensayos de fractura interlaminar o delaminación debido a que este no es el modo de falla dominante en los materiales estudiados.

#### **2.4 Análisis de las superficies de fractura**

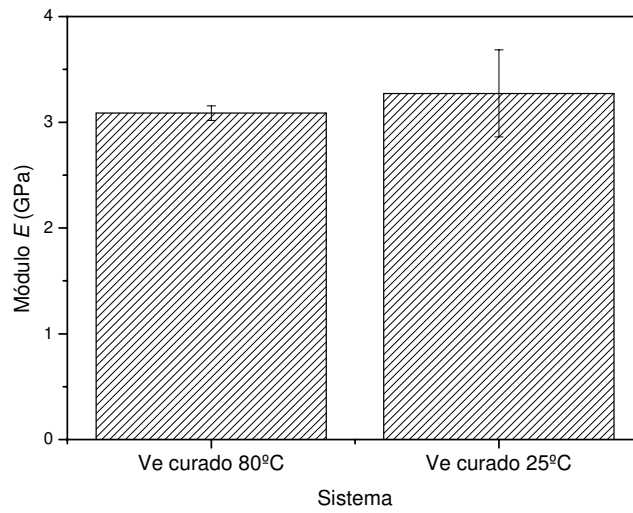
Las superficies de fractura de las muestras ensayadas en tracción fueron observadas con un microscopio electrónico JEOL JSM-6460LV a fin de identificar y evaluar los mecanismos de falla intervinientes.

### **3. Resultados**

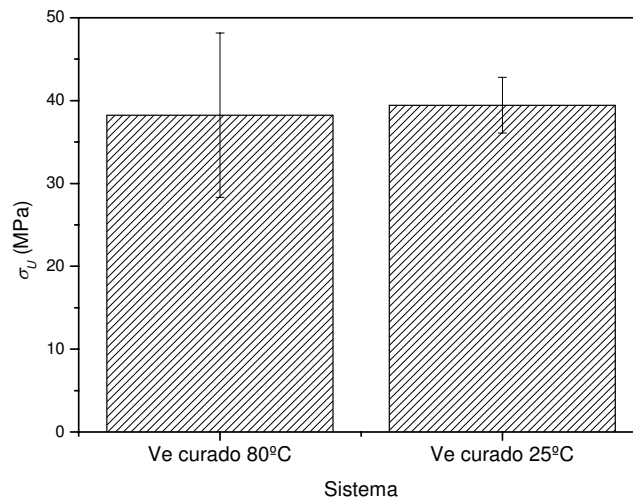
#### **Efecto del ciclo de curado**

Como se señaló antes, se realizaron 2 ciclos de curado, teniendo en cuenta que las temperaturas de curado en el caso de las resinas viniléster pueden afectar sus propiedades finales (Rodríguez, 2005). Las resinas curadas a temperatura ambiente se espera que presenten reacciones intramoleculares de ciclación dando lugar a geles compactos conectados por cadenas de poliestireno. En cambio, las resinas curadas a alta temperatura sin iniciador es esperable que presenten una formación de radicales más paulatina lo que genera microgeles de menor tamaño y cadenas más extendidas.

En la figura 4.1 a y b se muestran los resultados obtenidos en los ensayos de tracción para la matriz viniléster con los dos curados diferentes realizados.



a)



b)

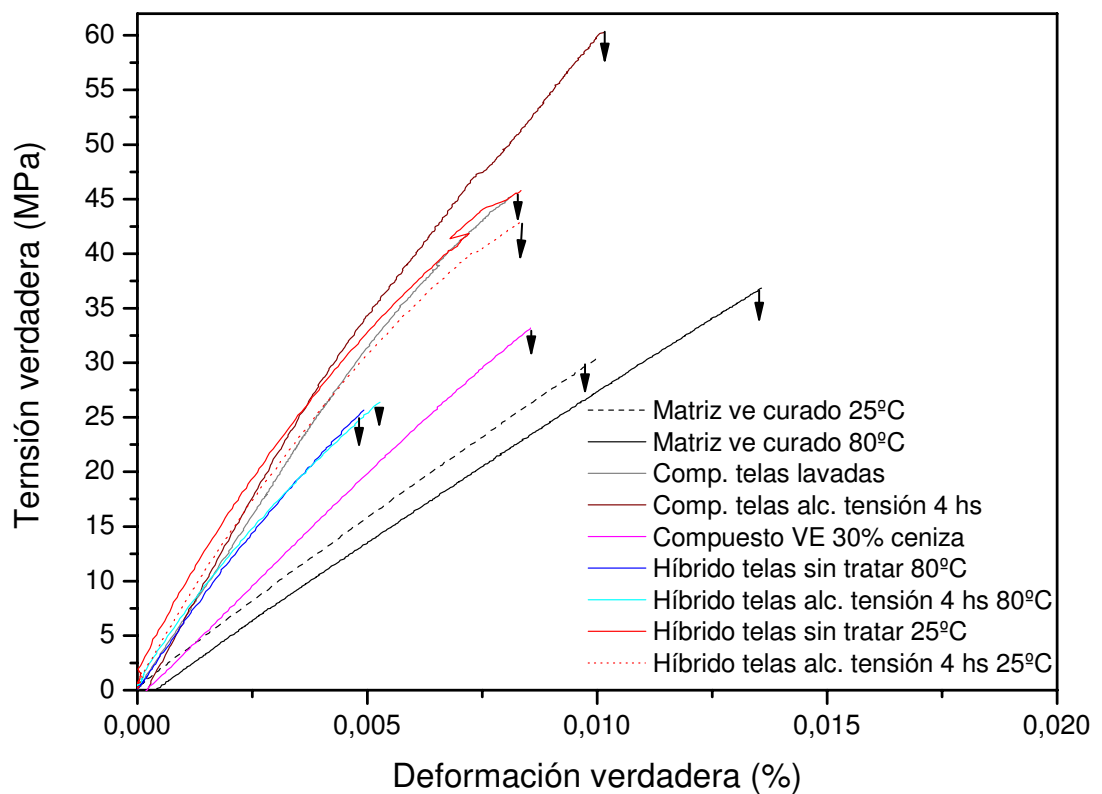
**Figura 4.1:** Resultados de los ensayos de tracción sobre la matriz con distintos ciclos de curado. a) Módulo de Young, b) Resistencia a la tracción.

Como se observa en la figura anterior no se hallaron diferencias significativas en el comportamiento en tracción de la matriz viniléster según el ciclo de curado utilizado.

## Caracterización de los híbridos viniléster-ceniza-yute

### 3.1 Comportamiento en tracción uniaxial

En la Figura 4.2 se presentan las curvas tensión verdadera-deformación verdadera para la matriz sin carga y para los materiales híbridos con los 2 ciclos de curado utilizados. Se presentan también en la misma figura los resultados para los compuestos en láminas con telas tratadas y sin tratar y los compuestos particulados con 30 % en peso de ceniza con fines comparativos.



**Figura 4.2** Curvas tensión verdadera-deformación verdadera para los compuestos con telas tratadas y sin tratar, para la matriz y para los materiales híbridos con distinto ciclo de curado.



Es posible apreciar que al igual que la mayoría de los compuestos yute-viniléster analizados en el Capítulo 2, todos los materiales híbridos muestran cierta no linealidad en sus registros tensión verdadera-deformación verdadera. Este hecho se explica por la aparición de daño prematuro como falla de fibras, microfisuración de la matriz o *pull out* previo al colapso del material. En todos los casos, se observó una caída abrupta en los valores de carga luego de la fractura como consecuencia del colapso simultáneo de las fibras y la matriz.

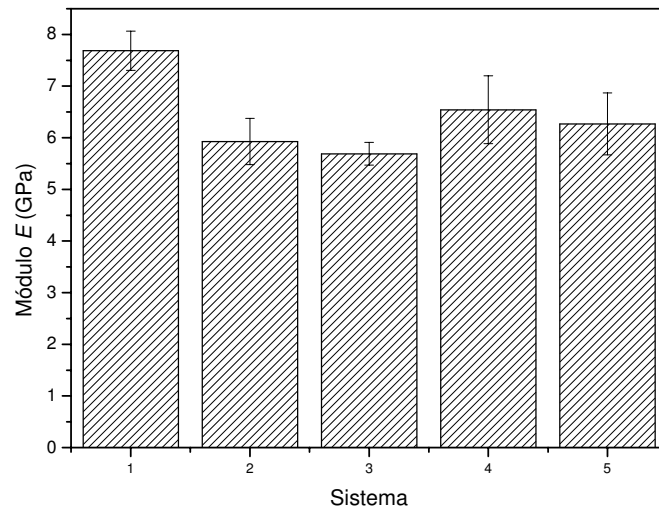
Los valores de tensión máxima alcanzados por los híbridos curados a 80 °C están por debajo de los correspondientes a otros compuestos, la matriz reforzada con 30% de ceniza, e inclusive la matriz sin modificar. Este resultado es atribuible a la gran cantidad de huecos encontrados en estos materiales, los que son generados por el aumento de la viscosidad de la matriz con partículas de ceniza. Esto sumado a un camino más tortuoso para la evacuación de las burbujas de aire cuando al material se le agregan las fibras, lo que conlleva a mayor cantidad de aire retenido en el híbrido respecto a los otros sistemas. Resultados similares han sido reportados en la literatura (Nuñez, 2005) para compuestos híbridos poliéster insaturado-harina de madera-fibras naturales.

Por otro lado, los híbridos curados a temperatura ambiente presentaron mejores propiedades de tracción probablemente debido a la ausencia de huecos, como se verá mas adelante. No obstante, no lograron alcanzar los valores de rigidez y resistencia a la tracción del compuesto con fibras tratadas con álcali bajo tensión, (Figura 4.3 a y b respectivamente) probablemente a causa de un mojado insuficiente del refuerzo por parte de la matriz con partículas de ceniza.

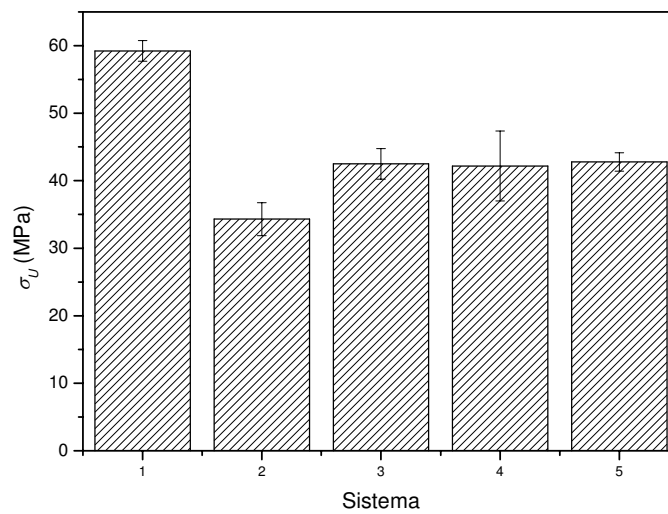
Cabe destacar, que tanto los compuestos viniléster-telas de yute como los híbridos exhibieron valores de módulo significativamente mayores que el de la matriz sin refuerzo.

Por otra parte, en los compuestos híbridos no se observa el efecto positivo del tratamiento de álcali bajo tensión sobre las telas de yute en las propiedades de tracción obtenido en el caso de los compuestos analizados en el Capítulo 2. Este efecto podría atribuirse a

la penetración insuficiente de la matriz en los intersticios de las fibras mencionada anteriormente.



a)



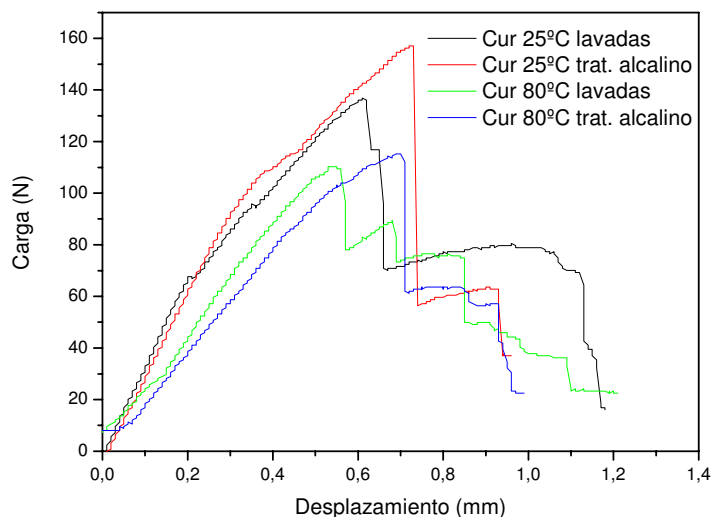
b)

**Figura 4.3:** Propiedades de tracción para el compuesto con telas tratadas con álcali bajo tensión y para los híbridos obtenidos. 1) Compuesto con telas álcali-tensión 4 hs. 2) Híbrido curado a 80 °C con telas lavadas 3) Híbrido curado a 80 °C con telas álcali-tensión 4 hs 4) Híbrido curado a 25 °C con telas lavadas 5) Híbrido curado a 25 °C con telas álcali-tensión

(a) Módulo de Young (b) Resistencia a la tracción.

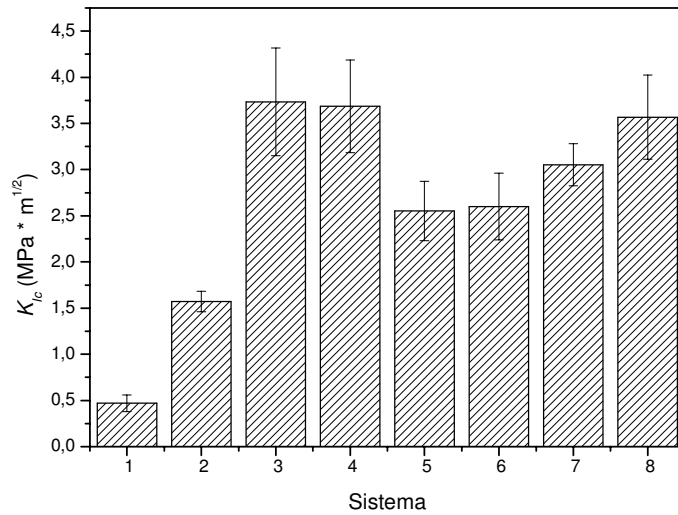
### 3.2 Comportamiento a la fractura

La Figura 4.4 muestra registros típicos carga-desplazamiento obtenidos en los ensayos de fractura intralaminar para los distintos materiales híbridos. Se puede observar que sin importar el ciclo de curado los híbridos con telas tratadas con álcali bajo tensión muestran una caída abrupta desde el máximo en los registros de carga, mientras que los híbridos con telas lavadas presentan una caída de la carga más gradual, en correspondencia con los resultados hallados para los compuestos con telas tratadas con álcali bajo tensión y con telas lavadas en el Capítulo 2.

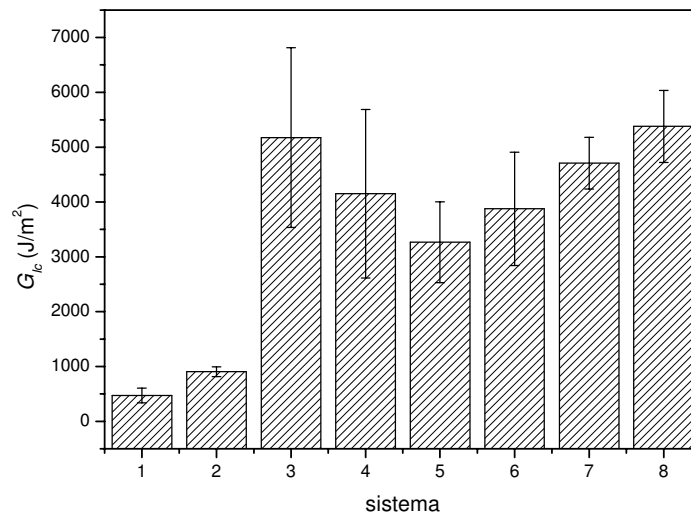


**Figura 4.4** Registros carga-desplazamiento para los híbridos con distintos curados y con telas lavadas y tratadas.

La Figura 4.5 a y b muestra los valores del parámetro crítico de intensidad de tensiones ( $K_{IC}$ ) y la tasa crítica de liberación de energía ( $G_{IC}$ ) obtenidos en los ensayos de fractura intralaminar sobre probetas SENB. En esta figura se puede observar un incremento significativo en ambos parámetros de fractura para los híbridos, independientemente del curado utilizado o de la existencia o no de tratamientos sobre las telas de yute respecto a la matriz y al compuesto reforzado con 30 % en peso de ceniza.



a)



b)

**Figura 4.5:** Parámetros de fractura para la matriz, el compuesto reforzado con ceniza, con fibras sin lavar, con fibras tratadas con álcali bajo tensión y los híbridos a distintos curados y con telas lavadas y tratadas. 1) Matriz viniléster 2) Compuesto con 30% en peso partículas de ceniza 3) Compuesto con telas sin tratar 4) Compuesto telas álcali-tensión 4 hs 5) híbrido curado a 80 °C telas lavadas 6) híbrido curado a 80 °C telas álcali-tensión 4 hs 7) híbrido curado a 25 °C telas lavadas 8) híbrido curado a 25 °C telas álcali-tensión a) Factor crítico de intensidad de tensiones ( $K_{IC}$ ), b) Tasa crítica de liberación de energía ( $G_{IC}$ ).

Sin embargo los compuestos de matriz viniléster reforzada con fibras tratadas con álcali bajo tensión o con fibras lavadas presentan

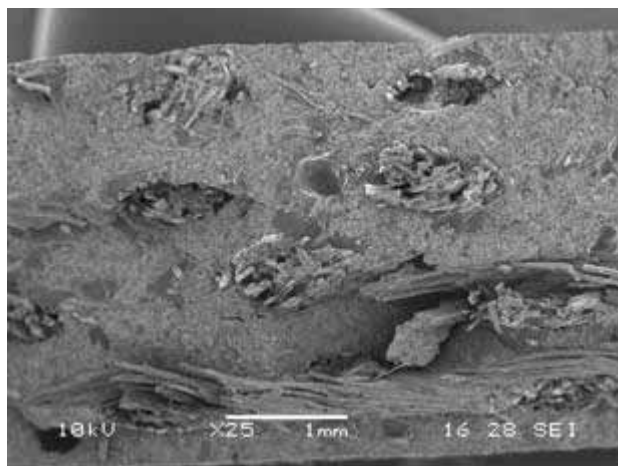
valores de tenacidad a la fractura mayores que la mayoría de los híbridos. Solamente el híbrido con telas tratadas curado a 25 °C alcanza valores similares a los valores de ( $K_{IC}$ ) de los compuestos antes mencionados. La gran cantidad de huecos presentes en los híbridos curados a mayor temperatura sería responsable de la disminución de las propiedades de fractura. Además, como se señaló antes, el mojado insuficiente de las fibras como consecuencia del aumento de viscosidad de la matriz por la presencia de las partículas de ceniza en los híbridos impidió la penetración de la matriz en los intersticios de las fibras elementales. Este efecto se confirmará en el punto siguiente a partir de la observación de las micrografías obtenidas por SEM de las superficies de fractura.

En los híbridos a igual ciclo de curado el material con telas tratadas presenta mejores propiedades de fractura. En estos materiales como consecuencia del tratamiento a las telas (con mayor resistencia) se requiere más esfuerzo para iniciar la propagación de la fisura y el consiguiente aumento en la energía, resultando en un aumento de  $K_{IC}$  y  $G_{IC}$ .

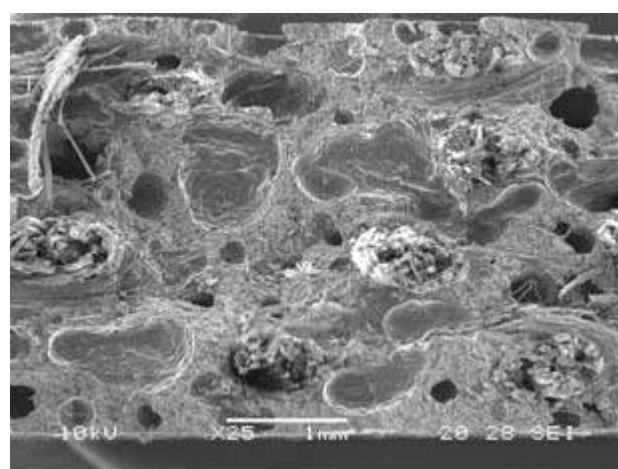
Sin embargo, el efecto sinérgico esperado por la presencia simultánea de las partículas de ceniza y las telas de yute en la matriz, no se logró en los híbridos. Resultados similares han sido reportados en la literatura para otros híbridos (Tam et. al., 2000).

### **3.3 Análisis de las superficies de fractura**

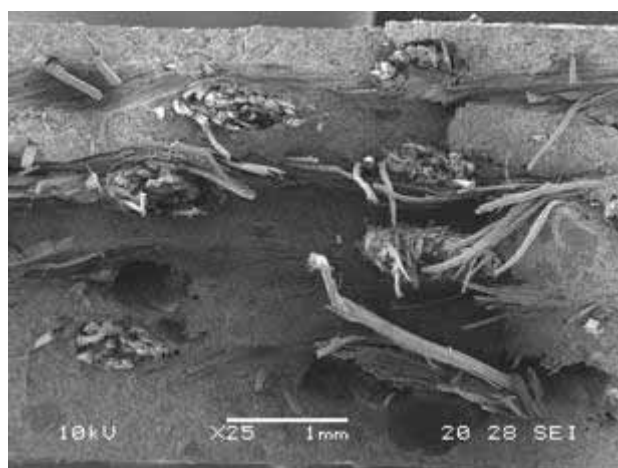
La Figura 4.6 presenta las micrografías obtenidas por SEM de las superficies de fractura para los híbridos ensayados en tracción uniaxial. En las mismas se observan vistas globales de las superficies de fractura.



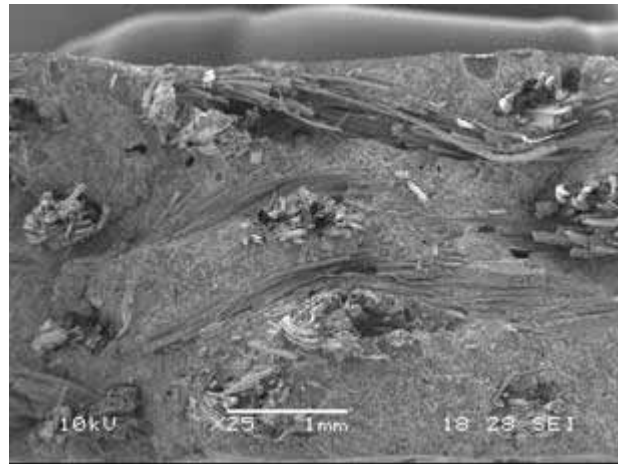
a)



b)



c)



d)

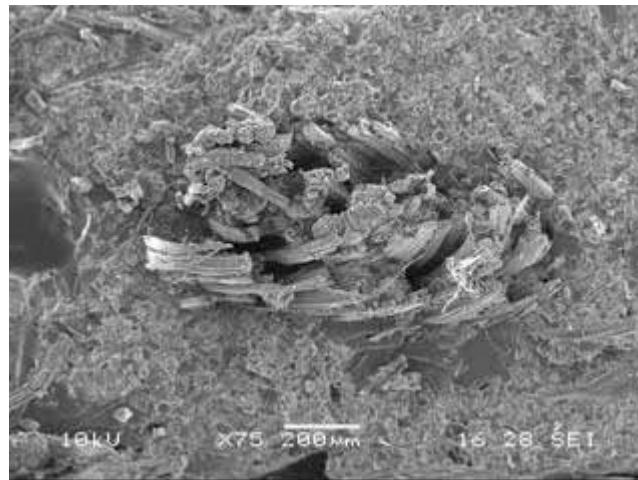
**Figura 4.6.** Micrografías SEM de las superficies de fractura de los híbridos obtenidos. (a) Híbrido viniléster-ceniza-telas lavadas curado a 80 °C, (b) Híbrido viniléster-ceniza-telas tratadas con álcali bajo tensión curado a 80 °C, (c) Híbrido viniléster-ceniza-telas lavadas curado a 25 °C, (d) Híbrido viniléster-ceniza-telas tratadas con álcali bajo tensión curado a 25 °C.

Se aprecia claramente que los híbridos curados a 80 °C presentan una importante porosidad (Figuras 4.6 a y b), y que en todos los híbridos existe una marcada conservación de la estructura de las telas. Por otra parte, se aprecia también el arranque de la mecha de fibras completa en todos los casos. Estos dos factores explicarían los valores menores de tenacidad a la fractura encontrados respecto de los otros híbridos.

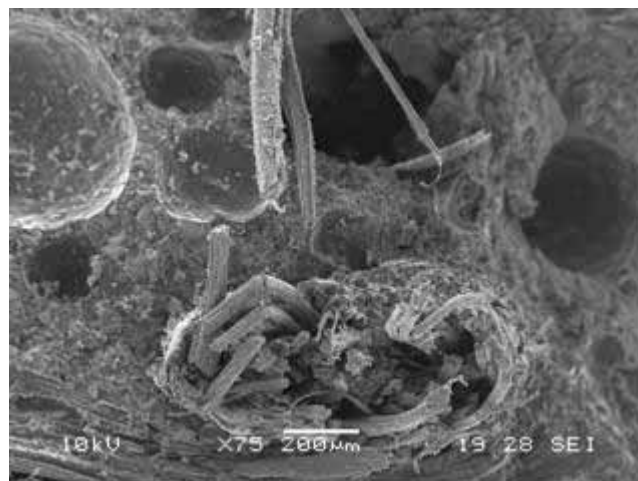
Por otro lado, es posible observar que en los híbridos reforzados con telas lavadas el refuerzo se halla más desfibrilado. Esta observación se encuentra en correspondencia con la caída de carga más gradual que mostraron los registros carga-desplazamiento de estos materiales. Resultados similares fueron presentados en el caso de los compuestos con telas lavadas en el Capítulo 2.

Otros autores (Nuñez, 2005), reportan efectos análogos donde una dispersión poco homogénea del refuerzo conduce a zonas donde la fisura propaga con menor esfuerzo aplicado y se arresta en zonas donde las fibras son capaces de soportar carga.

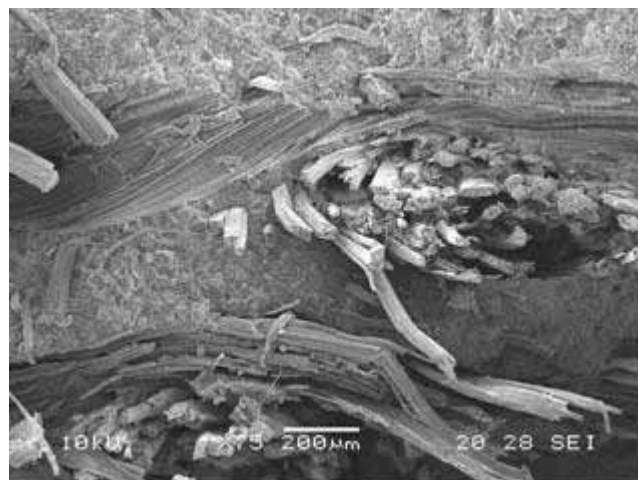
La Figura 4.7 muestra vistas más cercanas de las superficies de fractura de los híbridos de la Figura 4.6.



a)



b)



c)



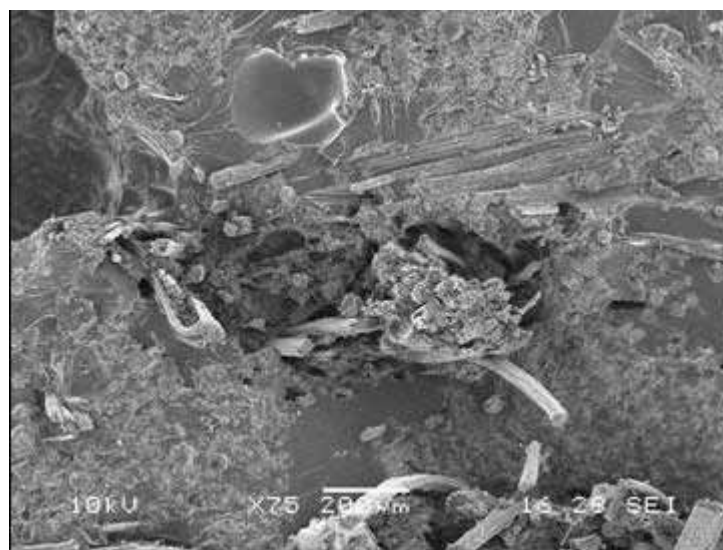


d)

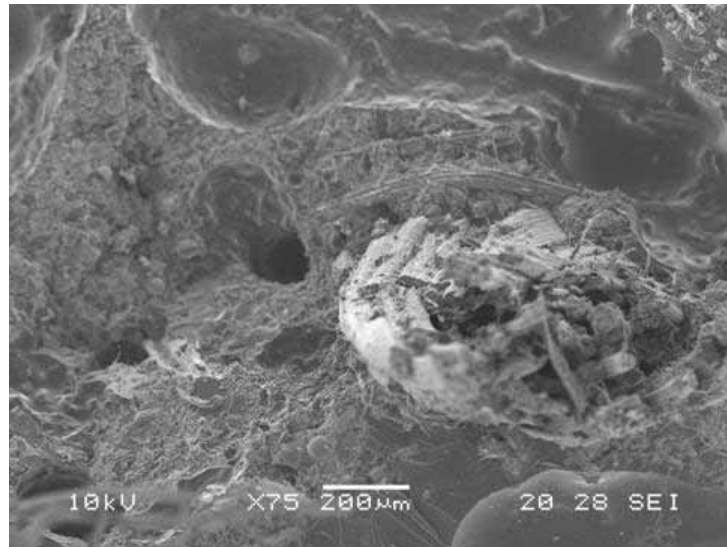
**Figura 4.7.** Vistas más cercanas de las superficies de fractura de los híbridos obtenidos. (a) Híbrido viniléster-ceniza-telas lavadas curado a 80 °C, (b) Híbrido viniléster-ceniza-telas tratadas con álcali bajo tensión curado a 80°C, (c) Híbrido viniléster-ceniza-telas lavadas curado a 25 °C, (d) Híbrido viniléster-ceniza-telas tratadas con álcali bajo tensión curado a 25 °C.

En estas vistas más cercanas se observa con mayor claridad el *pull out* de la mecha completa, y en el caso de la Figura 4.7 a, se aprecia el mojado insuficiente por parte de la matriz en las zonas internas de las mechas.

La Figura 4.8 a y b muestra las micrografías en el caso de los híbridos curados a 80 °C con telas sin tratar y con telas tratadas, respectivamente.



a)

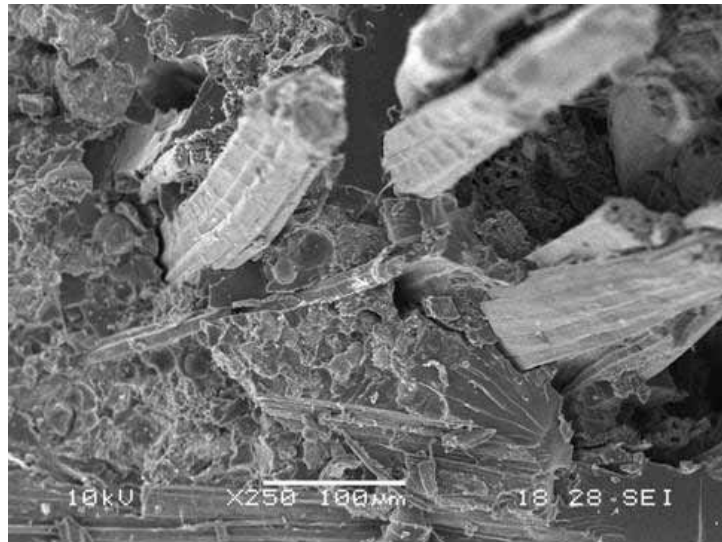


b)

**Figura 4.7.** Vistas cercanas de las superficies de fractura de los híbridos curados a 80 °C. (a) Híbrido viniléster-ceniza-telas lavadas, (b) Híbrido viniléster-ceniza-telas tratadas con álcali bajo tensión.

En la figura anterior se observa la mala dispersión de las partículas de ceniza en la matriz. La presencia de zonas ricas en matriz y zonas ricas en ceniza contribuye a la elevada porosidad observada en la disminución de las propiedades de fractura de estos materiales. Asimismo, en la Figura 4.7.b se ve claramente la conservación de la estructura de la mecha.

La Figura 4.8 muestra la micrografía del híbrido viniléster-ceniza-telas lavadas curado a 80 °C con mayor aumento, donde se puede apreciar el comportamiento del refuerzo particulado en el híbrido. Se observan algunos de los mecanismos que operan en los polímeros reforzados con partículas tales como el crecimiento plástico de huecos alrededor de algunas partículas, así como también algunas partículas despegadas. Asimismo, se ve claramente la mala dispersión del refuerzo particulado en la matriz.



**Figura 4.8.** Vistas de las superficies de fractura del híbrido viniléster-ceniza-telas lavadas curado a 80 °C.

#### 4. Conclusiones

En este capítulo se estudió la posibilidad de combinar las mejoras logradas mediante el agregado de partículas de ceniza a la matriz viniléster y de telas de yute con un nuevo tratamiento químico-mecánico (alcalino bajo tensión), obteniendo materiales compuestos híbridos con ambos tipos de refuerzo simultáneamente.

Se exploró la variación del ciclo de curado de la matriz a fin de obtener mejoras en el procesamiento de los materiales, sin encontrar diferencias significativas en cuanto a las propiedades mecánicas de la matriz (módulo elástico y resistencia a la tracción). Sin embargo, el cambio en las condiciones de curado condujo a diferencias en la porosidad de los híbridos resultantes. Se obtuvieron compuestos con porosidad insignificante para el ciclo de curado a 25 °C y la adición de un acelerador de reacción.

Se realizaron ensayos de tracción uniaxial a los híbridos, los cuales mostraron propiedades inferiores a los compuestos obtenidos con telas tratadas con álcali bajo tensión (analizados en el Capítulo 2). Este resultado es atribuido a la presencia de huecos en el caso de los materiales curados a 80 °C sumado al aumento de viscosidad de la

matriz debido a la incorporación de partículas de ceniza. Este último efecto existente en todos los híbridos, condujo a un mojado insuficiente de las fibras por parte de la matriz con la consiguiente disminución de propiedades mecánicas.

Asimismo se llevaron a cabo ensayos de fractura intralaminar sobre los híbridos obtenidos. En todos los casos los híbridos presentaron valores de  $K_{IC}$  y  $G_{IC}$  superiores a la matriz y al compuesto con 30 % en peso de ceniza.

No obstante, los híbridos no exhibieron valores de tenacidad a la fractura superiores a los compuestos de matriz viniléster reforzada con fibras tratadas con álcali bajo tensión. Solamente el híbrido con telas tratadas curado a 25 °C alcanzó valores similares a los mostrados por el compuesto antes mencionado. Esto se atribuyó a la porosidad encontrada en los materiales curados a mayor temperatura y al mojado insuficiente de la matriz con ceniza sobre las fibras en todos los casos.

Finalmente, se realizó un estudio por SEM de las superficies de fractura de los materiales ensayados en tracción. Se identificaron los mecanismos de daño presentes y se analizó la morfología de las superficies de fractura.

Como conclusión general del capítulo se puede afirmar que si bien no se alcanzaron mejoras en las propiedades de tracción y fractura, respecto de los compuestos viniléster-telas tratadas analizados en el Capítulo 2, se logró un material con menor contenido de constituyentes no reciclables aún, manteniendo las propiedades mecánicas.

## 5. Bibliografía

- Benatta M.A.**, Tounsi A., Mechab I., Bachir Bouiadjra M., Applied Mathematics and Computation, (en prensa), (2009)
- Cheon S. S.**, Lim T. S. ,Lee D. G., Composite Structures **46** (1999)
- Cicala G.**, Cristaldi G., Recca G., Ziegmann G., El-Sabbagh A., Dickert M. Materials and Design (en prensa) (2008)
- Hartikainen J.**, Hine P., Szabó J.S., Lindner M., Harmia T., Duckett R.A, Friedrich K.Composites Science and Technology, **65**, 2, (2005)
- Hayes M. D.**, Lesko J.J.,Composites Part A **38**, 3, (2007)
- Hosur M.V.**, Adbullah M., Jeelani S., Composite Structures, **67**, 3, (2005)
- Mahapatra S.S.**, Patnaik A., Materials & Design, (en prensa), (2009)
- Mishra S.**, Mohanty A. K, Drzal L. T., Misra M., Parija S., Nayak S. K., Tripathy S. S.Composites Science and Technology, **63**, 10, (2003)
- Mutasher S.A.** Materials and Design 3(2009)
- Naik N.K.**, C Veerraju, Venkateswara R K., Materials Science and Engineering A **49** 8 (2008)
- Núñez A.J.**, Analysis of Critical Properties in Ligninocellulosic Composites: Creep and Toughness (Tesis doctoral) (2005)
- Patnaik A.**, Satapathy A., Mahapatra S.S., Dash R.R., Materials & Design, **30**, 1, (2009)
- Rodríguez E.**, Materiales Compuestos con Fibras Naturales y Matrices Termorrígidas Obtenidos por RTM, Tesis doctoral Mar del Plata (2005).
- Sabeel Ahmed K.**, Vijayarangan S., Naidu A.C.B.,Materials & Design, **28**, 8, (2007)
- Urman K.**,Otaigbe J., Progress in Polymer Science, **32** (2007).
- Reis P.N.B.**, Ferreira J.A.M.,Antunes F.V., Costa J.D.M., CompositesPart A **38** (2007)
- Saha N.**, Banerjee A.N., Mitra B.C. Polymer **37**, 4 (1996)
- Singh B.**, Gupta M.,Verma A., Construction and Building Materials **4** (1996)
- Suàrez J.C.**, Miguel S., Diez de Ulzurrun I., Pinilla P., Herreros M.A., López F.(2005)

**Tam W. Y.**, Cheung T. Y. H., Li R. K. Journal of Materials Science **35** (2000)

**Tsai Y.I.**, Bosze E.J., Barjasteh E., Nutt S.R., Composites Science and Technology, **69**, 3-4, (2009)

**Wan Y.Z.**, Wang Y.L., Huang Y., Luo H.L., He F., Chen G.C., Composites Part A **37**, 9, (2006)

**Wang X.**, Hu B., Feng Y., Liang F., Mo J., Xiong J., Qiu Y., Composites Science and Technology **68**, 2, (2008).

**Zhao Z.**, Gou J, Bietto S, Ibeh C, Hui D., Composites Science and Technology (en prensa)(2008)

## **V- Conclusiones**

## V- Conclusiones

- ✓ Se implementó un novedoso tratamiento a las telas de yute, que consistió de un tratamiento alcalino bajo tensión. Se optimizaron las condiciones de tratamiento y se analizó su efecto sobre sus propiedades mecánicas. Este tratamiento competiría con los existentes en la literatura debido a su bajo costo de materia prima.
- ✓ Se obtuvieron y caracterizaron materiales compuestos de matriz viniléster reforzada con cenizas de madera y telas de yute.
- ✓ En los compuestos reforzados con telas de yute, se alcanzó una mejora del 22% en el módulo de los compuestos con fibras tratadas con álcali bajo tensión respecto del compuesto con fibras sin tratar.
- ✓ En los compuestos reforzados con ceniza de madera, se analizó el efecto del contenido de ceniza sobre las propiedades mecánicas y la fractura de los materiales.
- ✓ Se obtuvo una mejora de hasta 250% en la tenacidad a la fractura y el módulo respecto a la matriz sin cargas para valores de refuerzo del 30% y 40% en peso de ceniza.
- ✓ A partir del análisis de las superficies de fractura por SEM se identificaron los mecanismos de aumento de tenacidad que dominan el comportamiento de los distintos materiales.
- ✓ Se obtuvieron materiales híbridos con el agregado de ceniza y telas de yute simultáneamente que si bien no reportaron mejores propiedades mecánicas que los compuestos con telas de yute, resultaron más económicos y “amigables” con el medio ambiente, dada la reducción de derivados del petróleo obtenida.



- ✓ Se mejoraron las características económicas y ambientales del polímero.