

Proyecto Final – Ingeniería en Materiales

Rocío Belén Ollearo – Matrícula 11082

“Evaluación del desempeño mecánico de paneles para la fabricación de laminados decorativos producidos a partir de resinas base de fenol-formaldehído modificadas con lignina y sus derivados.”



**Directores: Dr. Juan Morán
Dra. Patricia Frontini**

**Universidad Nacional de Mar del Plata
Facultad de Ingeniería – Agosto de 2013**



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/).

Índice

1. Introducción	6
2. Motivación	8
3. Objetivo.....	10
4. Desarrollo teórico	12
4.1 <i>Materiales compuestos laminados.....</i>	12
4.1.1 Laminados decorativos de alta presión	13
4.2 <i>Materias primas.....</i>	14
4.2.1 Papel como material de refuerzo.....	14
4.2.1.1 Proceso de obtención del papel Kraft.....	16
4.2.2 Resinas ligno-fenol-formaldehído tipo resol	18
4.2.2.1 Resinas fenol-formaldehído.....	18
4.2.2.2 Formulación de los resoles.....	19
4.2.3 Lignina y sus derivados	20
4.2.3.1 Lignina.....	20
4.2.3.2 Aprovechamiento de lignina.	23
4.2.3.3 Lignosulfonatos	24
4.2.3.4 Lignina Kraft	24
4.2.3.5 Modificación estructural.....	25
4.2.4 Formulación de ligno-resoles	27
4.3 <i>Proceso de fabricación de los laminados.....</i>	28
4.4 <i>Aplicaciones y propiedades mecánicas de los laminados.....</i>	30
5. Procedimiento experimental	35
5.1 <i>Materiales y preparación de las muestras.....</i>	35

5.2	<i>Densidad de los laminados</i>	38
5.3	<i>Ensayo de tracción uniaxial</i>	38
5.4	<i>Ensayo de flexión en tres puntos</i>	40
5.5	<i>Ensayo de impacto por caída de dardo</i>	41
5.6	<i>Ensayo de fractura interlaminar</i>	44
6.	Resultados y Discusión	48
6.1	<i>Densidad</i>	48
6.2	<i>Tracción uniaxial</i>	48
6.3	<i>Flexión en tres puntos</i>	51
6.4	<i>Impacto por caída de dardo</i>	57
6.5	<i>Fractura interlaminar en Modo I</i>	63
6.6	<i>Aproximación teórica con el Modelo de Timoshenko</i>	68
7.	Sumario y Conclusiones	76
8.	Bibliografía	78

Índice de Figuras

Figura 1. Esquema de la estructura de laminados decorativos (Wilsonart Contract 2013).....	14
Figura 2. Esquema de la estructura del papel en distintos niveles (Ek, Gellerstedt, and Henriksson 2009).	15
Figura 3. Esquema de la máquina de papel (Axelsson 2009).	18
Figura 4. Formación del ion fenóxido y reacción con formaldehído (Rubio 2002). 19	
Figura 5. Reacciones de condensación de resinas tipo resol (Rubio 2002).	20
Figura 6. Representación esquemática de las unidades estructurales de la lignina.	21
Figura 7. Reactor tipo tanque agitado discontinuo utilizado en la síntesis industrial de las resinas.	28
Figura 8. Esquema de la línea de impregnado de papel (Nordin 2001).	29
Figura 9. Prensa multiapertura utilizada para la producción a escala industrial de laminados decorativos.....	30
Figura 10. Fotografías de los distintos mecanismos de daño en laminados compuestos. a) Rotura de fibras, b) Fisuración transversal de la matriz, c) Delaminación (Camanho 2005).....	32
Figura 11. Máquina impregnadora utilizada en la etapa de impregnación industrial.	36
Figura 12. Prensa hidráulica de laboratorio calefaccionada con vapor.....	36
Figura 13. Esquema de las tres direcciones principales de los laminados: (L) Dirección longitudinal, (Z) Dirección del espesor, (T) Dirección transversal.....	37
Figura 14. Configuración del ensayo en tracción uniaxial.	39
Figura 15. Configuración del ensayo en flexión en tres puntos.	40
Figura 16. Máquina de ensayos Fractovis CEAST 6789.	42
Figura 17. Modos de propagación de fisura: (a) Modo I (apertura en tensión), (b) Modo II (corte planar), (c) Modo III (corte transversal) (Mitchell 2004).	44
Figura 18. Esquema de la geometría DCB (ASTM International 2002).	45

Figura 19. Configuración del ensayo de delaminación.	46
Figura 20. Determinación de Δ por MBT.	47
Figura 21. Curvas tensión- deformación en tracción de los distintos laminados. .	49
Figura 22. Módulo elástico en tracción de los distintos laminados.	50
Figura 23. Curvas de tensión-deformación en flexión de los distintos laminados.	52
Figura 24. Resistencia a la flexión de los distintos laminados.	53
Figura 25. Módulo elástico en flexión de los distintos laminados.	54
Figura 26. Resistencia a la flexión de PF, comparada resultados reportados por otros autores.	55
Figura 27. Módulo de elasticidad de PF, comparado con resultados reportados por otros autores.	55
Figura 28. Comparación del módulo de elasticidad en flexión y tracción.	56
Figura 29. Fotografía de una muestra LK10PF ensayada en flexión.	57
Figura 30. Energía absorbida durante el impacto de los distintos laminados.	58
Figura 31. Carga máxima alcanzada en impacto en los distintos laminados.	58
Figura 32. Curvas representativas de carga por unidad de espesor en función del desplazamiento para los distintos sistemas.	59
Figura 33. Curvas de energía absorbida y carga en función del desplazamiento.	60
Figura 34. Índice de ductilidad de los distintos materiales.	61
Figura 35. Fotografías de una muestra PF luego del impacto. (a) Superficie traccionada. (b) Superficie en contacto con el dardo.	63
Figura 36. Fotografías de una muestra LK20PF luego del impacto. (a) Superficie traccionada. (b) Superficie en contacto con el dardo.	63
Figura 37. Curvas Carga-Desplazamiento en delaminación de los distintos laminados.	64
Figura 38. Curva Carga-Desplazamiento y puntos característicos de iniciación de fractura interlaminar.	65
Figura 39. Curva R con valores de G_{Ic} de iniciación y de propagación.	66
Figura 40. Energía de fractura interlaminar G_{Ic} de los distintos laminados.	67
Figura 41. Módulo de la viga en flexión de los distintos laminados.	68
Figura 42. Esquema de una doble viga en voladizo (DCB), con crecimiento de	

<i>fisura Δa desde Estado 1 y Estado 2 (Diehl 2005).</i>	70
Figura 43. <i>Curvas carga-desplazamiento experimentales y modelo de Timoshenko.</i>	73
Figura 44. <i>Modelo de Timoshenko: predicción de Longitud de Fisura – Desplazamiento para los distintos laminados estudiados: a) PF L; b) PF T; c) LPF L; d) LPF T; e) LK10PF L; f) LK10PF T; g) LK20PF L; h) LK20PF T.</i>	75

1. Introducción

Los primeros laminados fabricados a partir de papel celulósico preimpregnado en resina fenólica aparecieron a principios del siglo XX (Pilato 2010). En la actualidad, las condiciones macroeconómicas y la gran competencia existente impulsan la obtención de laminados más económicos y con mayor durabilidad (El Mansouri 2009a; Taverna et al. 2011). Estos materiales se encuentran en continuo desarrollo debido a su gran versatilidad y excelentes propiedades químicas y mecánicas (Marklund 2005; Platts 2005). Son ampliamente utilizados para revestimiento de protección y/o decoración de superficies verticales y horizontales, tanto interiores como exteriores tales como pisos, puertas, separadores de ambientes, mesas, escritorios, mesadas, entre otros (Kandelbauer and Teischinger 2009; NEMA 2001).

La elaboración de laminados decorativos se realiza mediante el apilamiento de varias capas o láminas de papel tipo Kraft preimpregnadas con resinas termorrígidas seguido de una etapa de curado por aplicación de presión y temperatura (Pilato 2010). Los papeles generalmente son tratados con resinas tipo fenol-formaldehído -PF- debido a su gran compatibilidad con la celulosa y la capacidad de otorgar alta resistencia al agua. Esto último proporciona a los laminados una excelente estabilidad dimensional, durabilidad y elevadas propiedades mecánicas (Sibalis and Rosario 1979).

En la actualidad las industrias nacionales de resinas fenólicas han realizado ingentes esfuerzos a fin de reemplazar el fenol -al menos parcialmente- debido a su toxicidad y elevado costo por tratarse de un producto importado (Alarcón et al. 2010; Taverna et al. 2011). De este modo, se han realizaron valiosos esfuerzos y trabajos de investigación para la reducción en el consumo de PF, dadas las implicaciones económicas y ambientales asociadas al empleo de esta materia prima derivada del petróleo (Martínez et al. 2009). Es así como, entre otras,

aparece como una excelente alternativa un polímero natural de carácter fenólico con una estructura similar a la de las resinas PF, llamado lignina (Pizzi 2003b; Rubio 2002; Tejado et al. 2007). Este es el principal subproducto de los procesos de obtención de pastas celulósicas y representa una materia prima económica y abundante. De acuerdo a la fuente de origen y el método de extracción de la lignina, existen distintos tipos de lignina. Las que se encuentran mayormente comercializadas y disponibles son el lignosulfonato y la lignina Kraft (El Mansouri 2009b; Tejado et al. 2007). Sin embargo, la baja reactividad que posee la lignina hace necesaria su modificación estructural con el fin de con el fin de obtener resinas con propiedades comparables o superiores a las de la resina tradicional (Martínez et al. 2009).

Con el fin de estudiar la influencia de la lignina en el desempeño mecánico de los compuestos, se han evaluado las propiedades mecánicas de distintos laminados fabricados a partir de resinas fenólicas modificadas con dos de los principales derivados de la lignina, como son lignosulfonato y lignina Kraft. Se realizaron ensayos para la medición de propiedades tales como resistencia a la tracción (ASTM D3039-00), a la flexión en tres puntos (ASTM D790-03), al impacto (ASTM D5628-96), y fractura interlaminar (ASTM D5528-04). Finalmente, los resultados de obtenidos en los ensayos de delaminación fueron comparados con el modelo teórico de Timoshenko, el cual predice el comportamiento a la fractura interlaminar.

2. Motivación

La idea del desarrollo de resinas producidas a partir de materias primas renovables ha sido un tema de considerable interés desde hace varias décadas (Van Langenberg, Grigsby, and Ryan 2010). El nivel de interés y crecimiento ha dependido principalmente de la demanda y factores económicos. La crisis del petróleo de la década de 1970, impulsó fuertemente el desarrollo de este tipo de materiales, aunque con la posterior estabilización de los precios este interés se ha desvanecido (D. Jones 2007). Hoy la creciente conciencia ecológica por los problemas medioambientales, el agotamiento de productos derivados del petróleo junto a la inestabilidad en el precio del mismo han llevado nuevamente a la búsqueda en todo el mundo de productos a partir de fuentes renovables que puedan reemplazar este tipo de resinas (El Mansouri 2009a).

La lignina ha sido considerada un sustituto prometedor del fenol en las resinas a base de fenol-formaldehído dada su naturaleza fenólica (Alarcón et al. 2010; El Mansouri 2009b; Rubio 2002; Taverna et al. 2011). En estos últimos 20 años se ha desarrollado gran cantidad de trabajos de investigación, relacionados con el uso de la lignina como reemplazo del fenol en la síntesis de resinas ligno-fenol-formaldehído (Alonso et al. 2000; Cetin and Özmen 2003; L. Hu et al. 2011; Mankar, Chaudhari, and Soni 2012; El Mansouri, Pizzi, and Salvadó 2007; Rubio 2002; Świetlik, Szymona, and Mamiński 2011; Taverna et al. 2011; Wang, Leitch, and Xu 2009; Zhang, Wang, and Feng 2009). Sin embargo, su aplicación a escala industrial es escasa (Pizzi 2003b; Tejado et al. 2007). La lignina corresponde al segundo polímero más abundante en la naturaleza, y el principal subproducto en la obtención de pastas celulósicas químicas en las industrias papeleras (El Mansouri 2009b). Actualmente, sólo el 2% de la lignina se utiliza comercialmente y comprende alrededor de 1 millón de toneladas al año de lignosulfonatos y 100 toneladas anuales de lignina Kraft. Mientras que la producción de lignina en la industria del papel es mayor a los 50 millones de toneladas por año (Gosselink et

al. 2004). De este modo, el desarrollo de una nueva aplicación para la lignina ayudaría a diversificar el mercado, y a reducir los costos del proceso al revalorizarse su subproducto principal (Rubio 2002).

El origen de este trabajo surge de investigaciones realizadas por (Alarcón et al. 2010; Taverna et al. 2011) para la síntesis de resinas fenol-formaldehído tipo resol modificadas parcialmente con lignina y sus derivados, destinadas a la producción de laminados decorativos. Una vez obtenidos los paneles a partir de estas resinas, es necesaria su caracterización mecánica para evaluar la influencia de la lignina en el desempeño final del producto. En este trabajo, se evaluaron las propiedades mecánicas de paneles a partir de resinas fenólicas tipo resol tradicionales y modificadas con distintos porcentajes de dos derivados principales de lignina, tales como lignosulfonatos (10%) y lignina Kraft (10 y 20%). Los paneles utilizados fueron fabricados a escala industrial por el Grupo de Investigación de Polímeros y Reactores de Polimerización del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Litoral (INTEC-CONICET) junto con la empresa Centro S. A. (San Francisco, Córdoba, Argentina). De este modo, la posibilidad de reducir la dependencia de la resina fenólica en la industria maderera nacional, sin sacrificar las propiedades mecánicas de los productos es lo que motiva principalmente el desarrollo de este trabajo.

3. Objetivo

Evaluar el nivel de depreciación en las propiedades mecánicas de paneles para la fabricación de laminados decorativos generada por el agregado de lignina como agente modificante de características renovables a la resina base fenol-formaldehído.

A tal fin se diseñó una batería de ensayos específica que permitió evaluar el desempeño de estos paneles en condiciones similares a las previstas durante el servicio. Dada la estructura laminar de los paneles y los distintos tipos de sollicitaciones a los que se encuentran sometidos se realizaron los siguientes ensayos mecánicos:

- Ensayo de tracción uniaxial. En el mismo se determinó el módulo elástico en tracción de muestras rectangulares de cada tipo de laminado de acuerdo a la norma ASTM D 3039 (ASTM International 2000).
- Ensayo de flexión en tres puntos. Según la norma ASTM D 790-03 (ASTM International 2003) se determinó la resistencia y el módulo elástico en flexión a partir de muestras rectangulares.
- Ensayo de impacto por caída de dardo. Se ensayaron muestras cuadradas de cada tipo de material, de acuerdo a la norma ASTM D 5628-96 (ASTM International 2001), para determinar y comparar la carga máxima y la energía total absorbida durante el impacto.
- Ensayo de fractura interlaminar. En este ensayo se utilizaron muestras tipo doble viga en voladizo (DCB, del inglés “Double Cantilever Beam”) para determinar las curvas carga-desplazamiento, y a partir de las mismas la energía de fractura interlaminar de cada material según la

norma ASTM D 5528-01 (ASTM International 2002). A fin de realizar un análisis comparativo y complementar los resultados experimentales obtenidos en este ensayo, se utilizó el modelo de la viga de Timoshenko, el cual permite predecir el inicio y la propagación de una fisura en una muestra tipo DCB.

4. Desarrollo teórico

4.1 Materiales compuestos laminados

Un material compuesto se define como una mezcla o combinación de dos o más materiales que se distinguen en su forma o composición, con el fin de obtener un material con propiedades y características específicas (R. M. Jones 1999; Mitchell 2004). En los materiales compuestos se pueden identificar dos tipos de fases: una discontinua llamada refuerzo, que determina la estructura interna del compuesto, y una fase continua o matriz. La matriz se encarga de sostener las fibras, mantener la integridad del compuesto y transferir las cargas entre el refuerzo, de manera que provee al compuesto la capacidad de soportar distintos tipos de solicitaciones (Arias Maya and Vanegas Useche 2004; Mitchell 2004). Las fases deben ser insolubles entre ellas, y su caracterización e identificación debe ser posible físicamente. Asimismo es posible identificar entre ellas una interfase que tiene características propias y cuyas propiedades juegan un rol importante en la determinación de las propiedades finales del compuesto (Matthews and Rawlings 1999).

Existen distintas formas de clasificar los materiales compuestos, normalmente se dividen en dos tipos principales de acuerdo a la geometría del refuerzo: particulados y reforzados con fibras. En el primer caso las partículas tienen una forma aproximadamente equiaxial, y en el último, las fibras son caracterizadas por su longitud, la cual es mayor respecto de las otras dimensiones (Berthelot 1999; Mattsson 2005). Dentro de los materiales compuestos reforzados con fibras existe una gran variedad de materiales y estructuras tales como compuestos con fibras continuas y discontinuas, estructuras sándwich, laminados, entre otros (Mitchell 2004; Tamin 2012). Este trabajo se enfocará en los materiales compuestos de tipo laminar reforzados con fibras.

Los laminados consisten en una serie de dos o más láminas superpuestas

unidas entre sí (Hull 1987). Una de las ventajas en el diseño y fabricación de estos laminados, es la posibilidad de modificar la disposición de las láminas respecto de la orientación de las fibras, y el número de las mismas. De este modo, se pueden diseñar propiedades en el material con la finalidad de obtener cierta rigidez y resistencia mecánica que cumpla con los requisitos deseados para su aplicación (Greene 1999; R. M. Jones 1999).

4.1.1 Laminados decorativos de alta presión

Los laminados fabricados a partir de papeles impregnados en resinas fenólicas se introdujeron en el año 1900 como material aislante en Westinghouse Electric Company LLC, Pittsburgh, PA. Más tarde, en 1927, se descubrió que a través de la adición de una capa decorativa por un proceso de impresión litográfica, se podían obtener laminados con patrones que simulaban granos de madera y mármol (Pilato 2010).

Entre los principales laminados decorativos que se utilizan, se encuentran los laminados de alta presión o HPL -del inglés “high pressure laminate”-. Un laminado HPL consiste en un conjunto de papeles que ha sido laminado a presiones mayores a 5 MPa, mediante el uso de un material de unión tal como las resinas termorrígidas (NEMA 2001). En general, se componen de un núcleo estructural formado por un número determinado de papeles tipo Kraft impregnados en resina fenólica que aporta buenas propiedades mecánicas y eléctricas. Asimismo, una superficie decorativa compuesta por un papel α -celulosa impregnado con resina melamina-formaldehído recubre el núcleo y brinda la apariencia estética al laminado. En algunas aplicaciones suele utilizarse una capa transparente adicional sobre la superficie decorativa que provee al laminado resistencia a la abrasión y al desgaste (Alarcón et al. 2010; Taverna et al. 2011). En la **Error! Reference source not found.** se presenta un esquema de la estructura de un laminado decorativo.

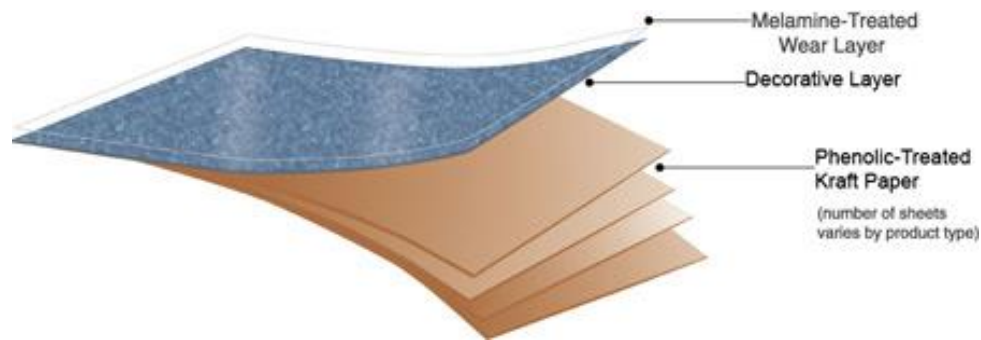


Figura 1. Esquema de la estructura de laminados decorativos (Wilsonart Contract 2013).

4.2 Materias primas

4.2.1 Papel como material de refuerzo

La estructura básica del papel consiste en un entramado de fibras de celulosa dispuestas en forma laminar (Ek, Gellerstedt, and Henriksson 2009; He 2005; Teschke and Demers 2001). En la industria del papel, se suelen utilizar fibras provenientes de madera de coníferas, también llamadas maderas blandas tales como pino y abeto, y fibras de madera de latifoliadas, o maderas duras, por ejemplo abedul. Las maderas blandas generalmente poseen fibras largas con un tamaño entre 2-3 mm y flexibles, mientras que las fibras de maderas duras son más cortas con un tamaño aproximado a 1 mm y más rígidas (Miguel Zanuttini 2008). Las diferencias también se observan entre las fibras que crecen durante la primavera -madera temprana- y durante el verano -madera tardía-, siendo las primeras más grandes y con paredes celulares más delgadas que en las de madera tardía (Almgren 2010).

Este tipo de fibras son huecas y poseen una estructura laminar compleja, compuesta por una pared primaria y otra secundaria. La pared primaria es delgada en comparación con la secundaria y su constituyente químico principal es la lignina (Li 2011). La pared secundaria se compone de tres capas -S1, S2 y S3-, ver Figura 2. Estas capas consisten en cadenas celulósicas en una matriz de hemicelulosa y lignina que forman unidades filiformes llamadas microfibrillas. La capa S2 es la capa más importante, ya que representa aproximadamente el 70-

80% del espesor de la pared celular (Almgren 2010). El ángulo de microfibrillas, o la desviación angular de las microfibrillas con relación al eje longitudinal de la pared celular, es el parámetro que regula principalmente la rigidez de la fibra. La parte hueca en el centro de la célula se denomina lumen. Como consecuencia de la orientación de fibrillas, las fibras son anisotrópicas con diferentes propiedades en las diferentes direcciones (Ek, Gellerstedt, and Henriksson 2009; Li 2011; Marklund 2005).

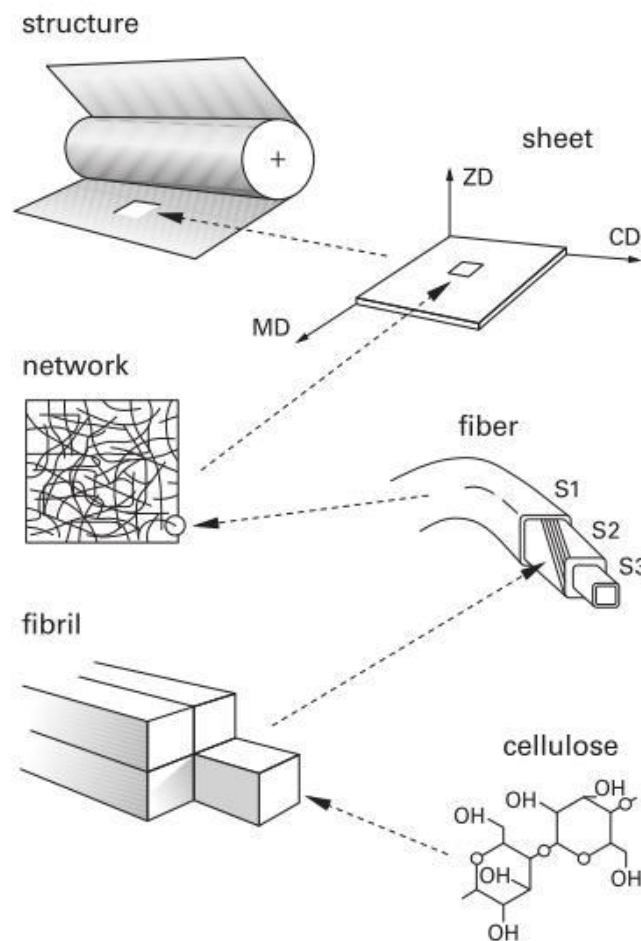


Figura 2. Esquema de la estructura del papel en distintos niveles (Ek, Gellerstedt, and Henriksson 2009).

Existe un gran interés en el uso de papeles impregnados en laminados decorativos respecto de otros materiales compuestos derivados de la madera debido a sus propiedades mecánicas especiales. Las mismas se atribuyen a las

características de las fibras de celulosa, cuya elevada relación de aspecto y orientación en una dirección específica proporcionan al papel gran rigidez y resistencia mecánica (Nordin 2001). Estas fibras poseen una rigidez y resistencia de 130 GPa y 15 GPa, respectivamente en la dirección longitudinal (Li 2011; Madsen and Gamstedt 2013). Además, poseen un alto potencial como refuerzo en materiales compuestos, ya que corresponden a un recurso natural, renovable y biodegradable (Marklund 2007; Nordin 2001).

Las propiedades de la fibra individual dependen de factores tales como la composición química y la orientación media de la microfibrilla de la celulosa. Estos varían entre la especie de la madera, posición en el árbol, y la posición en el anillo de crecimiento por año. Además, son altamente dependientes del método de extracción de la fibra -también llamado “retting”- en el caso del papel, el proceso de obtención de la pasta de celulosa (Annergren and TAPPI 1999; Madsen and Gamstedt 2013; Nordin 2001).

4.2.1.1 Proceso de obtención del papel Kraft

Existen distintos procesos de obtención de papel. Generalmente se clasifican según la forma de producción de la pasta, tales como los métodos mecánicos y químicos. Entre los métodos químicos se destaca el método Kraft. Este proceso consta principalmente de dos etapas: obtención de la pasta de celulosa, mediante el procedimiento al sulfato; y elaboración del papel (Teschke and Demers 2001).

Inicialmente la obtención de la pasta se lleva a cabo a través del descortezamiento y astillado de la madera. Con el objetivo de separar las fibras de celulosa y extraer la lignina, se forma una mezcla de cocción que contiene las astillas de madera, hidróxido de sodio -NaOH- y sulfuro de sodio -Na₂S- (Suárez Cerquera 2010). La pasta se transporta en digestores continuos con frecuencia revestidos de acero inoxidable. La temperatura del digestor aumenta lentamente

hasta unos 170°C y se mantiene a ese nivel durante 3 ó 4 horas. La pasta llamada “parda”, debido al color que presenta, se tamiza para separar los trozos de madera que hayan quedado sin digerir. Posteriormente se lava y se separa la mezcla de cocción utilizada, ahora llamada licor negro, y se envía a la nave de blanqueado o a la de la máquina de producción elaboración de la hoja de papel. La madera sin digerir se devuelve al digesto o a la caldera para quemarla y producir energía. El licor se concentra por evaporación hasta que su contenido de agua es inferior al 40%, y se pulveriza en la caldera de recuperación. La parte orgánica se consume como combustible, generando calor que se recupera en la parte superior del horno en forma de vapor a elevada temperatura. La parte inorgánica no quemada se recoge en el fondo de la caldera como una mezcla fundida. La pasta obtenida mediante este proceso es mucho más fuerte y oscura que en otros procesos (Teschke and Demers 2001; Turrado et al. 2008).

Durante la segunda etapa, la mezcla se tamiza y se ajusta el porcentaje de masa seca, o consistencia, entre 4 y 10%. La mezcla diluida se distribuye uniformemente en una malla metálica móvil o rejilla ubicada en uno de los extremos de la máquina de papel, como se muestra en la Figura 3. En esta etapa, la velocidad de la cinta y el contenido de agua son las principales variables que se controlan. A continuación, la mezcla pasa por un conjunto de rodillos sobre un fieltro para eliminar el agua y consolidar la hoja. El fieltro es un tejido que transporta la hoja y tiene un gran poder de absorción. Esta operación se llama prensado. El papel que sale de esta sección contiene aproximadamente 60% de agua, y ya no es posible eliminar más agua por métodos físicos. Finalmente en la operación de secado, la hoja es llevada a través de una serie de rodillos precalentados con el fin de eliminar el agua por evaporación. De este modo la humedad de la hoja se reduce hasta un 5%, que corresponde al porcentaje mínimo requerido para mantener su elasticidad (Axelsson 2009; Niskanen 2011; Teschke and Demers 2001).

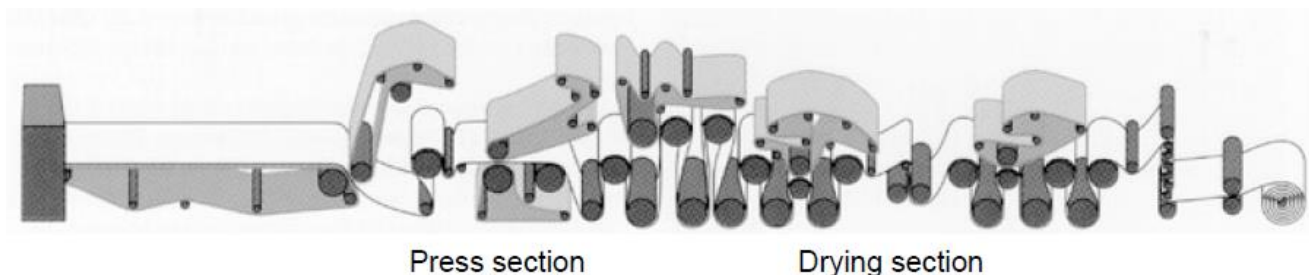


Figura 3. Esquema de la máquina de papel (Axelsson 2009).

4.2.2 Resinas ligno-fenol-formaldehído tipo resol

4.2.2.1 Resinas fenol-formaldehído

Las resinas fenol-formaldehído, también llamadas fenólicas, son productos de la reacción de policondensación entre fenol y formaldehído. Han sido los primeros polímeros sintéticos en ser desarrollados comercialmente, a principios del siglo XX. A pesar de su antigüedad, continúan siendo utilizadas en una gran variedad de aplicaciones, como polvos de moldeo, materiales de aislamiento térmico y eléctrico, adhesivos en laminados y otros productos derivados de la madera, recubrimiento de superficies e impregnados (Brydson 1999; Pizzi 2003c).

Las resinas fenólicas pueden ser sintetizadas en condiciones ácidas o alcalinas. Se denominan “novolacas”, a aquellas resinas que poseen una relación molar fenol/formaldehído superior a la unidad, y donde la totalidad de sus cadenas finalizan en una molécula de fenol y requieren el uso de un agente de curado. Las resinas catalizadas en condiciones alcalinas, con una relación molar fenol/formaldehído inferior a la unidad, se llaman “resoles”. En estas últimas, la etapa de curado se desarrolla por sí misma, sin necesidad de añadir un agente de entrecruzamiento (Gardziella, L. A. Pilato, and Knop 2000; Martínez et al. 2009; L. Pilato 2010; A. Pizzi 2003).

4.2.2.2 Formulación de los resoles

La reacción de polimerización de las resinas tipo resol ocurre por etapas. En primer lugar se produce la reacción adición y posteriormente se lleva a cabo la etapa de condensación. Durante la etapa de adición, el fenol reacciona rápidamente con el catalizador base para transformarse en el ion fenóxido, una molécula más reactiva. De esta manera los sitios orto-, y para- del ion fenóxido quedan disponibles para ser atacados. En presencia de formaldehído reacciona rápidamente para generar compuestos mononucleares o- y p-hidroximetilfenol, como se muestra en el esquema de la Figura 4. Además, pueden formarse otros compuestos polinucleares como hidroxidimetilfenol e hidroxitrimetilfenol, estables a temperatura ambiente. Generalmente, este proceso se conoce como reacción de “Lederer y Manasse” (Gardziella, Pilato, and Knop 2000; Pizzi 2003c).

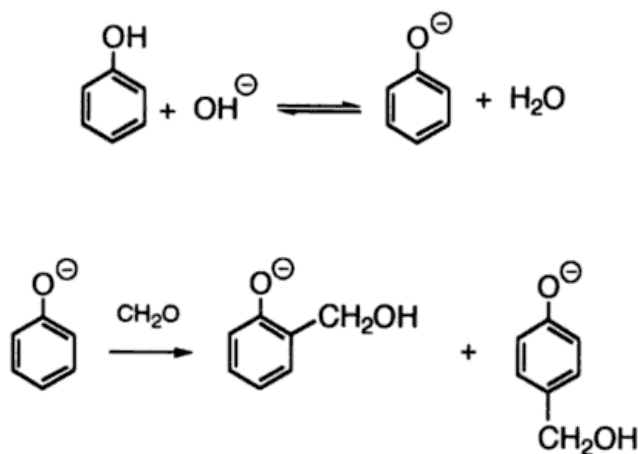


Figura 4. Formación del ion fenóxido y reacción con formaldehído (Rubio 2002).

Una vez formados los compuestos fenólicos hidroximetilados, éstos pueden reaccionar entre ellos mismos, con otros compuestos o con fenol mediante una reacción de condensación como se muestra en la Figura 5. Estas reacciones pueden liberar solamente agua, o agua y formaldehído, según se produzca entre ellos un enlace dimetil éter o metilénico, respectivamente. Para que sea posible el

entrecruzamiento, la temperatura de reacción debe estar comprendida entre 60 y 100°C y el pH elevado, superior a 9-10 e inferior a 12-13. De este modo, la reacción es favorecida y se puede obtener un curado eficiente, sin perjudicar las propiedades finales de la resina (Gardziella, Pilato, and Knop 2000; Pizzi 2003c; Rubio 2002).

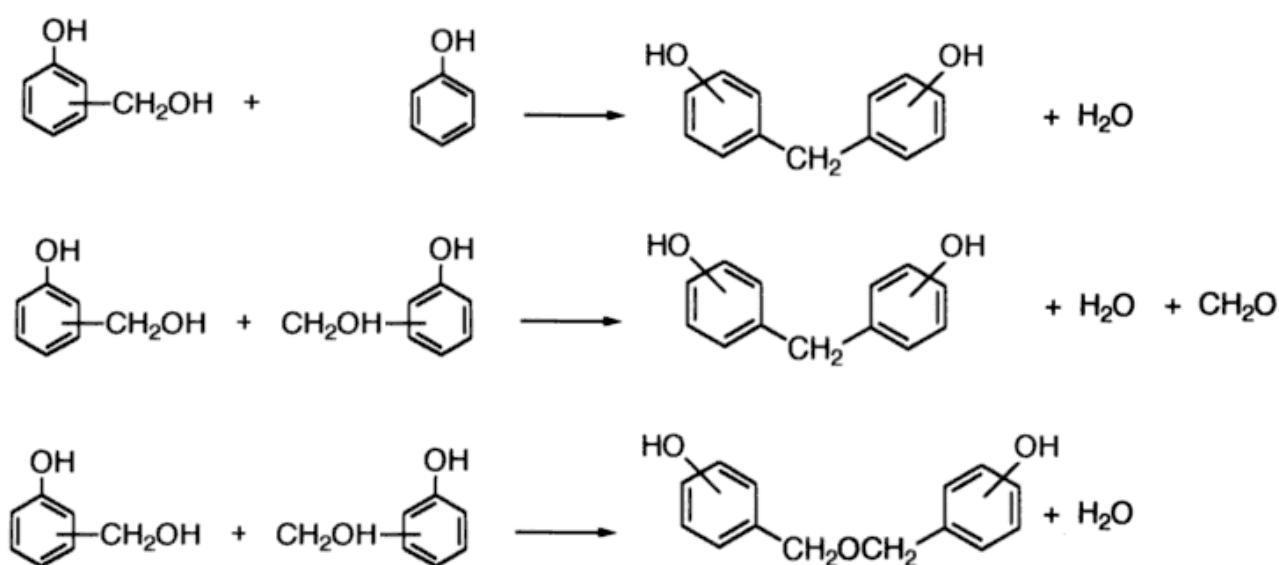


Figura 5. Reacciones de condensación de resinas tipo resol (Rubio 2002).

4.2.3 Lignina y sus derivados

4.2.3.1 Lignina

La lignina es una macromolécula natural de carácter fenólico que forma parte de los materiales lignocelulósicos, tales como la madera y los residuos agrícolas. Como componente estructural de las plantas, la lignina es uno de los productos renovables más abundantes en la naturaleza. En la actualidad, la materia prima predominante para la obtención de lignina es la madera de coníferas o de frondosas, y su contenido puede variar entre el 19 y 35% (Frihart 2013). En lo referente a su estructura y composición química, la lignina es una red

tridimensional producto de la copolimerización de tres monómeros fenil-propánicos, tales como alcohol coniferílico, alcohol sinapílico, y alcohol p-cumarílico. Las ligninas procedentes de coníferas y de frondosas se diferencian en las unidades básicas que las constituyen. La primera contiene unidades guayacil propano, con alcohol coniferílico como monómero básico. En cambio la segunda, contiene unidades guayacil propano y siringil propano en proporciones que varían desde 4:1 hasta 2:1, siendo los alcoholes coniferílico y sinapílico los monómeros básicos. Tanto en coníferas como en frondosas, aparecen también unidades del tipo p-hidroxifenil propano, pero en muy poca cantidad (Antonsson 2007; de la Macorra García 2004; El Mansouri 2009b). A partir de estas estructuras básicas, que se presentan en la Figura 6, se definen los distintos tipos de ligninas. La gran complejidad y heterogeneidad de las mismas se debe a las variaciones en la composición química, el tamaño molecular, la frecuencia de los enlaces presentes y los grupos funcionales. Asimismo, la variedad en su composición, y sus propiedades físicas y químicas dependen de la especie de la materia prima de origen, y la serie de procesos a los que se encuentra sometida para su obtención. Un problema importante del estudio de la lignina deriva de la imposibilidad, hasta el momento, de extraerla de la fuente sin alterar su estructura (Rodríguez 2005; Rubio 2002).

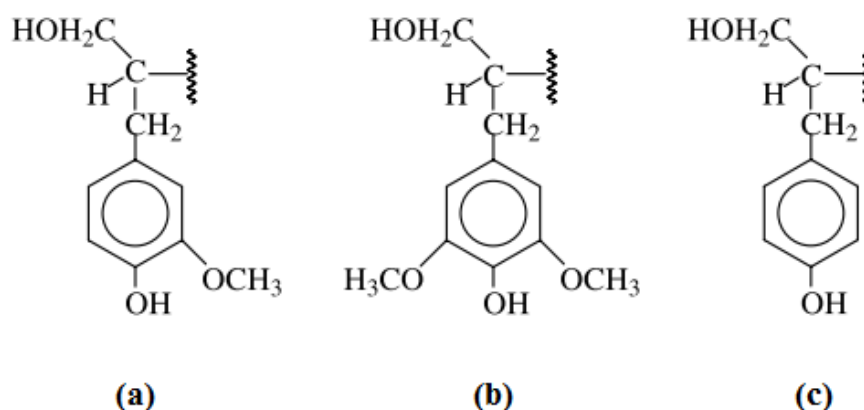


Figura 6. Representación esquemática de las unidades estructurales de la lignina.
 (a) guayacil propano, (b) siringil propano, (c) p-hidroxifenil propano (Tejado et al. 2007).

Las ligninas se obtienen principalmente como un subproducto de bajo precio en grandes cantidades de los diferentes procesos químicos en la fabricación de pastas celulósicas y/o la producción de bioetanol. Las ligninas técnicas se distinguen en dos categorías. Por un lado, las comúnmente llamadas ligninas comerciales con azufre en su composición que incluyen los lignosulfonatos y la lignina Kraft. Este tipo de ligninas existen desde hace mucho tiempo y su producción es la más elevada. Son mayoritariamente usadas en la industria y se obtienen de coníferas y frondosas como el eucalipto. La segunda categoría incluye ligninas sin azufre. La mayoría de ellas aún no se encuentran comercializadas, como por ejemplo la lignina sosa, ligninas organosolv, ligninas del proceso de explosión de vapor y lignina de hidrólisis de la biomasa, principalmente del proceso de bioetanol. En este último grupo, sólo la lignina sosa estaría disponible para su comercialización a mediano plazo. La producción de bioetanol para reemplazar los carburantes de origen fósil, en un futuro próximo, hace de esta lignina un material potencialmente importante para diferentes usos (El Mansouri 2009b).

Anualmente se producen aproximadamente 50 millones de toneladas de lignina en el mundo, en su mayoría proveniente de los diferentes procesos de la industria papelera. Esta producción no tiene en cuenta ligninas derivadas de otros procesos de aprovechamiento de la biomasa. Dentro de las ligninas comercializadas señaladas anteriormente, el lignosulfonato se encuentra en grandes cantidades a nivel comercial - hasta 1.000.000 de toneladas de sólido por año-, y la lignina Kraft está disponible comercialmente en cantidades moderadas de hasta 100.000 toneladas de sólido al año. Hoy en día los lignosulfonatos se consideran como la lignina disponible en mayor cantidad y la más comercializada en el mundo (Gosselink et al. 2004; El Mansouri 2009b).

4.2.3.2 Aprovechamiento de lignina.

Las aplicaciones de la lignina constituyen un campo de investigación que ha experimentado un importante avance en los últimos años (Rodríguez 2005). En la actualidad, las distintas posibilidades de aprovechamiento están basadas en su capacidad química para desempeñar funciones como dispersante, aglomerante, emulsionante y estabilizador de emulsiones. Pero esto sólo constituye el 20% de la producción total anual en el mundo (Pizzi 2003b). Además, la lignina se utiliza en la formulación de adhesivos, principalmente las resinas fenol-formaldehído y urea-formaldehído (El Mansouri 2009b; Rubio 2002).

La importancia del uso de la lignina viene dada principalmente por motivos económicos y medioambientales. El licor negro de los procesos de obtención de pastas químicas, presentan una elevada carga medioambiental ya que corresponden a efluentes con un alto caudal, presentan un color muy oscuro -aun cuando se encuentra diluido- que impide el paso de la luz solar, con el consiguiente perjuicio para la flora acuática. Asimismo, tiende a formar espumas debido a la presencia de derivados de la lignina, que se comportan como surfactantes no biodegradables. Poseen elevada cantidad de materia susceptible de ser consumida u oxidada por medios biológicos que contiene una muestra líquida, disuelta o en suspensión. Este parámetro se refiere usualmente como “demanda bioquímica de oxígeno” transcurridos 5 días de oxidación (DBO_5) y es indispensable cuando se necesita determinar el estado o la calidad del agua de efluentes, ríos, lagos, entre otros. Un valor alto de DBO_5 da lugar a una disminución de la concentración de oxígeno disuelto en el agua, que origina la desaparición de la fauna existente en el cauce receptor del vertido y la limitación de su capacidad de autodepuración. Además dan lugar a un intenso olor, causado principalmente por la desorción de compuestos de azufre (Rubio 2002; Suárez Cerquera 2010; Teschke and Demers 2001).

4.2.3.3 Lignosulfonatos

Los lignosulfonatos se obtienen del proceso de fabricación de pasta de papel denominado “al sulfito” y se consideran las ligninas industriales más importantes desde el punto de vista de las cantidades comercializadas. En este proceso se utiliza una mezcla de ácido sulfuroso con ión bisulfito para degradar y solubilizar la lignina. De esta manera el ataque químico elimina la lignina en forma de sales de ácido lignosulfónico y mantiene su estructura molecular casi intacta. Los lignosulfonatos se recuperan en forma de solución acuosa y son difíciles de separar y purificar del medio de cocción. Su separación por precipitación es posible cuando se recurre al uso de algunos reactivos químicos tales como solventes orgánicos por su total solubilidad en agua a todos los pH. Para poder aumentar el valor añadido del lignosulfonato, se han introducido varias operaciones de purificación en el proceso al sulfito: fermentación y evaporación de etanol para eliminar los azúcares; filtración con membranas para una selección precisa de fracciones de lignina y reducción de sales, secado por atomización para reducir el contenido de agua y para producir lignosulfonatos en forma de polvo (El Mansouri 2009b; Rodríguez 2005).

4.2.3.4 Lignina Kraft

La lignina de este tipo se obtiene del proceso denominado “al sulfato” o “Kraft”. Es el proceso más empleado debido a la posibilidad que ofrece en usar diferentes materias primas y las propiedades de las pastas resultantes, en especial su resistencia (El Mansouri 2009b; Rubio 2002). Como se ha detallado anteriormente, la lignina se obtiene a través de la acción del hidróxido de sodio y del sulfuro de sodio sobre los enlaces éter presentes en su composición. La rotura de estos enlaces libera grupos hidroxilo fenólicos, que favorecen la disolución de la lignina en el medio alcalino. Este método de separación de la lignina es más rápido que el del sulfito y produce sólo una pequeña degradación de la celulosa.

La lignina Kraft posee un menor peso molecular que la lignina producida en el proceso al sulfito (El Mansouri 2009b). Otra característica importante que la distingue de los lignosulfonatos es su baja solubilidad en agua (Antonsson 2007).

En la Tabla 1 se resumen las principales características químicas de los distintos tipos de lignina descritos anteriormente.

	Lignosulfonatos	Kraft
Composición elemental		
<i>C (%)</i>	53,0	66,00
<i>H (%)</i>	5,4	5,8
<i>S (%)</i>	6,5	1,6
Contaminantes	Distintos productos de degradación (carbohidratos)	Ninguno
Grupos funcionales		
<i>OH-fenólicos (%)</i>	1,9	4,0
<i>OH-alifáticos (%)</i>	7,5	9,5
<i>Sulfonatos</i>	16,0	-
<i>HS (%)</i>	-	3,3
<i>OCH3 (%)</i>	12,5	14,00
Solubilidad	Agua en general	
Peso molecular (Da)	4000-150.000*	700*
Enlaces predominantes entre unidades	Aril-alquil éteres (β -O-4)	C-C (tipo poliestireno) con cadenas laterales y anillos aromáticos y dialquil-éteres

* Peso molecular predominante.

Tabla 1. Propiedades químicas de dos tipos de ligninas (El Mansouri 2009b).

4.2.3.5 Modificación estructural

La cantidad de publicaciones científicas sobre lignina como sustituto del fenol en la formulación de resinas PF durante los últimos años es importante (Pizzi 2003b; Tejado et al. 2007). Dada la baja reactividad de la lignina hacia el formaldehído, diversos autores han logrado reemplazar el fenol directamente por lignina sólo hasta un 20% -sin producir una depreciación en las propiedades físicas y mecánicas del producto final-, ya que su uso requiere altas temperaturas y largos tiempos durante la etapa de prensado (L. Hu et al. 2011; T. Q. Hu 2002;

Kouisni et al. 2011). Esto se debe principalmente a su bajo contenido de hidroxilos fenólicos, la alta sustitución en su anillo aromático y el impedimento estérico. Por este motivo, es necesario modificar químicamente la lignina para obtener mayor porcentaje de sustitución, y resinas con propiedades físicas y mecánicas comparables o superiores a la resina tradicional (Kouisni et al. 2011; Mankar, Chaudhari, and Soni 2012; El Mansouri 2009b).

La modificación de la lignina se puede abordar de distintas formas, entre las que destacan las siguientes: Hidroximetilación (Alonso et al. 2000; Rubio 2002; Suárez Cerquera 2010), Fenolación (Martínez et al. 2009; Rubio 2002), Desmetilación (L. Hu et al. 2011; Martínez et al. 2009) y Fraccionamiento (El Mansouri 2009b; Rodriguez 2005). En este trabajo, se ha empleado el método de hidroximetilación, por tratarse del método más utilizado en la formulación de resinas tipo resol (Alonso et al. 2000; L. Hu et al. 2011). La hidroximetilación se lleva a cabo en medio básico, e introduce grupos hidroximetilo (CH_2OH) en el anillo aromático de la molécula de lignina al reaccionar con formaldehído (Alarcón et al. 2010; Taverna et al. 2011). Dichos grupos son los precursores de los enlaces metilénicos y dimetiléter a través de los cuales se lleva a cabo el entrecruzamiento de las distintas moléculas de resina entre sí. Por lo que su presencia en el anillo aromático aumenta la reactividad de la lignina (El Mansouri 2009b; Rodriguez 2005; Rubio 2002). La reacción de hidroximetilación se lleva a cabo a temperaturas moderadas (40-60 °C). Por su parte, el fenol reacciona a 90 °C debido a la mayor energía de activación requerida por la reacción. En estas condiciones, las unidades fenil-propano pueden reaccionar con compuestos electrófilos como el formaldehído según tres formas diferentes: Reacción de Canizarro, Reacción de Tollens y Reacción de Lederer-Manasse. Una descripción detallada de estas reacciones se puede encontrar en la literatura específica (El Mansouri 2009b; Rodriguez 2005; Rubio 2002). Los grupos hidroximetilo existentes en el anillo aromático condensan formando puentes metilénicos. La reacción de condensación es endotérmica y puede producirse con protones activos o con grupos hidroximetilo de otros anillos aromáticos. Se ha observado

que la primera posibilidad es mucho más lenta que la condensación de dos grupos hidroximetilo fenólicos. Por ello, la lignina una vez hidroximetilada presenta mayor reactividad hacia la condensación y la subsiguiente formación de puentes metilénicos, con lo que se favorece el entrecruzamiento de las distintas moléculas de resina entre sí (T. Q. Hu 2002; El Mansouri 2009b; Martínez et al. 2009; Rubio 2002; Suárez Cerquera 2010).

4.2.4 Formulación de ligno-resoles

La síntesis de las resinas ligno-fenólicas depende de distintas variables tales como el tipo de catalizador, el porcentaje de fenol sustituido por lignina, la relación molar catalizador/(fenol-lignina) y la relación molar formaldehído/(fenol-lignina) (Gardziella, Pilato, and Knop 2000; Rubio 2002). Este proceso consta de tres etapas. En la primera se produce la adición o hidroximetilación de los fragmentos de lignina en posiciones orto del anillo aromático para obtener 3- ó 5-hidroximetilfenol. A continuación, se produce la condensación del fenol con los grupos hidroxilo de la lignina hidroximetilada y otros fragmentos de lignina, en un reactor tipo tanque con agitación constante discontinuo como el que se muestra en la Figura 7. Esta segunda etapa corresponde a la de polimerización. A la temperatura de curado se forma un entrecruzado molecular tridimensional que termina por conferirle al material un estado sólido, rígido. (Alarcón et al. 2010; Rubio 2002; Taverna et al. 2011).

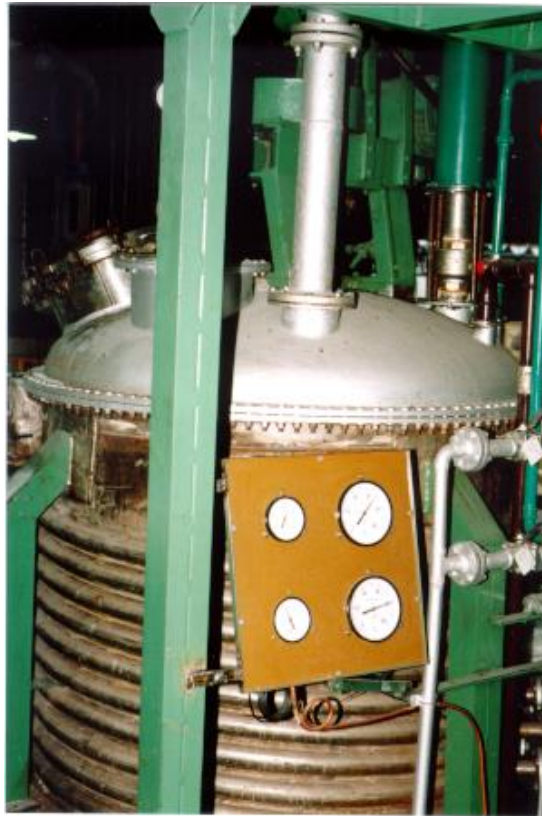


Figura 7. Reactor tipo tanque agitado discontinuo utilizado en la síntesis industrial de las resinas.

4.3 Proceso de fabricación de los laminados

El proceso de producción de los laminados decorativos consta de dos etapas principales: impregnado de los papeles con resina fenólica, y curado del laminado mediante calor y presión. En la primera etapa, un cilindro desenrolla el papel kraft mientras es transferido a un baño de impregnación, que contiene la resina fenólica. A continuación, el exceso de resina se extrae mediante la compresión del papel a través de rodillos. El contenido de la misma es controlado mediante el ajuste de la separación entre los rodillos además del tiempo de inmersión. Luego del impregnado, la hoja de papel es secada a temperatura elevada en un horno durante un determinado período de tiempo. Un esquema de esta etapa se muestra en la Figura 8. El tiempo y la temperatura de secado son

variables muy importantes. Asimismo, es necesario controlar la cantidad de volátiles que desprende el proceso ya que aumenta la viscosidad de la resina y por lo tanto la capacidad de flujo de la misma. Por lo tanto, la selección de las condiciones de secado adecuadas permite lograr un comportamiento de flujo correcto durante la etapa posterior de prensado. Aunque sólo se alcanzan bajos niveles de conversión en esta etapa debido a las bajas temperaturas, una cantidad mínima de resina debe quedar sin reaccionar para que en el prensado se asegure una unión completa del laminado. De esta manera se obtiene un papel pre-curado, que es nuevamente enrollado o cortado en láminas (Gardziella, Pilato, and Knop 2000; Marshall and Parent 1998; Nordin 2001; Pilato 2010).

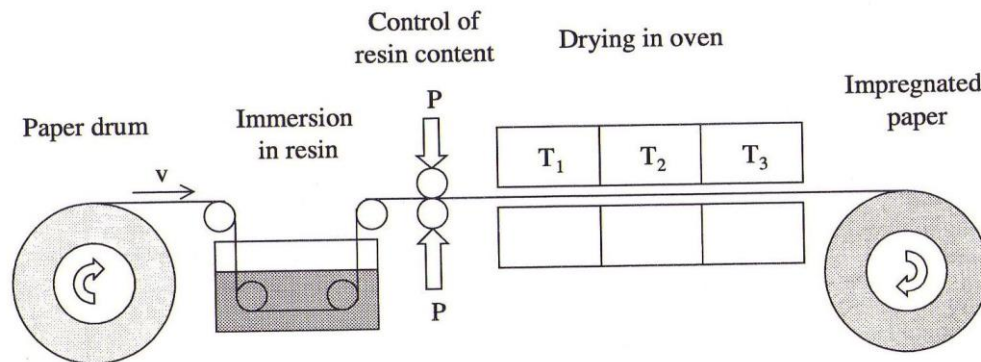


Figura 8. Esquema de la línea de impregnado de papel (Nordin 2001).

Durante la etapa de prensado, se produce el curado bajo temperatura y presión de la resina fenólica. Existen distintos procesos de prensado posibles. En la producción de laminados decorativos se suelen utilizar prensas de multiapertura, como la que se presenta en la Figura 9. Esta etapa consiste en un proceso discontinuo en donde se carga un cierto número de láminas, se realiza el prensado y luego se descarga. La presión se aplica por medio de cilindros hidráulicos y el calor se transfiere a través de las placas de la prensa. En esta etapa es importante la selección de los ciclos temperatura-tiempo y presión-tiempo dado que influyen fuertemente en el flujo de la resina y por lo tanto en la capacidad de lograr una completa unión del laminado. El uso de alta presión,

mayor a 5 MPa, produce un aumento en el flujo y facilita la unión total aún en papeles de alta densidad y con bajo contenido de resina (Nordin 2001; Pilato 2010).



Figura 9. Prensa multiapertura utilizada para la producción a escala industrial de laminados decorativos.

4.4 Aplicaciones y propiedades mecánicas de los laminados

Los laminados decorativos se usan para revestir, proteger y/o decorar superficies verticales y horizontales, tanto interiores como exteriores -tales como pisos, puertas, separadores de ambientes, mesas, escritorios, mesadas, entre otros- (Dutt et al. 2011; NEMA 2001; Pilato 2010). De acuerdo a este tipo de aplicaciones, los laminados pueden encontrarse sometidos a cargas de flexión biaxial, impacto, tracción y compresión uniaxial. Dado los distintos tipos de sollicitación que pueden experimentar durante la vida en servicio, es importante estudiar la respuesta mecánica de los laminados fabricados a partir de resoles tradicionales y modificados.

Las propiedades mecánicas de un material compuesto están gobernadas por las propiedades elásticas, la fracción volumétrica y la microestructura del material de refuerzo y la matriz, además de la naturaleza de la interfase (Marklund, 2005). Asimismo, el proceso de fabricación es otro factor importante, en particular aquellos detalles del procesamiento que influyen en el grado de adhesión entre la fibra y la matriz, la integridad física y la calidad general de la estructura final (Hodgkinson 2000). En el caso de los laminados, las propiedades de cada lámina, el número de láminas, la secuencia del apilamiento y el ángulo que forma la dirección principal de la lámina con la del laminado son características que afectan las propiedades finales del compuesto (Greene 1999; R. M. Jones 1999).

Un aspecto importante de gran influencia en las propiedades mecánicas de los materiales compuestos es la adhesión interfacial entre las fibras y la matriz. La resistencia a la compresión, a la flexión, al corte y al impacto puede aumentar con un mayor nivel de adhesión (Graupner 2008; Gustafsson 2012; Tamin 2012). En el caso de los laminados decorativos la adhesión entre de las resinas PF y las fibras de celulosa puede explicarse principalmente por un mecanismo de adsorción superficial (Pizzi 2003a; Sandlund 2004). Este mecanismo se basa fundamentalmente en la formación de uniones mediante puentes de hidrógeno entre la estructura de la resina y los grupos hidroxilo presentes en la celulosa, hemicelulosa y lignina. La penetración por difusión de la resina dentro de la estructura porosa de la fibra también contribuye a potenciar la adhesión (Suárez Cerquera 2010). Finalmente, la superficie del papel es un buen sustrato de adhesión debido a que posee alta energía superficial y estructura porosa, la que provee gran área de contacto (B. Zhao and Kwon 2011).

Una característica común en todos los laminados reforzados con fibras es su anisotropía, es decir que sus propiedades difieren según la dirección en la cual son medidas (R. M. Jones 1999). La anisotropía y la heterogeneidad microestructural son las principales causas responsables de los distintos modos de falla de los materiales compuestos. Algunos de ellos se encuentran

relacionados con la falla de los constituyentes, y otros relacionados con la falla de la interfase (Vargas 2011). El daño en los laminados involucra generalmente tres tipos de fenómenos físicos tales como fisuración de la matriz, rotura de fibras y delaminación (Tamin 2012). A continuación, la Figura 10 muestra distintas fotografías de los tipos de falla mencionados.

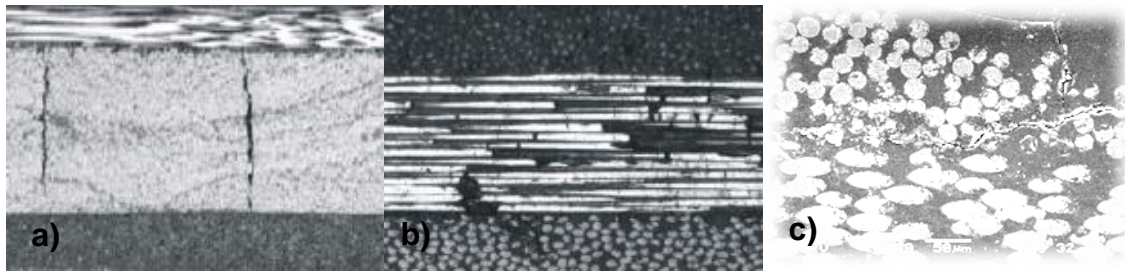


Figura 10. Fotografías de los distintos mecanismos de daño en laminados compuestos. a) Rotura de fibras, b) Fisuración transversal de la matriz, c) Delaminación (Camanho 2005).

La fisuración de la matriz se debe a la marcada diferencia en las propiedades mecánicas entre la matriz y las fibras. Consiste en la aparición de pequeñas fisuras a lo largo del espesor de una lámina que avanzan paralelas a las fibras. Si bien este tipo de fisuras pueden formarse en cualquier lámina, aparecen de forma predominante en las que no se encuentran orientadas en la dirección de carga. Aunque no se trata de un modo de falla catastrófico, puede llevar a la iniciación de otros mecanismos como la delaminación, la separación fibra-matriz o la rotura de las fibras los cuales generalmente dan por resultado la fractura del material. Asimismo, las fisuras en la matriz incrementan de forma drástica la permeabilidad del material permitiendo el acceso de líquidos y gases contaminantes que pueden degradar las fibras y la interfase causando una reducción de las propiedades mecánicas y una redistribución de las tensiones hacia las láminas adyacentes (Matesanz 2012; Tamin 2012; Vargas 2011).

Respecto a la falla de las fibras, de acuerdo a la longitud de las mismas, en lugar de romperse pueden ser despegadas y arrancadas de la matriz. Este fenómeno se conoce como “pull out” y tiene lugar cuando la longitud de las fibras

es menor que una longitud crítica de manera que se alcanza antes el valor crítico de esfuerzos de corte en la interfase que la resistencia máxima de las fibras (Arias Maya and Vanegas Useche 2004; Kim and Mai 1998). Cuando ocurre la rotura de las fibras, se pueden considerar dos modos de falla diferentes dependiendo del modo de carga al cual están sometidas las láminas: tracción o compresión. En el primer caso, es común que las fibras no deformen plásticamente, por lo que la falla de una fibra sometida a tracción está relacionada con un fenómeno de redistribución de esfuerzos a las fibras vecinas. Esta redistribución puede causar una nueva ruptura de la fibra. En el caso de las fibras sometidas a compresión, se genera en ellas un micropandeo progresivo que tiene lugar hasta se produce la rotura (Vargas 2011).

La delaminación es uno de los modos de falla más críticos en los materiales compuestos laminados por su repercusión en la integridad del componente y su dificultad de predicción. Se define como la formación de grietas entre dos láminas adyacentes y consiste en la pérdida de adhesión entre las mismas. Este modo de falla es inducido por la aparición de un esfuerzo interlaminar que crece debido a diferentes factores, tales como los efectos de borde libre, discontinuidades estructurales, defectos localizados durante la fabricación, cargas de impacto, variaciones de temperatura y humedad, y mecanismos internos de falla, como por ejemplo microfisuración de la matriz. En muchas ocasiones, el inicio de delaminación no es detectado fácilmente por inspección visual superficial y puede comenzar a crecer en respuesta a un determinado modo de carga, reduciendo drásticamente la resistencia del componente (Greene 1999; Harris 1999; Vargas 2011). Este mecanismo no sólo es responsable de una importante reducción de la rigidez y resistencia del laminado sino que además puede facilitar la absorción de humedad por parte del compuesto, un exceso de vibraciones en la estructura, y el pandeo bajo el efecto de cargas a compresión (Álvarez, Bernal, and Frontini 2003; Kim and Mai 1998; Moore, Williams, and Pavan 2001). Este modo puede aparecer en cualquier momento durante la vida útil de la estructura, sea en su fabricación, transporte, montaje y servicio, y bajo condiciones de carga tanto estáticas como

dinámicas (Vargas 2011). Por lo tanto, resulta de gran importancia la caracterización de la tenacidad a la fractura interlaminar.

5. Procedimiento experimental

5.1 Materiales y preparación de las muestras

Se utilizaron cuatro tipos de laminados unidireccionales fabricados a escala industrial a partir de un conjunto de 26 láminas de papel tipo Kraft con un gramaje de 180 g/m² (Stora Enso) impregnadas con resina fenol-formaldehído tipo resol. El primero, corresponde a un laminado con 38% de resina tradicional (PF). El segundo tipo contiene 38% de resina modificada con un 10% de lignosulfonato (LPF). Por último, el tercero y cuarto tipo, contienen 38% de resol modificado con 10 y 20% de lignina Kraft (LK10PF y LK20PF), respectivamente. La impregnación se llevó a cabo en una impregnadora GORDON de 3 cuerpos: batea de impregnación, secadero tipo túnel y guillotina - ver Figura 11-. Durante esta etapa, se agregó un 6% de glucosa como aditivo. El mismo actúa como extensor de cadena y sustituto del formaldehído durante la síntesis de la resina PF (Pilato 2010; Wang et al. 2010). El prensado de los laminados se realizó en una prensa hidráulica de laboratorio calefaccionada con vapor - ver Figura 12-, durante 10 minutos a una temperatura de 150°C y una presión de 35 kg/cm². El espesor final de los laminados depende de la cantidad de láminas utilizada y la presión ejercida durante la etapa de prensado. Esto se debe a que en las prensas no se utiliza marco ni molde. Todos los laminados se obtuvieron con un espesor promedio de 5 mm.



Figura 11. Máquina impregnadora utilizada en la etapa de impregnación industrial.



Figura 12. Prensa hidráulica de laboratorio calefaccionada con vapor.

Una de las características fundamentales que presentan los laminados es la anisotropía. Durante el proceso de fabricación del papel, las fibras de celulosa tienden a orientarse principalmente en dirección de la máquina laminadora. Esto lleva a una diferencia en las propiedades según la dirección de la máquina y la dirección transversal a ella (Caulfield and Gunderson 1988; Stenberg 1999). Dado que los laminados fabricados para este trabajo son unidireccionales, conservan esta característica de las láminas de papel. Por lo tanto, se definen 3 direcciones principales: paralela a la dirección de las fibras o longitudinal (L), transversal a las mismas (T), y perpendicular o paralela al espesor (Z), como se indica en el esquema de la Figura 13. Las muestras para los ensayos de tracción, flexión y delaminación fueron extraídas de acuerdo a estas direcciones.

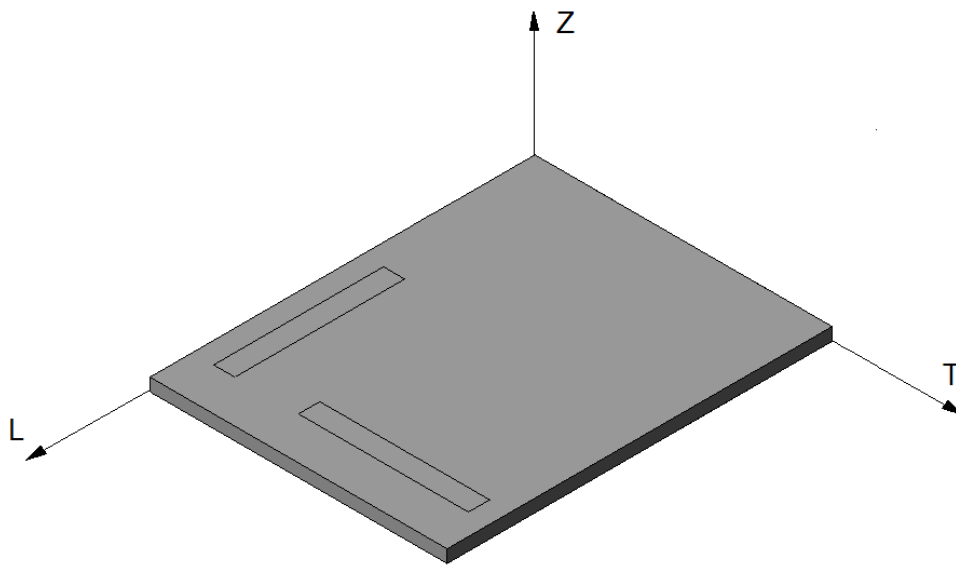


Figura 13. Esquema de las tres direcciones principales de los laminados: (L) Dirección longitudinal, (Z) Dirección del espesor, (T) Dirección transversal.

Con el fin de evaluar las propiedades a la fractura interlaminar, durante el apilamiento de las láminas, se incorporó un defecto artificial mediante un inserto ubicado entre las dos láminas centrales (12 y 13). Se utilizó film antiadherente de polietileno de 10-15 micrones de espesor.

5.2 Densidad de los laminados

La densidad de los laminados se determinó mediante la relación entre la masa de las muestras y el volumen de las mismas. La masa se midió con una balanza analítica con una precisión de 0.1 mg y las dimensiones de las muestras con un calibre.

5.3 Ensayo de tracción uniaxial

Se realizaron ensayos de tracción uniaxial según la norma ASTM D 3039 (ASTM International 2000). Se cortaron 6 muestras rectangulares de cada laminado en la dirección L y 3 muestras en la dirección T. Se utilizó una Sierra Circular de Banco Makita MLT100 equipada con un disco HM de 255 mm de diámetro.

Los ensayos se llevaron a cabo en una máquina universal INSTRON modelo 4467, a temperatura ambiente, equipada con mordazas de cuña y una celda de carga de 30 kN. Se utilizaron extensómetros INSTRON de 12.5 y 37.5 mm, y se aplicó una velocidad de desplazamiento de 2 mm/min. La configuración de la máquina se muestra en la Figura 14.



Figura 14. Configuración del ensayo en tracción uniaxial.

Las curvas tensión-deformación se determinaron para las direcciones longitudinal y transversal respecto de las fibras. La tensión (σ_i) y deformación ingenieril (ε_i) en tracción uniaxial fueron calculadas con las ecuaciones (1) y (2).

$$\sigma_i = \frac{P}{A} \quad (1)$$

$$\varepsilon_i = \frac{\delta}{L_\delta} \quad (2)$$

donde P es el valor de la carga, A , el área transversal promedio de la muestra, δ el desplazamiento registrado por el extensómetro, y L_δ la longitud calibrada inicial del extensómetro. El módulo elástico se calculó mediante una

regresión lineal de las curvas tensión versus deformación, entre los puntos 0,1% y 0,3% de deformación especificados por norma (ASTM International 2000).

5.4 Ensayo de flexión en tres puntos

Se realizaron ensayos de flexión en 3 puntos según la norma ASTM D790–03 (ASTM International 2003). Se determinaron los valores de resistencia a la flexión y módulo elástico en dirección longitudinal y transversal a las fibras. Los ensayos se realizaron en una máquina universal de ensayos INSTRON modelo 4467 equipada una celda de carga de 30 kN. La configuración de la máquina se muestra en la Figura 15 .

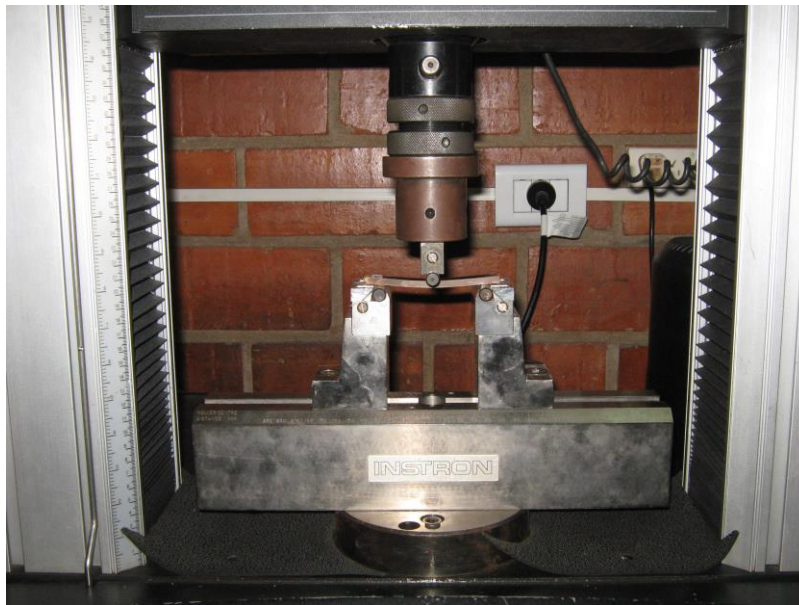


Figura 15. Configuración del ensayo en flexión en tres puntos.

Se ensayaron 6 muestras de cada tipo de laminado en dirección longitudinal, 6 muestras PF y LPF en dirección transversal, y 3 muestras LK10PF y LK20PF transversales, a temperatura ambiente y una velocidad de travesa de 2 mm/min. La distancia entre apoyos se fijó para cada muestra respetando una relación de 16:1, para garantizar que el ensayo se llevará a cabo en modo flexión

y evitar cualquier efecto de corte que pudiera modificar los resultados, como recomienda la norma ASTM (ASTM International 2003; Klyosov 2007).

La tensión en flexión (σ) y deformación (ε) fueron determinados para la fibra más extendida a partir de la ecuación de flexión de una viga en tres puntos que se muestran en las expresiones (3) y (4), respectivamente, de acuerdo a la norma mencionada anteriormente. Las ecuaciones utilizadas son las siguientes:

$$\sigma_f = \frac{3P \cdot L}{2b \cdot d^2} \quad (3)$$

$$\varepsilon_f = \frac{6D \cdot d}{L^2} \quad (4)$$

Siendo P la carga aplicada, L , la distancia entre apoyos, D la máxima deflexión en el centro de la muestra, b y d el ancho y espesor de la misma. Se graficaron las curvas tensión versus deformación, y se determinó el valor de resistencia máxima en flexión de cada muestra. El módulo elástico tangente se calculó a partir de la expresión (5), teniendo en cuenta la pendiente de la curva carga versus deflexión de cada muestra (m).

$$E_f = \frac{L^3 \cdot m}{4b \cdot d^3} \quad (5)$$

5.5 Ensayo de impacto por caída de dardo

En la mayoría de las aplicaciones de los laminados decorativos de alta presión, éstos pueden estar expuestos a cargas de impacto. Para caracterizar la respuesta mecánica frente a este tipo de cargas, se decidió utilizar una configuración que reproduzca de la mejor manera posible las condiciones de carga en servicio, por lo que se realizaron ensayos de impacto biaxial por caída de dardo

según las recomendaciones de la norma ASTM D 5628–96 (ASTM International 2001). Se utilizó una máquina Fractovis Gravity Drop CEAST 6789, equipada con un dardo de acero de 12.7 mm de diámetro y un soporte de 76 mm de diámetro. La misma se muestra en la Figura 16 .



Figura 16. Máquina de ensayos Fractovis CEAST 6789.

Se utilizaron 4 muestras de forma cuadrada de cada tipo de laminado de distinto espesor. En este tipo de ensayo, el dardo cae libremente, desde una altura prefijada (h) de 0.625 m, con un sistema de masas variable ligado a él. Los ensayos se llevaron a cabo a temperatura ambiente, a una velocidad de 3.5 m/seg, con una masa total de 18.490 kg, y un valor de energía impuesta de 113.25 J. La masa utilizada no se modificó durante los ensayos ya que se verificó que la energía absorbida en el impacto no superó el 20% de la energía impuesta, condición requerida por norma (ASTM International 2001). Esto significa que la energía disponible utilizada para la prueba debe ser tal que la desaceleración de la velocidad del percusor no sea más que un 10% desde el inicio de la prueba hasta

el final de ensayo, para asegurar que la muestra sea perforada a una velocidad aproximadamente constante.

Durante el ensayo se obtuvo un registro de carga, velocidad del percusor y tiempo. Con estos datos se determinó el desplazamiento del percusor con la integral de la velocidad (v) respecto del tiempo (t), como se indica en la expresión (6).

$$\delta(t) = \int_0^t v(t) \cdot dt \quad (6)$$

El desplazamiento inicial δ_0 se fijó igual a cero, correspondiente al desplazamiento en el instante previo al impacto de la placa. Se graficaron las curvas carga (P) – desplazamiento (δ), y se calculó el área debajo la curva, correspondiente a la energía absorbida durante el impacto, como indica la siguiente expresión:

$$E_{abs} = \int_0^x P(\delta) \cdot d\delta \quad (7)$$

Para poder comparar materiales con distintos espesores, se calculó la energía absorbida por unidad de espesor de material o laminado. Se determinó además la carga máxima alcanzada en el impacto y el índice de ductilidad como indica la ecuación (8).

$$I_d = \frac{E_t - E_i}{E_t} \quad (8)$$

donde E_t es la energía total requerida para perforar completamente la probeta y E_i la energía de inicio del daño. Este parámetro provee información acerca de la cantidad relativa de energía total que es utilizada para propagar las

fisuras. Es decir, cuanto más cercano al valor de la unidad sea este índice, mayor será la proporción de energía absorbida utilizada para propagar las fisuras después del punto de carga máxima. Sin embargo, un valor cercano a cero, indica que la mayor parte de la energía fue absorbida antes que se produzca el primer evento significativo de daño (Helfinstine 1977). Para el cálculo del área total de la etapa inicial, se consideró el área debajo de la curva hasta este último punto (Driscoll 1987).

5.6 Ensayo de fractura interlaminar

El crecimiento de una fisura interlaminar puede ocurrir bajo una combinación de tres modos de apertura básicos, denominados Modo I, Modo II y Modo III, como se muestra en el esquema de la Figura 17. Estos modos están basados en los movimientos relativos de las superficies de una fisura. Uno de los ensayos más comunes es el de fractura interlaminar en Modo I que se desarrolla a continuación (Greene 1999; Hertzberg 1996; W. Zhao 2011).

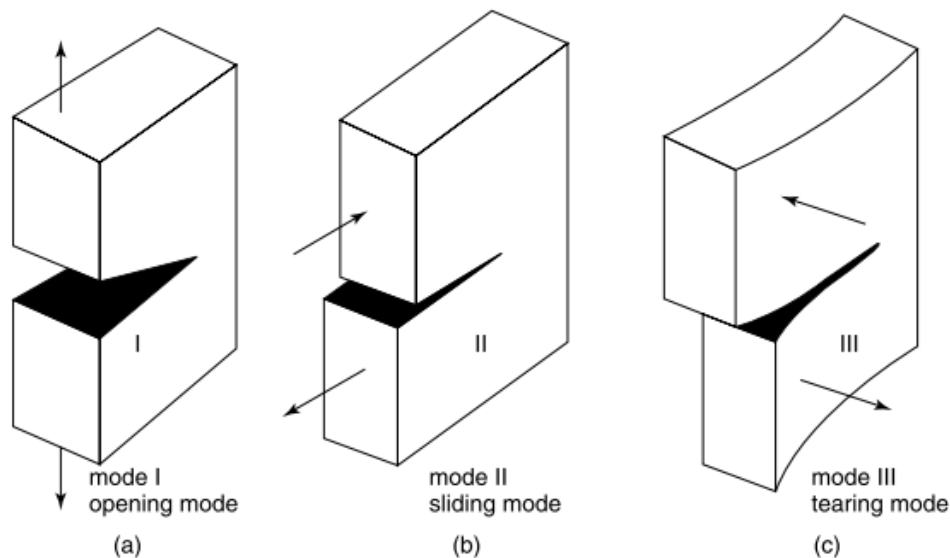


Figura 17. Modos de propagación de fisura: (a) Modo I (apertura en tensión), (b) Modo II (corte planar), (c) Modo III (corte transversal) (Mitchell 2004).

Los ensayos de fractura interlaminar en modo I se realizaron de acuerdo a la norma ASTM D 5528- 01 (ASTM International 2002). Con el objetivo de determinar la tenacidad a la fractura interlaminar (G_{IC}) y el módulo elástico de la viga en flexión (E_{DCB}) longitudinal y transversal a las fibras, se utilizaron muestras rectangulares tipo viga en doble voladizo (DCB, del inglés “Double Cantilever Beam”), cuya geometría se presenta en la Figura 18 .

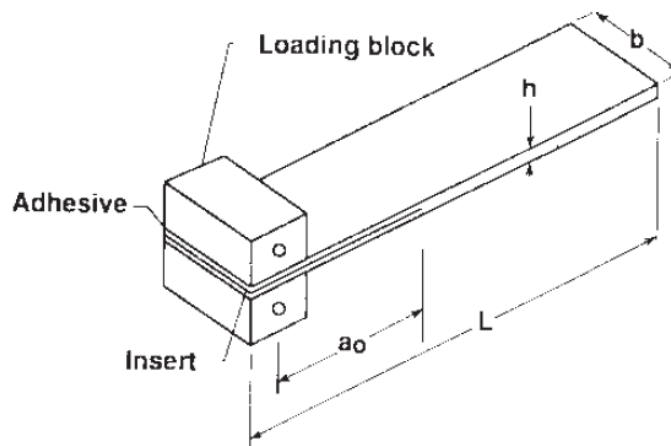


Figura 18. Esquema de la geometría DCB (ASTM International 2002).

Se utilizó una máquina universal INSTRON modelo 4467, equipada con una celda de carga de 500 N. Los ensayos se llevaron a cabo a una temperatura de 23°C y una velocidad de travesa de 2 mm/min. La carga se aplicó a través de bloques de aluminio adheridos a los extremos de las muestras, como se indica en la Figura 18. Durante el ensayo se registraron simultáneamente la carga, el desplazamiento de los puntos de aplicación de carga y la longitud de la fisura. Esta última se determinó con la ayuda de una cámara de video de alta resolución y una escala graduada adherida a la probeta. Se aplicó sobre el borde de la probeta una fina capa de tinta blanca para incrementar el contraste y facilitar la lectura de la escala. La configuración del ensayo se muestra en la Figura 19.



Figura 19. Configuración del ensayo de delaminación.

Los valores de G_{Ic} , energía de fractura interlaminar crítica en modo I, se pueden determinar a partir de los valores de carga, P , desplazamiento, δ , ancho de la muestra, w , y longitud de la grieta, a , mediante la expresión (9) de la teoría clásica de la viga (Diehl 2005).

$$G_{Ic} = \frac{3P \cdot \delta}{2w \cdot a} \quad (9)$$

Sin embargo en la práctica, los brazos de la muestra no se encuentran perfectamente sujetos, lo que lleva a una pequeña rotación en el frente de delaminación (Hodgkinson 2000). Esto conduce a una sobreestimación del valor de G_{Ic} . Por consiguiente, en este trabajo se utilizó la teoría de la viga modificada (MBT, del inglés “Modified beam theory”), que tiene en cuenta un factor de corrección Δ para incluir este efecto. De esta manera, el efecto de rotación se representa como un aumento aparente en la longitud de la delaminación, $a+\Delta$, expresando el valor de G_{Ic} como indica la siguiente expresión:

$$G_{Ic} = \frac{3P \cdot \delta}{2w \cdot (a + |\Delta|)} \quad (10)$$

El factor de corrección Δ se determinó a partir de una regresión lineal de la raíz cúbica de la complianza ($C = \delta/P$) en función de la longitud de la grieta a , y la intersección con el eje x, como se muestra en la Figura 20.

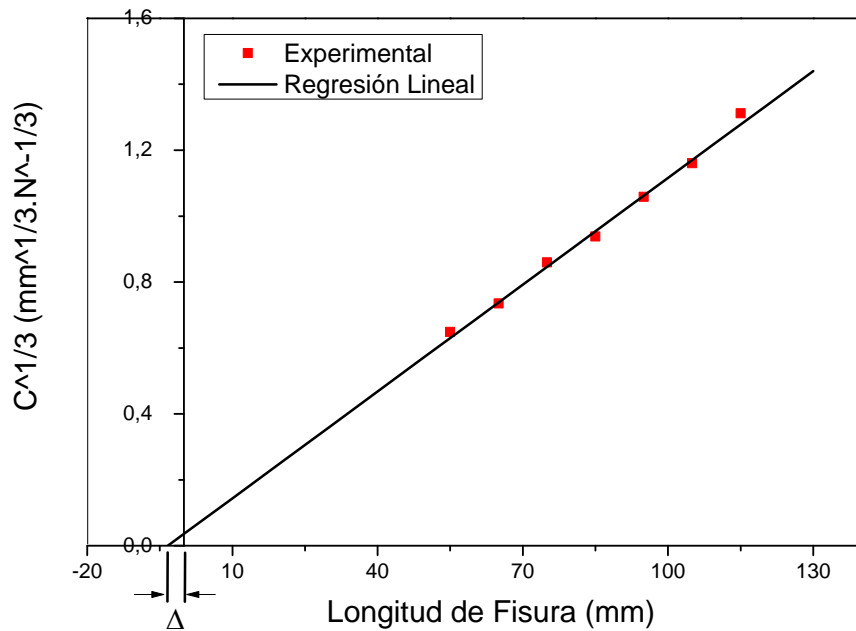


Figura 20. Determinación de Δ por MBT.

Con este método, además, se determinó el módulo elástico de la viga en flexión (E_{DCB}), mediante la expresión (11), donde h corresponde al espesor de cada muestra.

$$E_{DCB} = \frac{64 \cdot (a + |\Delta|)^3 \cdot P}{\delta \cdot w \cdot h^3} \quad (11)$$

6. Resultados y Discusión

6.1 Densidad

La densidad obtenida para cada laminado se presenta en la Tabla 2. Se observa que la máxima diferencia encontrada no supera el 3.5% y que este valor se encuentra dentro del error de la técnica empleada. Se considera que todas las resinas tienen una densidad similar. A pesar de esta similitud y que los laminados poseen el mismo contenido de fibras, la diferencia se puede atribuir a una posible porosidad originada durante el proceso de fabricación (Nordin 2001).

Laminado	Densidad (g/cm ³)
PF	1,36 (±0.02)
LPF	1.41 (±0.02)
LK10PF	1.41 (±0.01)
LK20PF	1.37 (±0.01)

Tabla 2. Densidad de los laminados.

6.2 Tracción uniaxial

La Figura 21 muestra las curvas tensión – deformación obtenidas para cada tipo de laminado. Todas las curvas presentan un comportamiento lineal elástico seguido de una pequeña zona no lineal hacia el final de las curvas. Se observa claramente la diferencia entre los ensayos realizados en dirección longitudinal (L) y transversal (T). Para una misma orientación, todos los materiales presentan una respuesta similar, no existiendo diferencias por efecto de la sustitución parcial de fenol por lignina.

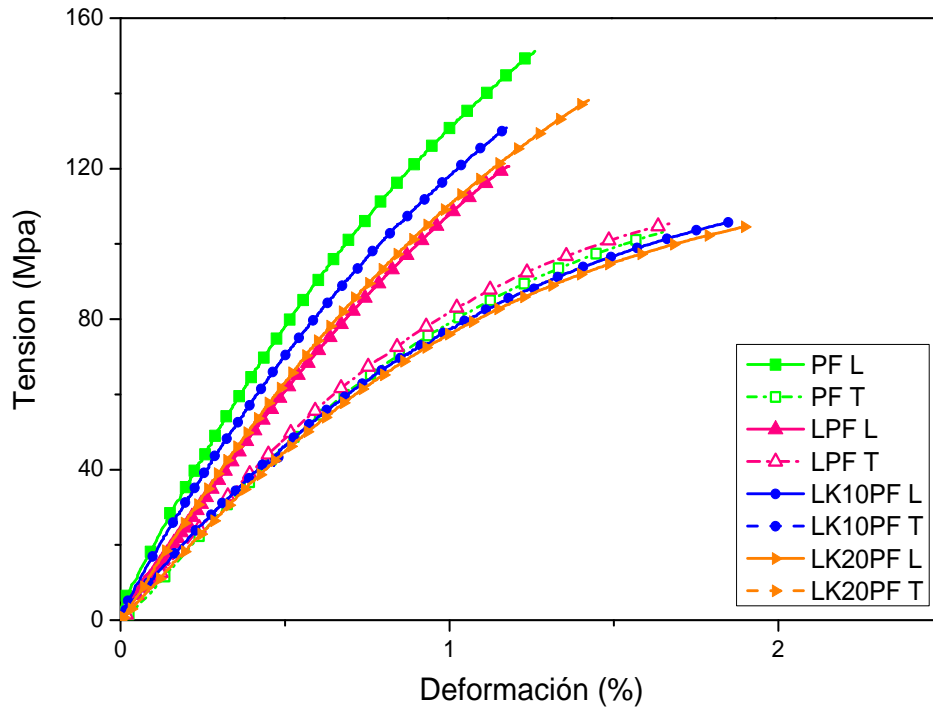


Figura 21. Curvas tensión- deformación en tracción de los distintos laminados.

Tanto los laminados PF como los modificados poseen un valor de módulo mayor en dirección longitudinal respecto de la dirección transversal. De esta manera se verifica la presencia de anisotropía en todos los laminados. Asimismo, se observó que la modificación de la resina con los distintos tipos de lignina, no produjo un cambio apreciable en el módulo elástico de los laminados. El módulo elástico promedio y su desviación estándar, se muestran graficados en la Figura 22.

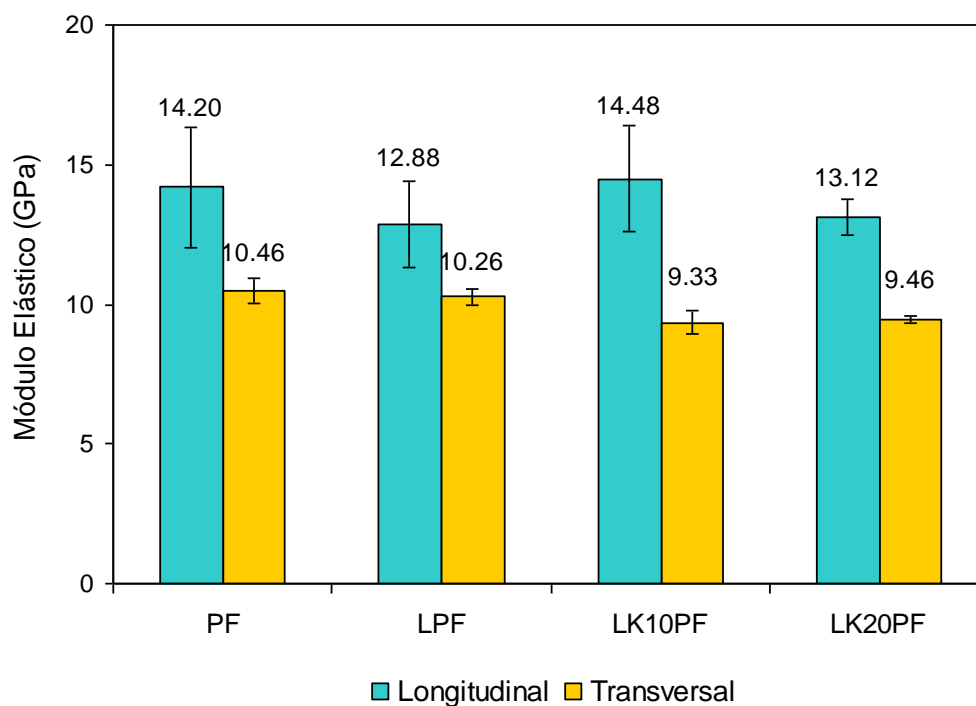


Figura 22. Módulo elástico en tracción de los distintos laminados.

Las propiedades a la tracción uniaxial de laminados fabricados a partir de papel Kraft *liner* y papel saturado impregnados en resina PF han sido estudiadas por Nordin (Nordin 2001). Estos papeles poseen características similares al papel Kraft, con respecto a su densidad y gramaje. Sin embargo, el primero posee mayor resistencia a la tracción dada por el alto contenido de fibras vírgenes utilizadas en su fabricación, y el segundo se caracteriza por un menor contenido de fibras orientadas y mayor capacidad de absorción de resina. Sus respectivos laminados poseen mayor porcentaje de fibra en peso que los laminados PF ensayados en este trabajo. El valor de módulo elástico obtenido en laminados a partir de papel kraftliner con un 75% de fibra en peso es de 19.4 GPa en dirección longitudinal a las fibras y 9.9 GPa en dirección transversal a las mismas. Mientras que en laminados a partir de papel saturado con un 69% de fibra en peso, el módulo resulta 17.5 GPa longitudinal a las fibras y 12.0 GPa transversal a las mismas. A pesar del menor porcentaje de fibras de los laminados PF, el valor del módulo elástico resulta comparable con lo reportado por Nordin (Nordin 2001). De

acuerdo a Niskanen (Niskanen 2011) los laminados producidos a partir de papel kraft suelen tener valores de módulo elástico entre 16-25 GPa cuando la fracción de fibras en peso es alta, en su caso mayor a 70%. Además, propone que el mayor valor de módulo se alcanza en papeles con fibras de alta relación de aspecto y fuertemente orientadas en la misma dirección del esfuerzo.

En este ensayo no se determinó la resistencia máxima a la tracción, debido a que la mayoría de las muestras fallaron dentro de la zona de agarre de la mordaza. De acuerdo a la norma utilizada, ASTM D 3039 (ASTM International 2000), estos resultados no son confiables, por lo que los valores de resistencia no fueron reportados. Consecuentemente, se realizaron ensayos con muestras donde se utilizaron “tabs” en las zonas de contacto con las mordazas, para evitar el deslizamiento, pero en todos los casos falló el adhesivo por lo que los datos no se registraron. Todas las muestras con esta configuración fallaron de la misma manera. Se observó que en las superficies existe una mala adhesión entre las láminas, ya que si se utiliza una menor presión de sujeción en las mordazas durante el ensayo se produce el deslizamiento de la probeta. Este comportamiento se observó tanto en las muestras tradicionales como en las modificadas con lignosulfonato.

6.3 Flexión en tres puntos

Las curvas tensión-deformación obtenidas para los distintos sistemas se presentan en la Figura 23. En todos los casos, existe inicialmente un comportamiento lineal, seguido de una pequeña parte no lineal, hasta alcanzar el valor de máxima tensión. Luego la resistencia cae abruptamente, sin que se produzca la ruptura total. La carga remanente puede atribuirse a los pequeños ligamentos de papel que permanecen unidos luego de la rotura principal. El material ya ha perdido totalmente su integridad estructural. Se puede ver que con la modificación de la resina, en todos los casos se obtiene mayor deformación en

las muestras, tanto en dirección longitudinal como transversal.

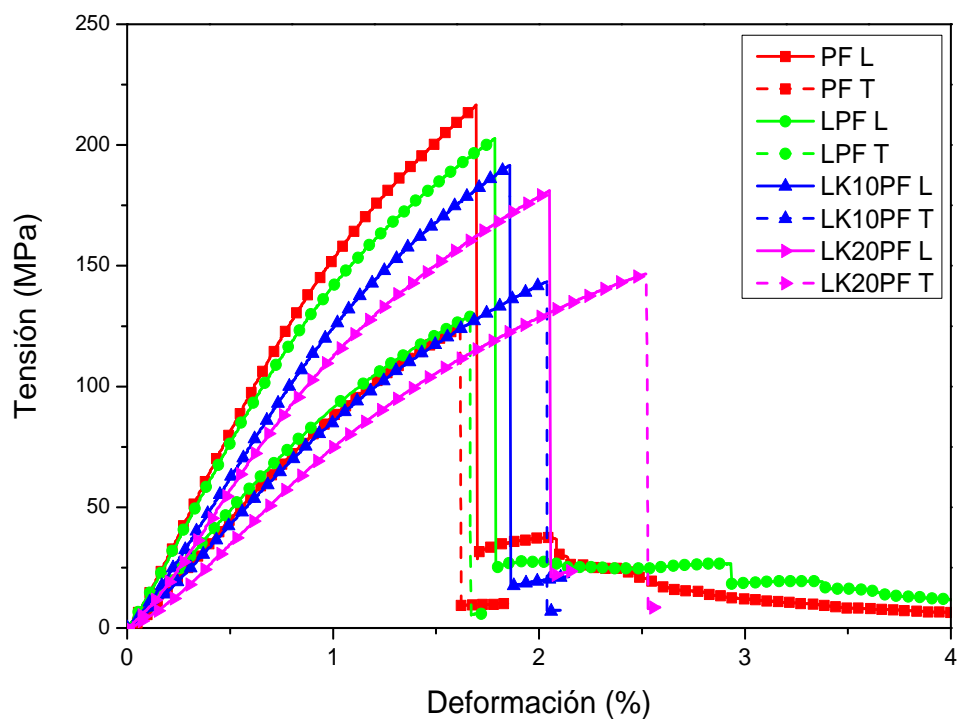


Figura 23. Curvas de tensión-deformación en flexión de los distintos laminados.

Se determinó el valor de resistencia máxima en flexión y módulo elástico de cada muestra, como se muestra en la Figura 24 y la Figura 25. En todos los casos la resistencia máxima fue coincidente con la resistencia a la rotura del material.

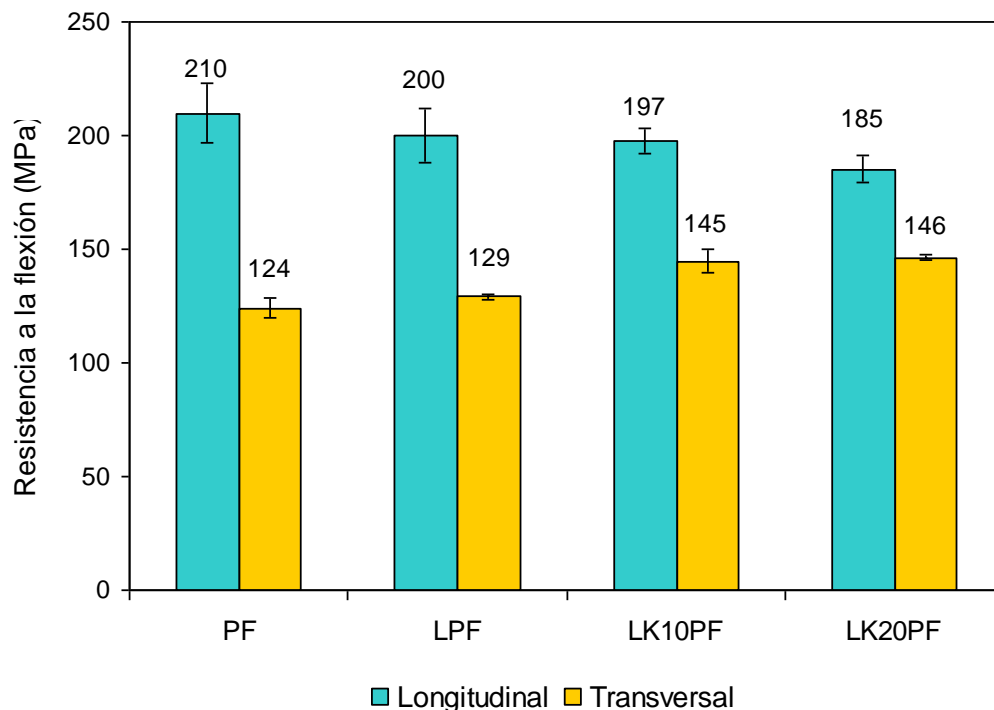


Figura 24. Resistencia a la flexión de los distintos laminados.

La resistencia a la flexión resulta similar entre los distintos materiales. Sin embargo, existe una clara diferencia entre los laminados longitudinales y transversales, como se encontró en los resultados del ensayo de tracción uniaxial. La resistencia es máxima en la dirección longitudinal ya que los esfuerzos de tracción actúan en la misma dirección de las fibras. Como era de esperar, este efecto también se observa en el análisis del módulo elástico. En los laminados PF y LPF no existe una gran variación en el módulo, sin embargo se observa una leve tendencia a la disminución del mismo con el agregado de los distintos modificadores. Esto se puede ver en la Figura 25. Los laminados LK10PF en dirección longitudinal presentan una disminución del 14%, respecto de PF, y LK20PF longitudinal del 24%. En lo que respecta a la dirección transversal, esta tendencia no es apreciable si se tienen en cuenta los valores de desviación estándar.

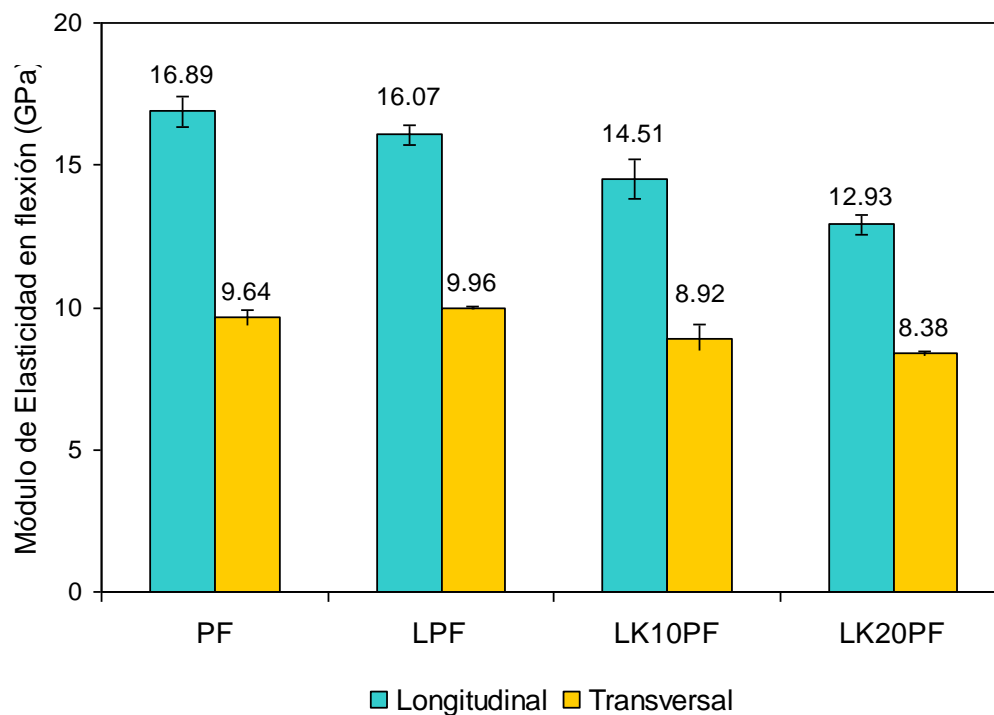


Figura 25. Módulo elástico en flexión de los distintos laminados.

En la Figura 26 y la Figura 27 se comparan las propiedades de los laminados obtenidos en este trabajo con las obtenidas por otros autores. Stamm (Stamm 1946) y Forest Products Laboratory (Forest Products Laboratory (US) 2010) reportaron propiedades en tracción y flexión para laminados de similar composición (se identifican como PFa y PFb respectivamente). En este último caso se utilizó un papel kraft de alta resistencia y un contenido de fibra levemente mayor (63.7%), por lo que presenta mejores propiedades. En todos los casos, el módulo elástico en tracción y flexión de PF, resultan similares a los valores PFa y PFb.

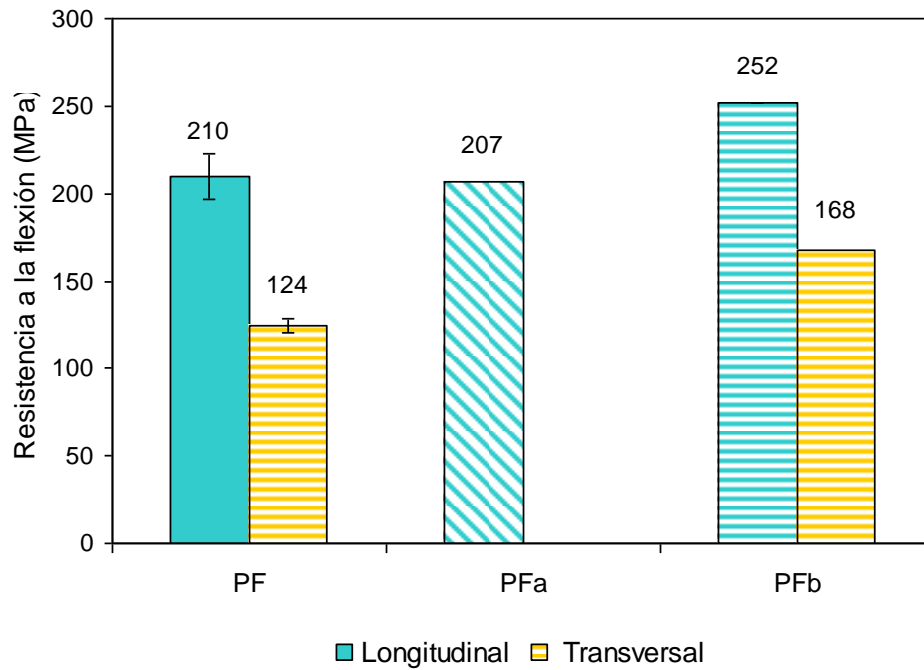


Figura 26. Resistencia a la flexión de PF, comparada resultados reportados por otros autores.

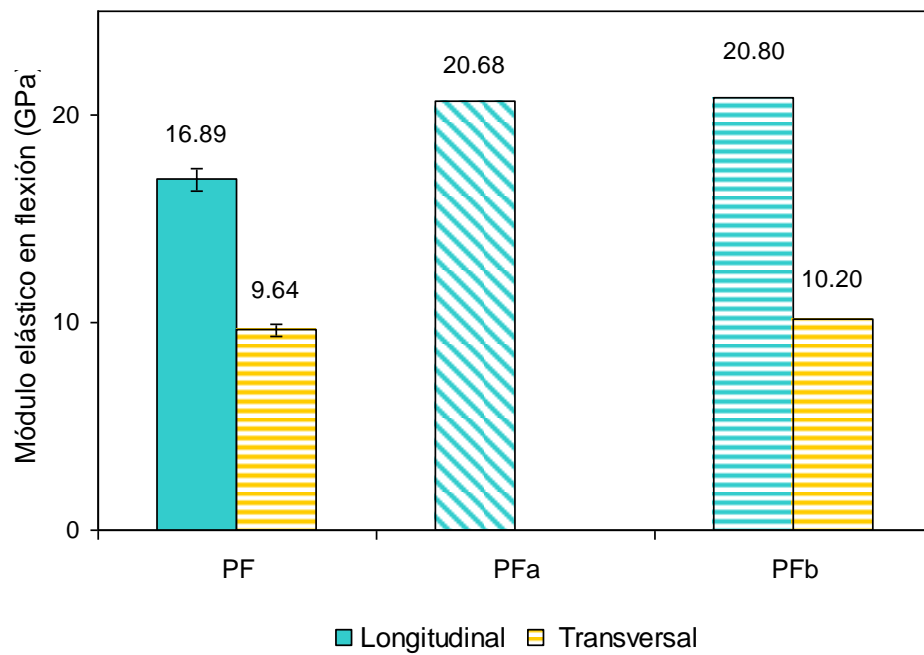


Figura 27. Módulo de elasticidad de PF, comparado con resultados reportados por otros autores.

En la Figura 28 se muestra que los valores del módulo elástico obtenidos en ensayos de tracción y flexión tienen el mismo orden de magnitud.

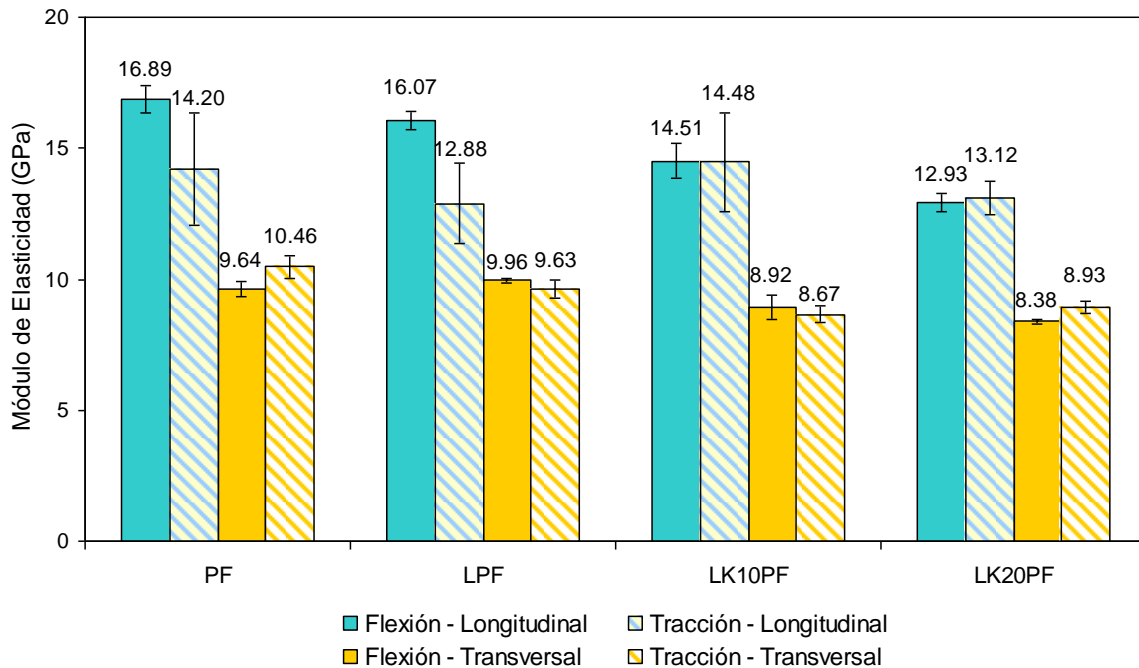


Figura 28. Comparación del módulo de elasticidad en flexión y tracción.

La Figura 29 muestra la fotografía tomada luego del ensayo de una probeta de laminado PF. Se puede ver que el principal modo de falla ocurre por tracción en la superficie opuesta a la aplicación de carga, que aparece como una fisura en dirección del espesor. En todos los casos se observa claramente este tipo de daño. El mecanismo de falla por tracción se encuentra acompañado por delaminación de las capas que componen el material, que en la imagen se pueden ver como fisuras en la dirección de la longitud de la muestra.



Figura 29. Fotografía de una muestra LK10PF ensayada en flexión.

6.4 Impacto por caída de dardo

Se observan valores de energía de impacto similares entre los laminados PF y LPF. Sin embargo, la modificación de la resina con distintos porcentajes de lignina Kraft, produce un aumento notable en este parámetro. Los laminados LK10PF poseen un valor de energía 24% mayor que los PF, mientras que LK20PF es 44% mayor. Se encontró el mismo comportamiento al evaluar la carga máxima alcanzada. La carga máxima es un 42% mayor en LK10PF, mientras que en LK20PF es 61% mayor. Tanto en los resultados experimentales de energía absorbida como de carga máxima se observa una dispersión importante, lo cual es normal encontrar este tipo de ensayo. El promedio y la desviación estándar por unidad de espesor de ambos resultados se muestran en la Figura 30 y la Figura 31.

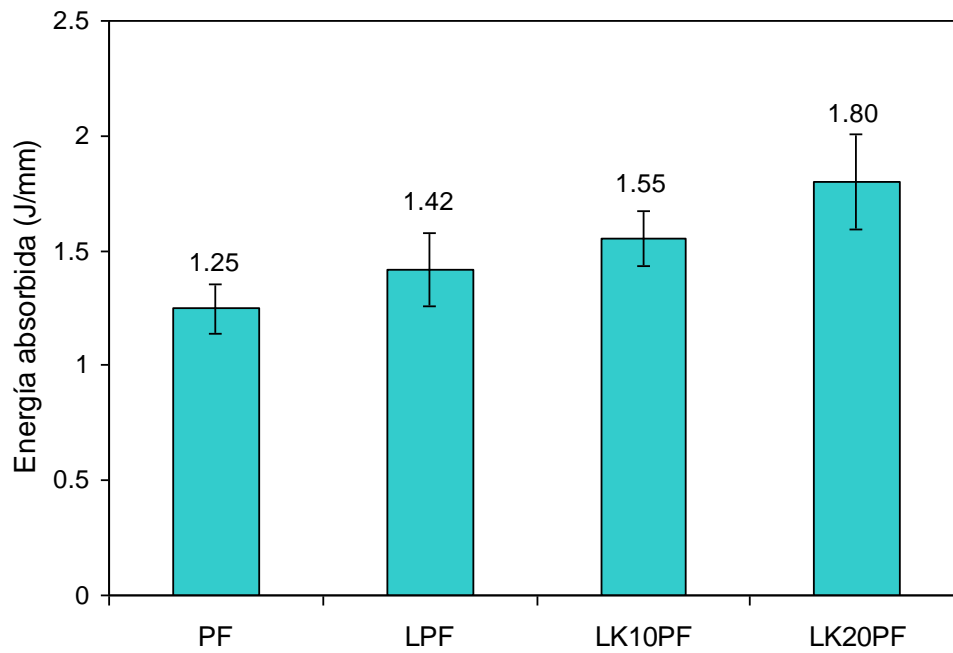


Figura 30. Energía absorbida durante el impacto de los distintos laminados.

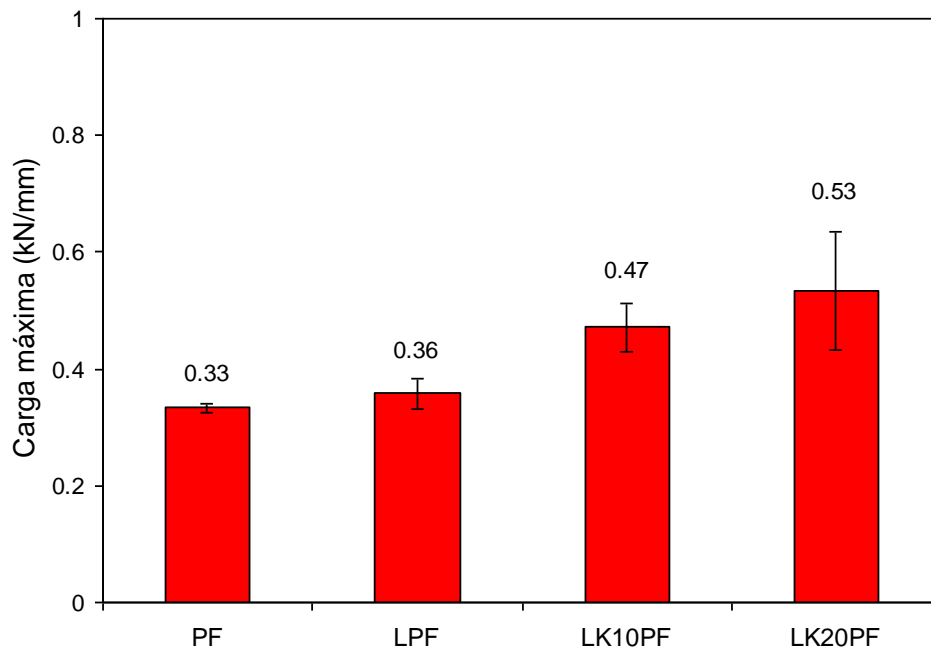


Figura 31. Carga máxima alcanzada en impacto en los distintos laminados.

Las curvas carga-desplazamiento obtenidas para cada tipo de laminado se presentan en la Figura 32. A efectos de poder comparar muestras de distinto espesor, los resultados se expresan como carga por unidad de espesor en función del desplazamiento. En todos los casos la carga máxima se alcanza en los instantes iniciales de desplazamiento, con una gran cantidad de energía absorbida posterior a ese punto. Es importante notar un efecto de aumento de carga en la etapa final de las curvas correspondientes a los laminados de mayor espesor, LK10PF y LK20PF. Se observan valores de carga aproximadamente constantes cercanos a los 100 N/mm. Esta corresponde a la fuerza que necesita el percusor para atravesar la muestra -una vez impactada- al empujar las láminas en la cara opuesta que sólo han sido despegadas. Por lo que en el análisis de energía absorbida, este efecto no se ha tomado en cuenta.

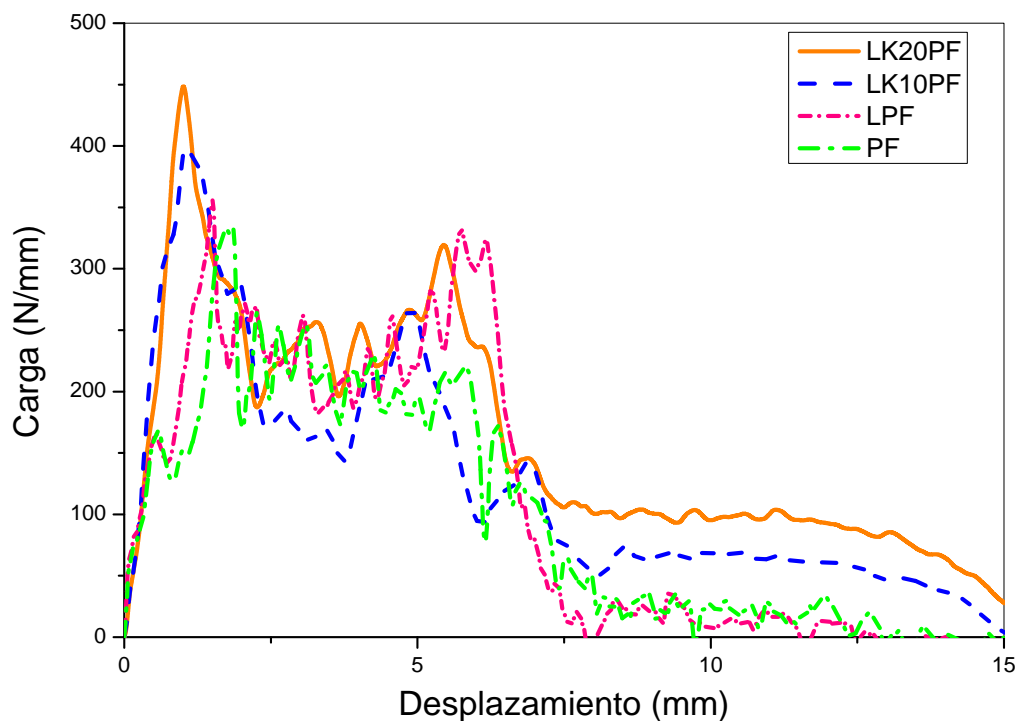


Figura 32. Curvas representativas de carga por unidad de espesor en función del desplazamiento para los distintos sistemas.

La correcta interpretación de los resultados de un ensayo de impacto permite identificar distintos puntos característicos y etapas correspondientes a los distintos modos de falla, según Knackal e Ireland (Knarnal and Ireland 1987). En la Figura 33 se identifican las distintas etapas anteriormente mencionadas. En la zona inicial de la curva (hasta el punto A), se observan oscilaciones típicas de la carga requerida para acelerar la muestra desde cero a la velocidad del punzón, y de los efectos dinámicos inherentes al ensayo. El punto B indica el punto de daño incipiente, y se caracteriza por una disminución en la carga, que coincide con la aparición de las primeras fisuras radiales. La carga máxima se alcanza en el punto C. Este punto representa la carga necesaria para que las fisuras previamente iniciadas comiencen a propagar y se refiere usualmente como Resistencia al Impacto. La etapa previa a este punto corresponde a la de iniciación de daño, mientras que la etapa de propagación comienza a partir de este punto. En la misma figura se muestra la forma de la curva de energía en función del desplazamiento con ambas etapas marcadas -curva roja-. Finalmente, el comienzo de la falla inestable, o delaminación, se indica en el punto D.

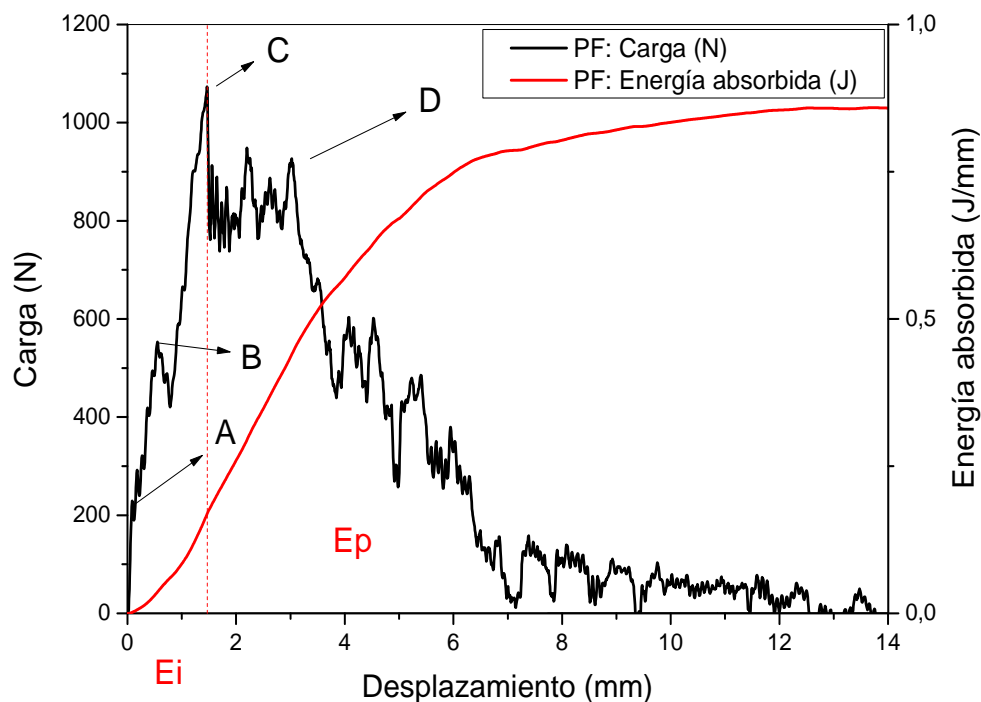


Figura 33. Curvas de energía absorbida y carga en función del desplazamiento.

Para cada ensayo se determinó la cantidad de energía absorbida de la etapa de iniciación (E_i) y propagación del daño (E_p). Se consideró que la propagación del daño comienza una vez alcanzado el pico de carga máxima, como indica la línea punteada en la Figura 33. De esta manera, se evaluó el desempeño de los materiales frente a cargas de impacto, mediante el cálculo del índice de ductilidad (Driscoll 1987).

El índice de ductilidad resulta similar entre los distintos materiales, como se presenta de la Figura 34. Asimismo, en todos los casos, se puede observar que existe gran cantidad de energía absorbida durante la etapa de propagación. La mayor parte de la energía de propagación se utiliza para producir la delaminación del material como se observa en la Figura 35 y la Figura 36.

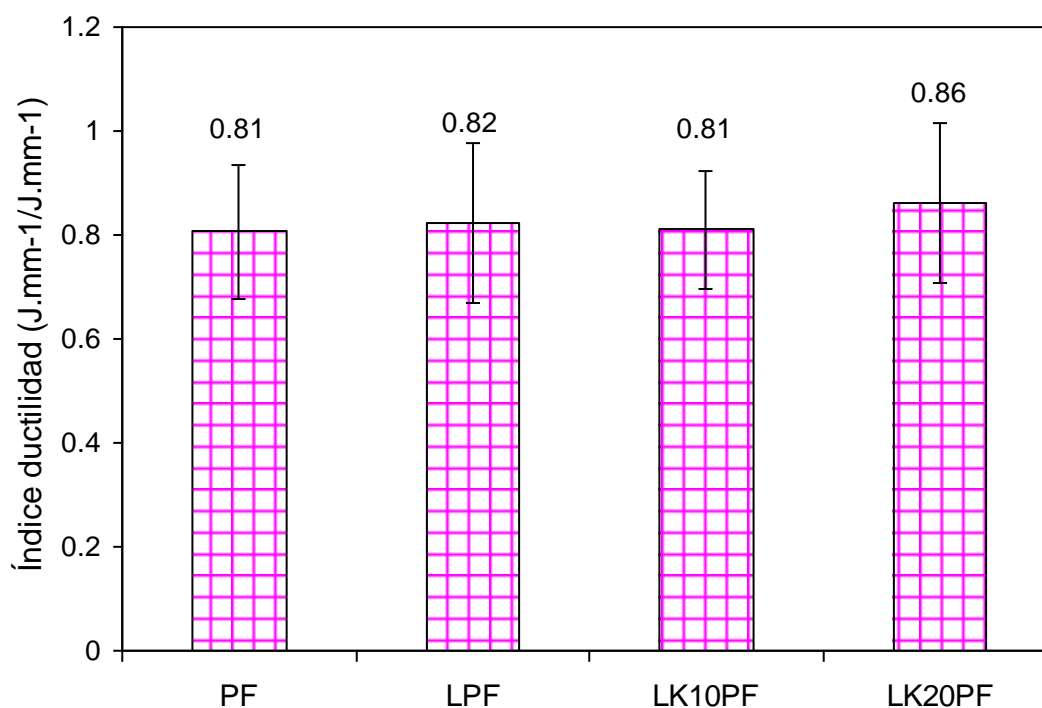


Figura 34. Índice de ductilidad de los distintos materiales.

Según Abrate (Abrate 2011), el daño que se produce durante el impacto en estructuras de materiales compuestos laminados involucra tres tipos de

fenómenos físicos: la fisuración de la matriz, delaminación y la falla de la fibra. La matriz puede fallar principalmente a través de dos tipos de mecanismos, tracción y corte. En la superficie traccionada, opuesta a la de contacto con el dardo, se observan fisuras en dirección del espesor debido al esfuerzo de tracción producido por flexión. Mientras que los mecanismos de corte en el área de contacto hasta la mitad del espesor aproximadamente, forman fisuras a 45° del eje de aplicación de la carga. Los esfuerzos de tracción producidos por esfuerzos de flexión aumentan con la distancia a la fibra neutra. Esta diferencia de deformación entre las fibras contiguas produce delaminación en modo II. Delaminación en modo I puede ocurrir cuando existe la apertura de las láminas. Por lo que en este caso se puede convertir en modo mixto. Finalmente, la falla de la fibra ocurre una vez producida la delaminación y puede encontrarse principalmente en la superficie traccionada (Abrate 2011; Tamin 2012).

El modo de falla general encontrado en las placas de los distintos materiales es similar, como se observa en las fotografías de la Figura 35 y la Figura 36. Se puede ver que el dardo perfora parcialmente la placa, hasta un cierto espesor, y luego la superficie opuesta a la de contacto falla por delaminación. Hay evidencia de delaminación en la superficie de tracción (Figura 35.a) y perforación de la cara impactada por el dardo (Figura 35.b). Sin embargo, en el caso de los laminados LK10PF y LK20PF de mayor espesor, se observa un cambio en el modo de falla. Estas muestras presentan mayor despegue de láminas cercanas a la superficie opuesta al impacto respecto de LPF y PF. Este efecto se verifica en las curvas carga-desplazamiento analizadas anteriormente.

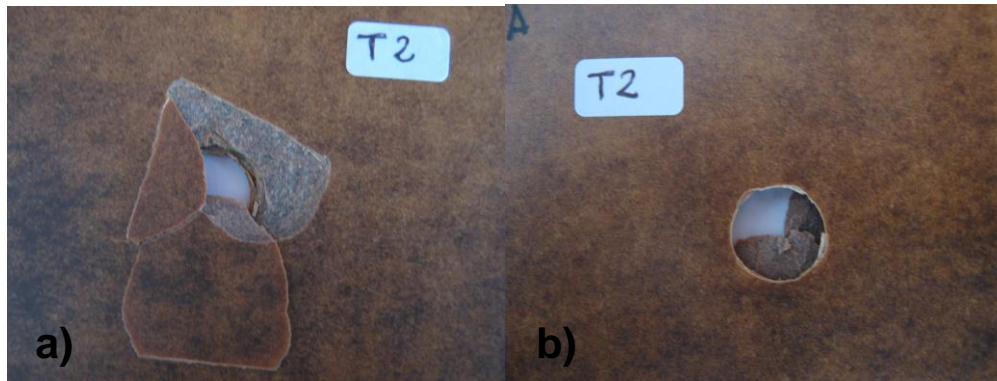


Figura 35. Fotografías de una muestra PF luego del impacto. (a) Superficie traccionada. (b) Superficie en contacto con el dardo.

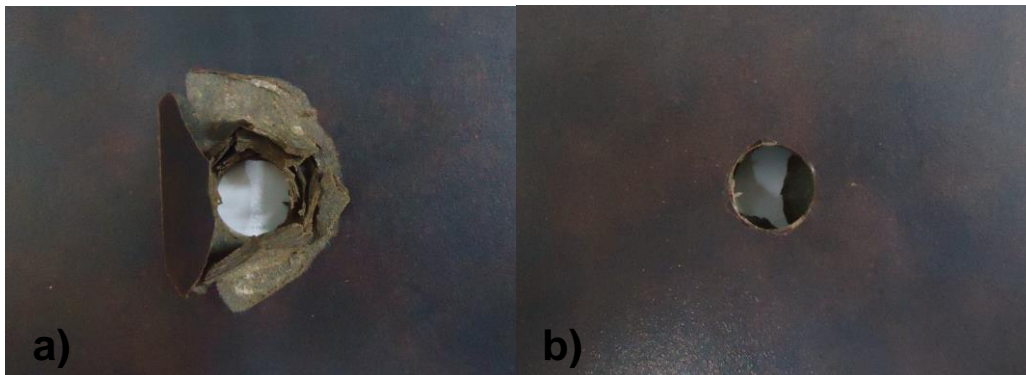


Figura 36. Fotografías de una muestra LK20PF luego del impacto. (a) Superficie traccionada. (b) Superficie en contacto con el dardo.

6.5 Fractura interlaminar en Modo I

Los distintos laminados presentan un comportamiento estable de crecimiento de fisura. Esto se puede observar en las curvas carga-desplazamiento de la Figura 37. En algunos ensayos, durante el comienzo de la delaminación, se observaron altos valores de G_{Ic} . Este efecto, encontrado en los cuatro materiales, puede atribuirse a una acumulación de resina en el borde del inserto (Moore, Williams, and Pavan 2001), por lo que esos puntos fueron descartados del análisis. Asimismo, en los laminados LK10PF y LK20PF, 6 muestras fueron descartadas ya que se observaron cambios en el plano de propagación dado por errores en la colocación del inserto durante el apilamiento de las láminas.

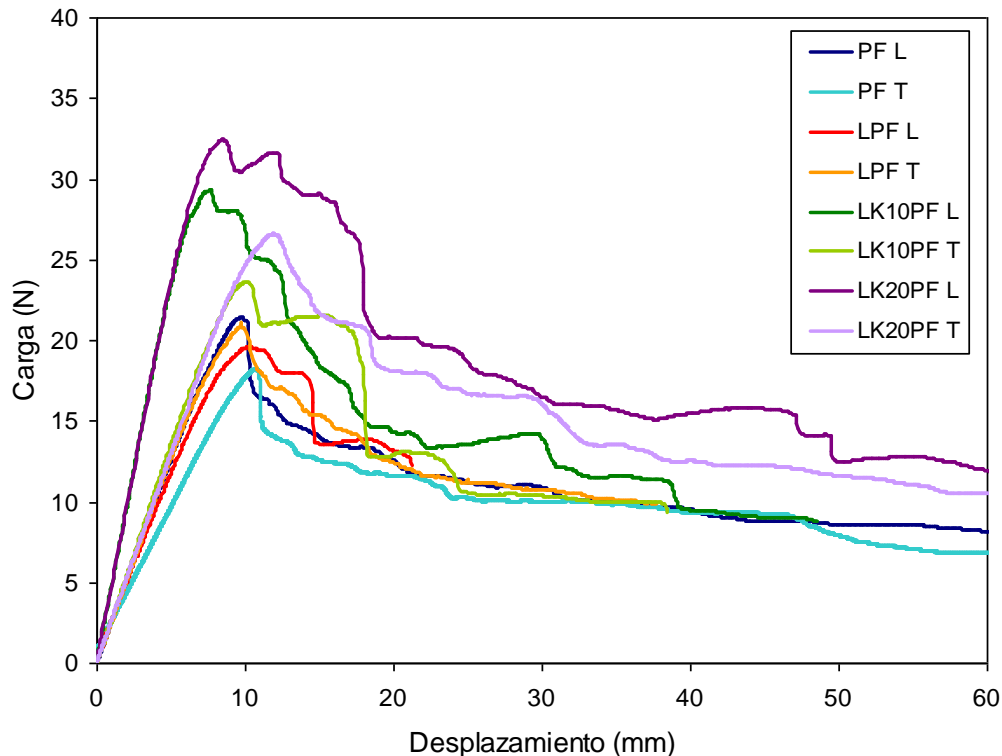


Figura 37. Curvas Carga-Desplazamiento en delaminación de los distintos laminados.

A partir de estas curvas se pueden determinar los puntos característicos de la iniciación de la fractura interlaminar, como se muestra en la Figura 38 (Hodgkinson 2000; Moore, Williams, and Pavan 2001). Estos puntos corresponden a:

- Iniciación mediante observación visual (PVIS): que corresponde a la carga en el punto donde se observa que la fisura comienza a moverse, a partir del extremo del inserto o defecto artificial.
- Iniciación determinada por la desviación de la linealidad (PNL): En las curvas carga-desplazamiento existe una zona no lineal antes de alcanzar la carga máxima. El punto en el cual comienza esta desviación, se supone que corresponde al inicio de la delaminación desde el centro

del inserto, dentro de la muestra.

- Iniciación a partir del 5% o máximo: El punto 5% corresponde al punto que interseca la curva carga-desplazamiento con la recta de la complianza incrementada en un 5%. Si la carga máxima ocurre antes de este punto se debe considerar el máximo como el punto de iniciación.

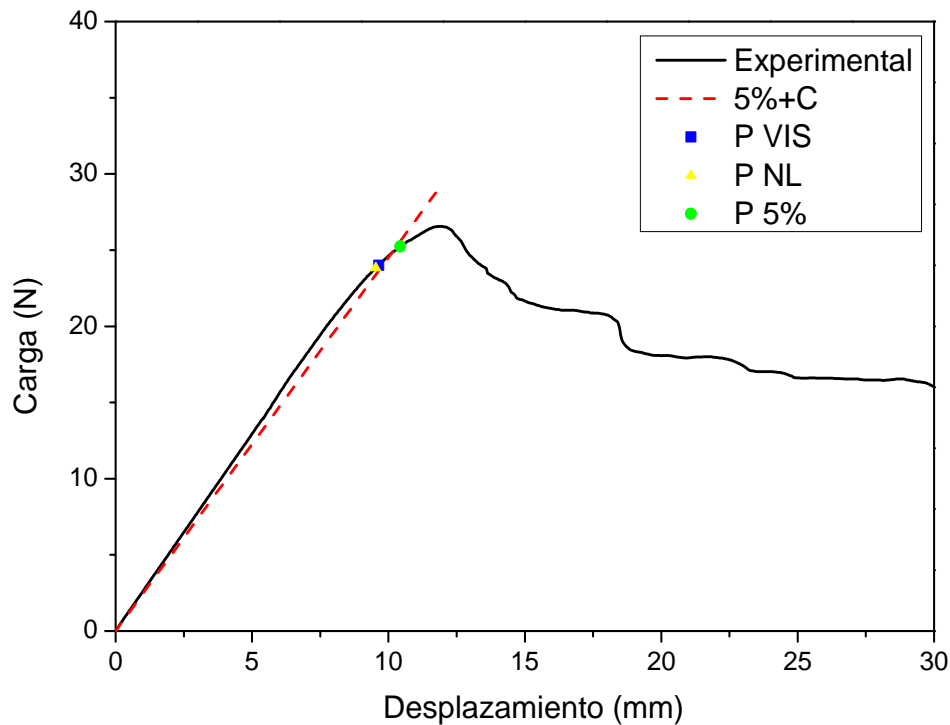


Figura 38. Curva Carga-Desplazamiento y puntos característicos de iniciación de fractura interlaminar.

A continuación, se presenta el gráfico de G_{lc} en función de la longitud de fisura en la Figura 39, que representa la curva típica de propagación denominada “Curva R”. En el mismo gráfico se incluyeron los valores de G de iniciación mencionados anteriormente.

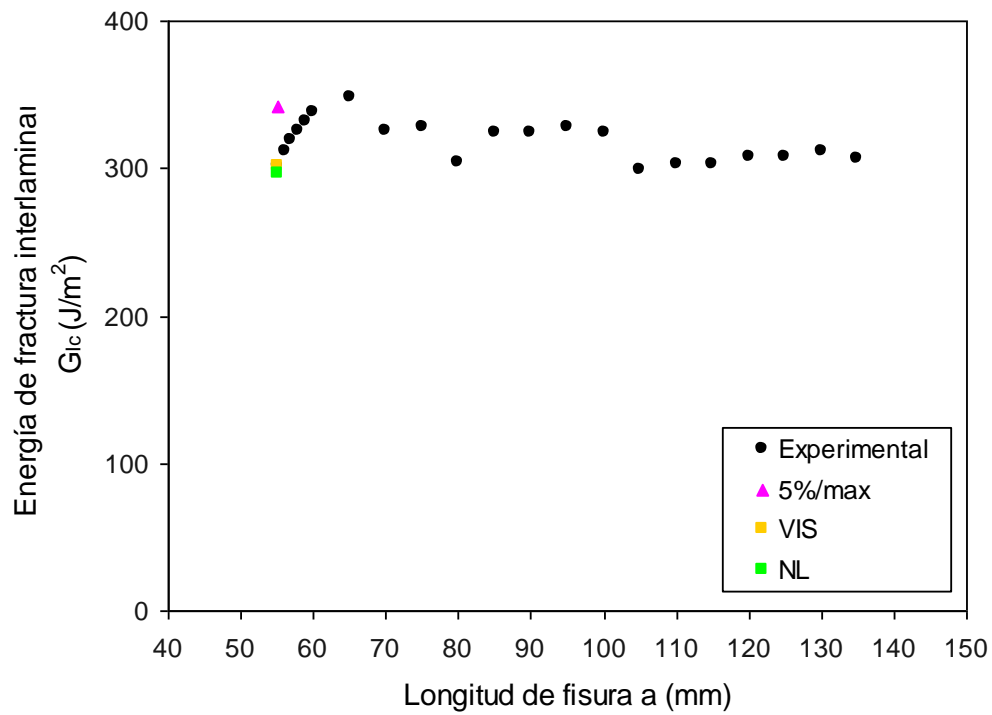


Figura 39. Curva R con valores de G_{IC} de iniciación y de propagación.

Los valores de G_{IC} obtenidos para cada material se presentan en la Figura 40. Se determinó además el módulo elástico de la viga en flexión (E_{DCB}) para cada caso y se muestra en la Figura 41.

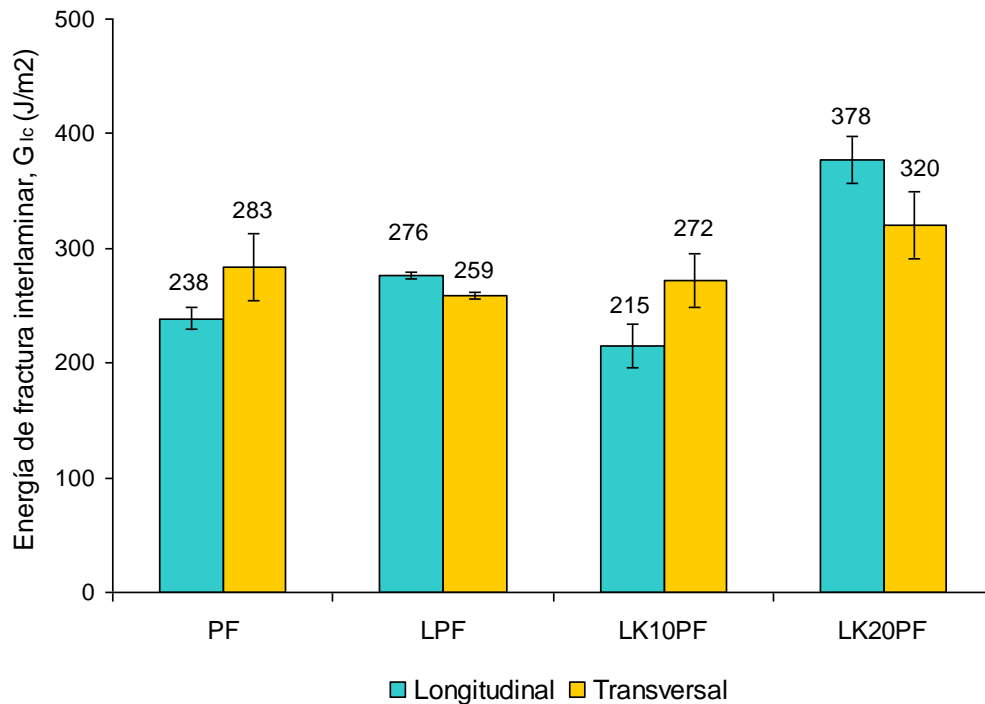


Figura 40. Energía de fractura interlaminar G_{IIc} de los distintos laminados.

Tanto los laminados PF tradicionales, como aquellos modificados con un 10% de lignina LPF y LK10PF, liberan una cantidad de energía G_{IIc} similar. Sin embargo, en las muestras LK20PF, con un 20% de lignina, este parámetro es notablemente mayor. Con respecto a la orientación de las fibras, no se encuentra una tendencia apreciable. Esto se debe a que la carga es aplicada en el eje del espesor, perpendicular a cualquier dirección respecto de las fibras.

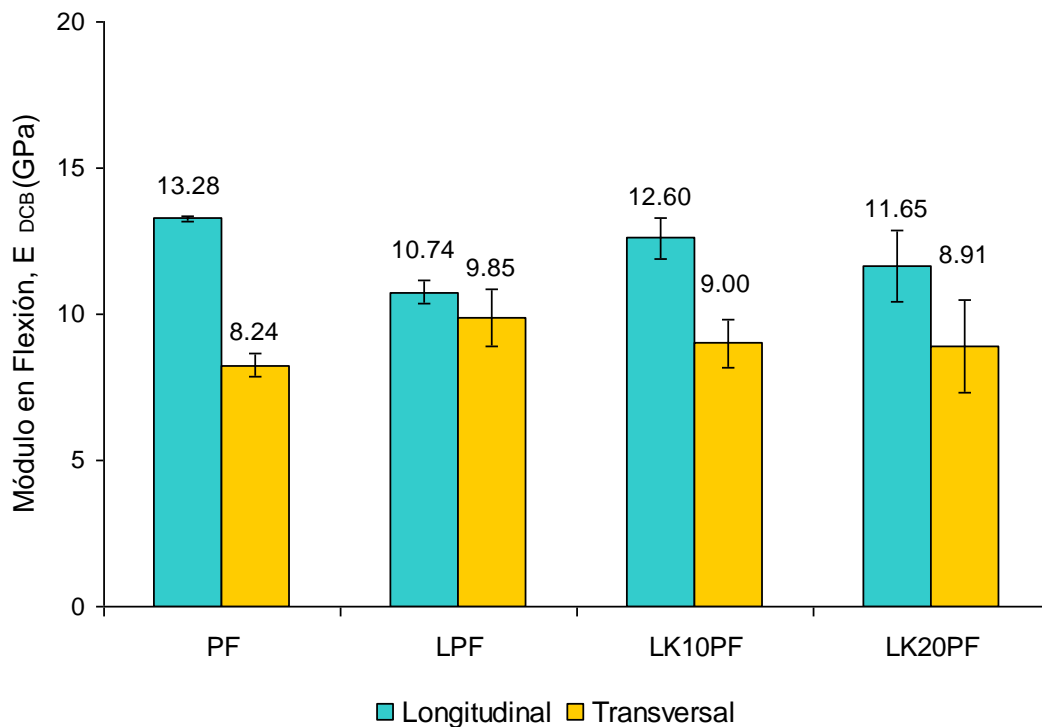


Figura 41. Módulo de la viga en flexión de los distintos laminados.

El módulo en flexión (E_{DCB}) de los distintos materiales no presenta variación respecto de los valores de desviación estándar, como se observa en la Figura 41. De acuerdo al módulo elástico obtenido en los ensayos de flexión en tres puntos, estos valores resultan comparables. Según lo mencionado por Moore y col. (Moore, Williams, and Pavan 2001), el módulo calculado en este tipo de ensayos suele ser mayor que el obtenido en un ensayo de flexión en tres puntos, y se atribuye generalmente a la ocurrencia de fenómenos de puenteo. Esto no ha sido observado en nuestros resultados.

6.6 Aproximación teórica con el Modelo de Timoshenko

Con el objetivo de realizar un análisis comparativo y complementar los resultados experimentales, se utilizó el modelo de la viga de Timoshenko. Este modelo permite predecir el inicio y la propagación de una fisura en una muestra

como la de la doble viga en voladizo (DCB), basado en análisis de la mecánica de fractura lineal elástica y el criterio de Griffith generalizado (Diehl 2005).

En la Figura 42 se muestra un esquema de la probeta tipo DCB. Se observa que a medida que se produce la apertura de los brazos de la muestra, debido a la aplicación de una carga externa P , la longitud de la fisura crece entre los brazos una cantidad diferencial expresada por Δa . Si se plantea el balance de energía del sistema a medida que la fisura propaga desde el *estado 1* hasta el *estado 2*, se obtiene la siguiente expresión:

$$\Delta U_{ext} = \Delta U_{int} + \Delta U_c \quad (12)$$

donde ΔU_{ext} representa el cambio de energía definida por la carga externa aplicada, ΔU_{int} denota el cambio en la energía almacenada en los dos brazos de la muestra, y ΔU_c representa la energía liberada cuando que la fisura crece una distancia Δa (Diehl 2005). Si la ecuación (12) se divide por b , el ancho de la muestra, siendo Δa el crecimiento de la fisura, y el límite de $\Delta a \rightarrow 0$, se reordena (13) y se obtiene la definición clásica de la tenacidad a la fractura, G_c , expresada en la ecuación (14). Este parámetro también se denomina tasa de liberación de energía por unidad de incremento de longitud de fisura, es un parámetro que caracteriza la resistencia a la fractura del material en presencia de una fisura (Chapetti 2005).

$$G_c = \frac{1}{b} \cdot \left(\frac{dU_{ext}}{da} - \frac{dU_{int}}{da} \right) \quad (13)$$

Luego,

$$G_c = \frac{1}{b} \cdot \left(\frac{dU_c}{da} \right) \quad (14)$$

La siguiente expresión (15) relaciona la energía de fractura con la carga externa aplicada P , y el desplazamiento de apertura y . En general el término de energía interna dU_{int} puede ser definido, en general, como la suma de la energía elástica e inelástica (Diehl 2005).

$$G_c = \frac{1}{b} \cdot \left(P \cdot \frac{dy}{da} - \frac{dU_{int}}{da} \right) \quad (15)$$

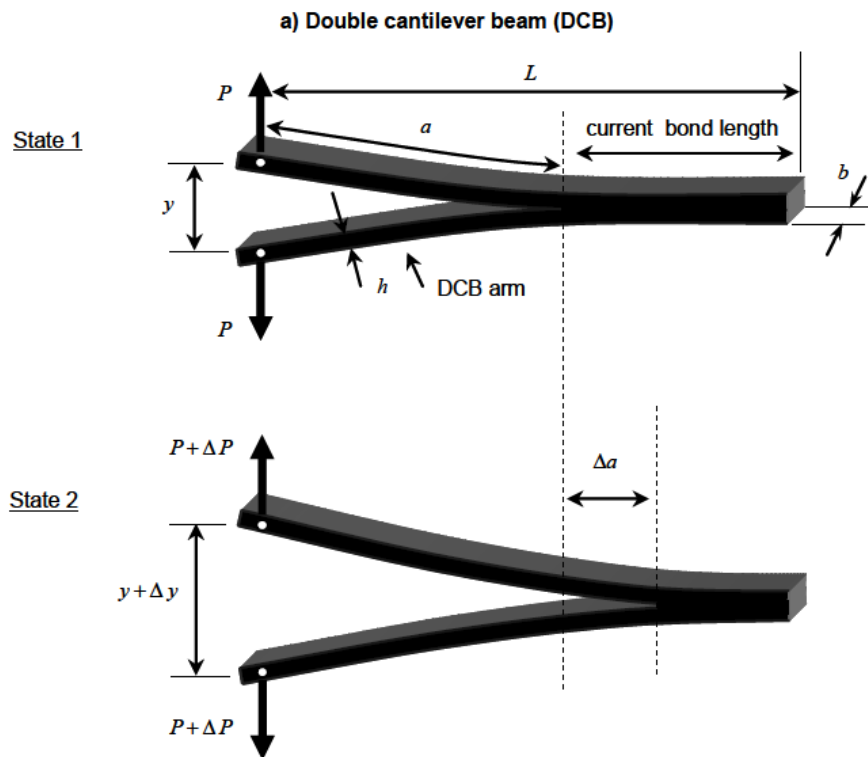


Figura 42. Esquema de una doble viga en voladizo (DCB), con crecimiento de fisura Δa desde Estado 1 y Estado 2 (Diehl 2005).

El análisis mediante la Mecánica de Fractura Lineal Elástica (MFLE) sólo puede ser aplicado en aquellos casos donde los componentes tengan comportamiento lineal-elástico antes de la fractura (Chapetti 2005), excluyendo el adhesivo o unión. Además, en este modelo se considera que el material de la unión se comporta con ductilidad cero hasta que se produce la falla, y en ese punto libera una cantidad finita de energía G_c por unidad de longitud de fisura

(Diehl 2005). Bajo estas condiciones, se define la complianza de la estructura, C , relacionada con a la carga aplicada y la apertura como:

$$C = \frac{y}{P} \quad (16)$$

A partir de esta expresión puede calcularse la energía interna elástica y sustituir en (15) donde se obtiene:

$$G_c = \left(\frac{P^2}{2b} \right) \cdot \frac{dC}{da} \quad (17)$$

donde dC/da representa el cambio en la complianza de la estructura a medida de la longitud de la fisura cambia. La ecuación (17) será válida siempre que se cumplan las condiciones antes mencionadas.

La complianza de la probeta DCB que se muestra en la Figura 38 puede estimarse utilizando la teoría clásica de la viga. La teoría de la viga de Timoshenko, predice la complianza de la DCB como una función de la longitud de la grieta, como se plantea en la ecuación (18).

$$C^{Timo}(a) = 2 \cdot \frac{a^3}{3EI} \left(1 + \frac{3f_s EI}{\mu A a^2} \right) \quad (18)$$

donde E y μ son el módulo elástico, y el de corte del brazo de la muestra, A e I el área transversal y el momento de inercia en flexión en un brazo de la muestra, y f_s el factor de forma de corte. La razón por la cual se incluye un “2” al comienzo de la ecuación se debe a que existen dos brazos en la muestra que son idénticos. En vigas con área transversal rectangular de un material que posee comportamiento lineal-elástico se suponen las siguientes condiciones:

$$f_s = \frac{6}{5}, \quad A = b \cdot h, \quad I = \frac{b \cdot h^3}{12}, \quad \mu = \frac{E}{2(1+\nu)}, \quad (19)$$

Sustituyendo (18) y (19) en la ecuación (17) se obtiene una expresión de la energía de fractura interlaminar crítica en función de la longitud de fisura y la carga aplicada, Ecuación (20).

$$G_c^{Timo} = \frac{12P^2 \cdot a^2}{Eb^2 \cdot h^3} \left(1 + \frac{(1+\nu)}{5} \left(\frac{h}{a} \right)^2 \right) \quad (20)$$

En el análisis, G_c es un valor dato extraído de los resultados experimentales anteriormente presentados, mientras que la carga aplicada P , es resultado del modelo matemático. Por lo tanto, despejando P de la ecuación (20) se obtiene la Ecuación (21). Asimismo, el desplazamiento de apertura en y se expresa en la Ecuación (22).

$$P^{Timo} = \frac{b \cdot h}{2a} \sqrt{\frac{G_c E h}{3 \left(1 + \frac{(1+\nu)}{5} \left(\frac{h}{a} \right)^2 \right)}} \quad (21)$$

$$y^{Timo} = 4a^2 \sqrt{\frac{G_c}{3Eh^3}} \cdot \frac{\left(1 + \frac{3(1+\nu)}{5} \left(\frac{h}{a} \right)^2 \right)}{\sqrt{1 + \frac{(1+\nu)}{5} \left(\frac{h}{a} \right)^2}} \quad (22)$$

Estas últimas ecuaciones predicen cómo la carga aplicada y el desplazamiento varían en función de la longitud a de fisura (Diehl 2005). En la Figura 43 se presenta la curva carga-desplazamiento –azul- obtenida con el modelo de Timoshenko, comparada con las curvas experimentales -rosa- de los laminados PF. El gráfico muestra una muy buena correlación entre el resultado experimental y el modelo de Timoshenko. Los laminados modificados LPF,

LK10PF y LK20PF también presentaron curvas experimentales correlativas al modelo de Timoshenko, aunque con mayor variación entre los resultados.

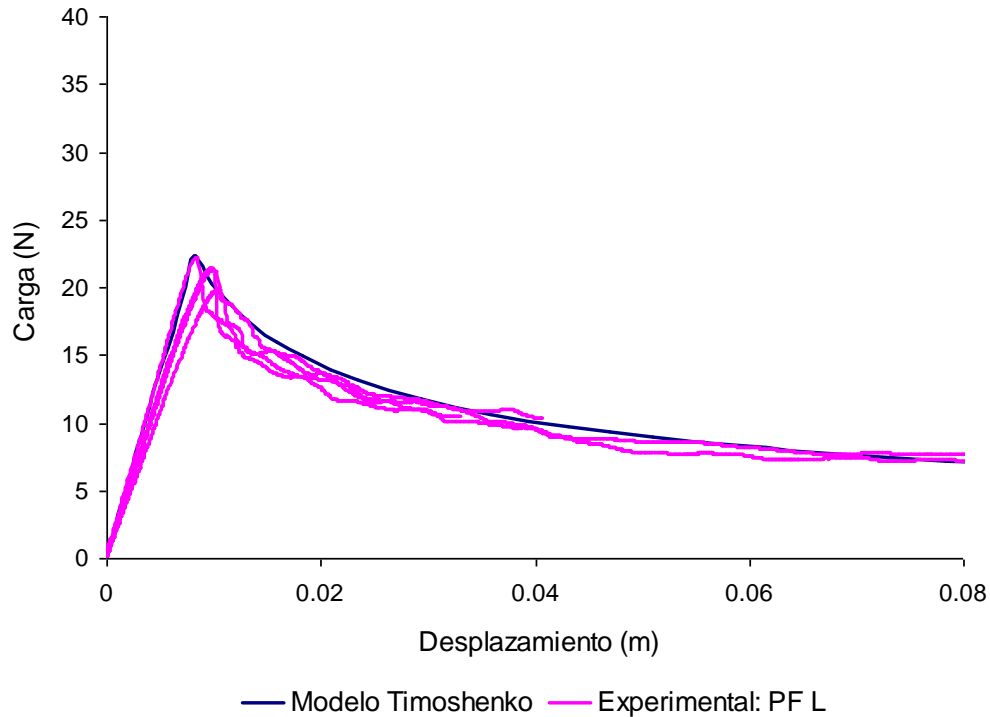
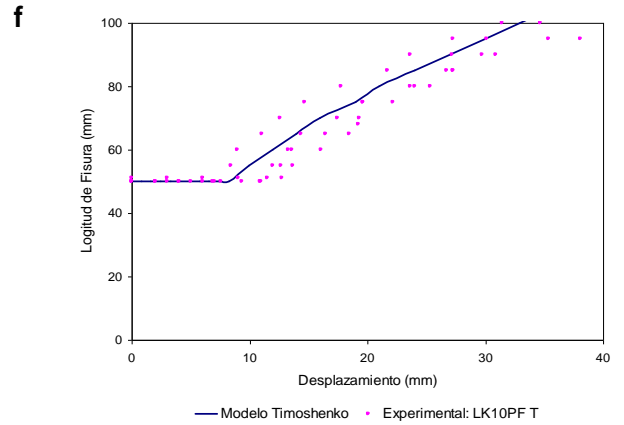
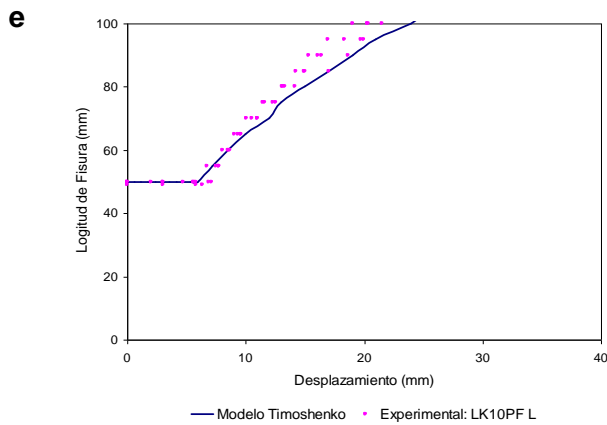
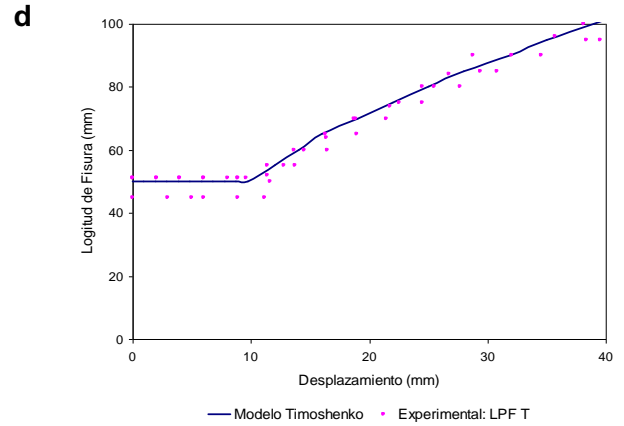
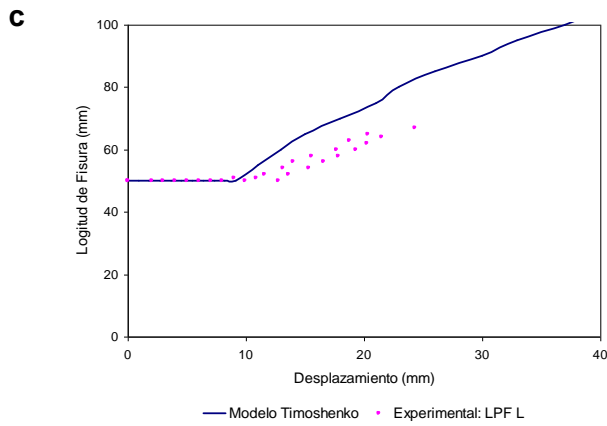
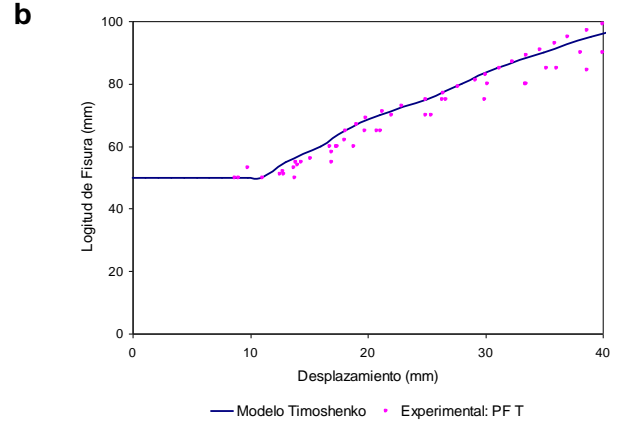
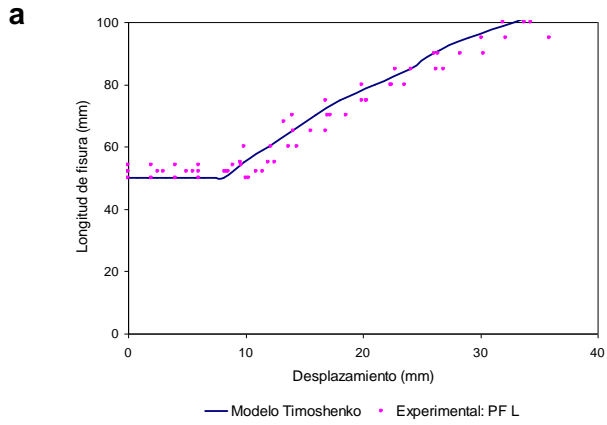


Figura 43. Curvas carga-desplazamiento experimentales y modelo de Timoshenko.

A partir de los resultados del modelo se determinaron las curvas que representan el crecimiento de la fisura en función de la apertura. Los gráficos de la Figura 44 comparan los datos experimentales -puntos rosa- de cada composición estudiada y orientación de fibras, con el resultado del modelo de Timoshenko – línea azul-. En este caso, se puede observar el crecimiento de la fisura estable, con valores experimentales muy similares a los del modelo teórico.



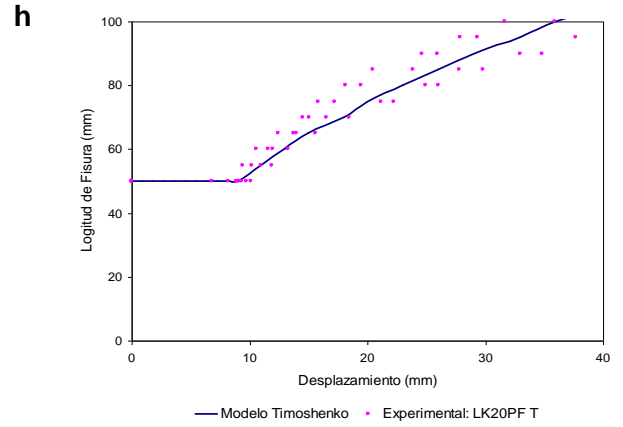
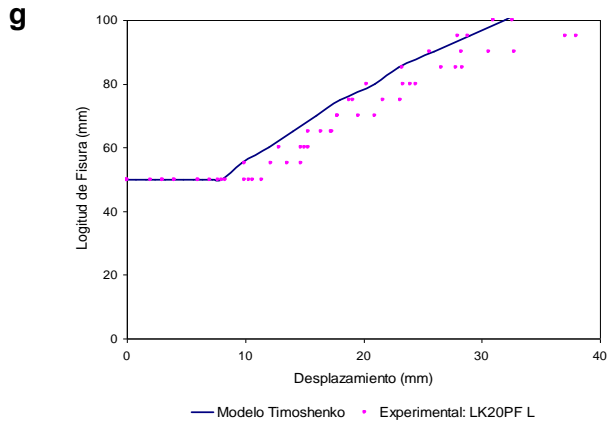


Figura 44. Modelo de Timoshenko: predicción de Longitud de Fisura – Desplazamiento para los distintos laminados estudiados: a) PF L; b) PF T; c) LPF L; d) LPF T; e) LK10PF L; f) LK10PF T; g) LK20PF L; h) LK20PF T.

7. Sumario y Conclusiones

Este proyecto forma parte de un proyecto mayor que se propone analizar la factibilidad de producir paneles laminados decorativos a partir de resinas fenol-formaldehído modificadas con lignina y sus derivados. La motivación de la sustitución parcial de fenol por materiales naturales renovables como lignina se debe principalmente a motivos ambientales y económicos. La primera parte de este proyecto fue realizada en forma mixta entre el Grupo de Investigación de Polímeros y Reactores de Polimerización del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Litoral (INTEC-CONICET) junto con la empresa Centro S. A. (San Francisco, Córdoba, Argentina). Una vez optimizada la síntesis y el procesamiento de los laminados se hizo necesario realizar una evaluación mecánica de los paneles obtenidos surgiendo en forma subyacente la necesidad de no inducir una depreciación importante del desempeño mecánico.

En ausencia de protocolos preestablecidos se nos solicitó el diseño de una batería de ensayos que permitiera estimar su desempeño en servicio. En forma acorde, se procedió a evaluar una serie de paneles laminados decorativos basados en resinas fenólicas modificadas con lignina y derivados para cuatro composiciones diferentes.

El desempeño se evaluó a través de la determinación de las propiedades elásticas en tracción uniaxial y flexión en tres puntos, impacto en flexión biaxial de discos, y mediante la determinación de la energía interlaminar de fractura. Las configuraciones de ensayo elegidas intentaron reproducir distintos aspectos del comportamiento en servicio.

En todos los casos se observó la presencia de delaminación tanto en los ensayos específicos de delaminación como en impacto y flexión. Esto indica que en efecto la resistencia interlaminar, correspondiente a la resistencia de la resina

entre láminas de papel, es el punto más débil de estos materiales compuestos. En ningún caso se observaron fenómenos como “stick slip” ni fenómenos de puenteo, por lo que se considera que la elección del método de evaluación fue adecuado. Tampoco se detectaron cambios en los micromecanismos de falla asociados a las distintas matrices. Los patrones de falla observados en el ensayo de impacto no presentaron diferencias significativas que permitieran construir un ranking aparente. En particular, los ensayos de impacto mostraron una cierta tendencia con el mayor porcentaje de lignina Kraft. Tanto la energía absorbida durante el impacto como la carga máxima alcanzaron valores máximos para una composición de resina fenólica modificada con 20% de lignina Kraft.

Un análisis global de los resultados obtenidos permite identificar la contribución de la sustitución parcial del fenol por lignina y derivados en el desempeño mecánicos de los materiales estudiados. La tracción mide propiedades controladas por las láminas de papel cuya anisotropía mostró una influencia determinante sobre las propiedades elásticas de los laminados. Por otro lado, la fractura interlaminar que muestra la respuesta a fractura de la resina restringida geométricamente por las láminas de papel no presentó alteraciones importantes. A partir de esto se infirió que hubo falla cohesiva de la resina en el ensayo de delaminación, mientras que en el ensayo de impacto existe un aporte adhesivo producto de la mayor interacción química entre la resina modificada y las láminas de papel.

Como conclusión global podemos aseverar que la sustitución parcial de resina fenólica por lignina y derivados en cantidades inferiores al 20% no afectó sustancialmente el comportamiento mecánico de los paneles laminados decorativos estudiados. Por lo que puede deducirse que la propuesta es potencialmente atractiva. Aunque aún es necesario realizar una tercera etapa para completar el estudio de factibilidad. En esta última etapa debe evaluarse la influencia de la humedad ambiente sobre el desempeño y la estabilidad de las propiedades de los laminados durante la vida en servicio.

8. Bibliografía

- Abrate, Serge. 2011. *Impact Engineering of Composites Structures*. eds. Giulio Maier, Franz Rammerstorfer, and Jean Salencon. Springer Wien NewYork.
- Alarcón, M. C., G. G. Díaz, V. V. Nicolau, and D. A. Estenoz. 2010. "Resoles a Partir de Fuentes Renovables: Empleo En La Producción de Laminados Decorativos." In *II Reunión Interdisciplinaria de Tecnología y Procesos Químicos*, Huerta Grande, Córdoba, Argentina.
- Almgren, Karin M. 2010. "Wood-fibre Composites : Stress Transfer and Hygroexpansion." Royal Institute of Technology.
- Alonso, M. V., J. Rodríguez, M. Oliet, F. Rodríguez, M. A. Gilarranz, and J. García. 2000. "Caracterización de Lignosulfonatos Como Etapa Previa a Su Hidroximetilación." In *Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel*, Puerto Iguazú, Argentina.: Red Iberoamericana de Docencia e Investigación en Celulosa y Papel-Riadicyp.
- Álvarez, Vera, Celina R. Bernal, and Patricia M. Frontini. 2003. "The Influence of Matrix Chemical Structure on the Mode I and II Interlaminar Fracture Toughness of Glass-Fiber / Epoxy Composites." *Polymer Composites* 24(1): 140–48.
- Annergren, Göran, and TAPPI. 1999. "Fundamentals of Pulp Fiber Quality and Paper Properties." In *TAPPI Pulping Conference N°1*, , 29–40.
- Antonsson, Stefan. 2007. "The Use of Lignin Derivatives to Improve Selected Paper Properties." Royal Institute of Technology.
- Arias Maya, L., and L. Vanegas Useche. 2004. "Falla de Los Materiales Compuestos Laminados." *Scientia et Technica* (25).
- ASTM International. 2000. "D 3039/D 3039M -00: Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials." In *Annual Book of ASTM Standards*, ASTM International.
- . 2001. "D 5628 -96: Standard Test Method for Impact Resistance of Flat, Rigid Plastic Specimens by Means of a Falling Dart (Tup or Falling Mass)." In *Annual Book of ASTM Standards*, ASTM International.
- . 2002. "D 5528-01: Standard Test Method for Mode I Interlaminar Fracture Toughness of Unidirectional Fiber-Reinforced Polymer Matrix Composites." In *Annual Book of ASTM Standards*, ASTM International. www.astm.org.

- . 2003. “D 790-03: Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials.” In *Annual Book of ASTM Standards*, ASTM International. www.astm.org.
- Axelsson, Ann. 2009. “Fibre Based Models for Predicting Tensile Strength of Paper.” Luleå University of Technology.
- Berthelot, J. M. 1999. *Composite Materials: Mechanical Behavior and Structural Analysis*. Springer-Verlag New York, Inc.
- Brydson, J.A. 1999. *Plastics Materials*. Seventh. Butterworth-Heinemann.
- Camanho, P. P. 2005. “Advances in the Simulation of Damage and Fracture in Composite Structures.” In *X Reunión de Usuarios de ABAQUS*, , 1–16.
- Caulfield, D. F., and D. E. Gunderson. 1988. “Paper Testing and Strength Characteristics.” In *TAPPI Proceedings of the 1988 Preservation Symposium*, Washington, DC. Atlanta, GA.: TAPPI Press, 31–40.
- Cetin, Nihat Sami, and Nilgül Özmen. 2003. “Studies on Lignin-Based Adhesives for Particleboard Panels.” *Turkish Journal of Agriculture and Forestry* 27(3): 183–89.
- Chapetti, M. D. 2005. *Mecánica de Materiales: Teorías de Elasticidad, Plasticidad y Mecánica de Fractura*. Ediciones Al Margen.
- Diehl, Ted. 2005. “Modeling Surface-Bonded Structures with ABAQUS Cohesive Elements : Beam-Type Solutions.” In *ABAQUS Users’ Conference*, Stockholm, Sweden., 1–27.
- Driscoll, S. B. 1987. “Variable-Rate Impact Testing of Polymeric Materials - A Review -.” In *Instrumented Impact Testing of Plastics and Composite Materials*, eds. S.L. Kessler, G.C. Adams, S.B. Driscoll, and D.R. Ireland. ASTM International, 163–86.
- Dutt, Dharm, R. K. Jain, Anuj Maheshwari, and Harjeet Kaur. 2011. “Cost Reduction Studies of Decorative Laminates.” *BioResources* 6(2): 1495–1504.
- Ek, Monica, Göran Gellerstedt, and Gunnar Henriksson. 2009. 4 Paper Products Physics and Technology *Pulp and Paper Chemistry and Technology (Volume 4): Paper Products Physics and Technology*. Walter de Gruyter.
- Forest Products Laboratory (US). 2010. *Wood Handbook: Wood as an Engineering Material*. ed. Robert J. Ross. Madison, Wisconsin: General Technical Report FPL–GTR–113, Forest Products Society.
- Frihart, Charles R. 2013. “Wood Adhesion and Adhesives.” In *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*, ed. Roger M Rowell. CRC Press, 255–319.

- Gardziella, A., L.A. Pilato, and A. Knop. 2000. *Phenolic Resins: Chemistry, Applications, Standardization, Safety and Ecology*. Springer.
- Gosselink, R.J.a., E. de Jong, B. Guran, and A. Abächerli. 2004. "Coordination Network for Lignin—standardisation, Production and Applications Adapted to Market Requirements (EUROLIGNIN)." *Industrial Crops and Products* 20(2): 121–29.
- Graupner, Nina. 2008. "Application of Lignin as Natural Adhesion Promoter in Cotton Fibre-reinforced Poly(lactic Acid) (PLA) Composites." *Journal of Materials Science* 43(15): 5222–29. <http://link.springer.com/10.1007/s10853-008-2762-3> (April 15, 2013).
- Greene, Eric. 1999. *Marine Composites*. Second. Eric Greene Associates, Inc.
- Gustafsson, Emil. 2012. "Tailoring Adhesion and Wetting Properties of Cellulose Fibers and Model Surfaces." KTH Royal Institute of Technology.
- Harris, Bryan. 1999. *Engineering Composite Materials*. London, United Kingdom.: The Institute of Materials, London.
- He, Jihong. 2005. "Quantitative Study of Paper Structure at the Fibre Level for Development of a Model for the Tensile Strength of Paper." Monash University.
- Helfinstine, J. F. 1977. "Charpy Impact of Unidirectional Graphite/Aramid/Epoxy Hybrid Composites." In *Composite Materials: Testing and Design (Fourth conference)*, ed. J. G. Davis. ASTM International, 375–88.
- Hertzberg, R. W. 1996. *Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials*. Fourth. John Wiley & Sons.
- Hodgkinson, J M. 2000. *Mechanical Testing of Advanced Fibre Composites*. First. Woodhead Publishing Ltd and CRC Press LLC.
- Hu, Lihong, Hui Pan, Yonghong Zhou, and Meng Zhang. 2011. "Methods to Improve Lignin's Reactivity as a Phenol Substitute and as Replacement for Other Phenolic Compounds: A Brief Review." *BioResources* 6(3): 3515–25.
- Hu, Thomas Q. 2002. *Chemical Modification, Properties and Usage of Lignin*. Springer.
- Hull, Derek. 1987. *Materiales Compuestos*. eds. R. Areal Guerra and A. Areal Calama. Barcelona, España: Reverté.
- Jones, Dennis. 2007. "Review of Existing Bioresins and Their Applications." *BRE Client report 231931*.
- Jones, Robert M. 1999. *Mechanics Of Composite Materials*. Second. Taylor & Francis, Inc.

- Kandelbauer, A., and A. Teischinger. 2009. "Dynamic Mechanical Properties of Decorative Papers Impregnated with Melamine Formaldehyde Resin." *Holz als Roh- und Werkstoff* 68(2): 179–87.
- Kim, Jang-Kyo, and Yiu-Wing Mai. 1998. *Engineered Interfaces In Fiber Reinforced Composites*. First. ed. Kevin Kendall. Elsevier Science Ltd.
- Klyosov, Anatole A. 2007. *Wood-Plastic Composites*. John Wiley & Sons.
- Knarnal, C.W., and D.L. Ireland. 1987. "Instrumented Dart Impact Evaluation of Some Automotive Plastics and Composites." In *Instrumented Impact Testing of Plastics and Composite Materials*, eds. S.L. Kessler, G.C. Adams, S.B. Driscoll, and D.R. Ireland. ASTM International, 44–57.
- Kouisni, L., Y. Fang, M. Paleologu, B. Ahvazi, J. Hawari, Y. Zhang, and X. Wang. 2011. "Kraft Lignin Recovery and Its Use in the Preparation of Lignin-Based Phenol Formaldehyde Resins for Plywood." *Cellulose Chemistry and Technology* 45(7-8): 515–20.
- De la Macorra García, C. 2004. "Tratamiento de Impregnación Con Álcali y Peróxido de Hidrógeno Para Reducir El Consumo Energético En La Producción de Pastas Mecánicas: Modificaciones Estructurales de La Molécula de Lignina." Universidad Complutense de Madrid.
- Van Langenberg, K., W. Grigsby, and G. Ryan. 2010. "Green Adhesives : Options for the Australian Industry – Summary of Recent Research into Green Adhesives from Renewable Materials and Identification of Those That Are Closest to Commercial Uptake." *Forest & Wood Products Australia* 61.
- Li, Yongfeng. 2011. "Wood-Polymer Composites." In *Advances in Composite Materials - Analysis of Natural and Man-Made Materials*, ed. Pavla Tesinova. InTech, 229–89.
- Madsen, Bo, and E Kristofer Gamstedt. 2013. "Wood Vs . Plant Fibers : Similarities and Differences in Composite Applications" ed. Dachamir Hotza. *Advances in Materials Science and Engineering*: 1–43.
- Mankar, S S, A R Chaudhari, and I Soni. 2012. "Lignin in Phenol-Formaldehyde Adhesives." *International Journal of Knowledge Engineering* 3(1): 116–18.
- El Mansouri, N. 2009a. "Aplicación de Resinas a Base de Productos No Renovables Para Producir Tableros de Madera." In *5° Congreso Forestal Español*, ed. Junta de Castilla y León. Sociedad Española de Ciencias Forestales, 1–15.
- . 2009b. "Uso de La Lignina Para El Desarrollo de Adhesivos Usados En Tableros de Madera." In *5° Congreso Forestal Español*, ed. Junta de Castilla y León. Sociedad Española de Ciencias Forestales, 1–16.

- El Mansouri, N., Antonio Pizzi, and Joan Salvadó. 2007. "Lignin-based Wood Panels Adhesives Without Formaldehyde." *European Journal of Wood and Wood Products* 65(1): 65–70.
- Marklund, Erik. 2005. "Micromechanism Based Material Models for Natural Fiber Composites."
- . 2007. "Modeling the Mechanical Performance of Natural Fiber Composites." Luleå University of Technology.
- Marshall, Paul, and Beth Parent. 1998. "What Is a Laminate? How Decorative Foils, Low Pressure Laminates and High Pressure Laminates Are Produced." In *1998 Plastic Laminates Symposium Proceedings*, TAPPI Press, 1–12.
- Martínez, Juan David, Catalina Gómez, Daniel Restrepo, and Piedad Gañán. 2009. "Evaluación Del Curado de Resinas Fenólicas Tipo Novolaca Modificadas Con Lignina Por Espectroscopia Infrarroja Por Transformada de Fourier." *Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* 1(3): 1173–79.
- Matesanz, Miguel Herráez. 2012. "Determinación Experimental de La Tenacidad de Fractura Intralaminar En Materiales Compuestos Laminados." Universidad Carlos III de Madrid.
- Matthews, Frank L., and Rees D. Rawlings. 1999. *Composite Materials: Engineering and Science*. Woodhead Publishing Limited.
- Mattsson, David. 2005. "Mechanical Performance of NCF Composites." Luleå University of Technology.
- Miguel Zanuttini. 2008. "Propiedades Del Papel." In *Panorama de la Industria de Celulosa y Papel en Iberoamérica 2008*, ed. María C Area. Red Iberoamericana de Docencia e Investigación en Celulosa y Papel-Riadicy, 235–76.
- Mitchell, Brian S. 2004. *An Introduction to Materials Engineering and Science. For Chemical and Materials Engineers*. Canada: Wiley Interscience.
- Moore, D. R., J. G. Williams, and A. Pavan. 2001. *Fracture Mechanics Testing Methods for Polymer Adhesives and Composites*. ESIS Publi. Elsevier Science Ltd.
- NEMA. 2001. "LD 3-2000: High-Pressure Decorative Laminates." In *NEMA Standards Publication*, Rosslyn, Virginia: National Electrical Manufacturers Association (NEMA).
- Niskanen, Kaarlo. 2011. *Mechanics of Paper Products*. ed. Kaarlo Niskanen. Berlin, Boston: Walter De Gruyter.

- Nordin, Lars-Olof. 2001. "Wood Fiber Composites: Processing, Structure and Properties." Lulea University of Technology.
- Pilato, Louis. 2010. *Phenolic Resins: A Century of Progress*. Springer.
- Pizzi, A. 2003a. "Tailoring Adhesion of Adhesive Formulations by Molecular Mechanics/Dynamics." In *Handbook of Adhesive Technology*,
- Pizzi, A. 2003b. "Natural Phenolic Adhesives II: Lignin." In *Handbook of Adhesive Technology*, Taylor & Francis, Inc., 588–98.
- . 2003c. "Phenolic Resin Adhesives." In *Handbook of Adhesive Technology*, Taylor & Francis, Inc., 541–71.
- Platts, F. Holbrook. 2005. "The History of Decorative High Pressure Laminates." In *2008 TAPPI Decorative & Industrial Laminates Symposium*, TAPPI Press, 1–32.
- Rodriguez, Juan Manuel Pérez. 2005. "Estudio Del Curado de Resinas Ligno-Novolacas: Propiedades Termo-Dinámicas de Los Productos Curados." Universidad Complutense de Madrid.
- Rubio, María Virginia Alonso. 2002. "Formulación y Curado de Resinas Fenol-Formaldehído Tipo 'Resol' Con Sustitución Parcial Del Fenol Por Lignosulfonatos Modificados." Universidad Complutense de Madrid.
- Sandlund, Anna Backman. 2004. "A Study of Wood Adhesion and Interactions Using DMTA." Luleå University of Technology.
- Sibalis, Jack I., and Raymond B. F. Rosario. 1979. "Procedimiento de Fabricación de Laminados Consolidados Por Calor y Presión." 1–20.
- Stamm, A. J. 1946. *Wood and Paper-Base Plastics*. Madison, Wisconsin.
- Stenberg, Niclas. 1999. "Mechanical Properties in the Thickness Direction of Paper and Paperboard." Royal Institute of Technology.
- Suárez Cerquera, Nidia. 2010. "Estudio de Sustitución Parcial Del Fenol Por Lignina En La Obtención de Las Resinas Fenol-Formaldehído Utilizadas Para La Fabricación de Tableros Aglomerados OSB a Partir de Especies Forestales Colombianas." Universidad Tecnológica de Pereira.
- Świetlik, Anna, Karolina Szymona, and Mariusz Mamiński. 2011. "Lignin-based Hexamine-hardened Thermosetting Wood Adhesive - Preliminary Results." *Annals of Warsaw University of Life Sciences* 91(76): 88–91.
- Tamin, Mohd Nasir. 2012. *Damage and Fracture of Composite Materials and Structures*. eds. Andreas Öchsner, Lucas F. M. da Silva, and Holm Altenbach. Springer Berlin Heidelberg.

- Taverna, M E, V V Nicolau, D A Estenoz, and G R Meira. 2011. "Empleo de Resinas Base de Ligno-fenol-formaldehído En La Producción de Laminados Decorativos." In *SAP 2011*, Bahía Blanca, 363–64.
- Tejado, A., C. Peña, J. Labidi, J. M. Echeverria, and I. Mondragon. 2007. "Physico-chemical Characterization of Lignins from Different Sources for Use in Phenol-formaldehyde Resin Synthesis." *Bioresource technology* 98(8): 1655–63.
- Teschke, Kay, and Paul Demers. 2001. "Industria Del Papel y de La Pasta de Papel." In *Enciclopedia de Salud y Seguridad en el Trabajo*, ed. O.I.T. Organización Internacional del Trabajo. Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales, 1–19.
- Turrado, S., C. Saucedo, R. Pérez, C. G. Iñiguez, D. F. López, G. Villar, and P. Mutje. 2008. "Tecnología En La Fabricación Del Papel." In *Panorama de la Industria de Celulosa y Papel en Iberoamérica 2008*, ed. María C. Area. Red Iberoamericana de Docencia e Investigación en Celulosa y Papel-Riadicy, 151–202.
- Vargas, Eloy Mora. 2011. "Análisis de Delaminación En Materiales Compuestos Laminados Con Modelos de Fractura de Zona Cohesiva Mediante El Código de Elementos Finitos Abaqus." Universidad Politécnica de Valencia.
- Wang, Mingcun, Mathew Leitch, and Chunbao Xu. 2009. "Synthesis of Phenol-formaldehyde Resol Resins Using Organosolv Pine Lignins." *European Polymer Journal* 45(12): 3380–88.
- Wang, Mingcun, Zhongshun Yuan, Shuna Cheng, Mathew Leitch, and Chunbao Charles Xu. 2010. "Synthesis of Novolac-Type Phenolic Resins Using Glucose as the Substitute for Formaldehyde." *Journal of Applied Polymer Science* 118: 1191–97.
- Wilsonart Contract. 2013. "Laminate Layup." *Wilsonart Laminate - Product Construction*. <http://www.wilsonartcontract.com>.
- Zhang, Yaolin, Xiang-ming Wang, and Martin Feng. 2009. "Development of Lignin Based Phenolic Resin for Wood Composites Applications." In *International Conference on Wood Adhesives*, Lake Tahoe, Nevada, USA, 1–35.
- Zhao, Boxin, and Hyock Ju Kwon. 2011. "Adhesion of Polymers in Paper Products from the Macroscopic to Molecular Level — An Overview." *Journal of Adhesion Science and Technology* 25(6-7): 557–79.
- Zhao, Wenming. 2011. "Mode I Delamination Fracture Characterization of Polymeric Composites Under Elevated Temperature." Syracuse University.