

UNIVERSIDAD NACIONAL DE MAR DEL
PLATA

Facultad de Ingeniería

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

"MATERIALES COMPUESTOS
DE MATRIZ POLIMERICA y
REFUERZOS DE ORIGEN
VEGETAL"

Trabajo de tesis presentado por

NORMA ESTHER MARCOVICH

Para optar al grado académico de

DOCTOR EN CIENCIA DE MATERIALES

Directora: Dra. Mirta Inés Aranguren

Co-directora: MSc. María Marta Reboredo

Mar del Plata, diciembre de 1996

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero agradecer a la Dra. Mirta Inés Aranguren y a la MSc. María Marta Reboledo por hacer posible la realización de este trabajo, brindándome no sólo apoyo académico sino calidad humana, alentándome y apoyándome constantemente.

A las Ing. María Luján Auad y Andrea Diego tanto por su compañerismo y amistad como por la valiosa ayuda que me brindaron en las tareas de laboratorio.

Al personal de apoyo del INTEMA: Diana Fasce, Hector Asensio, Juan Asarou, ya que necesité de cada uno de ellos para la concreción de esta investigación

A los Drs. Julio Borrajo, Roberto Williams y Enrique Pardo por haberse interesado en este proyecto y por sus valiosos aportes y sugerencias, los cuales permitieron redondear más rápido este trabajo.

A todo el grupo de Polímeros por la excelente disposición que mostraron durante todo el desarrollo de esta investigación y en particular a las personas que se encargaron de la aburrida tarea de mostrarme la ubicación del material de vidrio y de los equipos, y de enseñarme a operar estos últimos.

A las chicas de secretaría y biblioteca, quienes, cada una en su puesto, me facilitaron muchísimo la realización de esas tareas rutinarias (pero imposibles de evitar) como hablar por teléfono, buscar el artículo de fulanito que salió en una revista hace 20 años, completar formularios, etc.

/NO/CE

Capítulo 1: Introducción y objetivos.

<u>Introducción general</u>	1
<i>Los materiales compuestos</i>	1
<i>Tipos de rellenos o refuerzos utilizados</i>	2
<i>Matrices poliméricas empleadas en la fabricación de materiales compuestos</i>	5
<i>Materiales compuestos a partir de refuerzos vegetales</i>	8
<u>Antecedentes de la investigación</u>	11
<i>Originalidad e importancia del trabajo desarrollado</i>	19
<i>Objetivo de la tesis</i>	20
<i>Referencias</i>	22

Capítulo 1/: Descripción de técnicas y equipos.

<i>Técnicas de caracterización</i>	25
<i>Tratamientos químicos realizados a la harina de madera</i>	35
<i>Técnicas de elaboración de materiales compuestos</i>	37
<i>Ensayos mecánicos</i>	39
<i>Referencias</i>	44

Capítulo 11/: Caracterización de materiales.

<u>Matriz polimérica</u>	45
<i>Espectroscopía FTIR</i>	46
<i>Espectroscopía NMR</i>	48
<i>Calorimetría diferencial dinámica</i>	53
<i>Determinación del contenido de humedad</i>	54
<i>Conclusiones parciales</i>	55
<u>A serrín-Harina de madera</u>	57
<i>Tamizado</i>	60
<i>Secado</i>	61
<i>Determinación del área superficial</i>	62
<i>Ensayos mecánico-dinámicos</i>	62
<i>Microscopía electrónica de barrido</i>	63
<u>Modificaciones superficiales</u>	65
<i>I. Condiciones suaves de modificación</i>	66

Valores de retención de agua	67
Espectroscopía FTIR	71
Microscopía electrónica de barrido	76
II. Condiciones energéticas de reacción	78
Tratamiento alcalino: mercerización	78
Tratamiento con anhídrido maleico	79
AreaBET	80
Determinación de la ganancia en peso de la harina de madera	80
Números ácidos y de saponificación	81
Valores de retención de agua	81
Determinación de la humedad de equilibrio	83
Microscopía óptica	84
Microscopía electrónica de barrido	84
Conclusiones parciales	89
Referencias	91

Capítulo IV: Materiales compuestos a partir de la distribución de partículas.

Introducción	94
Propiedades físicas del material compuesto	95
Preparación de probetas	95
Densidad del material compuesto	96
Calorimetría diferencial dinámica	97
Propiedades mecánicas del material compuesto	98
Propiedades en flexión en tres puntos	98
Ensayos dinámico-mecánicos	102
Análisis de las superficies de fractura	109
Conclusiones parciales	109
Referencias	111

Capítulo V: Materiales compuestos a partir de harina de madera

Introducción	112
Propiedades físicas del material compuesto	113
Densidad del material compuesto	113
Calorimetría diferencial dinámica	114

<i>Determinación del contenido de humedad</i>	117
<i>Propiedades mecánicas del material compuesto</i>	122
<i>Propiedades en flexión en tres puntos</i>	122
<i>Propiedades en compresión uniaxial</i>	128
<i>Propiedades dinámico-mecánicas</i>	135
<i>Microscopía electrónica de barrido de las superficies de fractura del material</i>	139
<i>Conclusiones parciales</i>	143
<i>Referencias</i>	146

Capítulo VI: Análisis matemático

Comportamiento mecánico

<i>Modelado matemático del módulo elástico en flexión en tres puntos</i>	147
<i>Modulo elástico a $T > T_g$ resina</i>	149
<i>Ajuste de los datos experimentales</i>	150
<i>Módulo elástico a temperatura ambiente</i>	151
<i>Ajuste de los datos experimentales</i>	153
<i>Modelado matemático de la tensión última en flexión de los compuestos</i>	158
<i>Casos de no adhesión</i>	159
<i>Casos de adhesión</i>	160
<i>Ajuste de los datos experimentales</i>	161
<i>Modelado matemático de la deformación en flexión de los compuestos</i>	167
<i>Conclusiones parciales</i>	169
<i>Referencias</i>	171

Capítulo VII: Conclusiones.

<i>Matriz</i>	172
<i>Relleno</i>	172
<i>Materiales compuestos</i>	173
<i>Predicción de propiedades mecánicas en flexión en tres puntos</i>	174

Apéndice A

<u><i>Difusión de humedad en los oligómeros cargados</i></u>	176
--	-----

<i>Difusión de humedad en harina de madera</i>	180
<i>Predicción de la difusividad de los compuestos a partir del coeficiente de difusión para sus constituyentes</i>	182
<i>Conclusiones</i>	187
<i>Referencias</i>	188

Apéndice B

<u><i>Espectroscopía infrarroja aplicada al aserrín</i></u>	189
<i>Resultados y discusión</i>	191
<i>Modo transmisión: concentración de la muestra</i>	194
<i>DRIFT vs. Transmisión</i>	194
<i>DRIFT: Rotación de la muestra</i>	196
<i>DRIFT: Concentración de la muestra</i>	197
<i>DRIFT: Tamaño de partícula</i>	197
<i>DRIFT: Estudio de la interfase</i>	200
<i>Conclusiones</i>	202
<i>Referencias</i>	204

RESUMEN

Las cargas y/o refuerzos vegetales son materiales actualmente subaprovechados y de valor prácticamente nulo, además de ser completamente degradables. Desafortunadamente, la absorción de humedad de estas fibras, su escasa mojabilidad y la insuficiente adhesión interfacial entre estas partículas y matrices poliméricas conducen a materiales que se despegan con el tiempo. Sin un mojado efectivo de las partículas no existe una adhesión interfacial fuerte, lo cual conduce a la generación de fallas internas en el compuesto. La modificación de las cargas y/o de la matriz polimérica con el objetivo de mejorar su compatibilidad es actualmente un área clave de investigación para obtener propiedades óptimas en este tipo de materiales compuestos.

El objetivo de esta tesis es, en consecuencia, el estudio de las características de los materiales compuestos preparados a partir de una resina poliéster insaturada y un refuerzo vegetal (específicamente aserrín o harina de madera) en función de las modificaciones químicas que se le realizan al relleno.

En el capítulo 1, se presenta una discusión general de los materiales compuestos así como de las matrices poliméricas y carga utilizadas normalmente en su preparación. A continuación se incluyen los antecedentes publicados en el tema que sirvieron de fundamento para el trabajo desarrollado en esta tesis.

Las técnicas y los equipos utilizados para la elaboración de estos materiales, así como para su caracterización química y para la determinación de sus propiedades finales se describen brevemente en el capítulo 11.

En el capítulo 11 se presentan los resultados de la caracterización de los materiales de partida. Se incluye además, una descripción de los tratamientos químicos realizados a las partículas de madera: se modifica la carga por mecanismos diferentes:

un tratamiento químico en condiciones suaves de reacción (temperatura ambiente, sin catalizador),

un tratamiento químico en condiciones severas de reacción (temperatura alta, con pretratamiento alcalino para aumentar el área superficial de las partículas).

La técnica de preparación de los materiales compuestos y la evaluación de su respuesta mecánica (flexión en tres puntos y compresión) y mecánico dinámico es presentada en los capítulos IV (materiales cargados con aserrín) y V (compuestos rellenos con harina de madera). Las propiedades finales obtenidas son relacionadas con la concentración y modificación química del refuerzo empleado. Se presenta además, un estudio de la influencia de la carga en la reacción de curado de la matriz polimérica.

Debido a las características higroscópicas de las partículas de madera empleadas, se discute el comportamiento (tanto de los materiales de partida como de los compuestos) en condiciones de humedad controlada.

Para finalizar, en el capítulo VI, se analizan diferentes modelos que conducen a expresiones relativamente simples para interpretar la respuesta mecánica del material en flexión estática

En el apéndice A, se presenta el modelado de la absorción de humedad de los compuestos mediante el uso de ecuaciones microscópicas de difusión en sólidos. Se analiza también la respuesta de ecuaciones que permiten predecir la difusividad de la humedad en el material cargado con harina de madera en función de las difusividades de la carga y la matriz.

La técnica de espectroscopía infrarroja por reflectancia difusa (DRIFf) utilizada para la evaluación de las modificaciones químicas en el aserrín requirió un trabajo exhaustivo de puesta a punto, debido a las dificultades que ofreció en un primer momento, y el resultado obtenido se incluye en el apéndice B.

ABSTRACT

Vegetable fibers and fillers are inexpensive and biodegradable reinforcing materials, currently underutilized. Unfortunately, the moisture absorption of these fibers, poor wettability, and insufficient interfacial adhesion between polymer matrix and filler lead to debonding. Without an effective wetting, strong interfacial adhesion cannot exist, which promotes the formation of internal flaws in the composite. Therefore, the modification of the fibers or/and the polymeric matrix in order to improve compatibility is a key topic in current research to obtain optimum final composite properties.

The aim of this work is the study of the properties of the composites made from a polyester resin and vegetable reinforcing fillers (specifically sawdust and woodflour) as a function of the chemical modification applied to the fibers.

In chapter 1, a general discussion about composites, polymeric matrices and fillers frequently utilized is presented. Then, the previous related publications from other groups are presented and discussed.

The experimental techniques and equipment used to prepare the composites, to carry out the chemical characterization and to measure their final properties are described in chapter 11.

The results of the characterization of the starting materials is presented in Chapter 11. The different chemical treatments utilized to modified the wood particles are also described:

- chemical treatment under mild reaction conditions (room temperature, without catalyst)

- chemical treatment under severe reaction conditions (high temperature, alkaline pretreatment to increase the particle surface area)

The technique used in composite preparation and the study of the mechanical properties are presented in chapters IV (sawdust composites) and V (woodflour composites). The final properties are presented as function of filler concentration and chemical modification. An study about the filler effects on the crosslinking of the polymeric matrix is also included.

Since the wood particles are hygroscopic, the behavior of fillers and the composites under a constant relative humidity environment were discussed.

Finally, different theoretical models which lead to relatively simple expressions are used to analyze the flexural mechanical response of the composites.

In appendix A, equations obtained from microscopic mass balances for diffusion in solids are used to predict absorbed humidity in composite, fillers and

matrix as a function of time. Different model predictions of the composites diffusion coefficients as a function of filler concentrations are also presented and their agreement with experimental results is discussed.

Diffuse reflectance infrared spectroscopy (DRIFf) used in this work to study the fillers chemical modifications required an exhaustive start up work before it could be use as a routine test, and the obtained results are included in appendix B.

CAPITULO I

INTRODUCCION y OBJETIVOS

LOS MATERIALES COMPUESTOS

GENERALIDADES

Existen numerosas definiciones de un "material compuesto", una de ellas es la que considera que el mismo es una combinación física de dos o más materiales existentes, constituyendo un sistema multifase con propiedades globales diferentes a las de los materiales de partida, y, en el cual los mismos conservan su identidad.

Un ejemplo típico de un material compuesto surge cuando uno de los materiales de partida tiene muy buenas propiedades mecánicas, pero su formato (fibras, partículas) lo hace difícil de usar solo, por lo que se lo usa como refuerzo de otro componente que constituye la matriz donde el primero se dispersa. El material compuesto debe presentar buenas propiedades finales unidas a una relativamente fácil procesabilidad.

Un punto interesante respecto a un material compuesto, es que en algún aspecto específico, este puede presentar propiedades superiores, y posiblemente únicas, a las de los componentes por separado. Este último aspecto proporciona el principal impulso al desarrollo de los materiales compuestos. En general estos materiales consisten de una matriz continua donde se dispersan fibras o partículas. En los plásticos de alto impacto, por ejemplo, se combina una matriz polimérica rígida con partículas dispersas de un polímero de características elastoméricas. Este material tiene características propias, ya que mantiene la rigidez propia de la matriz pero las partículas dispersas le confieren una tenacidad que lo hace muy resistente a los golpes. En los plásticos reforzados, se combinan fibras y plásticos de excelentes características físicas y mecánicas para dar un material con propiedades nuevas y superiores. Las fibras tienen una resistencia y un módulo de elasticidad muy altos, pero esto sólo se desarrolla en fibras muy finas, con diámetros en el intervalo de 7 a 15 μm , y que suelen ser muy frágiles. Los plásticos pueden ser dúctiles o frágiles, pero normalmente tienen una resistencia considerable a los ambientes químicos. Combinando fibras y resinas se produce un material con una rigidez cercana a la de las fibras y con la resistencia química de la matriz. Este tipo de material comenzó a utilizarse en la década del cuarenta como insumo para la industria aeronáutica.

Otros autores consideran que debe diferenciarse entre un material compuesto y una estructura compuesta. Considerando la definición anterior, es claro que se debe decidir en cuanto al tamaño mínimo que deben poseer las partículas de la fase dispersa en la matriz para que se considere un material compuesto en lugar de simplemente un

material heterogéneo. Por ejemplo, un plástico aparentemente homogéneo puede contener pequeños huecos de diámetro menor que 10^{-8} m. El punto en cuestión es si el plástico es en realidad un material relleno de aire.

La posibilidad más obvia es tomar una de las variables involucradas en la descripción de un material compuesto y designar un valor arbitrario que sirva como la línea divisoria entre las dos clases. Básicamente, los materiales compuestos pueden considerarse formados por:

- una fase continua (o matriz) y una o más fases dispersas
- dos o más fases continuas que pueden presentar (aunque no necesariamente) una o más fases dispersas en ellas.

Considerando que todos los materiales con al menos una fase dispersa son compuestos, entonces el problema se reduce a considerar las variables relacionadas con las fases dispersas. Aunque en teoría es posible tener en cuenta numerosos parámetros o combinación de parámetros asociados con las partículas o fibras, tales como: forma, distribución de tamaños de partícula, concentración, orientación, topología, composición, etc., la variable más fácilmente distinguible y clasificable será el tamaño de las partículas dispersas, medido en dos dimensiones, como un diámetro promedio. Dado que, por definición, una entidad macroscópica es aquella que es visible para el ojo humano con una amplificación de 10 o menos veces, el límite se establece en 10^{-6} m.

En los últimos años, los compuestos fabricados por el hombre se han expandido rápidamente tanto en variedad como en volumen. Cada uno de los nuevos materiales combina las características deseables de cierto número de materiales tradicionales. Quizás, uno de los desarrollos más importantes son los polímeros reforzados con fibras de carbón y aramida, fuertes y resistentes y al mismo tiempo livianas.

La segunda clase de compuestos artificiales que se ha desarrollado rápidamente es la de los polímeros rellenos. Estos son usualmente más económicos y poseen, frecuentemente, propiedades superiores a las matrices de partida. El aumento en el uso de estos materiales ha conducido a investigaciones en el área de nuevos rellenos, fibras, agentes de acoplamiento, y técnicas de procesamiento. Incluidos en estos estudios se encuentran las investigaciones sobre el uso de madera, celulosa, fibras y harina de madera como refuerzo de polímeros.

TIPOS DE RELLENOS O REFUERZOS UTILIZADOS

Los rellenos se dividen por conveniencia en dos grupos: particulados y fibrosos.

Las fases fibrosas se conocen normalmente como refuerzos, dado que soportan una fracción importante de la carga aplicada. En este caso, las fibras son en general las que transmiten la mayor parte de la carga, mientras que la matriz que las rodea y que las mantiene en la posición y orientación deseada, actúa como el medio de transferencia de carga y protege a las fibras de daños ambientales tales como temperaturas y humedad elevadas. Por lo tanto, aunque las fibras le proporcionan el refuerzo a la matriz, esta última cumple también funciones útiles.

Las principales fibras para uso comercial son varios tipos de fibras de vidrio, carbón y aramida. El resto de las fibras, como fibras de boro, carburo de silicio y óxido de aluminio se usan sólo en cantidades limitadas.

Por otro lado, las fases particuladas se llaman rellenos o cargas, o si la adhesión interfacial es alta, refuerzos (reinforcing fillers). Los rellenos se agregan frecuentemente a los polímeros para llenar los requisitos de aplicaciones específicas. Estos aumentan, en general la tenacidad, la resistencia en compresión y la estabilidad dimensional de la matriz. Las cargas se agregan principalmente para reducir los costos del material compuesto. Además, reducen el coeficiente de expansión del material disminuyendo la contracción de los plásticos moldeados o fundidos y permiten un mejor control de la viscosidad de la resina durante el procesamiento; en algunos casos pueden mejorar además las propiedades térmicas. Por otro lado, los refuerzos le confieren resistencia mecánica o ventajas térmicas (por ejemplo, disminución de la contracción térmica durante el curado) al polímero.

Para obtener propiedades óptimas en un material compuesto deben seleccionarse cuidadosamente los componentes de acuerdo a sus propiedades y la interacción que pueda lograrse entre ellos. La dispersión, mojado y adhesión son factores cruciales que determinan las características de un material compuesto. (Chiang and Yang, 1994).

Algunos de los requisitos que podrían esperarse de un relleno ideal se listan a continuación:

- 1.- Máxima mejora en las propiedades físicas deseadas.
- 2.- Baja absorción de agua.
- 3.- Densidad adecuada a la aplicación.
- 4.- Buenas características de mojado.
- 5.- Ausencia de impurezas que produzcan deterioros químicos o efectos físicos indeseables (abrasividad).
- 6.- Bajo costo y buena disponibilidad.
- 7.- No inflamable.
- 8.- Ausencia de olor.

- 9.- Buen color.
- 10.- Buena resistencia química y térmica.
- 11.- Buena dispersión.
- 12.- Baja solubilidad en agua y en solventes comunes.

En general, el comportamiento del material compuesto depende no sólo de las propiedades individuales de los dos componentes y de sus proporciones relativas, sino también del tamaño, forma y aglomeración de la fase dispersa y del grado de adhesión entre el relleno y la matriz (Manson y Sperling, 1976). La adhesión interfacial puede deberse a alguno (o más de uno) de los siguientes mecanismos:

- adsorción y mojado
- interdifusión
- atracción electrostática.
- uniones químicas
- adhesión mecánica

Por esta razón y aunque en teoría la elección del sistema matriz - relleno se hace entre numerosas opciones, en la práctica puede observarse que ciertos tipos de matrices se utilizan con ciertos tipos de refuerzos.

Los rellenos pueden ser minerales, polvos metálicos, subproductos orgánicos o compuestos inorgánicos sintéticos. Cubren una amplia variedad en tamaños y formas, y, además, pueden ser tratados superficialmente. Aunque la mayoría de los rellenos son sólidos, unos pocos tipos de silicatos contienen huecos (de aire) para reducir la densidad efectiva del relleno.

Los rellenos usados en polímeros, aumentan la tenacidad, modifican las propiedades eléctricas, mejoran la resistencia química y reducen los costos. En el caso de matrices elastoméricas los refuerzos, aumentan la rigidez y la resistencia

La industria del plástico clasifica a los rellenos por forma de partícula, composición, densidad y función (Stoy y Washabaugh, 1987). Esta clasificación se presenta a continuación:

Forma de la partícula

- refuerzos: fibras, microfibras, whiskers, plaquetas,
- rellenos: esferas, formas irregulares.

Composición

rellenos inorgánicos: kaolín, carbonatos, talcos, rellenos metálicos, sílice,
rellenos orgánicos: celulosa, aserrín, subproductos agroindustriales,
rellenos tratados superficialmente: modificaciones orgánicas de rellenos
orgánicos o inorgánicos.

Densidad

rellenos convencionales: kaolín, carbonatos, talcos,
rellenos livianos: silicatos obtenidos por secado spray, rellenos orgánicos.

Función

rellenos para funciones especiales: ATH en plásticos con inhibidores de fuego,
kaolín calcinado en aislación de alambres,
rellenos para reducir costos.

Todos los materiales usados como rellenos presentan una distribución de tamaño de partículas. Esta distribución deberá ser analizada detenidamente para determinar los efectos de las fracciones de partículas más finas, más gruesas o de la media.

Existe una amplia variedad de cargas de bajo costo dentro de los rellenos orgánicos, normalmente son subproductos o materiales de desecho basados en madera, cereales, arroz y similares. En la tabla 1 se presentan algunas de las propiedades de estos materiales. Las harinas o polvos de madera producidos por molienda, son los rellenos tradicionales para resinas termorrígidas. Los productos con características fibrosas permiten reforzar los plásticos con densidades menores que las obtenidas con materiales minerales.

MATRICES POLIMERICAS EMPLEADAS EN LA FABRICACION DE MATERIALES COMPUESTOS

Mencionar ejemplos de materiales compuestos donde la fase continua es un polímero significa prácticamente, examinar todos los plásticos utilizados comercialmente. Casi todos, al menos en una etapa experimental, han sido usados como matrices para materiales compuestos.

Entre los polímeros termorrígidos, las resinas fenólicas, melaminas, epoxis y siliconas son las más comunes. Las resinas poliésteres se usan extensivamente en todo

Tabla I. Propiedades de rellenos orgánicos (Stoy y Washabaugh, 1987)

Tipo	Tamaño medio de partícula, μm (malla)	Gravedad específica	Forma de partícula	Contenido de humedad libre máxima (%)	Color
Harina de maderas blandas	297 (atravieza malla 50)	1,25	fibrosa	8.0	crema claro
Harina de conchillas mannas	149 (atravieza malla 100)	1,40	esférica	8.0	marrón claro
Mechas de algodón blanqueado	74-2030 (200-10)	1,50	fibrosa	8.0	blanco
mazorcas de maíz procesadas	105-420 (140-40)	1,50	haces porosos	7.0	marrón amarillento
mechas de sisal	74-2030 (100-10)	1,45	fibroso	12.0	tostado claro

el mundo y los refuerzos o rellenos que pueden incluirse en ellas varían ampliamente. La cadena polimérica básica del material contiene enlaces éster producidos, por ejemplo, a partir de una reacción de condensación de polialcoholes con ácidos poli básicos como un glicol con ácido fumárico. En este caso, se introducen dobles enlaces en la cadena, que son sitios potenciales para el entrecruzamiento con estireno, dando lugar a una red rígida luego del curado. Entonces, con un uso y control juicioso de los ácidos saturados e insaturados, catalizadores, tiempo, temperatura de reacción, etc., puede producirse una amplia familia de matrices para adaptarse al agente de refuerzo adoptado. Muchas de las resinas poliéster pueden utilizarse a temperaturas tan altas como 250°C, pero, desafortunadamente, las propiedades se deterioran con el tiempo a temperaturas elevadas. También presentan contracción volumétrica durante el curado (entre 5 y 17%). En el 95% de los laminados de baja presión se prefieren matrices poliéster en lugar de epoxis, principalmente debido al costo. En lo que respecta a poliésteres reforzados con vidrio, el 30% del material producido se usa en techados y láminas para la industria de la construcción, además posee aplicaciones importantes en la fabricación de transportes terrestres y cascos de barco. Los problemas de contracción mencionados

previamente se controlan mediante el agregado de mezclas termoplásticas, y los productos finales suelen contener además rellenos minerales en polvo, fibras reforzantes, pigmentos y lubricantes.

En el caso de las resinas epoxis, el polímero básico se produce, típicamente por reacciones que involucran epiclorohidrina y bisfenol A. Con estas resinas puede producirse también una gran variedad de estructuras entrecruzadas, que pueden ser modificadas posteriormente por diluyentes, plastificantes, etc. Generalmente, las propiedades de los compuestos producidos a partir de matrices epoxi son mejores a las obtenidas a partir de matrices poliésteres,

Las resinas fenólicas son las más baratas entre los polímeros termorrígidos usados comúnmente. Se producen por condensación entre fenol (o mezclas de fenoles) y un aldehído (como formaldehído) en presencia de un catalizador. Cambiando la proporción de los reactivos y los tipos de catalizador, pueden producirse estructuras lineales o entrecruzadas. Los rellenos se agregan frecuentemente a estos materiales para controlar la contracción y la resistencia al impacto. Para mantener la ventaja del bajo precio, las fases dispersas utilizadas normalmente son también baratas, con el agregado ocasional de fibras de nylon para mejorar la resistencia y flexibilidad o fibras de vidrio para dar resistencia y rigidez.

Con respecto a los termoplásticos, todos los polímeros existentes han sido o pueden ser usados como matrices para materiales compuestos. Es interesante, entonces, considerar uno o dos ejemplos para analizar la razón de usar termoplásticos como matrices para compuestos en determinadas aplicaciones. Generalmente cuando se compara los termoplásticos con el acero dulce, la mayoría de ellos resultan inadecuados o pobres en una o más de las propiedades ingenieriles que se enumeran a continuación:

- a) resistencia al creep
- b) rigidez y resistencia en tracción
- c) estabilidad dimensional
- d) resistencia al impacto
- e) máxima temperatura de servicio
- f) dureza

Por lo tanto, los rellenos o refuerzos se utilizan en estas matrices para subsanar alguna de las deficiencias mencionadas. Un ejemplo es el nylon 66 reforzado con 30-40% de micro esferas de vidrio, el cual presenta un aumento de 8 veces en el módulo en compresión, además de aumentar el módulo y la resistencia en tracción. Tiene también la ventaja de ser más fácilmente procesable y tiene menos distorsión después de la fabricación (Richardson, 1977).

MATERIALES COMPUESTOS A PARTIR DE REFUERZOS VEGETALES

Los nuevos materiales y compuestos que poseen tanto beneficios económicos como ambientales están siendo considerados por diversas industrias: automotriz, construcción, fabricación de muebles y envoltorios. Los rellenos y fibras minerales se usan frecuentemente en la industria plástica para alcanzar las propiedades deseadas en el material o reducir los costos del producto final. Por ejemplo, la fibra de vidrio se utiliza para mejorar la resistencia y la rigidez de los polímeros, aunque existen varias desventajas asociadas al uso de la misma. La producción de fibra de vidrio consume una importante cantidad de energía dado que las temperaturas de procesamiento suelen exceder los 1200 OC. Estos productos, resultan abrasivos para la maquinaria empleada en el procesamiento y aumentan, además, la densidad del sistema compuesto (Sanadi et al., 1995).

La madera es un abundante material compuesto natural (Zadorecki y Michell, 1989), cuya resistencia es debida a la celulosa, una cadena polimérica rígida lineal compuesta de unidades de ~D-glucosa, que contiene tres oxhidrilos alcohólicos. Estos hidroxilos forman enlaces de hidrógeno dentro de la macromolécula (intramoleculares) y entre otras macromoléculas de celulosa (intermolecular), así como con los oxhidrilos del aire, determinando la naturaleza hidrofílica de este material.

Otro de los componentes mayoritarios de la madera es la lignina, un polímero altamente entrecruzado, constituida de unidades sustituidas de fenil propano, la cual actúa como matriz. También contiene hemicelulosa, formada por polímeros ramificados de galactosa, glucosa, manosa y xilosa. Se ha sugerido que la hemicelulosa actúa acoplando los refuerzos de celulosa con la matriz de lignina, formando un compuesto natural (Figura 1.1).

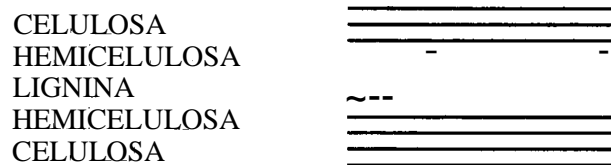


Figura 1.1. Modelo para la estructura de la pared de la célula de maderas blanda.

Tradicionalmente, las fibras o refuerzos naturales se utilizan en materiales compuestos cuando una alta resistencia y rigidez no son la primera prioridad. La producción de estos compuestos resulta económica, con bajos requisitos en equipamiento, y pueden ser reciclados fácilmente (Bledzki et al, 1996).

Durante los últimos años ha aumentado el interés por el uso de materiales orgánicos naturales (partículas y/o fibras) como refuerzo de polímeros. Su bajo costo y densidad y la naturaleza no abrasiva de estas fibras (Sanadi et al, 1994), permiten niveles altos de carga, con lo cual se consigue una significativa reducción del costo del material final. Además, los rellenos de origen vegetal tienen muy buenas propiedades mecánicas; por ejemplo, las fibras de maderas blandas tienen resistencias en tracción que van desde 0.5 a 1.5 GPa y módulos de Young entre 10 Y 80 Gpa (las fibras de vidrio tipo E poseen una resistencia en tracción de 1.7 GPa y un módulo de Young de 72.4 GPa). Los residuos agroforestales, como aserrín, fibras de madera, sisal, bagaso, fibras de celulosa, microfibras y celulosa microcristalina, etc. están penetrando lentamente en el mercado de los plásticos reforzados, actualmente dominado por fibra de vidrio, de carbón y otros refuerzos minerales.

Entre las ventajas que presentan este tipo de cargas encontramos el bajo consumo de energía para obtenerlas, su biodegradabilidad, la existencia de una amplia variedad de fibras disponibles, propiedades específicas relativamente elevadas y además la posibilidad de generar una economía basada en desechos rurales o agrícolas. En última instancia, la elección del tipo de refuerzo a utilizar dependerá de la disponibilidad del refuerzo en la región y de las propiedades finales deseadas.

Las principales desventajas del uso de estos materiales en el refuerzo de plásticos son la elevada absorción de humedad, la cual debilita la adhesión con una matriz hidrofóbica y las bajas temperaturas permisibles para el procesamiento del compuesto. Dado que los refuerzos vegetales poseen un baja temperatura de degradación (~200 °C), se restringe el espectro de materiales plásticos con los cuales se pueda combinar a aquellos que posean baja temperatura de fusión (termoplásticos) o que puedan curar a temperaturas menores que la de degradación del refuerzo (termorrígidos).

La primera de estas desventajas, se suele minimizar seleccionando aplicaciones donde la higroscopicidad no es el principal inconveniente. Por ejemplo, la poliamida es un compuesto que absorbe agua, pero se utiliza en aplicaciones donde esto no es de mucha importancia. Por otro lado, la cuestión de la inestabilidad dimensional y la higroscopicidad de los refuerzos orgánicos son factores claves (aspectos a mejorar) para la inclusión de estas cargas en compuestos de matriz polimérica (Chotourou, 1992).

Otra desventaja que se presenta con estos refuerzos, es que las propiedades de las fibras suelen variar dependiendo de la fuente de obtención, de la edad del vegetal, de las técnicas de separación del refuerzo y de la historia previa de la fibra. Esto nos lleva a que las propiedades de dichas fibras sean difíciles de medir con precisión, presentando siempre una dispersión relativamente alta en los resultados.

ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACION

Tradicionalmente, las cargas vegetales han sido usadas en matrices fenólicas y ureicas. El potencial de la primera resina sintética, fenol-formaldehído, fue descubierto por Leo Baekeland en 1907 mediante el agregado de polvo de madera y posteriormente papel. Los laminados decorativos y los elementos domésticos basados en fenol-formaldehído, urea-formaldehído y melamina-formaldehído emplean fibras de celulosa (Zadorecki y Michell, 1989).

En 1977 la producción europea de laminados decorativos se estimó en $160 \cdot 10^6 \text{ m}^3$, Como la carga de fibra de madera en estos laminados varía entre el 40 y el 50 % en peso, implica que aproximadamente 80.000 ton de madera se utilizaron como refuerzo. El mercado norteamericano tuvo un volumen similar, por lo que en 1977 el uso de madera en laminados decorativos fue de casi 200.000 ton.

Los beneficios principales de la incorporación de polvo de madera en resinas fenólicas y papel en amino plásticos son la disminución de la contracción y la reducción de las tensiones térmicas durante el curado. Otros beneficios son la mejora de la resistencia al impacto, rigidez y la disminución de costos. Tanto la harina de madera como el papel son adecuados para ser combinados con resinas solubles en agua. La solución de resina de bajo peso molecular en agua impregna la estructura de paredes de celdas de las fibras de celulosa fácilmente y durante el curado se crean enlaces fuertes entre fibras y matriz.

El incremento en el uso de materiales compuestos ha conducido a investigaciones sobre nuevos rellenos, agentes de acoplamiento y técnicas de procesamiento. En el caso de refuerzos vegetales, la mayor parte del trabajo se ha orientado al refuerzo de termoplásticos y ocasionalmente al refuerzo de termorrígidos.

Existen muy pocos trabajos publicados con respecto al refuerzo de polímeros termorrígidos diferentes a las resinas metilofuncionales (fenol-formaldehído) con fibras o partículas vegetales. Uno de ellos es el de Zadorecki et al. (1985-1989) quienes investigaron las propiedades de los laminados de poliéster entrecruzado y fibras de madera y celulosa Impregnando láminas de papel (básicamente celulosa) con poliésteres insaturados se obtuvieron compuestos sin huecos con una distribución uniforme de la

matriz alrededor de las fibras. Los módulos en tracción de estos laminados se comparan en la figura I.2 con los correspondientes a la matriz pura y a la matriz reforzada con fibras de vidrio.

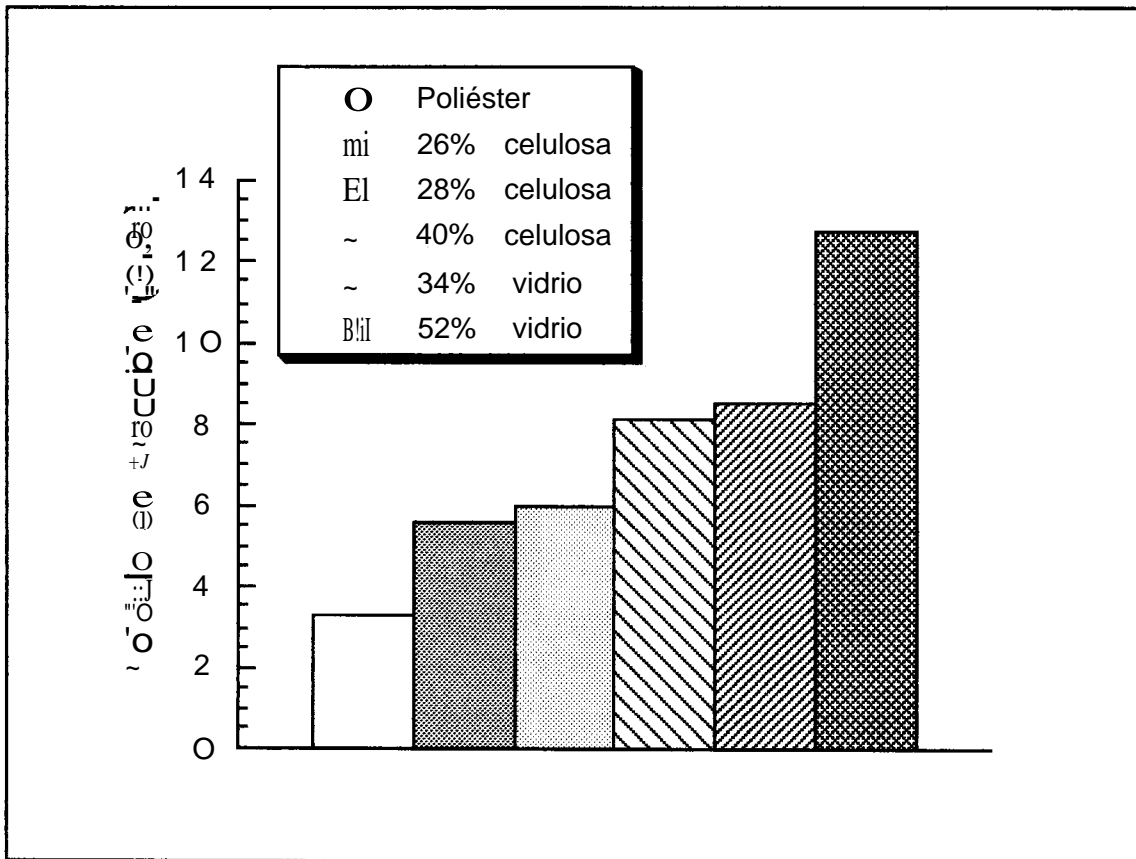


Figura I.2. Efecto del contenido de fibras (% en peso) sobre el módulo en tracción de compuestos con poliéster (Zadorecki y Michell, 1989).

Las propiedades específicas en tracción de los compuestos de celulosa y poliéster secos son comparables a las de los plásticos reforzados con fibra de vidrio. Desafortunadamente, después de la saturación con agua, la resistencia a la tracción y la rigidez del material reforzado con celulosa se reduce drásticamente. Esto indica una falta de adhesión entre las fibras de celulosa y la matriz poliéster en condiciones húmedas.

Para mejorar la adhesión, varios derivados de dicloro-s-triazina se sintetizaron y se usaron para el tratamiento de las fibras (Zadorecki and Flodin, 1985). También se

utilizaron formaldehído y dimetilomelamina como pretratamiento para las fibras (Hua et al, 1987). Las fibras fueron entonces incorporadas a la matriz y ensayadas bajo las mismas condiciones que los compuestos anteriores. Los resultados se presentan en la tabla II y muestran que los tratamientos del relleno conducen en algunos de los casos a un aumento en el módulo y la resistencia en tracción en condiciones húmedas y secas. De todas formas, la reducción en resistencia y rigidez de las muestras ensayadas húmedas no se previene por el tratamiento. La reducción en estas propiedades se explica en todos los casos en términos de las pobres propiedades mecánicas de las fibras de celulosa húmedas.

Tabla 11. Efecto del tratamiento superficial sobre la retención de las propiedades en tracción de compuestos conteniendo 45% de celulosa en una matriz poliéster en condiciones húmedas (Zadorecki and Michell, 1989).

Material	Módulo en tracción (OPa)		Resistencia en tracción (MPa)	
	Seco	húmedo	Seco	húmedo
Poliéster	3.3	2.5	78.5	63.6
Compuestos				
Fibras sin tratamiento	4.8	1.7	129.8	56.1
Fibras + 5% formaldehído	5.0	1.7	122.9	59.2
Fibras + 5% dimetilomelamina	5.1	3.2	139.6	86.3
Fibras + 5% formaldehído + 5% de dimetilomelamina	5.0	2.9	128.7	78.2

Bisanda y Ansell (1991) modificaron superficialmente fibras de sisal mediante mercerización y tratamiento con silano con dos objetivos: aumentar la adhesión con una matriz epoxi y aumentar la resistencia a la humedad del refuerzo. Estos autores encontraron que el tratamiento con silanos fue eficiente en disminuir la higroscopicidad de las fibras. Por otro lado, aunque la resistencia del compuesto en compresión mejoró con el tratamiento a las fibras, la resistencia en flexión y la tenacidad no variaron respecto al compuesto realizado con el refuerzo virgen.

El último ejemplo encontrado dentro de la categoría de matrices termorrígidas es el trabajo de Han et al. (1991), quienes estudiaron el efecto de la adición de anhídrido maleico

a un compuesto de resina poliéster insaturada y harina de madera. La incorporación del anhídrido maleico se hizo durante el proceso de mezclado, y por esta razón se distribuyó en forma desconocida en el compuesto. Este problema es mencionado por los autores, debido a que el efecto del agente de acoplamiento resulta enmascarado por los cambios ocurridos en la matriz.

La mayor cantidad de publicaciones científicas en este área de investigación están dirigidas al refuerzo de termoplásticos. Actualmente, el uso de fibras orgánicas naturales en resinas termoplásticas de uso más frecuente como el polietileno, el polipropileno, el policloruro de vinilo y el poliestireno está incrementándose debido a las significativas ventajas encontradas, contribuyen a disminuir el costo por volumen de la resina cargada y tienen además la ventaja de ser recursos renovables (Raj et al, 1992). Los trabajos encontrados utilizan toda clase de refuerzos vegetales, entre los que se incluyen fibras de celulosa, fibras o harina de madera, cáscara de nuez molida, bagazo, sisal, etc.

Por otro lado, el potencial total de los materiales de origen vegetal como agentes de refuerzo no ha sido totalmente alcanzado. Una dificultad encontrada durante la incorporación de estos materiales en las matrices poliméricas es el enlace por puente de hidrógeno entre las fibras, que tiende a mantenerlas unidas. La naturaleza polar de los refuerzos de madera afecta en forma adversa la dispersión en una matriz no polar. Se ha observado además que los materiales lignocelulósicos no producen un refuerzo importante cuando se incorporan en una matriz termoplástica. Este fenómeno es atribuido a numerosos factores entre los que se encuentran una adhesión interfacial pobre, un deterioro de la relación de esbeltez de las fibras individuales, que no se dispersan fácilmente en polímeros no polares.

Se han hecho numerosos intentos para mejorar la adhesión de las fibras vegetales en matrices poliméricas incorporando a la mezcla distintos aditivos o agentes de acoplamiento que ayudan a promover la adhesión en la interface matriz - refuerzo, mejorar la dispersión de las fibras y el procesamiento (controlando la viscosidad) y la moldeabilidad. Estos aditivos pueden modificar la interface interactuando con ambos, refuerzo y matriz. Entre los agentes de acoplamiento que demostraron ser satisfactorios, se encuentran los polímeros injertados del material utilizado como matriz y un monómero polar. Por ejemplo, los polímeros injertados de polipropileno y anhídrido maleico demostraron ser muy efectivos como aditivos para compuestos de celulosa-polipropileno, debido a que la similitud entre las estructuras del aditivo y la matriz permite la cristalización segmental (deseable para el

acoplamiento cohesivo), mientras que los grupos carboxílicos permiten enlaces covalentes o polares con las fibras de celulosa (Felix & Gatenholm, 1990).

Varios investigadores usaron agentes de acoplamiento durante el proceso de mezclado, sin evaluar posteriormente si las mejoras en las propiedades del material provienen de cambios producidos en los refuerzos, en las matrices o en la región interfacial. Entre ellos se encuentran Takase y Shiraiishi (1989), quienes usaron polipropileno modificado con distintos compuestos (anhídrido maleico, glicidilmetacrilato e hidroxietilmetacrilato) como agentes compatibilizadores entre pulpa de madera y una matriz de polipropileno. Al encontrar que la resistencia a la tracción del compuesto aumentó con un pequeño agregado del modificador, concluyeron que la adhesión interfacial entre el refuerzo y la matriz mejoró debido a que el aditivo se localizó en la interfase de ambos componentes.

Maldas y Kokta (1990) utilizaron anhídrido ftálico como agente de acoplamiento en poliestireno relleno con fibras de madera. La incorporación del aditivo se realizó también en este caso, durante la mezcla del polímero con la carga. Estos investigadores encontraron que las propiedades mecánicas del compuesto mejoraron con la cantidad de agente de acoplamiento agregado hasta alcanzar un óptimo, a partir del cual, nuevos incrementos del aditivo produjeron una disminución de estas propiedades.

Otra vía de promover interacciones interfaciales es modificar las fibras antes de incorporarlas a la matriz. Para elegir un modificador óptimo, se necesita aplicar algún método apropiado para evaluar el tratamiento superficial. El método más común para la evaluación de diferentes modificaciones superficiales ha sido investigar el efecto sobre las propiedades mecánicas del compuesto. De cualquier manera, este método no solo mide adhesión sino otros fenómenos interfaciales (Felix & Gatenholm, 1990).

Entre los investigadores que optaron por esta alternativa se encuentran Raj et al. (1989), quienes utilizaron dos técnicas diferentes para modificar fibras de celulosa con ácido esteárico: en fase vapor y en solución. Estos investigadores verificaron la eficiencia del tratamiento mediante extracción con Soxhlet y técnicas de retención de agua, aunque no demostraron que se haya producido la esterificación en la superficie del refuerzo. Por su parte, Maldas et al. (1989), recubrieron aserrines de diferentes especies de madera con una mezcla de isocianato y polímero con el fin de mejorar las características de adhesión con dos variedades de poliestireno (alto impacto y resistente al calor). Las mejoras encontradas en el comportamiento mecánico de los compuestos obtenidos a partir de estos rellenos

modificados se atribuyó a la formación de enlaces covalentes entre las fibras y la matriz, aunque no se verificó la existencia de los mismos. En otra etapa de su investigación, estos autores utilizaron también silanos e isocianatos como agentes de acoplamiento entre fibras de celulosa y una matriz de poliestireno. Si bien las fibras se modificaron con los distintos aditivos antes de ser incorporados a la matriz, no hubo caracterización del relleno luego del tratamiento y las propiedades mecánicas del compuesto se relacionaron con la cantidad de agente de acoplamiento agregado, sin confirmación de la eficiencia del tratamiento.

En otro intento por mejorar la compatibilización entre relleno y polímero, varios autores optaron por la modificación de la matriz. Inyectar diversos compuestos en una cadena polimérica es un método aplicado frecuentemente para mejorar la interacción tanto en mezclas de plásticos como en materiales compuestos. Por ejemplo, Takasae y Shiraishi (1989) modificaron químicamente la matriz de polipropileno con anhídrido maleico, sugiriendo que el incremento en las propiedades mecánicas del material compuesto obtenido a partir de pulpa de madera fue debido a la esterificación del refuerzo con el polímero modificado, aunque no verificaron el éxito de dicha reacción.

Informes más detallados de la caracterización de la superficie de la madera modificada se encuentran en estudios de modificación química de fibras vegetales o madera para reducir su absorción de agua o para cambiar su textura (Yang, C. Q, 1991). Rowell (1990) investigó el efecto de la acetilación de distintos materiales lignocelulósicos sobre su estabilidad dimensional, absorción de humedad y degradación por organismos biológicos, calor y radiación ultravioleta. De todos modos, en estos casos el objetivo no era la preparación de compuestos, por lo que el efecto de su adición a matrices poliméricas no fue investigado.

En resumen, la absorción de humedad de los refuerzos vegetales, su escasa mojabilidad y la insuficiente adhesión interfacial entre las fibras y la matriz conducen a materiales que se despegan con el tiempo. Sin un mojado efectivo de las partículas no existirá una adhesión interfacial fuerte, lo cual conducirá a la generación de fallas internas en el compuesto. Por lo tanto, la modificación de las cargas y/o de la matriz polimérica es actualmente un área clave de investigación para obtener propiedades óptimas en este tipo de materiales (Bledzki, 1996).

En lo que a predicción del comportamiento mecánico en compuestos poliméricos con refuerzos particulados se refiere, han aparecido en la literatura científica numerosas teorías y ecuaciones para describir las propiedades observadas, aunque la mayor parte del trabajo se ha concentrado en la predicción del módulo elástico. Se han propuesto expresiones para los límites inferior y superior de las propiedades elásticas de sistemas de dos fases. Entre los modelos existentes, los límites de Hashin y Shtrikman, derivados utilizando principios variacionales de elasticidad, son los que describen más precisamente la variación de las propiedades elásticas con la fracción volumétrica de una segunda fase. Sin embargo, la exactitud de estos modelos está limitada a casos de compuestos donde la diferencia entre los módulos de las fases constituyentes no sea importante. La ecuación de Wu, por otra parte, contiene un parámetro que debe ser determinado ajustando los datos obtenidos experimentalmente, con lo cual la utilidad de esta expresión está limitada a la disponibilidad de mediciones para varios contenidos de carga (Ravichandran, 1994). Lo mismo sucede con las ecuaciones propuestas por Hirsch, Takayanagi y Kraus, las cuales se obtienen a partir de diferentes combinaciones de los límites superior e inferior de la regla de las mezclas, con lo cual se convierten en descripciones fenomenológicas de los datos experimentales. Los análisis de Kemer y van der Poel emplean ciertas suposiciones sobre la morfología de la fase dispersa y el estado de deformación en el compuesto para obtener expresiones con un solo valor para las constantes elásticas. Ambos utilizan un modelo en el cual una partícula representativa de refuerzo se encuentra embebida en una coraza de matriz que la rodea (Dickie, 1976).

Las teorías disponibles para sistemas cargados con partículas indican que el módulo elástico para una dada combinación de relleno y matriz depende solo de la fracción volumétrica del refuerzo, pero no de su tamaño. Sin embargo, el módulo aumenta cuando el tamaño de partícula disminuye. Algunos autores señalan que al disminuir el tamaño de partícula la superficie específica aumenta, permitiendo una adhesión interfacial más eficiente. Las propiedades de los compuestos también suelen ser afectadas por los cambios en la forma de la partícula. Este último efecto puede ser muy pronunciado en los casos de partículas no esféricas, donde una orientación preferencial puede modificar el comportamiento en deformación.

Una distribución de tamaños de partícula puede afectar la máxima fracción de carga admisible por una matriz: las mezclas de partículas con diferentes tamaños pueden acomodarse más densamente que las monodispersas, dado que las más pequeñas pueden

llenar los espacios intersticiales que quedan entre las mayores. Estos aglomerados pueden ser capaces de soportar una proporción mayor de carga que las partículas primarias, produciendo valores de módulo más altos que los predichos por la mayoría de las teorías. Lewis y Nielsen proponen una modificación empírica de la ecuación de Kemer, en la cual se introduce un parámetro de ajuste para tener en cuenta este punto (Ahamed y Jones, 1990).

A partir de la discusión anterior, resulta evidente que el módulo de un sistema cargado es una función, no sólo de los módulos de ambas fases, sino también de la microestructura del material. Además, las teorías presentadas en esta introducción contemplan solamente casos de adhesión perfecta entre las fases, lo cual resulta difícil de obtener en esta clase de materiales. Consideraciones similares pueden aplicarse en lo referente a la predicción de la resistencia o deformación en sistemas particulados, con lo cual los modelos disponibles son de un limitado valor práctico.

.ORIGINALIDAD E IMPORTANCIA DEL TRABAJO DESARROLLADO

En base a los antecedentes bibliográficos precedentes queda claro que la adición de partículas rígidas a polímeros puede producir un número de efectos deseables: incremento en la dureza, reducción del coeficiente de expansión térmica, reducción de la contracción volumétrica, mejora en la resistencia al creep, etc. También es evidente que las propiedades mecánicas (resistencia a la tracción, a la flexión y al impacto) están afectadas por diversos parámetros: forma, tamaño, concentración y distribución de las partículas de refuerzo en la matriz polimérica (Ahamed, S., 1990).

Se ha comprobado que un causante importante en las fallas mecánicas de un material compuesto es la adherencia entre la matriz y el relleno o refuerzo. En el caso de materiales lignocelulósicos y matrices poliméricas, la adhesión interfacial se atribuye principalmente al mojado y a la adhesión mecánica (Chotourou et al., 1992). Por otro lado la intensificación de dicha adherencia mediante tratamientos con diferentes tipos de agentes químicamente reactivos puede lograrse por algunos de los siguientes mecanismos:

- a. La creación de grupos funcionales en la superficie del relleno o refuerzo que sean reactivos con la matriz polimérica, de tal manera que el relleno y la matriz queden covalentemente unidas. Otra alternativa equivalente sería modificar la matriz para que reaccione con la carga.
- b. Un cambio en la energía interfacial debido a la eliminación de grupos funcionales originariamente presentes en la superficie del relleno y simultánea aparición de otros de polaridad diferente, de manera de lograr una mejor compatibilidad o acoplamiento con la matriz.

Los grupos funcionales mayoritariamente presentes en la superficie de los rellenos o refuerzos vegetales son los oxhidrilos provenientes de la celulosa o la lignina. Su eliminación o reemplazo se puede lograr haciéndolos reaccionar con grupos reactivos.

El grado de inserción dependerá de la concentración de reactivos y de la temperatura usada para el tratamiento, además de las características de la carga considerada (área interfacial, tamaño de partícula, composición química).

Las resinas poliésteres insaturadas (UPE) son mezclas de polímeros lineales que resultan de la esterificación de ácidos o anhídridos bifuncionales con un glicol, disueltas en un monómero polimerizable (generalmente estireno), que provee las unidades para entrecruzar las cadenas y formar una red tridimensional. Las dobles ligaduras C=C presentes en la resina provienen del ácido fumárico o maleico empleados en la síntesis y constituyen los sitios de entrecruzamiento inducido por radicales libres (utilizando un peróxido como iniciador). Las resinas típicas contienen entre 35 y 50% en peso de estireno, equivalente a una relación de moles de estireno a moles de dobles ligaduras que varía entre 2:1 y 3:1. El estireno como diluyente reactivo presenta varias ventajas ya que produce mezclas homogéneas con la resina, posee bajo costo y exhibe baja homopolimerización y baja velocidad de evaporación durante el almacenamiento.

Las UPE curadas son frágiles en su estado puro (sin cargas). Se utilizan normalmente rellenas para disminuir los costos. Las cargas permiten además el uso del material a mayores temperaturas, reducen la tendencia de la resina a agrietarse y disminuyen la contracción durante el curado (Paauw and Pizzi, 1993). El agregado de carga (comercialmente se usa carbonato de calcio de bajo tamaño de partícula) es importante para modificar el comportamiento reológico y reducir costos (Lucas, J. C., 1991)

Estas resinas son muy versátiles, se usan principalmente cuando se requiere un buen balance entre propiedades mecánicas y resistencia química a moderadas temperaturas con relativo bajo costo (Han et al, 1991). Además, como el relleno o refuerzo vegetal utilizado también es económico y brinda mejoras en las propiedades mecánicas del compuesto final, se puede obtener un material competitivo y económico diferente con distintas aplicaciones (actualmente se están utilizando para la fabricación de paneles interiores para automóviles y decorativos). La optimización de las propiedades requerirá de una compatibilización entre la matriz UPE y la carga agregada

OBJETIVO DE LA TESIS

Considerando que no se han realizado trabajos para relacionar la influencia que las modificaciones (entendiéndose por modificación cualquier tipo de tratamiento que origine cambios físicos o químicos) producidas en refuerzos orgánicos tienen en las propiedades finales del material compuesto obtenido a partir de una matriz poliéster insaturada, el

objetivo de este trabajo es establecer la influencia que estos rellenos (más específicamente aserrín y harina de madera) así como los diferentes cambios químicos de dichas partículas ejercen sobre las propiedades finales del compuesto. Se estudió también el efecto de la humedad y la carga.

REFERENCIAS

Ahamed, S., Jones, F. R., "A Review Of Particulate Reinforcement Theories For Polymer Composites", , Journal of Materials Science, Vol. 25, pp. 4933-4942 (1990).

Bisanda, E. T. N., Ansell, M. P., "The Effect of Silane Treatment on the Mechanical and Physical Properties of Sisal-Epoxy Composites", Composite Science and technology, Vol. 41, pp. 165-178 (1991).

Bledzki, A. K., Reihmane, S., Gassan, J., "Properties and Modification Methods for Vegetable Fibers for Natural Fiber Composites", Journal of Applied polymer Science, Vol. 59, pp. 1329-1336 (1996).

Chiang, W., Yang, W. "Polypropylene Composites III: Chemical Modification of the Interphase and its Influence on the Properties of PP/Mica Composites", Polymer Engineering and Science, Vol. 24, No. 6, pp. 485-492 (1994).

Chtourou, H., Riedl, B., Ait-Kadi, A., "Reinforcement of Recycled Polyolefins with Wood Fibers", Journal of Reinforced Plastics and Composites, Vol. 2, pp. 372-394 (1992).

Dickie, R. A., "On the Modulus of Particulate-Filled Composites: Application of Van Der Poel's Equation"; Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, Vol. 14, pp. 1073-1082 (1976).

Felix, M., Gatenholm, P., "Evaluation of surface treatments for cellulose fibers and interfacial interactions in composites", from 'Controlled Interphases in Composite Materials', Elsevier Science Publishing Co., Inc., Ed. H. Ishida (1990).

Han, G. S., Morei, A., Yorshioka, M., Shiraishi, N., "Composites of Wood and Unsaturated Polyesters", Mokusaï Gakkaishi, Vol. 37, N° 1, pp. 44-49 (1991).

Hua, L., Rodin, P., Ronnhult, T., Polymer Composites, Vol. 8, pp. 122 (1987).

Lucas, J. E., Tesis de Doctorado: *"Materiales basados en resina poliéster insaturada y su modificación con polímeros termoplásticos"*, Universidad Nacional de Mar del Plata (1991).

Maldas, D., Kokta, B. V., Daneault, C., *"Influence of Coupling Agents and Treatments on the Mechanical Properties of Cellulose Fiber-Composites"*, J. Appl. Sci., Vol. 37, pp. 751-775 (1989).

Maldas, D., Kokta, B. V., Daneault, C., *"Thermoplastic Composites of Polystyrene: Effect of Different Wood Species on Mechanical Properties"*, J. Appl. Sci., Vol. 38, pp. 413-439 (1989).

Maldas, D., Kokta, B. V., *"Influence of Phthalic Anhydride as a Coupling Agent on the Mechanical Behaviour of Wood Fiber-Polystyrene Composites"*, J. Appl. Sci., Vol. 41, pp. 185-194 (1990).

Manson, J. A., Sperling, L. H., *"Polymer Blends and Composites"*, Plenum Press, New York, (1976)

Pauw, M., Pizzi, A., *"Some Filler Effects on Cross-Linking of Unsaturated Polyesters"*, J. App. Polym. Sci., Vol. 50, pp. 1287-1293 (1993).

Raj, R. O., Kokta, B. V., Dembele, F., Sanschagrain, B., *"Composites of Cellulose Fibers With Polypropylene: Effect of the Fiber Treatment on Dispersion in the Polymer Matrix"*, J. App. Polym. Sci., Vol. 38, pp. 1987-1996 (1989).

Raj, R. G., Kokta, B. V., Nizio, D. J., *"Studies on Mechanical Properties of Polyethylene- Organic Fiber Composites. I. Nut Shell Flour"*, J. App. Polym. Sci., Vol. 45, pp. 91-101 (1992).

Ravichandran, K., S., *"Elastic Properties of Two-Phase Composites"*; Journal of Am. Ceram. Soc., Vol. 77, Nro. 5, pp. 1178-1184 (1994).

Richardson, M. O. W., *"The Definition Of Complex And Composite Materials"*, in *"Polymer Engineering Composites"*, Richardson, M. O. W., Editor, Applied Science Publishers Ltd., London (1977).

Rowell, R., *"Chemical Modification Of Lignocellulosic Fibers To Produce High-Performance Composites"*, in *"Agricultural and synthetic polymers-biodegradability and utilization"*, Edward, G. J. and Graham, S., eds., Chapter 21 (1990).

Sanadi, A. R., Caulfield, D. F., Rowell, R. M., *"Reinforcing Polypropylene With Natural Fibers"*, *Plastics Engineering* (April 1994)

Sanadi, A. R., Caulfield, D. F., Jacobson, R. E., Rowell, R. M., *"Renewable Agricultural Fibers as Reinforcing Fillers in Plastics: Mechanical Properties of Kenaf Fiber-Polypropylene Composites"*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 34, No. 5, pp. 1889-1896 (1995).

Stoy, W. S., Washabaugh, F. J., *"Fillers"*, in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley & Sons, Inc., New York, Vol. 7, pp. 53-73 (1987).

Takase, S., Shiraishi, N., *"Studies on Composites from Wood and Polypropylenes. II"*, *J. App. Polym. Sci.*, Vol. 37, pp. 645-659 (1989).

Yang, C. Q., *"FT-IR Spectroscopy Study of the Ester Crosslinking Mechanism of Cotton Cellulose"*, *Textile Res. J.*, Vol. 61, N° 8, pp. 433-440 (1991).

Zadrecki, P., Flodin, P., *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 30, pp. 2419 (1985).

Zadrecki, P., Michell, A. J., *"Future Prospects for Wood Cellulose as Reinforcement in Organic Polymer Composites"*, *Polymer Composites*, Vol. 10, No. 2, pp. 69-77 (1989).

CAPITULO 11

DESCRIPCION DE TECNICAS y
EQUIPOS

TECNICAS DE CARACTERIZACION

Tamizado

Esta operación consiste en hacer pasar la muestra por una serie de tamices de forma tal que el tamiz superior posea el mayor diámetro de abertura y los siguientes estén ordenados en forma decreciente. Para este trabajo se seleccionó la serie de tamices *Tyler* con las siguientes características (tabla III)

Tabla III: Tamaño de abertura en tamices Tyler

mallas	40	70	100	120	150	200	250	300
abertura (mm)	0.3699	0.197	0.147	0.121	0.104	0.074	0.057	0.0175

La tamización se lleva a cabo en forma mecánica, usando un vibrador para tamices standard *Macotest Cos A Cov.*

Cada porción de aserrín se tamiza durante dos horas para asegurar que la muestra esté perfectamente separada. La limpieza de los tamices se realiza usando aire comprimido, para eliminar todo resto de madera que pudiera quedar retenido en las aberturas.

SECADO

El secado de las muestras de aserrín se realiza en una estufa a 70°C hasta alcanzar peso constante, es decir hasta que por lo menos tres pesadas consecutivas coincidan.

El aserrín es secado por cortes, es decir, secando las partículas de distintos tamaños por separado. Los porcentajes de humedad se calculan a partir de la ecuación II.1:

$$\% \text{ de humedad} = 100 * \frac{(\text{masa sin secar} - \text{masa seca})}{\text{masa sin secar}} \quad (\text{II.1})$$

DETERMINACION DEL AREA SUPERFICIAL DEL ASERRIN

Para la determinación del área superficial del refuerzo a partir de isothermas de adsorción se utilizó la aproximación de BET (Felix and Gatenholm, 1990). Este método puede ser usado conociendo el mecanismo predominante de adsorción en superficie. La forma teórica y lineal de una isoterma se expresa como:

$$\frac{p / p_0}{q (1 - p / p_0)} = \frac{1}{q_m c} + \frac{c - 1}{q_m c} p / p_0 \quad (\text{II.2})$$

donde:

p es la presión parcial del gas o vapor utilizado como adsorbato

p_0 es la presión de vapor de saturación del adsorbato líquido

q_m es la concentración en superficie de la monocapa

q es la concentración en superficie de adsorbato y

c es una constante relacionada con el calor de adsorción.

La presión parcial y la concentración en superficie de la monocapa se obtienen de los cromatogramas. Al graficar $(p/p_0) / q(1-p/p_0)$ vs. p/p_0 para el rango $0.05 < p/p_0 < 0.30$, c y q_m pueden calcularse a partir de la pendiente y la ordenada al origen de la recta obtenida.

Un método más exacto para calcular c y q_m consiste en usar una expresión diferencial de la ecuación II.2:

$$\frac{V_N p_0}{W R T_c} = (1 - p / p_0)^2 = q_m + \frac{q_m (c - 1) (1 - p / p_0)^2}{[1 + (c - 1) p / p_0]^2} \quad (\text{II.3})$$

donde:

V_N es el volumen neto de retención corregido por la caída de presión

W la masa del adsorbente en la columna

T_c es la temperatura de la columna y

R es la constante de los gases.

La ecuación II.3 se resuelve por mínimos cuadrados o algún otro método numérico para el rango de $0.05 < p/p_0 < 0.30$, con lo cual se obtienen valores más exactos para c y q_m .

El área interfacial del adsorbente se calcula entonces a partir q_m y A , siendo A un valor aproximado para la sección transversal de la molécula del adsorbato.

La determinación del área superficial del aserrín se realizó en el CINDECA (La Plata, Argentina). Se utilizó un equipo de adsorción BET marca *Micrometrics*, modelo *Accusorb 2.100 E*. El gas adsorbido fue nitrógeno y los volúmenes muertos se determinaron con helio.

CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

La celda de DSC es un pequeño calorímetro donde el calor asociado con las transformaciones que sufre la muestra, se mide por la diferencia de temperatura entre la zona de muestra y la de referencia, la cual según una calibración, se transforma en la diferencia entre el calor que fluye hacia la zona de muestra y el flujo de calor hacia la zona de referencia. Por lo tanto, este equipo, permite la medición de la liberación o absorción de calor de la muestra en función de la temperatura. Esto permite estudiar transformaciones físicas tales como fusión, cristalización y transición vítrea o transformaciones químicas tales como la reacción de polimerización (curado).

Se utilizó un analizador térmico *Du Pont 990* con celda de presión *Du Pont 910* en atmósfera de nitrógeno.

Los calores de reacción de la matriz pura o de sus compuestos se determinaron en modo dinámico, es decir, a una velocidad de calentamiento constante de $10\text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$, utilizando cápsulas cerradas y a una presión de 450 psi para prevenir la apertura de las mismas. Cuando se corrieron muestras previamente curadas se utilizaron cápsulas pinchadas para permitir la salida de volátiles (o vapor de agua) y barrido de nitrógeno para arrastrarlos.

A partir de la interpretación de los termogramas (registro de la variación de entalpía en función de la temperatura) obtenidos en modo dinámico, se puede obtener el calor total de reacción de la siguiente forma:

$$\Delta H_{total} = \frac{E \cdot A \cdot B \cdot \Delta q_s \cdot 60}{m} \quad (\text{II.4})$$

donde:

ΔH_{total} = entalpía de reacción (J/gr)

E = coeficiente de calibración (mW / mV)

A = área bajo la curva (cm²)

B = base de tiempo (min / cm)

Δq_s = sensibilidad (mV / cm)

m = masa de la muestra (mg)

TECNICA PARA DETERMINAR EL VALOR DEL RETENCION DE AGUA (WRV) EN EL ASERRIN

Este método determina la retención de agua como la cantidad relativa de agua que no puede ser extraída de las fibras o partículas exclusivamente por medios mecánicos (fuerza centrífuga). Puede utilizarse tanto con fibras naturales como con fibras artificiales.

Esta técnica responde a la norma ASTM D 2402-90 para fibras textiles, ha sido utilizada previamente en trabajos similares (Raj et al, 1989) y consiste en lo siguiente:

- se secan las muestras hasta peso constante
- se colocan en un tubo de centrifuga 0.3 gr aproximadamente de aserrín y se le agregan 4 ml de agua destilada
- se centrifuga la mezcla durante 15 minutos
- se extrae el sobrenadante y se pesa la muestra húmeda (A)
- se coloca la muestra húmeda en un cristizador y se la seca hasta peso constante (B)
- se calcula $WRV=(A-B)/B$.

DETERMINACION DEL NUMERO ACIDO Y VALOR DE SAPONIFICACION

El número ácido de un material se determina mediante titulación luego de solubilizarlo (o fraccionarlo finamente) en solventes orgánicos inertes, tales como etanol (puro o en solución acuosa), acetona, benceno, o cualquier otro solvente adecuado, con una

solución de hidróxido de sodio o potasio, usando fenolftaleína como indicador, a temperatura ambiente (Urbanski, J., 1977).

Para este trabajo se utilizaron muestras de aserrín de aproximadamente 3 g sumergidas en 50 ml de agua destilada, las cuales se titularon con una solución de hidróxido de potasio alcohólico 2 N y usando un pHmetro para determinar el punto de equivalencia, debido a que el color de la solución y el sólido sumergido enmascaran el punto final obtenidos con indicadores.

El número ácido (en mg de KOH por g) se calcula mediante la ecuación II.5:

$$\text{Número ácido} = \frac{56.1 * v * n}{m} \quad (\text{II.5})$$

donde:

v = volumen (ml) de hidróxido de potasio consumido en titular la muestra

n = normalidad del titulante

m = peso de la muestra, g.

En la saponificación se produce la rotura de los grupos ésteres presentes, por lo tanto la determinación no hace distinción alguna entre los grupos ácidos libres y aquellos combinados en la forma de ésteres. Esto debe tenerse en cuenta en el cálculo del valor de saponificación.

La técnica empleada en este trabajo fue la siguiente: se colocaron aproximadamente 3 g de aserrín en un balón y se le agregaron 25 ml de etanol + 50 ml de benceno y el contenido se agitó para facilitar la mezcla. Se le adicionaron posteriormente 25 ml de hidróxido de potasio alcohólico 2 N y todo el sistema se lleva a ebullición durante 1 hr (reflujo). Luego de este tiempo, se dejó enfriar la muestra y el exceso de KOH se titula con una solución de ácido clorhídrico (con electrodo de vidrio).

El valor de saponificación (mg de KOH por g) se encontró entonces, mediante la ecuación II.6:

$$\text{Número de saponificación} = \frac{56.1 * (n_1 v_1 - n_2 v_2)}{m} \quad (\text{II.6})$$

donde:

n_1 = normalidad del hidróxido de potasio

v_1 = volumen (ml) de hidróxido de potasio agregado

n_2 = normalidad del ácido clorhídrico

v_2 = volumen (ml) del ácido clorhídrico consumido durante la titulación de la muestra

m = peso de la muestra, g.

La concentración de grupos ésteres puede entonces calcularse a partir de la diferencia de los valores anteriores, según:

$$\text{moles de grupos ésteres} = \frac{\text{número de saponificación} - \text{número ácido}}{56.1} \quad (\text{II.7})$$

ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Al iluminar un material con radiación infrarroja de frecuencia apropiada, ocurre una absorción parcial de la energía de la radiación. El registro gráfico del porcentaje de la radiación absorbida (o transmitida) por una sustancia, en función de la longitud de onda o del número de onda de la radiación infrarroja incidente, es lo que se llama espectro infrarrojo, y sus características están íntimamente relacionadas con las vibraciones moleculares. La región del espectro donde aparece una absorción de radiación se llama banda de absorción; la frecuencia o número de onda (cm^{-1}) del pico de máxima absorción, llamada frecuencia de banda, así como la intensidad de la absorción (absorbancia), son datos de gran interés para el estudio de la estructura molecular de la sustancia absorbente.

La absorción infrarroja se basa en el hecho de que cada grupo funcional en una muestra absorbe radiación infrarroja de algunas frecuencias características. La relación entre la intensidad de la luz transmitida y la intensidad de la luz incidente sobre la muestra puede ser relacionada directamente con la concentración de especies absorbentes por la ley de Beer:

$$A_i = \beta_i * l * C_i \quad (\text{II.8})$$

donde A_i es la absorbancia de la especie que puede ser determinada por la altura del pico o por el área del mismo, β_i es el coeficiente de extinción, que es característico de la especie absorbente, l es el espesor de la muestra y C_i es la concentración de la especie absorbente i . Por lo tanto el análisis infrarrojo puede dar una medida directa de la concentración de un grupo funcional en una muestra.

La espectrometría infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) asistida por computadora brinda muchas ventajas sobre el método dispersivo tradicional, incluyendo altos valores de velocidad de barrido y de relación señal / ruido y alta energía. Este tipo de instrumentos se caracterizan además por su alta resolución ($< 0.1 \text{ cm}^{-1}$) y barridos en frecuencias reproducibles y altamente precisos. Este último punto es particularmente importante cuando los espectros resultantes son restados para permitir la detección de pequeñas diferencias químicas entre las muestras.

En la técnica de reflectancia difusa (DRIFT), la luz incidente se refleja y dispersa desde una superficie opaca. La radiación entra a la muestra y se refleja, refracta, dispersa y absorbe en diferentes grados. La radiación emergente abandona la superficie en todas las direcciones y, con el equipo óptico adecuado, se la dirige hacia el detector (figura II.1). Si la reflexión especular es baja, el espectro de DRIFT resulta similar al de transmisión. El tratamiento teórico del fenómeno por la radiación difusa pura (Culler et al, 1984) indica que la intensidad de la señal, que depende de la reflectancia de los materiales, es una función del coeficiente de absorción molar (k) y del coeficiente de dispersión (s), como se muestra en la expresión de Kubelka-Munk (ecuación II.9):

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2 R_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad (\text{II.9})$$

donde R_{∞} es la reflectancia de una muestra perfectamente difusa.

La teoría predice una variación lineal de $f(R_{\infty})$ con la concentración de la muestra, por lo que la ley de Kubelka-Munk sería tan útil para el análisis de DRIFT como la ley de Beer lo es para absorción. En la práctica, se deben tener en cuenta algunas reglas para obtener espectros confiables:

- el espesor de la muestra debe ser suficientemente grande, de modo que incrementos mayores no cambien la reflectividad,
- se debe mantener constante el coeficiente de dispersión, manteniendo el tamaño de partícula de la muestra constante.

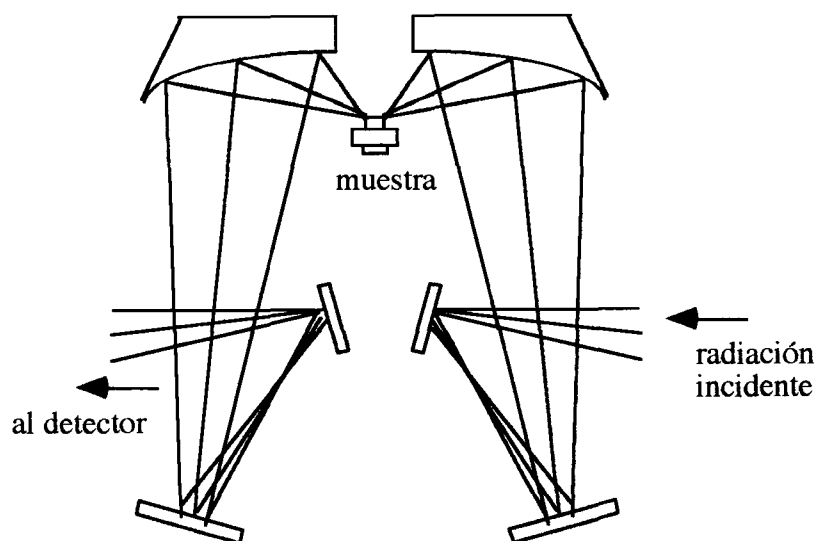


Figura II.1. Esquema de la celda de DRIFT

Se utilizó un equipo marca *Bruker IFS 25*. Las muestras de resina se analizaron a partir de espectros de transmisión. Cada muestra diluída en bromuro de potasio se corrió usando 32 scans y una resolución de 2 cm^{-1} .

Para las muestras de aserrín se usó una celda de reflectancia difusa (DRIFT) *Barnes Analytical / Spectra Tech* y se realizó la correspondiente corrección para transformar los espectros a unidades de Kubelka-Munk. Cada muestra diluída en KBr en polvo se corrió usando 500 scans y una resolución de 2 cm^{-1} .

La corrección de la línea base, así como la sustracción de espectros se realizó con el software propio del equipo.

ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR (NMR)

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (NMR) es una técnica basada en la medida de la absorción de radiación en la región de frecuencias de 4 a 600 MHz, que corresponde a un rango de longitud de onda desde aproximadamente 75 a 0.5 m. En la espectroscopía NMR, los núcleos de los átomos (en lugar de los electrones de las órbitas externas, como en la absorción infrarroja) están involucrados en el proceso de absorción,

por lo tanto, para que los núcleos desarrollen el estado energético necesario para que esta absorción ocurra, es necesario someter a la muestra a un campo magnético externo de varios cientos de Gauss.

La absorción es función de las propiedades magnéticas de algunos nucleos atómicos en la molécula. Un gráfico de la absorción de energía de radiofrecuencias versus el campo magnético externo da un espectro NMR.

El núcleo atómico puede ser clasificado de acuerdo a su spin molecular. Los únicos núcleos que pueden absorber radiación electromagnética son aquellos para los cuales el número cuántico de spin es distinto de cero, los mas comúnmente usados son ^1H y ^{13}C .

Los espectros NMR se realizaron en el Dpto. de Química Orgánica de la Universidad de Bs. As., utilizando un espectrómetro *Bruker ACE 200*, y cloroformo deuterado como solvente. Los espectros de ^1H -NMR se realizaron a 200.1 MHz y los de ^{13}C -NMR a una frecuencia de 50.3 MHz.

La resina se caracterizó usando espectroscopía ^{13}C -NMR para el análisis cualitativo y ^1H -NMR para la determinación de los constituyentes en forma cuali y cuantitativa.

MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO

La microscopía electrónica de barrido es una técnica que forma una imagen de una región microscópica de la superficie de una muestra. Un haz de electrones de 5 a 10 nm de diámetro barre la superficie y la interacción del haz con la muestra produce una serie de fenómenos: dispersión o absorción de electrones, emisión de rayos X o luz visible. Cualquiera de estas señales puede ser medida continuamente por métodos adecuados y permite reconstruir electrónicamente la imagen de la superficie de la muestra.

Las microscopías se realizaron en el Centro Regional de Investigaciones Básicas y Aplicadas de Bahía Blanca (CRIBBAB). Se utilizó un microscopio electrónico de barrido *Philips SEM 505*. Se observó por un lado, la superficie de fractura de probetas, previamente cubiertas con oro (metalización) y por otro, muestras de aserrín con y sin tratamiento superficial.

DETERMINACION DE LA DENSIDADES DE PROBETAS

Técnica de flotación:

Se utilizaron mezclas de tolueno (límite inferior, densidad=0.87 g/ml) y CCl₄ (límite superior, densidad=1.59 g/ml).

Se trabajó de la siguiente forma:

- se prepara una solución de tolueno y CCl₄ de densidad aproximada a la de la probeta incógnita
- se sumerge la probeta en la solución
- si la probeta flota, se agrega gota a gota tolueno (para disminuir la densidad de la solución); si se hunde se agrega CCl₄.
- se repite el paso anterior hasta que la probeta queda suspendida en el medio de la solución
- se determina la densidad de la solución, que será equivalente a la densidad del material cargado.

Por picnometría:

Se utilizó un picnómetro de boca ancha de 25 ml, cerrado con un tapón esmerilado provisto de un capilar por donde se escurre el exceso de líquido. Los ensayos se realizaron a temperatura constante (15-20°C).

La densidad se calculó como (ASTM D 792-87):

$$\rho = \frac{b - e}{w - e} \quad (\text{II.10})$$

donde e es el peso del picnómetro (limpio y seco), w es el peso del picnómetro con agua destilada termostatizada y b el peso del picnómetro con la sustancia de densidad desconocida.

TRATAMIENTOS QUIMICOS REALIZADOS A LA HARINA DE MADERA

TRATAMIENTO A TEMPERATURA AMBIENTE CON ANHIDRIDO MALEICO

Esta modificación superficial se realizó siguiendo el procedimiento detallado a continuación:

- Se sumerge el aserrín en una solución de anhídrido maleico, con o sin catalizador (se usa acetona como solvente). El porcentaje en peso de anhídrido maleico se determina en base a la masa de aserrín.
- El aserrín permanece en contacto con la solución 24 hs. a temperatura ambiente con agitación continua.
- Se deja que la preparación decante y se extrae el sobrenadante con una pipeta.
- Se lava el aserrín con el solvente seleccionado, al menos tres veces, para eliminar el exceso de maleico.
- Se seca la muestra hasta alcanzar peso constante en estufa a 70°C.

En todos los casos se usó aserrín que atraviesa la malla 200 y queda retenido en la 250 y 20 ml de solvente por gramo de muestra a tratar.

TRATAMIENTO ALCALINO

El propósito de este tratamiento es aumentar el área interfacial de las partículas de aserrín para facilitar su posterior esterificación. La técnica empleada fue la siguiente:

- se sumergió la muestra en una solución acuosa de NaOH (10% p/p) durante 1.5 hs a temperatura ambiente con agitación constante.
- se filtró el aserrín y se lo lavó posteriormente con agua destilada, con una solución de agua-etanol (50:50) y finalmente con etanol.
- se secó la muestra en estufa a 70 °C hasta peso constante (aproximadamente 24 hs).

Los lavados con agua destilada sirven simplemente para eliminar el NaOH que pudiera haber quedado retenido entre las fibras o partículas.

TRATAMIENTO CON ANHÍDRIDO MALEICO A 140°C

Esta modificación superficial se realizó siguiendo el procedimiento detallado a continuación:

- se colocó la muestra de aserrín en una solución concentrada de anhídrido maleico en xileno (4.08 N).
- se elevó la temperatura de la reacción manteniendo la mezcla a reflujo (140° C) durante el tiempo seleccionado (24 hs aseguran reacción completa según Clemons et al (1992)).
- luego del tratamiento, la muestra se secó para eliminar el xileno.
- se lavó repetidas veces con agua destilada para eliminar el exceso del anhídrido maleico que no hubiera reaccionado. Para facilitar esta eliminación se realizaron primero 2 lavados con agua destilada a 80° C, seguidos por otros dos a 60° C y para finalizar un último enjuague a temperatura ambiente.
- finalmente, la muestra se secó hasta alcanzar peso constante a 70° C.

La reacción se llevó a cabo en un reactor tanque agitado calefaccionado mediante una camisa por la cual circuló aceite de siliconas.

TECNICAS DE ELABORACION DE MATERIALES **COMPUESTOS**

PREPARACION DE PROBETAS SIN CARGA

La resina se prepara de la siguiente manera:

- se muele finamente la resina sólida en un mortero.
- se agrega lentamente la solución de peróxido de benzoilo en estireno, mezclando continuamente.
- se completa con estireno hasta alcanzar el porcentaje en peso deseado sin dejar de mezclar.
- una vez que la resina está completamente disuelta, se cuela en un molde de vidrio de 10x14 cm previamente cubierto con desmoldante siliconado en aerosol (Siliar 16, Siliar S.A., Argentina).
- se deja degasar durante 24 hs. aproximadamente (hasta desaparición de las burbujas)
- se cura en estufa: 2 horas a 50°C, luego 1.5 horas a 80°C y por último se postcura 2 horas a 150°C.

PREPARACION DE PROBETAS CON CARGA

La resina se prepara como en el caso anterior, luego:

- se le agrega el porcentaje deseado de carga y se mezcla durante aproximadamente una hora en un mezclador intensivo (tipo Brabender).
- se coloca el material en un molde cilíndrico de aluminio de 14.5 cm de diámetro cubierto con films de polietilentereftalato (PET), que actúa como desmoldante. El molde utilizado consta de una base plana, un anillo y un pistón, posibilitando la posterior transmisión de la presión en forma homogénea a toda la probeta (Figura II.2).
- se coloca el molde abierto en estufa a 50°C durante 2 hs para permitir la salida de las burbujas de aire que pudieran haber quedado atrapadas en la mezcla
- se cierra el molde y se cura luego a 80°C en una prensa hidráulica a 6.4 Ton (equivalente a 3.8 MPa) durante 1.5 horas. La presión aplicada se mantiene en un valor constante durante la etapa de curado.
- se postcura en estufa a 150°C durante 2 hs para asegurarse que la reacción alcanzó la máxima conversión.

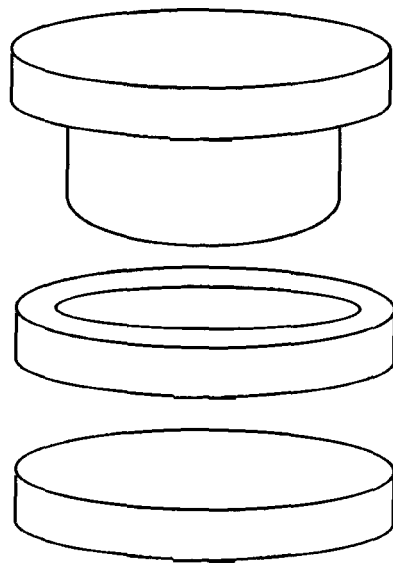


Figura II.2. Esquema del molde empleado en la elaboración de probetas con carga.

ENSAYOS MECANICOS

FLEXION EN TRES PUNTOS

La resistencia a la flexión mide la capacidad del material para soportar esfuerzos aplicados perpendicularmente a su eje longitudinal. La carga introducida es una combinación de esfuerzos de tracción y compresión, como se ilustra en la figura II.3.

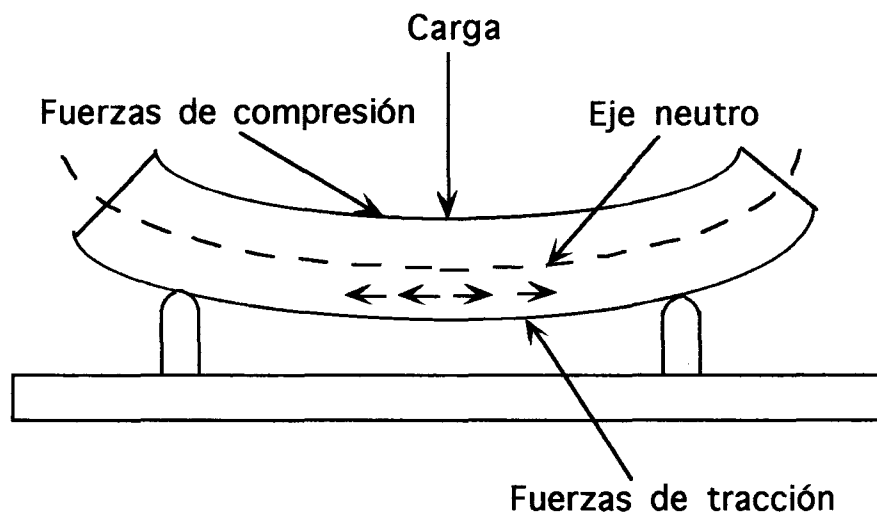


Figura II.3. Esfuerzos aplicados a la probeta durante un ensayo de flexión en tres puntos.

Las propiedades elásticas se calculan en términos de los valores máximos de tensión y deformación que tienen lugar en el área externa de la probeta.

En algunos materiales, respetando las dimensiones que aseguran una apropiada relación de esbeltez, los módulos de tracción y flexión coinciden. Cabe decir, que el ensayo de flexión presenta algunas ventajas sobre el de tracción. Una de ellas es que para pequeños desplazamientos, las deformaciones reales son lo suficientemente grandes como para ser medidas con precisión.

El principio del ensayo normalizado, es la medición simultánea de la carga aplicada y de la deformación inducida a una velocidad de desplazamiento uniforme. En

este ensayo se coloca la muestra sobre dos soportes y se carga en el punto medio, resultando un sistema cargado en tres puntos, como se observa en la figura II.4.

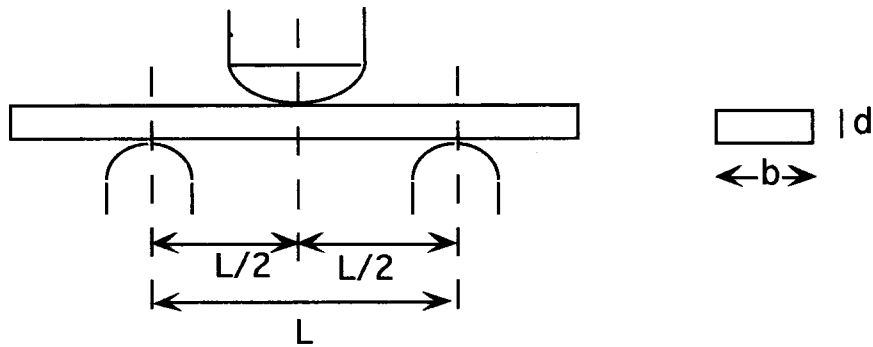


Figura II.4. Esquema de la carga de la probeta en un ensayo de flexión en tres puntos.

Las propiedades mecánicas de las probetas se calculan entonces, a partir de las curvas de carga vs. desplazamiento, utilizando las siguientes ecuaciones:

$$E_b = L^3 m / 4 b d^3 \quad (\text{II.11})$$

$$\sigma_b = 3 P L / 2 b d^2 \quad (\text{II.12})$$

$$r = 6 D d / L^2 \quad (\text{II.13})$$

donde:

r = deformación (adimensional)

σ_b = tensión en la cara sometida a tracción evaluada en el punto medio

E_b = Módulo en flexión

D = máxima deflexión en el centro de la probeta

d = espesor de la probeta

L = distancia entre apoyos (span)

b = ancho de la probeta

P = carga máxima

m = pendiente inicial de la porción recta de la curva carga-desplazamiento

Las probetas usadas en este trabajo se cortaron, a partir de las placas moldeadas, mediante una sierra mecánica refrigerada con agua .

Los ensayos de flexión en tres puntos se realizaron en una máquina universal de ensayos *Shimadzu* - Autograph S-500-C. El ensayo se realiza según la norma ASTM

D 790-86 utilizando el procedimiento A del método 1, correspondiente a la determinación de propiedades de plásticos o plásticos reforzados. Las dimensiones de las probetas se determinaron a partir del espesor de las placas de acuerdo a las relaciones de esbeltez sugeridas por la norma.

COMPRESION UNIAXIAL

Dado que las resinas poliéster y sus materiales compuestos son frágiles a la tracción, la construcción de la curva completa tensión vs deformación a temperatura ambiente debe realizarse en compresión. En esta modalidad de ensayo se suprime la fractura frágil, ya que los defectos intrínsecos del material ven inhibida su capacidad de propagar, y en consecuencia deforman.

Los ensayos en compresión se realizaron en una máquina universal de ensayos servohidráulica marca *Instron* modelo 8501. El ensayo se realiza según la norma ASTM D 695-85, correspondiente a la determinación de propiedades de plásticos rígidos. En todos los casos se utilizó una velocidad de cabezal de 0.5 mm/min. Las probetas fueron prismáticas (debido a la alta viscosidad de los materiales compuestos, resultó imposible la colada en tubos para moldear cilindros) de aproximadamente 3 x 3 mm² de base y una relación de esbeltez (altura / lado de la base) entre 1.5 y 2.

La adquisición de datos (carga vs desplazamiento) se realizó con el software propio del equipo. Las curvas se convirtieron luego en tensión verdadera vs deformación suponiendo que la deformación tuvo lugar a volumen constante. Bajo esta suposición:

$$A_0 h_0 = A h \quad (\text{II.14})$$

donde A y h son, respectivamente, el área y la altura de la probeta, el subíndice ₀ representa las condiciones iniciales. Entonces, suponiendo que la deformación que sufre la probeta, es la correspondiente al desplazamiento del cabezal (ϵ), las áreas puntuales se calculan según la siguiente relación:

$$h = h_0 - \epsilon \quad \text{y} \quad A = \frac{A_0}{1 - \epsilon / h_0} \quad (\text{II.15})$$

Entonces, se calculó la tensión verdadera y la deformación como:

$$\sigma_{verdadera} = \frac{c \arg a}{A} \quad \text{y} \quad \text{deformación} = \frac{\text{desplazamiento}}{L_0} \quad (\text{II.16})$$

El módulo elástico se evaluó como la pendiente de la curva tensión verdadera vs. deformación en la zona lineal (bajas deformaciones).

ANALISIS DINAMICO MECANICO (DMA)

En un análisis mecánico diferencial, la respuesta (deformación, ϵ) de un material a una excitación periódica, se mide mediante un transductor. Para una excitación sinusoidal forzada a una frecuencia fija, la tensión y la deformación vienen dadas por :

$$\text{deformación, } \epsilon = \epsilon_0 \text{ sen } (\omega t) \quad (\text{II.17})$$

$$\text{tensión, } \sigma = \sigma_0 \text{ sen } (\omega t + \delta) \quad (\text{II.18})$$

donde ω es la frecuencia angular y δ es el ángulo que mide el desfase entre la tensión y la deformación.

Los resultados de las corridas en DMA se presentan normalmente como el módulo complejo, $E^* = E' + E''$, donde E^* es el modulo complejo, E' es la parte real o elástica del módulo, que es una medida de la energía almacenada elásticamente y E'' es la parte imaginaria o módulo de pérdida, que representa la pérdida de energía por disipación viscosa.

La tangente del ángulo de desfase ($\tan \delta$) es la relación entre E'' y E' , y se define como:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (\text{II.19})$$

La $\tan \delta$ es una medida de la relación entre la energía disipada como calor respecto de la máxima energía almacenada en el material y representa la amortiguación del mismo.

Se utilizó un analizador dinámico mecánico *Perkin Elmer*, modelo *DMA 7e*. Los ensayos se llevaron a cabo con barrido de temperatura, con un sistema de medición en flexión en tres puntos. Todas las corridas se realizaron a una velocidad de calentamiento de 10°C por minuto y manteniendo las tensiones dinámica y estática aplicadas en 3×10^5 y 5×10^5 Pa respectivamente. La frecuencia aplicada se fijó en 1 Hz. La distancia entre apoyos fue de 15 mm. La sección transversal de la probeta fue de $3 \times 2 \text{ mm}^2$ aproximadamente.

REFERENCIAS

ASTM D 695-85

ASTM D 790-86

ASTM D 792-87

ASTM D 2402-90

Clemons, C, Young, R. A, Rowell, R. M., "*Moisture Sorption Properties Of Composite Boards From Esterified Aspen-Fiber*", Wood and Fiber Science, Vol. **24**, No. 3 (1992).

Culler, S. R., McKenzie, M. T., Fina, L. J., Ishida, H., Koenig, J. L., *Applied Spectroscopy*, Vol. **38**, pp. 791 (1984).

Felix, J. M., Gatenholm, P., "*Evaluation of Surface Treatments for Cellulose Fibers and Interfacial Interactions in Composites*", from: "Controlled Interphases in Composite Materials", Elsevier Science Publishing Co., Inc. Ed. H. Ishida (1990).

Raj, R. G., Kokta, B. V., Dembele, F., Sanschagrain, B., "*Composites of Cellulose Fibers with Polypropylene: Effect of the Fiber Treatment on Dispersion in the Polymer Matrix*", J. App. Polym. Sci., Vol. **38**, pp 1987-1996 (1989).

Urbanski, J., "*Estimation of Chemical Characteristics*", in "Handbook of Analysis of Synthetic Polymers and Plastics", Urbanski, J., Czerwinski, W., Janicka, K., Majewska, F., Zowall, H., Editors, John Wiley & Sons, Inc., Polonia, Cap. I, pp. 49-54 (1977).

CAPITULO III

CARACTERIZACION DE
MATERIALES

En este capítulo se hará una descripción del sistema seleccionado para el desarrollo experimental, constituido por una resina poliéster insaturada entrecruzada con estireno y aserrín de *Eucalypto Saligna*.

El sistema químico se seleccionó fundamentalmente por razones de economía y disponibilidad. Ambos materiales de partida, matriz y refuerzo, son materiales de bajo costo y gran disponibilidad. Por otro lado, la resina poliéster, posee una baja viscosidad inicial (200 cp aproximadamente), lo que permite evacuar las burbujas de aire y facilita la fabricación de materiales compuestos.

MATRIZ

Las resinas poliéster insaturadas constituyen los polímeros termorrígidos de mayor uso, ya que ofrecen un buen balance de propiedades, son relativamente de bajo costo y se adaptan a la mayoría de los procesos de fabricación. Actualmente son usadas mayoritariamente para la fabricación de laminados reforzados con fibra de vidrio, utilizados en aplicaciones estructurales (construcción). Estas resinas son mezclas de polímeros lineales que resultan de la esterificación de ácidos insaturados difuncionales (ó sus anhídridos) con un glicol, disueltos en un monómero polimerizable, comúnmente estireno, que suministra las unidades para entrecruzar las cadenas y producir una red tridimensional. Los dos componentes reaccionan (en presencia de un iniciador, peróxido), y en algunos casos se agrega además un acelerador de la reacción, dando lugar a una red rígida entrecruzada, sin capacidad de fundir (polímero termorrígido) (Paauw and Pizzi, 1993).

Se trabajó con una resina comercial derivada del bisfenol A-fumarato, denominada RQ 426/s, provista por Perlynac S. A. (Argentina) en forma de pellets (sin diluyente estireno), lo que facilitó su conservación y evitó posibles reacciones por acción de agentes externos (luz, calor). El fabricante, describe este producto como una resina de altísima resistencia química, adecuada para usarse en plásticos reforzados con fibra de vidrio, en la fabricación de equipos para la industria alimenticia, como así también en el recubrimiento de tanques de acero y hormigón armado.

El solvente utilizado para entrecruzar esta resina es estireno (diluyente STV) provisto por Perlynac S.A. Es un líquido a temperatura ambiente (punto de ebullición: 145-146 °C) y su densidad es de 0.89 g/ml.

Como iniciador de la reacción se usó peróxido de benzoilo (Lucidol 75%) provisto por Akzo Chemicals S.A. (Argentina). El agua presente en el iniciador se separa mezclando el iniciador comercial con estireno. El peróxido pasa a la fase orgánica, la cual se separa por centrifugación.

CARACTERIZACION

La caracterización de la resina se llevó a cabo utilizando las siguientes técnicas:
Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)
Resonancia Magnética Nuclear (NMR)
Calorimetría Diferencial Dinámica (DSC)
Determinación del contenido de humedad

ESPECTROSCOPIA FTIR

El espectro infrarrojo de transmisión de la resina en polvo se muestra en la Figura III.1. El espectro obtenido se corresponde con los espectros de referencia de resinas poliéster derivadas del bisfenol A y del ácido fumárico. Se realizó la siguiente asignación de acuerdo a Lucas (1991).

Los picos que aparecen a 1509 y 830 cm^{-1} corresponden al benceno p-disustituido (bisfenol A), los picos a 1249 y 1049 cm^{-1} pertenecen a los éteres aromáticos y alifáticos respectivamente.

La banda a 1730 cm^{-1} representa la absorbancia debida a los modos de estiramiento del grupo carbonilo del fumarato,

la banda a 1650 cm^{-1} representa la absorbancia debida a los modos de estiramiento de las dobles ligaduras de los fumaratos,

la banda a 982 cm^{-1} representa la absorbancia debida a los modos de vibración de deformación trans de los dobles enlaces de los fumaratos,

la banda ancha ubicada en la zona de 2942 cm^{-1} representa la absorbancia debida a los modos de estiramiento de las uniones C—H.

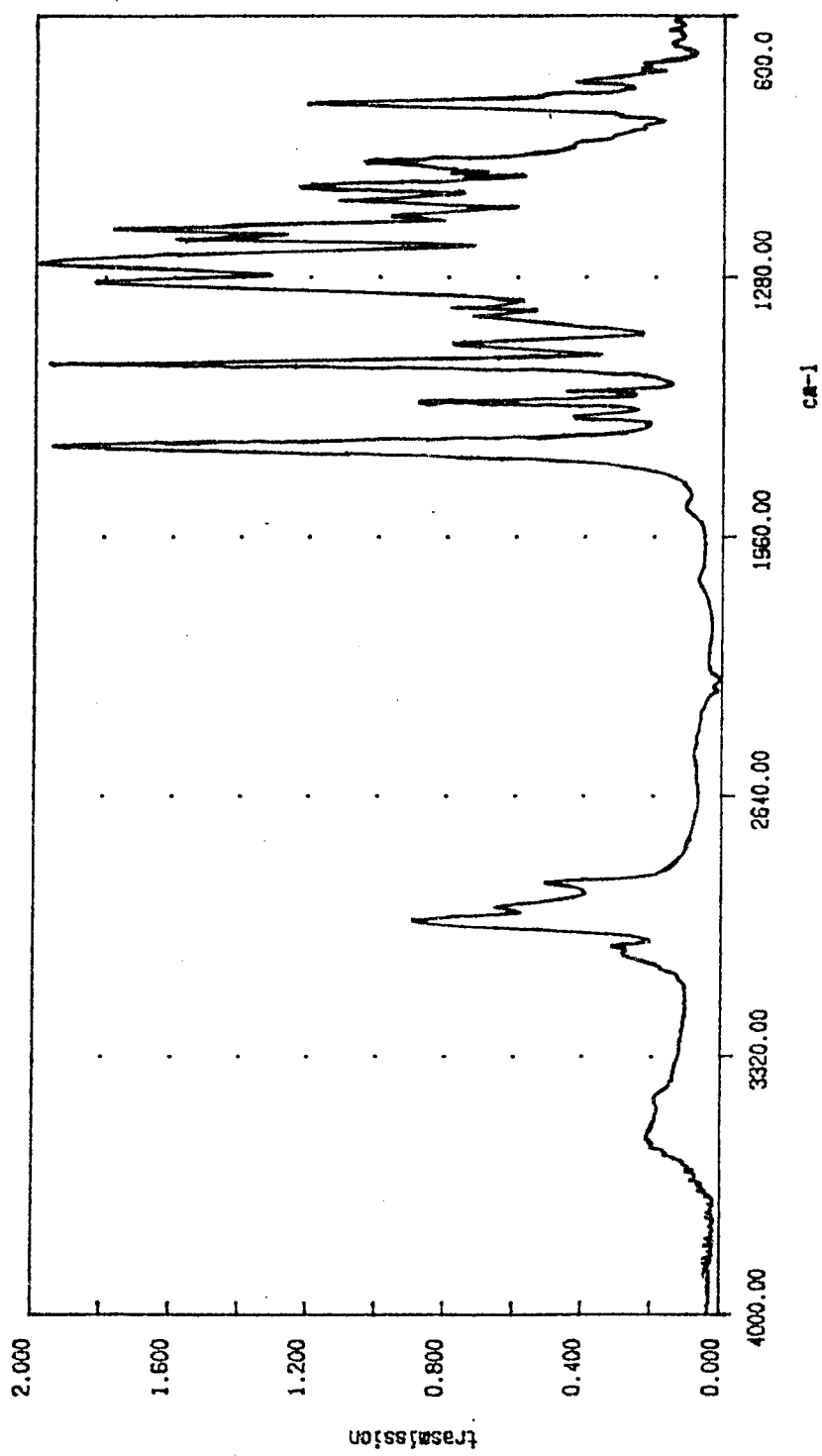


Figura III.1. FTIR de la resina poliéster de base bisfenol A

ESPECTROSCOPIA NMR

Los espectros obtenidos corresponden a la resina pura (sin estireno).

En primer lugar se procedió a la identificación de los componentes por comparación de las posiciones de resonancia de las señales en el espectrograma de las muestras con las indicadas en las tablas obtenidas a partir de compuestos modelo, o sea compuestos cuya estructura es probable que esté presente en esta resina poliéster (Bisso, 1986).

En el caso de los ácidos, tanto el registro de sus espectros como tal, o como ésteres, no presentan importantes diferencias. Pero en el caso de los alcoholes, las señales de aquellos protones vecinos al oxígeno son desplazados significativamente a campos bajos cuando estos son esterificados, además de ser dependientes del ácido que esterifica.

En los espectros de $^1\text{H-NMR}$, por medio del registro de curvas de integración, puede realizarse el análisis cuantitativo. Por lo tanto, una vez realizada la identificación cualitativa y asignadas todas las señales del espectrograma, se procedió a medir las áreas de aquellas señales que, por estar lo suficientemente resueltas y libres de superposición, fueron elegidas para el análisis cuantitativo.

El cálculo de la relación de ácidos no ofrece mayores dificultades, mientras que en el caso de los alcoholes, la interferencia producida por los grupos hidroxilos provenientes de los alcoholes terminales, y de aquellos que no han reaccionado, constituyen la principal fuente de error (Bisso, 1986).

La resina de base bisfenol A se ha caracterizado usando espectroscopía $^{13}\text{C-NMR}$ para confirmar el análisis cualitativo y $^1\text{H-NMR}$ para la determinación de los constituyentes de la misma en forma cuali y cuantitativa. Ambos espectros pueden verse en las figuras III.2 y III.3 respectivamente.

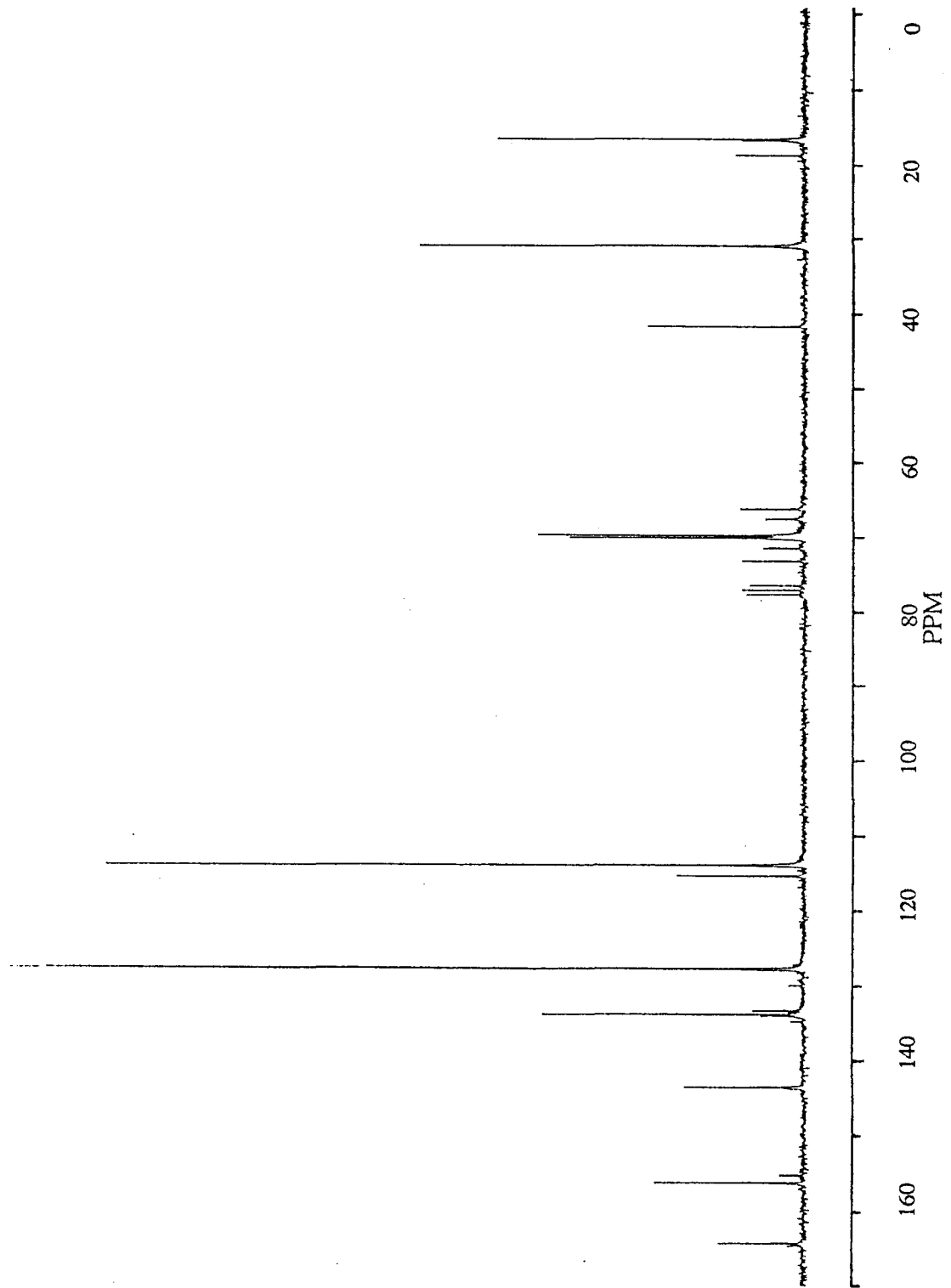


Figura III.2. Espectro de ^{13}C -NMR de resina poliéster base bisfenol A

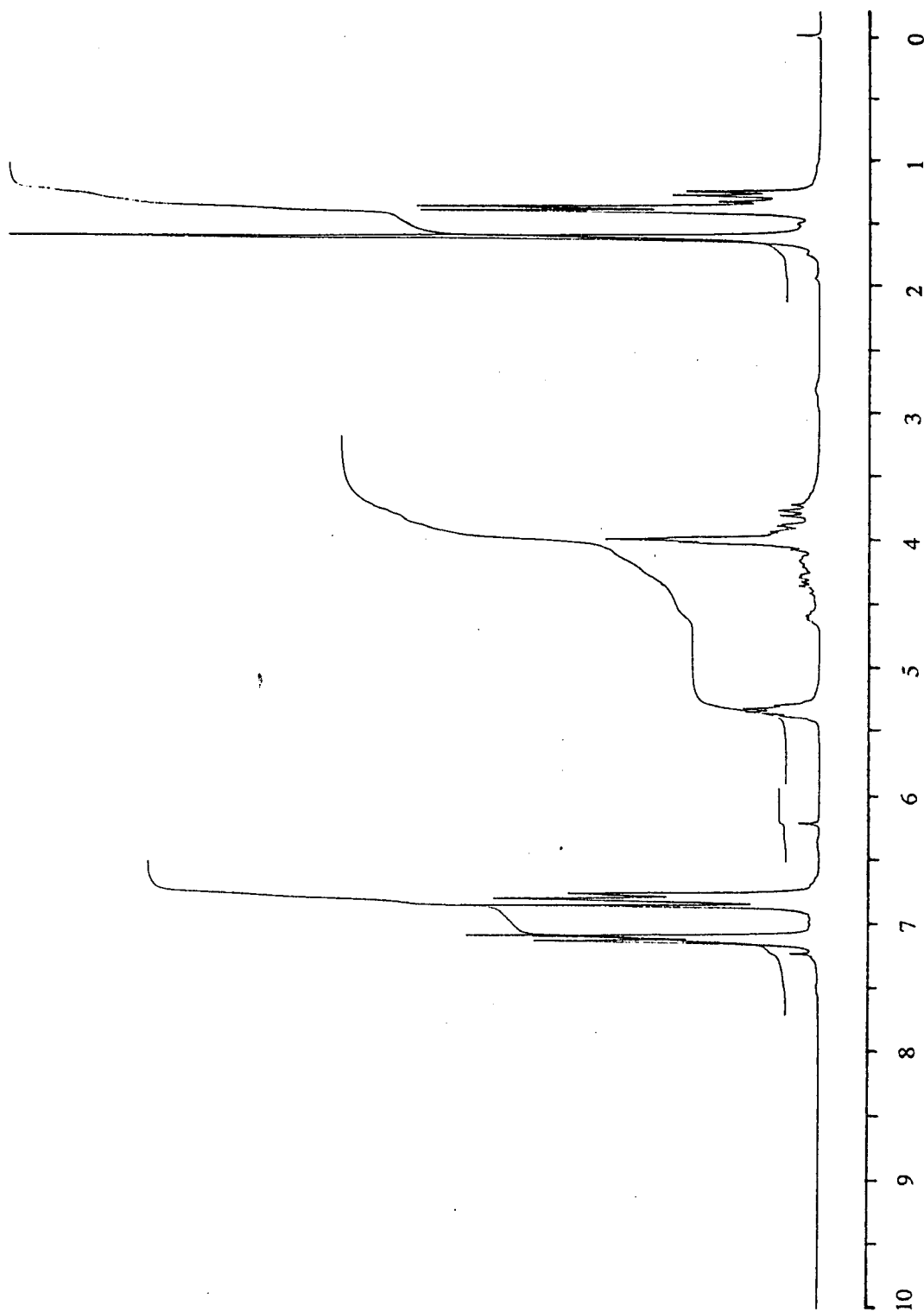


Figura III.3. Espectro de $^1\text{H-NMR}$ de resina poliéster base bisfenol A

Las asignaciones para los picos del espectro de ^{13}C -NMR encontrados se presentan en la tabla IV.

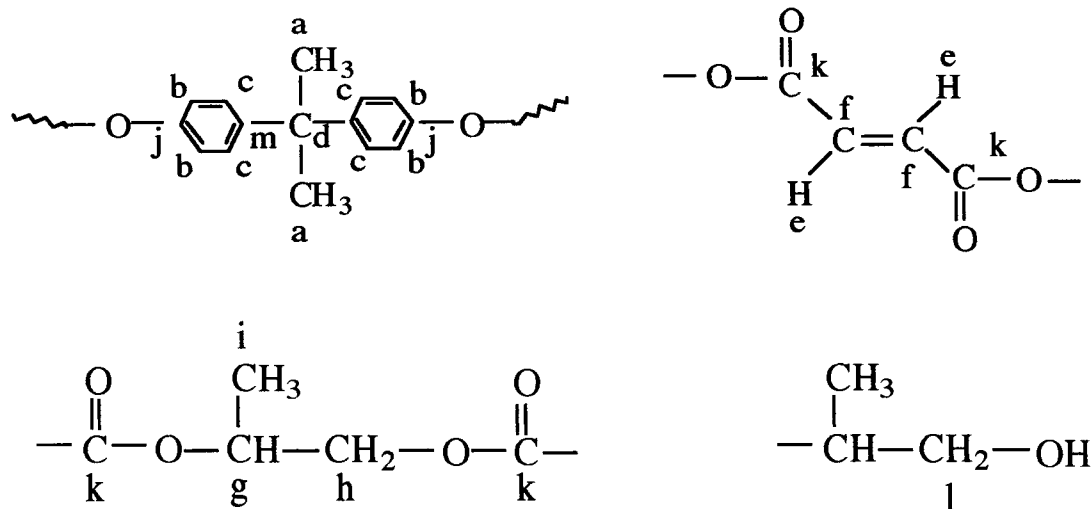


Tabla IV. Asignaciones de picos para el espectro de ^{13}C -NMR de la resina base bisfenol A.

señal (ppm)	asignación
16.6	metilos del propilenglicol (i)
30.9	metilos del bisfenol A (a)
41.6	C cuaternario del bisfenol A (d)
69.3	metinos del propilenglicol o dipropilenglicol (g)
70.0	metilenos del propilenglicol o dipropilenglicol (h)
77.0	solvente (cloroforno deuterado)
113.9	C de los anillos aromáticos del bisfenol A (en meta respecto del carbono cuaternario) (b)
129.9	C de los anillos aromáticos del bisfenol A (en orto respecto del carbono cuaternario) (c)
133.7	C de la doble ligadura correspondiente al fumarato (f)
143.5	C de los anillos aromáticos del bisfenol A unidos al carbono cuaternario (m)
156.2	C de los anillos aromáticos del bisfenol A unidos al oxígeno (j)
164.3	C perteneciente a la unión éster (k)

Las asignaciones realizadas en el espectro de ^1H NMR se presentan en la tabla V. Las áreas de los picos (de acuerdo a las curvas de integración) relativas al pico a del

espectro de ^1H se muestran en la tabla VI, donde también se indican la cantidad de hidrógenos correspondientes a cada pico (calculados considerando que el área del pico **a** corresponde a 6 hidrógenos).

Tabla V. Asignaciones de picos para el espectro de $^1\text{HNMR}$ de la resina base bisfenol A.

señal (ppm)	asignación
1.24-1.50	metilos de cadena del propilenglicol y dipropilenglicol (i)
1.50-1.76	metilos del bisfenol A (a)
3.50-4.00	metilenos terminales del propilenglicol (l)
4.00-4.70	metilenos de cadena del propilenglicol y dipropilenglicol (h)
5.10-5.40	metinos del propilenglicol (g)
6.70-6.80	H de los anillos aromáticos del bisfenol A en meta respecto al carbono cuaternario (b)
6.80-6.90	H correspondientes a las dobles ligaduras del fumarato (e)
7.00-7.15	H de los anillos aromáticos del bisfenol A en orto respecto al carbono cuaternario (c)
7.23	solvente (cloroformo deuterado)

Tabla VI. Area relativa y cantidad de hidrógenos de cada pico para la resina de base bisfenólica.

pico	a	b	c	e	g	h	i	l
área rel	1	0.687	0.687	0.283	0.252	0.5	0.687	0.183
n° hidr	6	4.12	4.12	1.70	1.51	3.00	4.12	1.10

Teniendo en cuenta estas áreas, resultan las siguientes relaciones porcentuales molares:

Monómero	% molar
Bisfenol A	29.05
Acido fumárico	24.10
Propilenglicol	46.85

A partir de estos datos, la concentración de insaturaciones resulta ser de 2.18×10^{-3} equivalentes por gramo de resina.

CALORIMETRIA DIFERENCIAL DINAMICA

Se realizó la caracterización térmica de la resina mediante el DSC a una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. La temperatura de transición vítrea de la resina sólida (no entrecruzada), resultó ser de 53°C .

Se determinó también el calor de reacción de la resina preparada con 35% p/p de estireno (incluyendo el estireno usado para la extracción del peróxido) y 1.5% p/p (sobre el total resina sólida + estireno) de iniciador. Las corridas empezaron a temperatura ambiente y se continuaron hasta los 200°C , a una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. La entalpía de polimerización (promedio de tres corridas) resultó ser $292.39 \pm 3.36 \text{ J/gr}$.

Por otro lado, el cálculo teórico del calor de reacción para conversión total puede realizarse a partir de los siguientes datos:

$N = 2.18 \times 10^{-3}$ moles de dobles ligaduras/gr de resina poliéster bisfenólica

Calor de polimerización por doble ligadura del estireno (ΔH_s) = 15.7 Kcal/mol
(Lucas, 1991)

Peso molecular del estireno (M_{estireno}) = 104 gr/mol

Entonces, tomando 100 gr de resina como base de cálculo:

$$100\text{gr} * X (\text{mol } C=C/\text{gr}) = 35 \text{ gr}/M_{\text{estireno}}(\text{gr/mol}) + 65\text{gr} * N (\text{mol } C=C/\text{gr poliéster})$$

$$X = (N * 65 + 35/104)/100 = 0.00478 \text{ mol } C=C/\text{gr}$$

luego,

$$\Delta H_{\text{conversión}=1} = X \times \Delta H_s = 0.0750 \text{ Kcal/gr} = 314.22 \text{ J/gr}$$

Esta discrepancia con el valor experimental puede ser atribuido a que la conversión no es completa. En éste último caso, se puede estimar la conversión alcanzada como:

$$\text{conversión} = \Delta H_{\text{medido}} / \Delta H_{\text{conversión}=1}$$

$$\% \text{ conversión} = 292.39 / 314.22 \times 100 = 93.05 \%$$

Este resultado concuerda con los valores de conversión final alcanzada reportados en bibliografía (Lucas, 1991).

Se midió también el calor de reacción de muestras preparada en la misma forma que las anteriores, cambiando únicamente la cantidad de estireno a 40% en peso, resultando ser de 325.22 J/gr, algo superior respecto al valor obtenido para un 35% de estireno. Esta formulación (40% estireno, relación de insaturaciones de estireno a insaturaciones de poliéster de 3) es similar a las usadas comercialmente y siendo su viscosidad menor a la anterior, facilita la formulación de los compuestos cargados con partículas vegetales. Por esta razón es la formulación que se usó en el resto del trabajo. Siguiendo el esquema de cálculo anterior, se puede determinar también en este caso el calor de reacción para conversión completa, que resulta ser de 338.94 J/gr, con lo cual la conversión alcanzada es del 96%.

Se determinaron además las temperatura de transición vítrea para las resinas preparadas con 35 y 40 % de estireno. Los resultados se muestran en la tabla VII. En la Figura III.4 se indica con una flecha la ubicación de la transición vítrea según los tres criterios más habituales.

Tabla VII. Temperaturas de transición vítrea de resina de base bisfenólica para distintos porcentajes de estireno.

% de estireno	T _{g1} (°C)	T _{g2} (°C)	T _{g3} (°C)
35%	105.0	131.5	158.0
40%	102.5	129.0	154.0

DETERMINACION DEL CONTENIDO DE HUMEDAD

Las resinas poliéster insaturadas son usadas ampliamente como matriz en polímeros reforzados con fibra de vidrio. Los efectos adversos de la absorción de humedad sobre las propiedades mecánicas de estos materiales son bien conocidos (Whitaker et al, 1991) por lo cual es importante determinar las características de la matriz en estas condiciones.

Para la determinación del aumento de peso de las muestras (debido a la absorción de agua) se prepararon cámaras en condiciones de humedad controladas. Las mismas consistieron en desecadores, en cuyo fondo se colocó una solución de

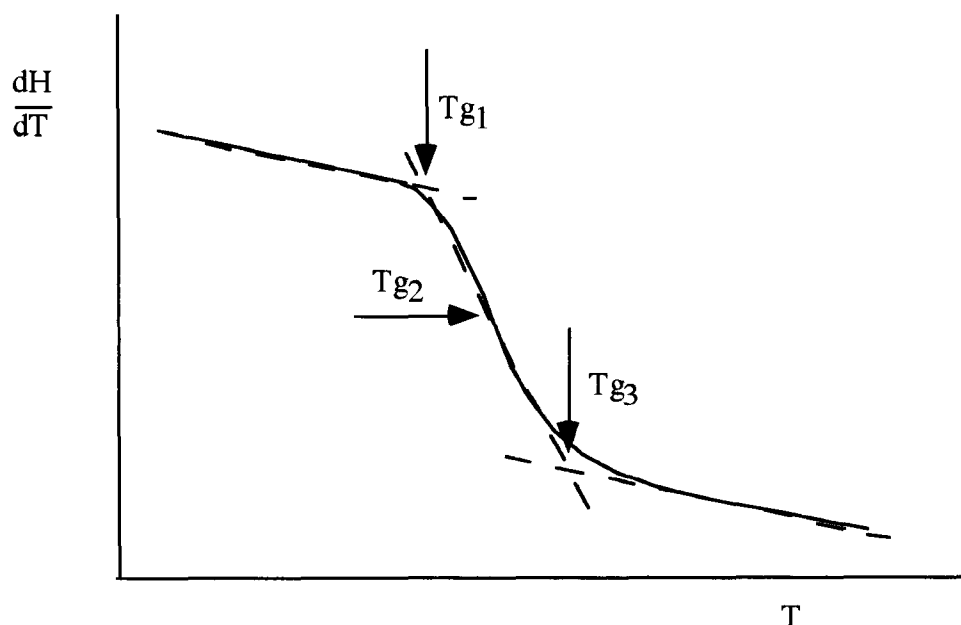


Figura III.4. Ubicación de la T_g según los tres criterios más habituales

ácido sulfúrico 18 o 38 % p/p, para garantizar ambientes de 90 y 50 % de humedad relativa (90 RH y 50 RH), respectivamente. Ambos equipos se mantuvieron a una temperatura constante de 21°C.

Se utilizaron placas de 2 x 13 x 25 mm³, inicialmente secas (en estufa durante 24 hs a 70°C), que se pesaron a intervalos regulares de tiempo de permanencia en los desecadores. La figura III.5 muestra las curvas de aumento de peso como función del tiempo.

De la figura III.5 surge que las muestras alcanzan la saturación luego de aproximadamente 18 días de permanencia en sus respectivos ambientes, alcanzando un nivel de 0.32 % de contenido de humedad para las muestras sometidas a 50 RH y 0.55% para las probetas expuestas a 90 RH. Estos contenidos de humedad resultaron en un aumento medido del volumen de las muestras de 1.45 y 2.03% para condiciones de saturación en ambientes de 50 y 90 RH respectivamente.

CONCLUSIONES PARCIALES

La resina se caracterizó satisfactoriamente empleando las tres técnicas seleccionadas. La espectroscopía FTIR permitió una primera aproximación a la

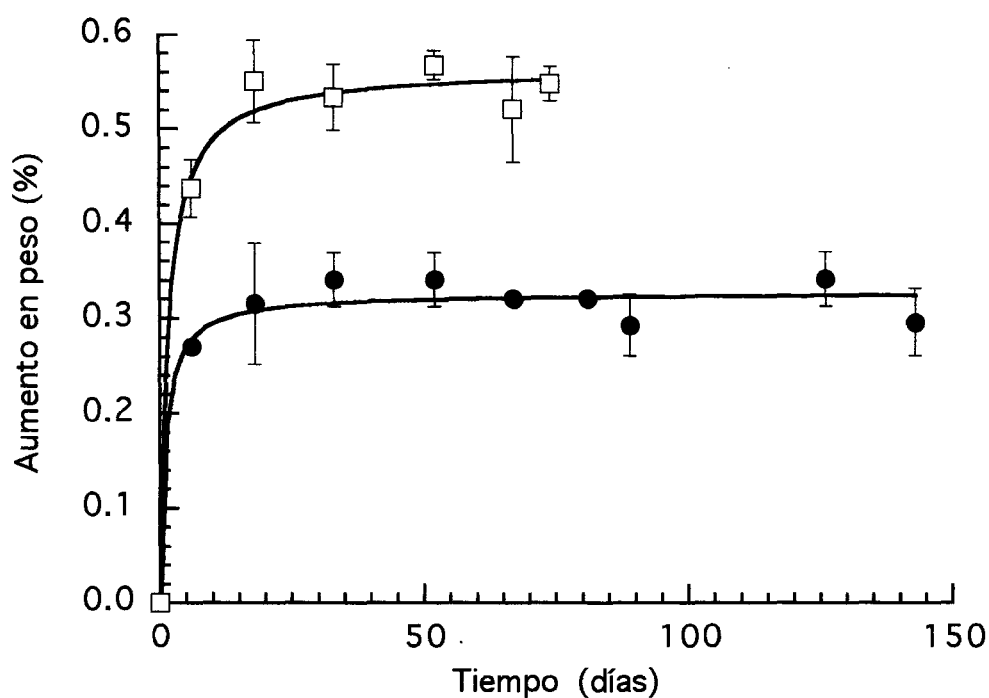


Figura III.5. Aumento en peso de muestras de resina poliéster en ambientes de humedad controlada como función del tiempo. □ 90 RH, ● 50 RH.

estructura química de la resina. Mediante la espectroscopía NMR se consiguió establecer la estructura química y calcular, a partir de la estimación de las áreas correspondientes a cada componente, la concentración de dobles ligaduras por gramo de resina. Por último, el DSC permitió la determinación de las propiedades térmicas: calor de reacción y temperaturas de transición vítrea.

Las curvas de contenido de humedad en función del tiempo permitieron además obtener la humedad de equilibrio para ambientes de 50 y 90 RH.

ASERRIN-HARINA DE MADERA

La madera es, en sí misma, un material compuesto, que se caracteriza por un alto grado de diversidad y variabilidad en sus propiedades. Ha sido reconocida indiscutiblemente, como un material estructural. Debido principalmente al precio y a la escasez de la madera de buena calidad, los materiales obtenidos a partir de madera “reconstituida”, tales como aglomerados y tableros producidos a partir de fibras o partículas de madera, son productos importantes para la industria de derivados de la madera (Hon & Chao, 1993).

Las maderas se clasifican corrientemente en duras y blandas (Meyer, 1989). Las maderas duras o *angiospermas* poseen semilla cubierta y hojas caducas, por ejemplo: el roble. Las blandas o *coníferas* o *gimnoespermas* poseen semilla expuesta y hojas perennes, por ejemplo: pino, cedro.

Los principales componentes de las maderas son carbohidratos (70-80%), lignina (20-30%) y materiales extraíbles (Goldstein, I. S., 1991). Los carbohidratos consisten principalmente en celulosa (40-50%) y cantidades menores de hemicelulosa (20-30%).

La celulosa es un polisacárido de alto peso molecular, y es, por lejos, la más abundante de las sustancias fibrosas naturales. La unidad fundamental de una macromolécula de celulosa es la *anhydro - d - glucosa*, que contiene tres grupos hidroxilos (-OH). Estos oxhidrilos forman enlaces de hidrógeno dentro de la macromolécula misma (intramoleculares) y entre otras macromoléculas (intermoleculares), tanto como con grupos oxhidrilos provenientes del medio ambiente. Por lo tanto, todas los refuerzos vegetales son de naturaleza hidrofílica.

Las hemicelulosas también son carbohidratos, pero de menor longitud de cadena que la celulosa, por lo tanto, estos compuestos no son fibrosos sino gelatinosos.

Las ligninas son polímeros fenólicos complejos de estructura irregular. El contenido promedio de lignina es algo mayor en las maderas blandas (26-31%) que en las duras (20-26%).

Los materiales extraíbles son componentes de bajo peso molecular (principalmente aceites volátiles, terpeno, ácidos y ésteres grasos, etc.) que pueden extraerse de la madera con solventes acuosos u orgánicos. No constituyen una parte integral de la madera e incluyen una amplia variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos.

La celulosa, hemicelulosa y lignina se combinan para dar una unidad conocida como “microfibrilla”, muy larga, con un diámetro de 10 a 20 nm, en la cual coexisten las regiones amorfas y cristalinas. La pared de la celda esta constituida por millones de

microfibrillas y puede subdividirse convenientemente en cierto número de capas dependiendo de su arreglo. La figura III.6 es un diagrama simplificado de una celda de madera y sus paredes. La parte inferior es la llamada "pared primaria". La pared de la celda secundaria tiene normalmente tres capas: S1 y S3 son, en general, delgadas y S2 es la más gruesa (comunmente cubre el 80% del área total de la celda). La característica fundamental de estas tres capas es que la orientación de las fibras de celulosa varía sustancialmente entre ellas.

Las celdas están pegadas entre ellas por una matriz llamada lamela media, formada principalmente por lignina con algo de hemicelulosa. Esta región no contiene celulosa, por lo tanto es amorfa e isotrópica. Alrededor del 90% de las celdas están alineadas en el eje vertical, formando una estructura tipo panal de abejas y las restantes forman bandas alineadas en uno de los dos planos horizontales. Por consiguiente, hay una distribución muy diferente de las celdas en los tres ejes principales, la cual es una de las principales causas del alto grado de anisotropía en la madera (Behiri, 1988).

En la Figura III.7 se puede apreciar la estructura química de los principales constituyentes de la madera. Puede apreciarse en la misma, la importante cantidad de grupos hidroxilos, que son los grupos funcionales de interés para este trabajo.

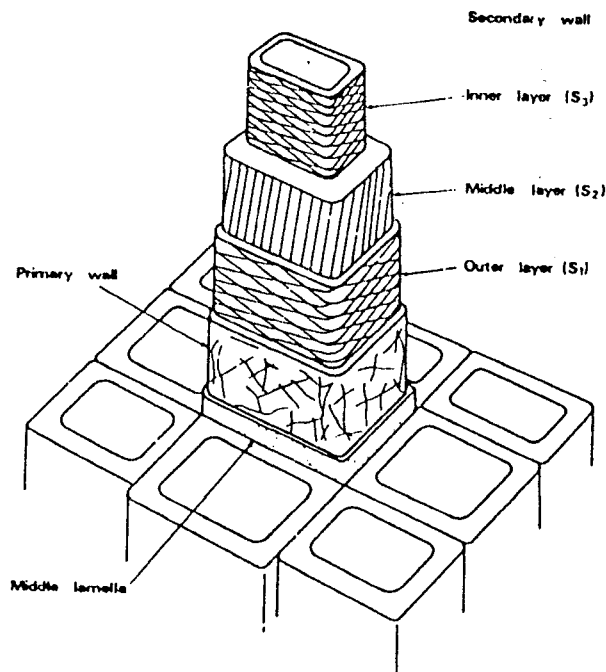


Figura III.6. Estructura simplificada de la celda de la madera. Se indica la orientación de las microfibrillas en cada una de las principales capas de la pared.

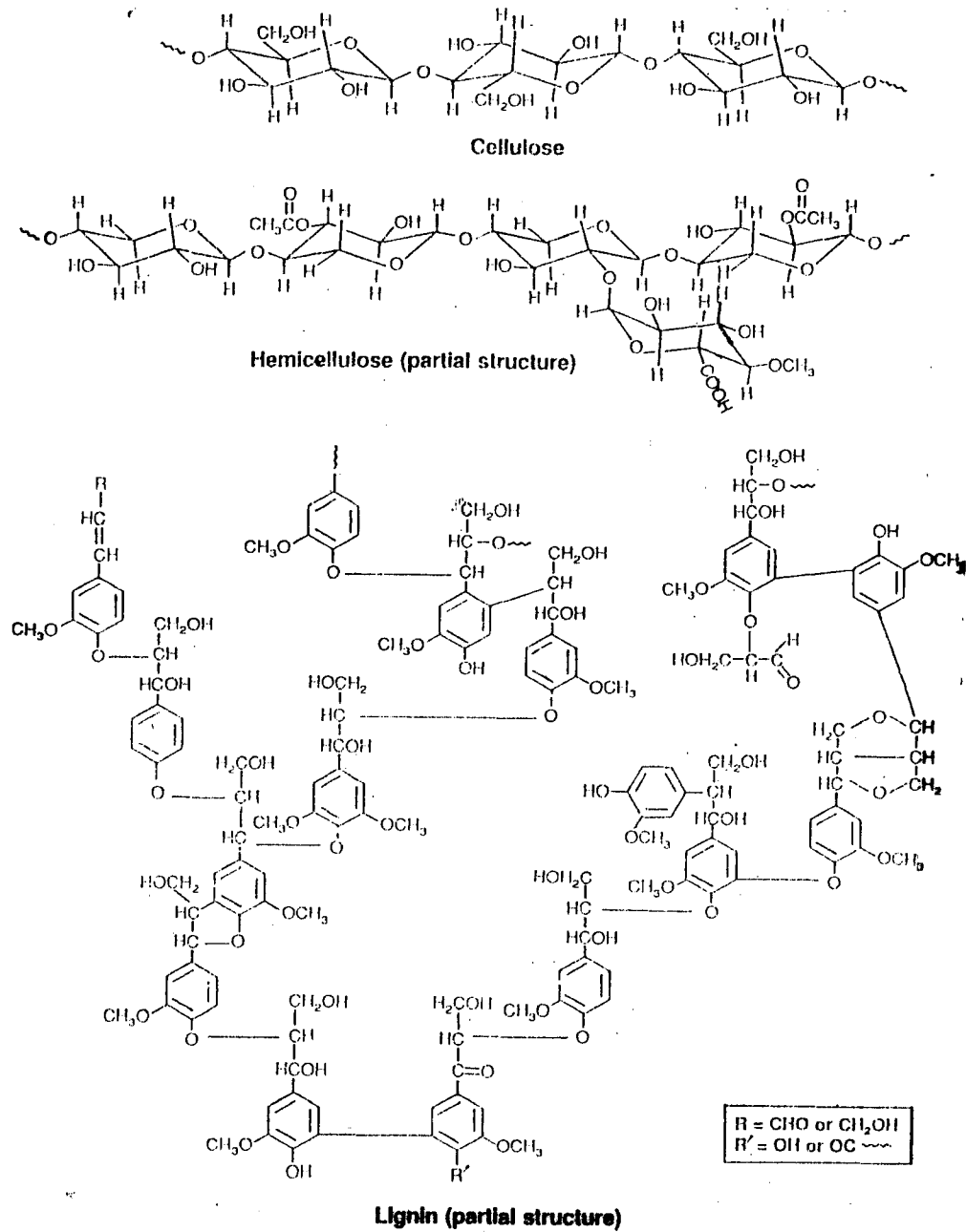


Figura III.7. Principales constituyentes de la madera.

En esta sección se describirán los resultados obtenidos tanto para la caracterización física y química del aserrín de *Eucalypto Saligna* (madera semiblanda) como para el aserrín tratado químicamente.

Es necesario destacar que las características de los refuerzos vegetales en general, varían apreciablemente. Las mismas dependen, por ejemplo, de si las fibras se obtienen del tallo o de las ramas de la planta, de la localización de las plantas (humedad y temperatura del medio ambiente) y de su preacondicionamiento (Bledki et al, 1996). Por ello, y después de varios intentos fallidos de obtener resultados reproducibles, se decidió procesar (tamizar, separar y mezclar las diferentes partidas) la cantidad necesaria de aserrín para finalizar el trabajo. Debido a esta dificultad, la primera parte del trabajo se realizó con un único batch de aserrín (todo lo concerniente a distribución de partículas + caracterización preliminar) y para la segunda parte (partículas o harina de madera), se utilizó un batch distinto, lo que explica la dispersión en algunos resultados, pero considerando las variables enumeradas, estas diferencias eran esperadas.

A continuación se describen los resultados de las siguientes técnicas aplicadas:

TAMIZADO

SECADO

DETERMINACION DEL AREA SUPERFICIAL

ENSAYOS MECANICO - DINAMICOS

MICROSCOPIAS ELECTRONICAS

MODIFICACION SUPERFICIAL

Condiciones suaves de modificación

Condiciones enérgicas de reacción:

Tratamiento alcalino

Tratamiento con anhídrido maleico

TAMIZADO

Se obtuvo la distribución de tamaños de partículas del aserrín pesando los distintos cortes de aserrín luego del tamizado y calculando los porcentajes en peso de la siguiente manera:

$$\% \text{ peso}_{\text{tamaño } i} = \frac{\text{masa aserrín de tamaño } i}{\sum \text{masa aserrín de tamaño } i} \quad (\text{III.1})$$

Los resultados se presentan en la figura III.8. En lo concerniente al trabajo con distribución de tamaños de partículas, se usaron sólo las partículas de diámetro promedio menor a 0.37 mm, debido fundamentalmente a que en el tamiz superior quedan retenidas partículas con tamaños promedio de hasta 5 cm.

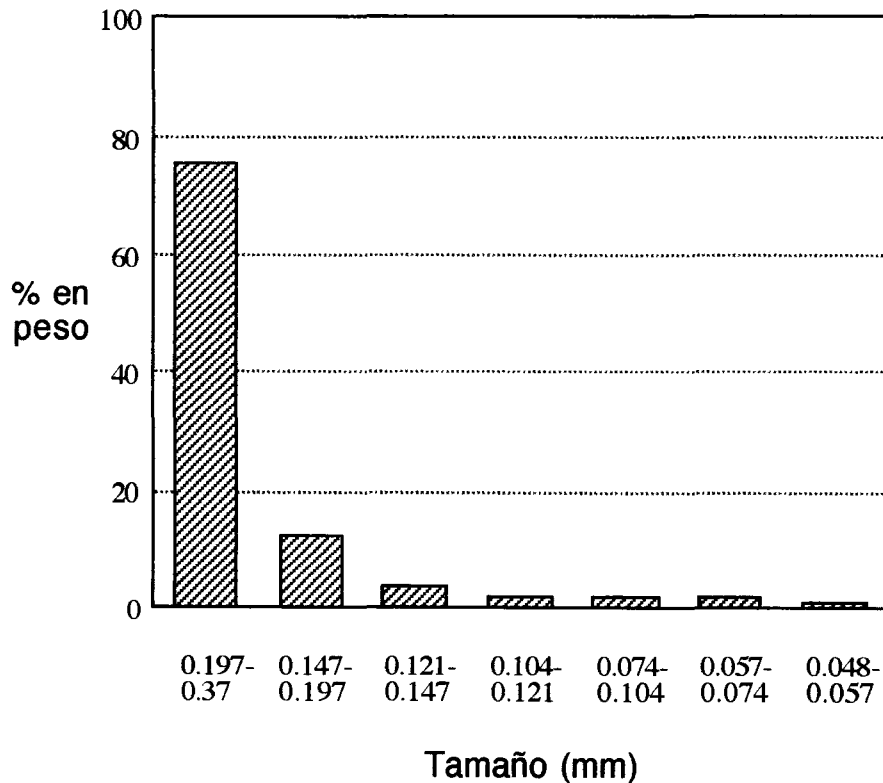


Figura III.8. Distribución en peso de aserrín

SECADO

Como se mostró en la introducción, para todos los fines prácticos, la celulosa (incluida la hemicelulosa) es el componente mayoritario de las fibras vegetales y en particular del aserrín utilizado en este trabajo.

La necesidad de secar las partículas antes de intentar algún tipo de tratamiento químico en el que se encuentren involucrados los grupos -OH del aserrín surge debido a la existencia de enlaces por puente de hidrógeno entre el agua y las fibras, lo dificulta su posterior reactividad con los agentes agregados.

La absorción de agua del aserrín sin acondicionar (es decir, almacenado a temperatura y humedad ambiente) varía de acuerdo al tamaño de partícula considerada,

encontrándose contenidos de humedad desde aproximadamente 2.5% para las partículas de mayor diámetro equivalente, hasta 60% para las de diámetro promedio más pequeño.

DETERMINACION DEL AREA SUPERFICIAL

Cuanto menor es el diámetro promedio de la partícula, mayor es su relación área / volumen, por lo cual es más indicada para el estudio de tratamientos superficiales. Además, el área BET está relacionada directamente con el área interfacial de los compuestos, la cual juega un rol fundamental en la adhesión partícula-polímero.

Se determinaron las áreas superficiales de las fracciones más finas de aserrín (polvo de madera). Los resultados se presentan en la tabla VIII.

Tabla VIII. Area BET de distintas fracciones de aserrín sin tratamiento.

Diámetro equivalente de partícula (μm)	Area BET (m^2 / gr)
57 a 74 (atravesía malla 200, retenida en malla 250)	1.3 ± 0.00
< a 57 (atravesía malla 250)	2.0 ± 0.14

ENSAYOS MECANICO - DINAMICOS

Se registraron el módulo de almacenamiento (E') y la tangente δ en función de la temperatura para probetas de madera de *Eucalipto Saligna.*, con el objeto de determinar la influencia del contenido de humedad en las propiedades mecánico-dinámicas. Los ensayos se llevaron a cabo con barrido de temperatura sobre barras prismáticas, con un sistema de medición de flexión en tres puntos (capítulo II). Las muestras se acondicionaron de la siguiente manera:

- muestras secadas durante 3 hs. a 120°C y conservadas en vacío hasta el momento de ser ensayadas
- muestras almacenadas en condiciones de humedad y temperatura ambiente hasta el momento del ensayo
- muestras sumergidas en agua durante un día antes de ser ensayadas.

La Figura III.9 muestra que el módulo dinámico del relleno disminuye con el contenido de humedad. La $\tan \delta$ (no mostrada) se ensancha y se corre hacia temperaturas más bajas. Estas tendencias son típicas del comportamiento viscoelástico de la madera en general. La disminución en el módulo de almacenamiento para las muestras más húmedas se puede atribuir al efecto plastificante del agua en los componentes de la pared de las celdas del relleno: la rotura de los puentes de hidrógeno altamente ordenados en la estructura de la madera debido a la formación de puentes de hidrógeno agua-agua menos ordenados. La resistencia de la madera a la tensión aplicada baja a medida que el contenido de humedad aumenta (Yap et al, 1991).

MICROSCOPIAS ELECTRONICAS DE BARRIDO

En la figura III.10 se muestran microscopías electrónicas de partículas de aserrín que atraviesan el tamiz de 200 mallas y quedan retenidas en el de 250 (serie Tyler), es decir, que poseen un diámetro promedio de 57 a 74 μm . En la microscopía A (100x),

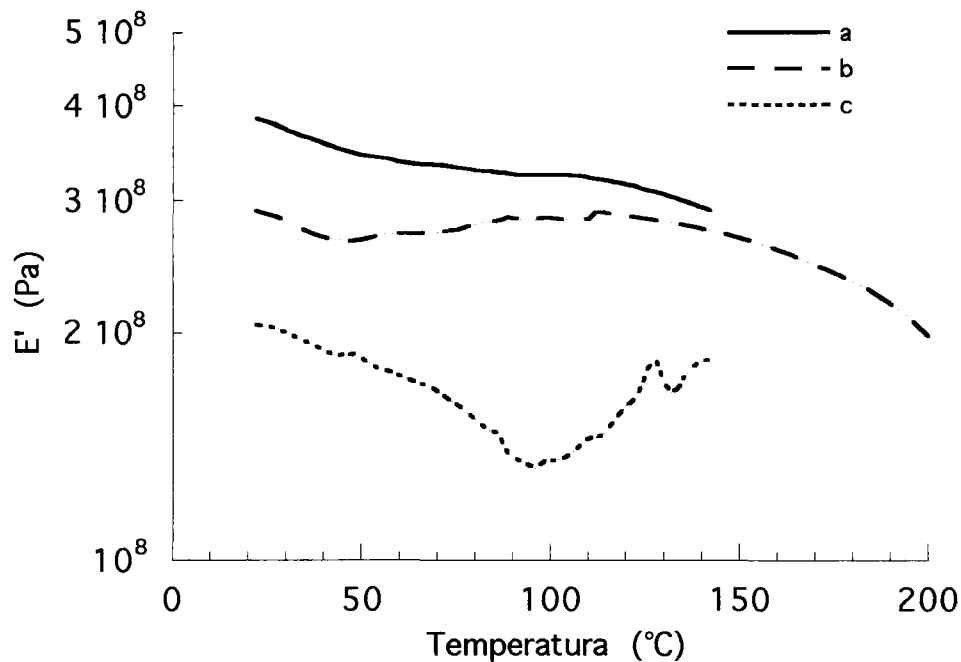
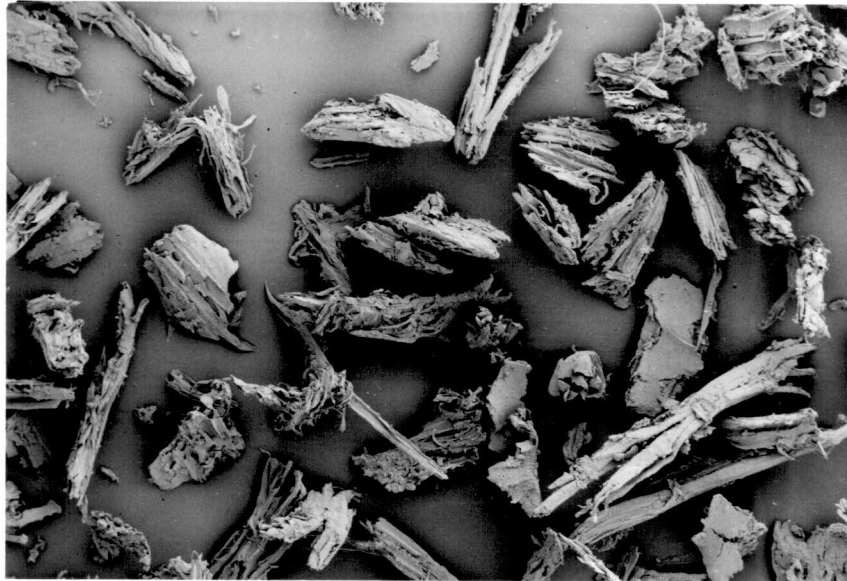
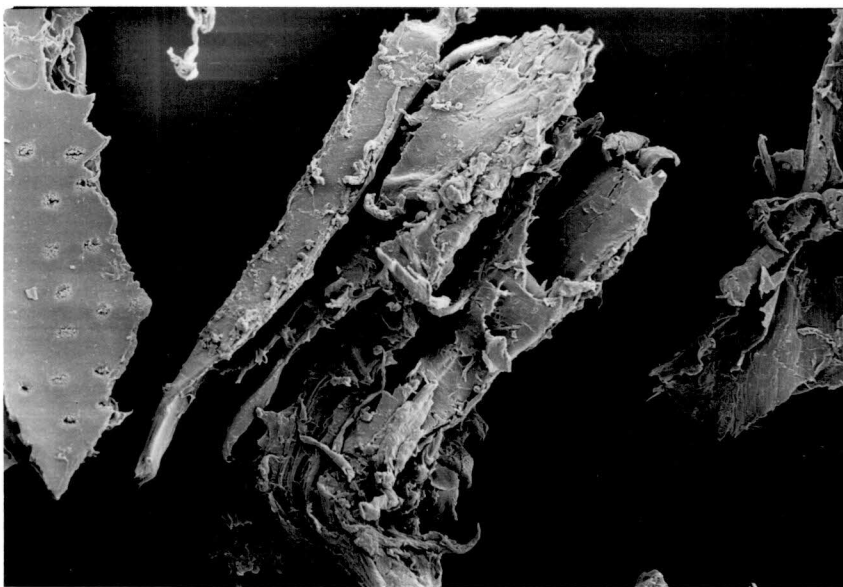


Figura III.9. Módulo dinámico para muestras de madera de Eucalipto Saligna. a. seca; b. almacenada en condiciones de humedad y temperatura ambiente; c. luego de inmersión en agua durante un día.



A. 100x



B. 540x

Figura III.10. Microscopías electrónicas de barrido de harina de madera

puede observarse que a pesar que todas las partículas fotografiadas se encuentran en un rango bastante acotado de abertura de malla, sus relaciones de esbeltez son diferentes, variando entre 1 y 10. La microscopía B (540x) muestra un acercamiento de las partículas fotografiadas en A, donde se nota claramente el carácter fibrosos de las partículas, la irregularidad y la rugosidad de su superficie.

MODIFICACIONES SUPERFICIALES

Los refuerzos vegetales pueden ser modificados mediante métodos físicos o químicos. Los métodos físicos no cambian la composición química del relleno, pero si modifican sus propiedades estructurales y superficiales, por lo tanto, influyen en los enlaces mecánicos con la matriz.

Los métodos químicos consisten fundamentalmente en la introducción de un tercer componente que actúe como puente entre el refuerzo y el polímero. Los modificadores o agentes de acoplamiento empleados tienen distintas finalidades: alterar la acidez de la superficie de los substratos, formar enlaces covalentes con ambos materiales (matriz y refuerzo), modificar la tensión superficial de alguno de los materiales para favorecer la impregnación del relleno con el polímero, favorecer la formación de una región interfacial altamente entrecruzada con un módulo intermedio entre el refuerzo y la matriz.

A continuación se explicarán y fundamentarán las distintas modificaciones realizadas a la carga que se han llevado a cabo a lo largo de este proyecto. Se comenzará detallando los resultados obtenidos con tratamientos en condiciones suaves (estas modificaciones se aplicaron luego en el aserrín) y finalmente se presentarán los correspondientes a condiciones más severas de reacción (tratamientos realizados a la harina de madera).

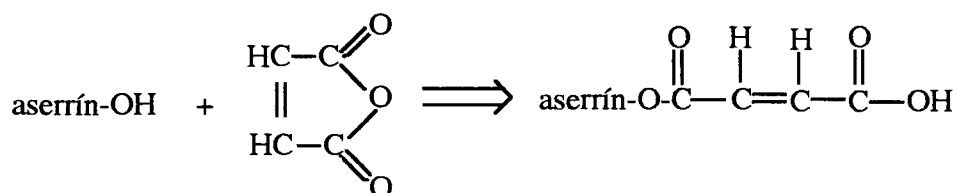
I. CONDICIONES SUAVES DE MODIFICACION

TRATAMIENTO SUPERFICIAL CON ANHÍDRIDO MALEICO A TEMPERATURA AMBIENTE.

El propósito de esta modificación es mejorar la adhesión entre el aserrín y la resina poliéster creando uniones covalentes entre ambos. Se decidió compatibilizar resina y partículas por medio de la esterificación de los oxhidrilos del aserrín con anhídrido maleico.

La finalidad de la reacción entre el aserrín y el anhídrido maleico es, por un lado, formar enlaces covalentes con los -OH superficiales del aserrín dejando además libre la doble ligadura del anhídrido maleico para reaccionar con la resina poliéster insaturada.

La reacción esperada es la siguiente:



En bibliografía se encuentran antecedentes de trabajos sobre modificación de fibras vegetales con anhídrido o ácido maleico: Yang (1991) utilizó ácidos maleico y fumárico para esterificar algodón utilizando catalizadores y temperaturas mayores a 140°C, encontrando que se requerían menores temperaturas para la esterificación con ácido maleico que con fumárico, debido a la posibilidad que posee el primero para formar un anhídrido cíclico. Esto fue confirmado posteriormente por el mismo autor (Yang, 1993).

Clemons et al (1992), llevaron a cabo una reacción para esterificar fibras de álamo utilizando una solución saturada de anhídrido maleico en xileno bajo condiciones de reflujo (aproximadamente 140°C), encontrando ganancias de peso del orden del 20% con respecto a las fibras.

En esta sección se demostrará que debido a la utilización de anhídrido maleico (intermediario cíclico) en lugar del ácido, no fue necesario utilizar temperaturas altas, motivo por el cual la modificación se realiza a temperatura ambiente. Además, de esta forma se evita la degradación de las fibras y se permite que la reacción ocurra mayoritariamente en la superficie de las mismas. Se analiza además, el efecto del ácido sulfúrico como catalizador de la reacción.

Se realizó un ensayo preliminar con la esterificación de etanol en exceso con anhídrido maleico a temperatura ambiente y sin catalizador, manteniendo la solución con agitación constante durante 24 hs. En esta oportunidad los valores de saponificación y número ácido indicaron que reaccionó alrededor del 40 % del anhídrido cíclico, confirmando que es posible llevar a cabo una esterificación a temperatura ambiente (Marcovich et al, 1996).

Se utilizó acetona como solvente para la reacción, que, además de ser barata y fácil de conseguir, cumple con las características indispensables para este trabajo: moja totalmente al aserrín y solubiliza rápida y efectivamente al anhídrido maleico, lo cual asegura una distribución homogénea sobre la superficie de las partículas, brindando mayores posibilidades de reacción. Además de lo mencionado anteriormente, siendo el aserrín un recurso muy económico, se trató de evitar modificaciones superficiales demasiado costosas o difíciles de implementar.

La modificación superficial se realizó de acuerdo a lo descrito en el capítulo II, dentro de la sección de tratamientos superficiales. En algunos casos se agregó a la solución reactiva un 8% p/p de ácido sulfúrico concentrado como catalizador. La eficiencia del tratamiento se determinó mediante los ensayos que se detallan a continuación:

- a) Valores de retención de agua (WRV)
- b) Espectroscopía infrarroja (FTIR)
- c) Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se analizó el comportamiento del refuerzo tratado y posteriormente secado y también el del aserrín lavado repetidas veces con acetona luego de la modificación. Estos enjuagues tienen como propósito eliminar el reactivo (anhídrido maleico) que pudiera haber quedado en exceso, al mismo tiempo que demostrar que la interacción entre las partículas vegetales y el agente de acoplamiento es capaz de resistir dichos lavados. Los resultados de cada una de las técnicas empleadas se presentan a continuación.

a) VALORES DE RETENCION DE AGUA (WRV)

La técnica del WRV mide la cantidad de agua que no puede ser extraída por medios mecánicos. El valor de retención de agua revela cambios en la higroscopicidad de las muestras, por lo tanto puede usarse como una medida de la

efectividad del tratamiento superficial empleado. Cuanto más bajos sean los valores de WRV, más efectivo será el tratamiento superficial, pues será menor la capacidad de absorber agua, lo que podría indicar una disminución en la cantidad de -OH en la superficie del aserrín debido a que los restantes se encontrarían fuertemente ligados al agente compatibilizador.

Los valores de WRV para distintas muestras se presentan en la tabla IX. En todos los casos se utilizó aserrín de Eucalipto Saligna malla 250 y acetona como solvente. Los porcentajes en peso se toman respecto del aserrín. En todos los casos los lavados se realizaron con acetona y para el tratamiento superficial se utilizó 8% en peso de anhídrido maleico y el mismo porcentaje de ácido sulfúrico concentrado cuando fue necesario.

Tabla IX. Valores de retención de agua (WRV) para muestras tratadas con y sin catalizador (H_2SO_4)

Muestra	WRV	
	lavado con acetona	
Aserrín sin tratamiento	5.76(A)	
Aserrín + anh. maleico	5.05 (B)	5.56(C)
Aserrín + H_2SO_4	6.63	5.86
Aserrín + anh. maleico + H_2SO_4	4.96	5.11

De los valores informados en la tabla se puede concluir que:

- ambos tratamientos producen cambios en la higroscopicidad de las muestras
- los cambios son más importantes con el agregado de ácido sulfúrico
- luego de los lavados los valores de WRV aumentan en ambos casos indicando que algo del anhídrido maleico estaba débilmente ad/absorbido y fue separado por el solvente.
- aún considerando a las muestras lavadas se observa que existe diferencia con respecto al WRV del aserrín sin tratar, lo que indicaría que parte del maleico reaccionó químicamente ó al menos que existe adsorción física fuerte.
- el valor de retención de agua de la muestra tratada únicamente con H_2SO_4 disminuye luego del lavado, lo cual podría explicarse considerando la higroscopicidad del ácido sulfúrico.

Además se realizó una curva determinando el WRV para porcentajes (en peso) de anhídrido maleico que varían desde 0 a 100% con respecto al aserrín. Los puntos experimentales se graficaron en la Figura III.11.

Se observa que la tendencia seguida por los puntos es clara y demuestra que alrededor del 8% de maleico se alcanza la saturación de la superficie del aserrín, por lo tanto agregados mayores de maleico no producen disminución extra del WRV.

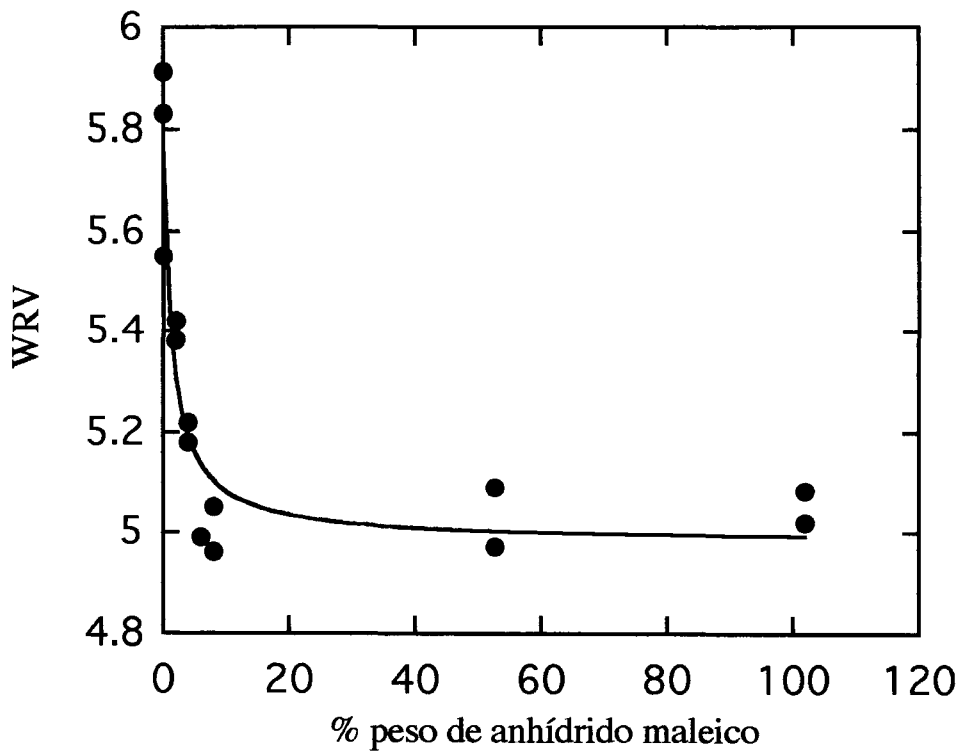


Figura III.11. Variación del WRV para muestras de aserrín tratados con distintos porcentajes de maleico en solución de acetona.

Para analizar en forma sistemática los resultados de los ensayos de retención de agua se ajustaron los datos a una ecuación tipo Langmuir, usada normalmente para adsorción química isotérmica sobre sólidos. La ecuación es de la forma:

$$\frac{x}{m} = \frac{a b c}{(1 + b c)} \quad (\text{III.2})$$

donde:

x es la cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa del adsorbente, m ;

c es la concentración de equilibrio de la solución

a es una constante relacionada con el área reactiva del sólido y

b se relaciona con la constante de equilibrio, y es una medida de la capacidad adsorbente total de la superficie cubierta por una monocapa de adsorbato.

En estos casos, la diferencia entre el WRV de las partículas (del mismo tamaño y distribución de partículas, o sea con similar volumen de huecos) sin y con tratamiento ($WRV_0 - WRV$) es la diferencia en cantidad de agua retenida sobre la superficie de la madera. Este valor será distinto para los distintos niveles de tratamiento y se relacionará directamente con la cantidad de anhídrido maleico adsorbido, dado que cuanto mayor es dicha cantidad, menor será la cantidad de agua retenida. Por lo tanto, se propone la siguiente relación:

$$x/m = n (WRV_0 - WRV) \quad (III.3)$$

donde n es una constante que relaciona el número de sitios activos de la superficie necesarios para la adsorción de anhídrido maleico con los requeridos para la adsorción de agua.

Introduciendo la ecuación III.3 en III.2 y reordenando, se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{c}{(WRV_0 - WRV)} = \frac{n}{a b} + \frac{n}{a} c \quad (III.4)$$

A partir de los datos mostrados en la Figura III.11 (previo cálculo de la concentración de maleico en moles por litro) , pueden calcularse las constantes de la ecuación III.4:

$$n / a = 1.30 \text{ gr de aserrín / gr de agua}$$

$$b = 129.87 \text{ lt / mol}$$

La Figura III.12 muestra que la ecuación de Langmuir para especies químicamente adsorbidas ajusta satisfactoriamente los datos experimentales.

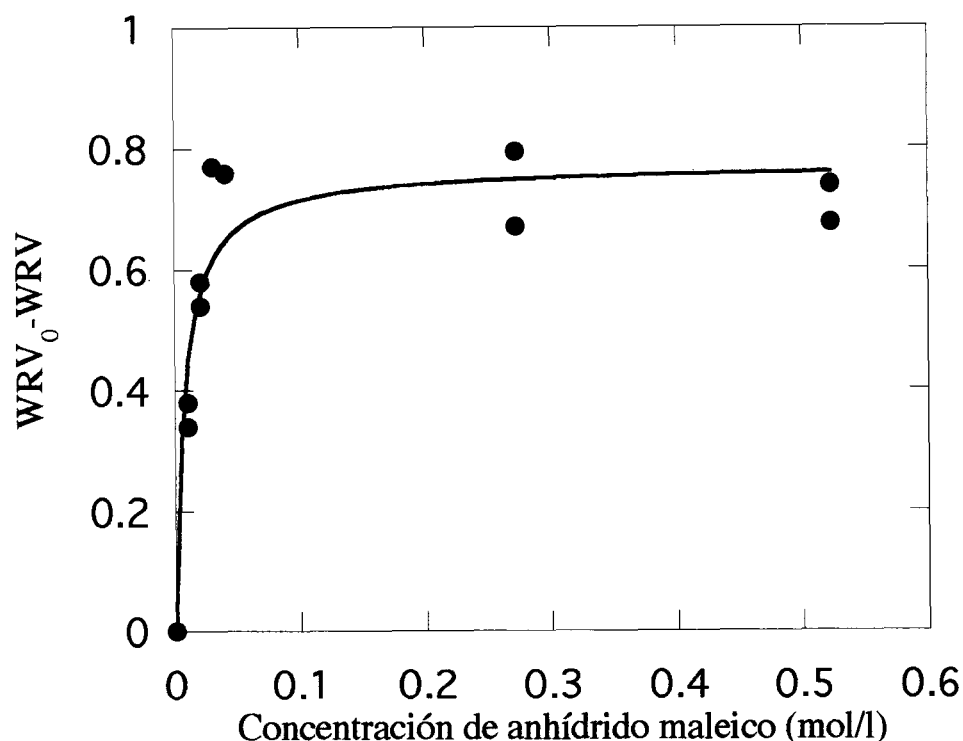


Figura III.12. Aplicación de la isoterma de Langmuir, ecuación III.4, en muestras tratadas con anhídrido maleico en solución de acetona.

b) ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Para obtener espectros infrarrojos de polvos, la técnica de transmisión se usa frecuentemente. Sin embargo, la presión aplicada a la mezcla del bromuro de potasio y el polvo para obtener una pastilla puede cambiar la estructura de la muestra y en algunos casos, se ha informado la absorción de la muestra sobre los cristales del haluro (Blitz et al, 1986), causando cambios espectrales. En el caso de las partículas de aserrín, la preparación del pellet es ciertamente un problema, debido a que la presión aplicada puede destruir las paredes de las celdas de la madera, exponiendo grupos químicos internos. Por lo tanto, los espectros DRIFT, presentan una clara ventaja respecto a los de transmisión, al menos en lo concerniente a preparación de la muestra.

Diferentes muestras presentan problemas diferentes, por ejemplo, los polvos minerales presentan una contribución considerable de reflectancia especular, por lo cual, para obtener un buen espectro, las muestras se muelen finamente y se diluyen unas cien veces en peso en el haluro alcalino.

Considerando que el coeficiente de absorción de la mayoría de las bandas en los compuestos orgánicos es mucho menor que las de los materiales inorgánicos, los espectros DRIFT se encuentran menos distorsionados respecto de los de transmisión.

Se han analizado los espectros FTIR de harinas de madera con diferentes tratamientos.

Un espectro característico de harina de madera obtenido a partir de la muestra A de la tabla IX (aserrín sin tratamiento) se muestra en la Figura III.13.

La asignación de los picos de referencia se hizo de acuerdo a una publicación de Yap et al (1991), la cual incluye las vibraciones correspondientes a la mayoría de los picos principales, tanto como su posible fuente (lignina, celulosa o hemicelulosa) y se muestra en la tabla X.

En la misma figura, podemos observar los espectros correspondientes a las muestras B (aserrín tratado con anhídrido maleico) y C (muestra B lavada con acetona). La comparación entre los espectros A y B muestra algunas diferencias en la región de 600 a 2000 cm^{-1} . En la región del estiramiento del C=O se observa una banda con dos máximos cercanos a 1704 cm^{-1} y 1724 cm^{-1} . Debido a que el ácido maleico absorbe normalmente a 1705 cm^{-1} (Bellamy, 1975) se confirma la presencia de grupos ácidos en la superficie tratada.

El pico a 1724 cm^{-1} corresponde al grupo carbonil (éster) del maleico reaccionado. En el espectro de aserrín tratado ambos picos aparecen con intensidad similar, lo que indica que el anhídrido maleico ha reaccionado por uno solo de los grupos ácidos formados.

A los 1670 cm^{-1} el espectro A muestra un pico asignado al estiramiento del grupo carbonil en lignina.

A los 820 cm^{-1} y 860 cm^{-1} el espectro del aserrín tratado muestra dos picos que están ausentes en el espectro A, correspondiente a aserrín sin tratamiento. El pico en 820 cm^{-1} se ha asignado a la vibración de traslación de la doble ligadura del anhídrido maleico.

Los picos nuevos que aparecen después del tratamiento se correlacionan bien con los que aparecen en el espectro de maleatos (Colthup, N. B.,1975). La

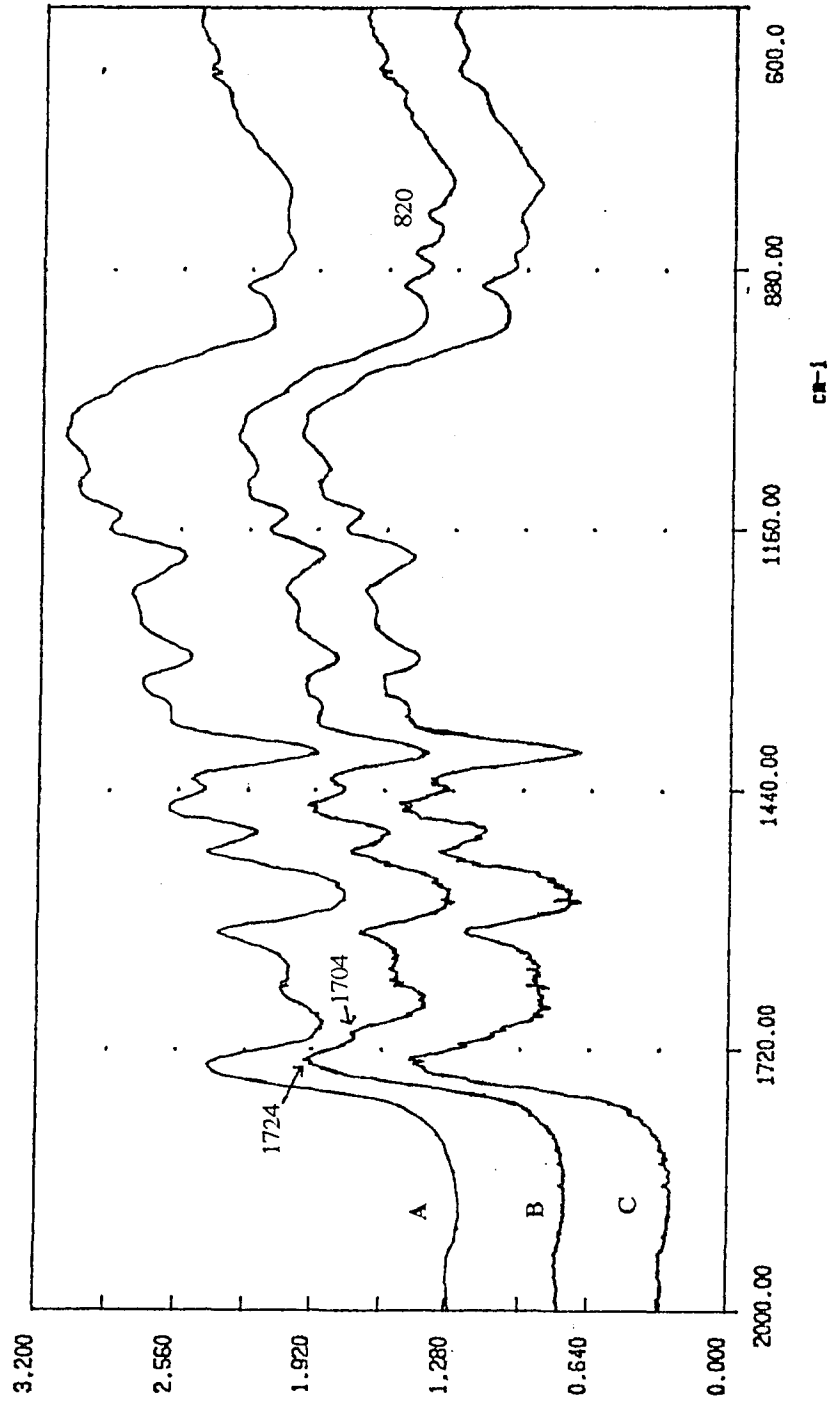


Figura III.13. FTIR para muestras de aserrín con y sin tratamiento superficial

Tabla X. Asignación de picos de espectros infrarrojos de materiales lignocelulósicos.

Posición de la banda (cm ⁻¹)	Asignación
3550-3650.....	estiramiento del O-H en oxhidrilos libres o débilmente enlazados al H
3200-3400.....	estiramiento del O-H en oxhidrilos enlazados a H
2940.....	estiramiento de C-H (Lignina)
2903.....	estiramiento de C-H (Lignina)
2887.....	estiramiento de C-H (Celulosa)
2840.....	estiramiento de C-H (Lignina)
2725.....	sobretono de la combinación de las bandas interactuantes de estiramiento de C-O y deformación de O-H
2568.....	idem
1739.....	estiramiento de C-O en carbonilos
1630-1660.....	moléculas de agua adsorbida en celulosa no cristalina
1599.....	vibración del esqueleto del anillo aromático y vibraciones debidas a agua adsorbida
1506.....	vibración del esqueleto del anillo aromático
1458.....	deformación de C-H y CH ₂ (simétrica) + deformación del OH
1426.....	idem
1371.....	deformación del C-H (simétrica)
1327.....	respiración del anillo siringil con estiramiento de C-O (lignina) y aleteo de CH ₂ en celulosa
1253.....	respiración del anillo guaiacil con estiramiento de C-O (lignina)
1232.....	deformación del O-H fenólico (lignina)
1156.....	estiramiento de C-O-C (antisimétrico) en celulosa y deformación en plano de C-H aromático en lignina
1113.....	vibración del esqueleto con estiramiento de C-O
1062.....	idem
1036.....	deformación en plano del C-H aromático, guaiacil y deformación de C-O de alcohol primario en lignina y estiramiento de C-O en celulosa
1003.....	vibración del esqueleto y estiramiento de C-O en celulosa
890-900.....	estiramiento antisimétrico debido a las uniones β en celulosa
830.....	vibración fuera de plano de C-H aromático debido a of lignina

presencia de anhídrido maleico sin reaccionar se descarta ya que no hay indicación de los picos asignados normalmente a las insaturaciones del anhídrido cíclico (1848 y 1790 cm⁻¹).

Para confirmar que la esterificación resultó efectiva se lavó la muestra B (tratada con 8% de anhídrido maleico) con agua destilada para eliminar el ácido (o anhídrido) no reaccionado y luego se dejó en contacto con una solución de NaOH 0.1N durante 2 minutos a temperatura ambiente para convertir los grupos ácidos en

la muestra en carboxilatos. Finalmente se secó a 60°C hasta peso constante y se registró su espectro DRIFT.

La Figura III.14 muestra el espectro de la muestra tratada en las condiciones mencionadas previamente en comparación con un blanco (sin tratamiento superficial con maleico) al que se lo sometió a la reacción con NaOH. Puede verse claramente en el espectro de la muestra la banda a 1724 cm⁻¹ correspondiente al ester de maleico, lo que confirma que el tratamiento superficial resultó satisfactorio.

De esta manera, la espectroscopía DRIFT permite confirmar que con el tratamiento con anhídrido maleico utilizado se ha logrado la esterificación de la superficie, aún en las condiciones suaves de reacción empleadas.

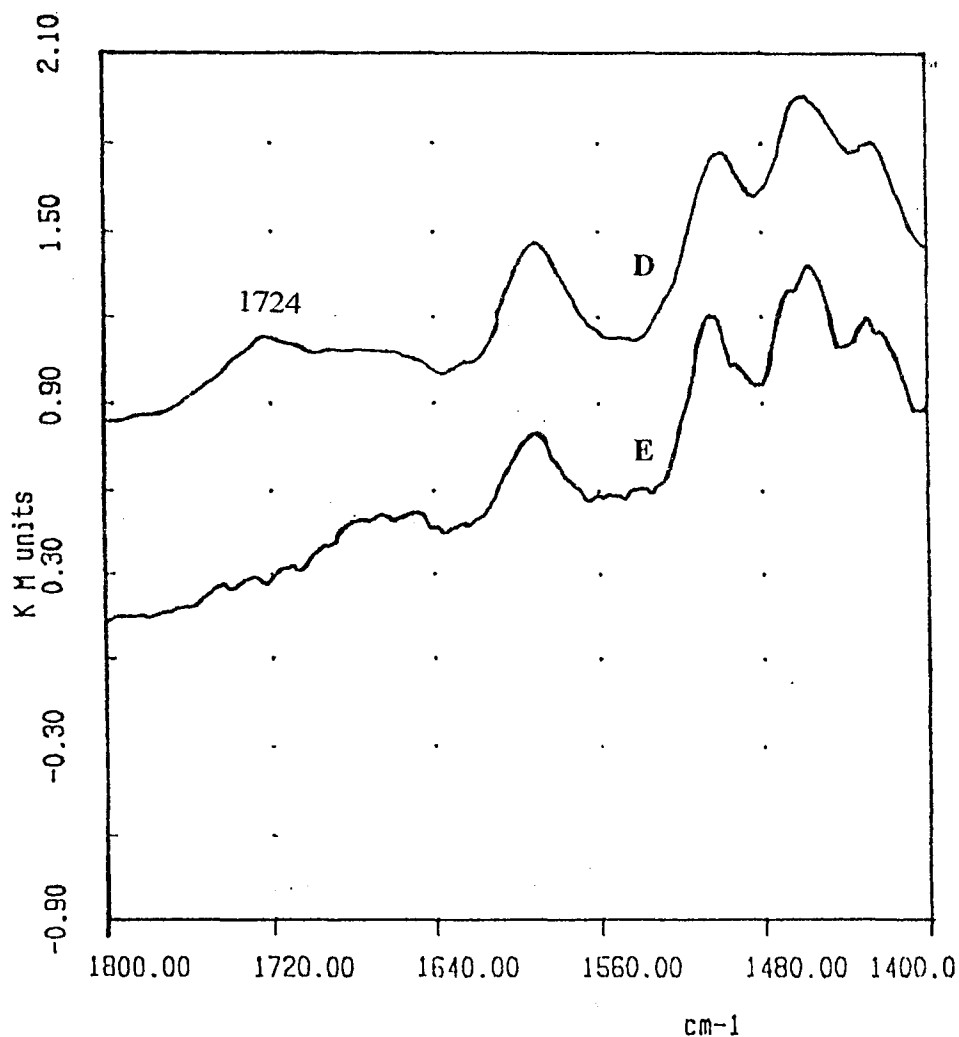


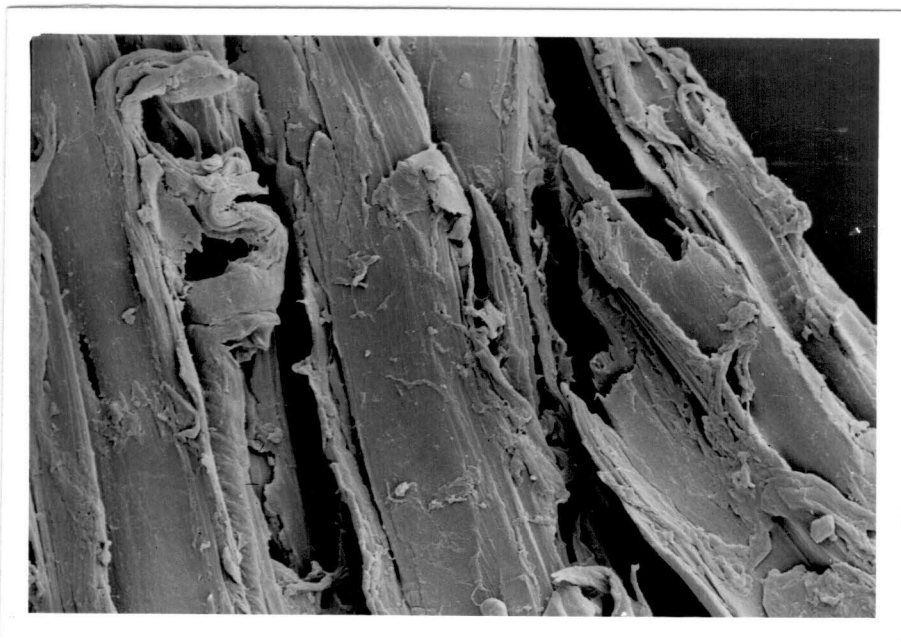
Figura III.14. Espectro DRIFT de muestra y blanco lavados con NaOH.

D: muestra; E: blanco

c) MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM)

Se obtuvieron microscopías electrónicas de las partículas con los distintos tratamientos superficiales. Las mismas pueden apreciarse en la figura III.15.

En las fotografías se observa que, debido a la suavidad del tratamiento con anhídrido maleico, la superficie de las partículas no presenta diferencias respecto a las fibras sin tratamiento.



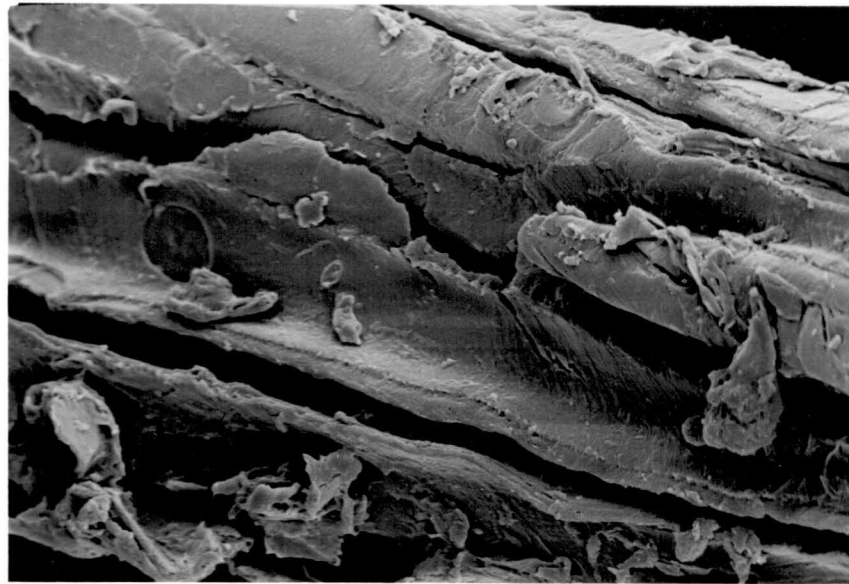
x 2000

Aserrín sin tratamiento (muestra A en tabla IX)

Figura III.15. SEM de muestras de aserrín.

II. CONDICIONES ENERGICAS DE REACCION

En esta sección se presenta el estado del efecto del tratamiento químico en la fracción de fibras del aserrín de alta superficie expuesta a fin de revelar el posible efecto de la modificación superficial.



La micrografía es una de los más interesantes para el tratamiento de Aserrín tratado con 8% en peso de maleico en solución de acetona (muestra B en tabla IX)

Figura III.15. SEM de muestras de aserrín.

Actualmente existe cierta tendencia a utilizar este tipo de tratamientos en partículas y fibras de origen vegetal. Ya que algunos autores consideran (Bledki, 1987) que en condiciones óptimas (concentración de la solución alcalina, tiempo de modificación, actividad específica), se asegura la mejora de las propiedades a la fracción y las características de absorción, las cuales son fundamentales en el proceso de mezcla. Geffman y colaboradores (1995) afirman que la resistencia intrínseca depende de la topografía de los rellenos. Estos autores encuentran que al tratar las fibras de la celulosa de coque con un volumen de hidróxido de sodio 2M en peso, las mismas se vuelven más finas debido a la disolución y remoción de ácidos grasos, compuestos fenólicos y productos de condensación, los cuales forman la capa entre las fibras. Este tratamiento produce sobre la superficie del retículo un gran número de

II. CONDICIONES ENERGICAS DE REACCION

En esta sección se presenta el estudio del efecto del tratamiento químico en la fracción de finos del aserrín de alta superficie específica a fin de resaltar el posible efecto de la modificación superficial.

Se seleccionó para este estudio la fracción de aserrín que atraviesa el tamiz malla 250, con diámetro promedio de partículas menor que $57\mu\text{m}$. Con el propósito de aumentar el área interfacial de las mismas se les realizó un pretratamiento alcalino, conocido como mercerización y posteriormente un tratamiento químico con anhídrido maleico en condiciones más severas que el descripto previamente.

TRATAMIENTO ALCALINO: MERCERIZACION

La superficie externa de la pared de la fibra está cubierta por una capa de material lignínico y de sustancias cerosas (waxy) que mantienen la celda unida a sus vecinas adyacentes. Sin embargo, esta superficie, no formará un enlace fuerte con la matriz polimérica. Consecuentemente, para mejorar la adhesión interfacial es esencial modificar la superficie de la fibra.

La mercerización es uno de los métodos más antiguos para el tratamiento de fibras textiles y consiste en remojar las fibras en una solución de hidróxido de sodio. Este tratamiento mejora las características adhesivas de la superficie de las fibras debido a la remoción de las impurezas naturales y artificiales, además de producir una topografía superficial rugosa. Además, la mercerización conduce a la fibrilación de la fibra, esto es, rompiendo el manojo de fibras en fibrillas más pequeñas, incrementando el área superficial disponible para contacto con la matriz (Bisanda y Ansell, 1991).

Actualmente existe cierta tendencia a utilizar este tipo de tratamientos en partículas y fibras de origen vegetal, ya que algunos autores consideran (Bledki, 1996), que en condiciones óptimas (concentración de la solución alcalina, tiempo de mercerización, aditivos agregados), se asegura la mejora de las propiedades a la tracción y las características de absorción, las cuales son fundamentales en el proceso de mezclado. Geethamma y colaboradores (1995) afirman que la resistencia interfacial depende de la topografía de los rellenos. Estos autores encuentran que al tratar las fibras de la cáscara de coco con una solución de hidróxido de sodio 5% en peso, las mismas se vuelven más finas debido a la disolución y remoción de ácidos grasos, compuestos fenólicos y productos de condensación, los cuales forman la capa cerosa de las fibras. Este tratamiento produce sobre la superficie del refuerzo un gran número de

huecos que posibilitarán posteriormente un mejor anclaje mecánico entre las fibras y la matriz. La pérdida de la cutícula de estas partículas debido a la ruptura de los enlaces sensibles al tratamiento alcalino permite obtener una superficie rugosa.

Este tratamiento se realizó según lo descrito en el el capítulo II, dentro de la sección de tratamientos superficiales.

TRATAMIENTO CON ANHÍDRIDO MALEICO

Una vez obtenido el aserrín con tratamiento alcalino, se procedió a modificarlo químicamente con anhídrido maleico a temperatura de reflujo en solución de xileno (de acuerdo a lo descrito en la sección II). Un termograma del sobrenadante de la reacción muestra que se halla en solución anhídrido maleico en un 85% y el resto es una mezcla de ácido maleico y anhídrido y ácido succínicos. Esto permite suponer que el anhídrido reaccionado con la harina de madera mantiene mayoritariamente presente su insaturación a pesar de la temperatura alcanzada y del tiempo de reacción.

Los motivos que llevaron a la realización del tratamiento en condiciones más severas de reacción, fueron tratar de aumentar el avance de la esterificación, para comprobar o no, si los cambios producidos en la superficie de las partículas tienen algún efecto sobre las propiedades del material compuesto. Maldas y Kokta (1992), afirman que con un tratamiento intensivo con anhídrido maleico realizado sobre cáscara de nuez molida, las interacciones fuertes entre las fibras debido a los enlaces de hidrógeno intermoleculares se diluyen, lo que implica que el refuerzo se dispersará mejor en la matriz de polietileno de alta densidad.

La eficiencia de estos últimos tratamientos realizados a la harina de madera, se determinó mediante los ensayos que se detallan a continuación:

- a) Area BET
- b) Determinación de la ganancia en peso
- c) Números ácido y de saponificación
- d) Valores de retención de agua (WRV)
- e) Determinación de la humedad de equilibrio
- f) Microscopía óptica
- g) SEM

a) AREA BET

Se determinó la superficie específica de cada una de las muestras de aserrín (adsorción BET) obteniéndose los resultados de la tabla XI.

Tabla XI: Area BET para muestras de harina de madera con distintos tratamientos.

Muestra	Sin tratamiento	Trat con NaOH	Trat. con maleico
Area BET (m ² /g)	2.0 ± 0.14	9.1 ± 0.14	0.55 ± 0.07

La efectividad del tratamiento con NaOH en cuanto al aumento del área superficial de las fibras es evidente. Una reducción del área BET de las partículas tratadas con anhídrido maleico con respecto a las tratadas con NaOH era previsible, puesto que estamos reemplazando sitios ocupados por -OH con moléculas de maleico, de mayor peso molecular. Felix and Gathenholm (1990) encontraron tendencias similares en fibras de celulosa tratadas con distintos agentes de acoplamiento.

b) DETERMINACION DE LA GANANCIA EN PESO DE LA HARINA DE MADERA

Se realizó la reacción química en la forma descrita previamente, pero colocando la muestra en un tubo de celulosa para evitar pérdidas de muestra durante los lavados (tanto el aserrín como el tubo fueron previamente extraídos en Soxhlet con xileno para evitar pérdidas de peso por solubles en dicho solvente). Se trató de la misma forma a un tubo vacío (debido a que es de celulosa puede reaccionar con el anhídrido maleico de la misma manera que el aserrín). Luego de las 24 hs. de reacción, se lavaron el tubo con la muestra y el blanco a reflujo con xileno hasta alcanzar peso constante para eliminar el exceso de maleico que no hubiera reaccionado.

De esta forma, se pudo determinar el incremento de peso en aserrín debido a la reacción con el anhídrido, resultando ser de 56.6 g de maleico/ 100 g de aserrín.

c) NUMEROS ACIDO Y DE SAPONIFICACION

Se utilizaron con la misma finalidad técnicas analíticas para determinar valor ácido y de saponificación. Se determinaron ambos valores en muestras tratadas con anhídrido maleico y con tratamiento alcalino únicamente (para evitar considerar el valor de saponificación proveniente de ésteres característicos del aserrín). A continuación se presentan los resultados obtenidos (cada valor se determinó a partir de tres réplicas).

Tabla XII. Números ácido y de saponificación de muestras de polvo de madera con distintos tratamientos.

Muestra	Valor ácido	Nro. saponificación
Trat. con maleico	228.99 ± 0.72	522.08 ± 18.03
Trat con NaOH	despreciable	82.29 ± 0.55

Entonces, considerando que el valor de saponificación proveniente de los ésteres del maleico es la diferencia entre los números de saponificación (a los cuales se les restó previamente el valor ácido correspondiente) del aserrín esterificado y del aserrín con tratamiento alcalino únicamente, se encuentra que el incremento de peso en aserrín debido a la reacción con el anhídrido maleico es de 58.3 g de maleico/ 100 g de aserrín, que concuerda con el valor determinado en el ítem anterior.

d) VALORES DE RETENCION DE AGUA (WRV)

Se determinaron los WRV de muestras de aserrín acondicionadas de la siguiente manera:

- I. Harina de madera sin tratamiento
- II. Harina de madera con tratamiento alcalino
- III. Harina de madera con tratamiento alcalino lavado con xileno a ebullición durante 24 hs
- IV. Harina de madera tratado con anhídrido maleico (previo trat. alcalino)

Los resultados obtenidos se presentan en la tabla XIII.

Tabla XIII. WRV de muestras de polvo de madera con distintos tratamientos superficiales.

Muestra	I	II	III	IV
WRV	4.80 ± 0.30	5.72 ± 0.18	4.77 ± 0.15	3.63 ± 0.21
Area BET (m ² /g)	2.0 ± 0.14	9.1 ± 0.14		0.55 ± 0.07

De los datos presentados pueden extraerse las siguientes conclusiones:

- la absorción de agua de las partículas tratadas con NaOH es superior que para las fibras sin tratamiento. Una explicación posible para este cambio es que al aumentar el área superficial del aserrín, mayor cantidad de oxidrilos quedan expuestos al ataque del agua, por lo que la hidrofiliidad de la muestra aumenta.
- el lavado con xileno también modifica la tendencia del material a absorber agua, quizás porque se eliminan solubles que componen la madera.
- la absorción de agua de las muestras con tratamiento con anhídrido maleico es sensiblemente menor que la de las partículas sin tratamiento o con modificación alcalina, de acuerdo con la hipótesis inicial. Además, suponiendo una relación lineal entre el WRV y el área BET (a través de los oxhidrilos expuestos), de los valores encontrados para las muestras I y II, se esperaría un valor de retención de agua de 4.60 para partículas de madera con un área BET de 0.55 m²/g, mientras que el encontrado es significativamente menor debido a la esterificación de las partículas.

La absorción de humedad en las fibras vegetales se debe principalmente a los enlaces de hidrógeno de las moléculas de agua con los grupos hidroxilos de la pared de la celda de estos materiales. Reemplazando los grupos -OH con grupos maleatos

la higroscopicidad del material lignocelulósico se reduce. Debido a que el grupo maleato es más grande que la molécula de agua, no pueden cubrirse todos los sitios químicamente activos, por lo que no se considera probable conseguir un material totalmente hidrofóbico a partir de este tratamiento químico.

e) DETERMINACION DE LA HUMEDAD DE EQUILIBRIO

Dado que los valores de retención de agua miden solamente la cantidad relativa de agua que no puede extraerse de las partículas por medios exclusivamente mecánicos, resulta también interesante examinar la absorción de humedad de la harina de madera como función los distintos tratamientos químicos. Para ello, se prepararon muestras que se dejaron a temperatura ambiente en contenedores con humedad controlada (50 y 90 RH) hasta alcanzar el equilibrio. En la tabla XIV se presentan los resultados obtenidos.

Tabla XIV. Contenido de humedad de equilibrio para las harinas de madera mantenidas a temperatura ambiente y humedad controlada (50 y 90 RH).

Tratamiento químico de la harina de madera	Contenido de humedad alcanzado en ambiente de 50 RH (%)	Contenido de humedad alcanzado en ambiente de 90 RH (%)
Ninguno	8.70	18.22
Mercerización	11.21	29.43
Esterificación	8.59	16.82

También en este caso se observa que los contenidos de humedad determinados para la harina de madera mercerizada son mucho mayores que las humedades de equilibrio de las restantes muestras, lo que resulta consistente con el aumento del área superficial en estas partículas. Por otro lado, si bien las partículas esterificadas muestran el menor valor final, la diferencia con la humedad alcanzada por la harina de madera sin tratamiento no es tan importante como surgía de los valores de retención de agua.

f) MICROSCOPIA OPTICA

Para poder determinar los cambios en la superficie y longitud de las partículas de harina de madera luego de los distintos tratamientos superficiales se obtuvieron en primer lugar, micrografías ópticas de las fibras. En la figura III.16 se observan los resultados para partículas sin tratamiento (A) y esterificadas (B). La harina de madera cambia su color según el tratamiento que sufra, es marrón muy pálida en estado virgen y marrón amarillento luego de ser tratado con álcali, para finalizar en marrón oscuro luego del tratamiento con anhídrido maleico a temperatura alta.

En las fotografías puede notarse que el aserrín sin tratamiento presenta una amplia distribución de tamaños, con partículas de longitudes de hasta 350 μm y relaciones de esbeltez de 7 y partículas muy pequeñas.

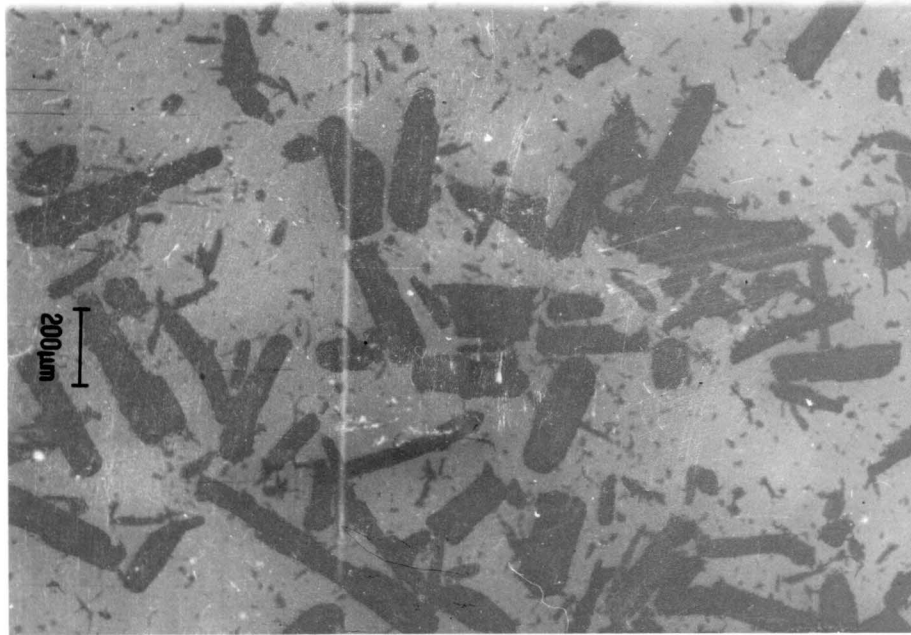
Existen referencias (Mannan, 1993) de que la mercerización produce un hinchamiento de las partículas de harina de madera, pero en este trabajo no se han encontrado cambios significativos en el tamaño de las mismas.

Las partículas esterificadas presentan menor tamaño promedio que las de aserrín sin tratamiento. El daño producido se debe a la alta concentración de anhídrido utilizada en el tratamiento y no al efecto de la temperatura o del solvente empleado en la reacción.

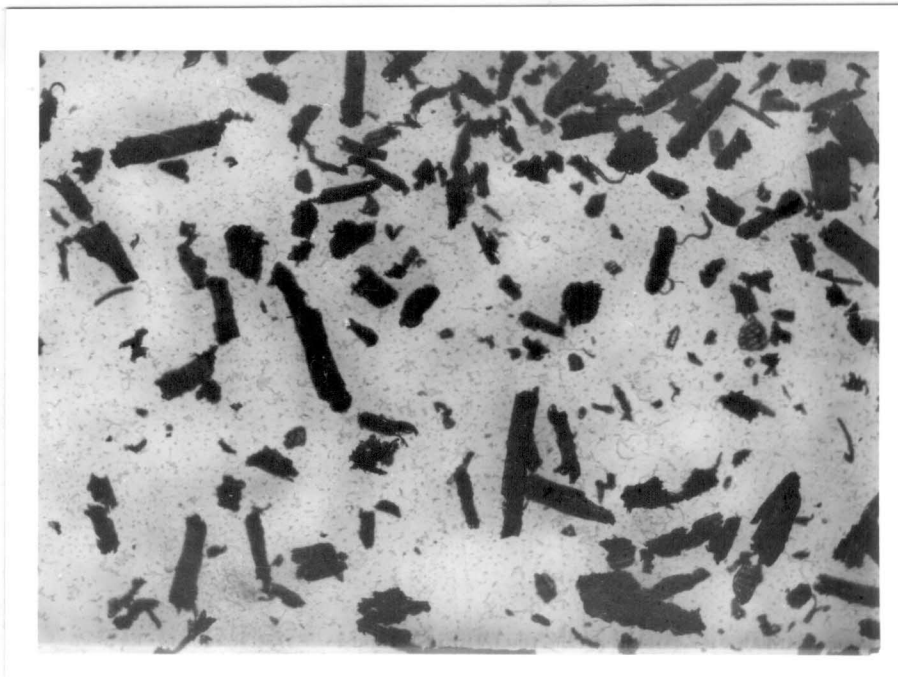
g) MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM)

Las microscopías electrónicas de las diversas harinas de madera tratadas en esta sección, con dos magnificaciones diferentes, pueden apreciarse en la figura III.17.

Comparando las SEM con amplificaciones de 480x, de las partículas sin tratamiento con las de las tratadas, se observan importantes diferencias en la rugosidad y tamaño de las fibras debido a los tratamientos químicos. Por otro lado, no se notan diferencias sustanciales en las mismas producidas por el tipo de modificación química (mercerización o esterificación) a las que fueron sometidas. En las micrografías con mayor amplificación puede apreciarse un aumento importante de la rugosidad de las fibras después de la mercerización (B). Las partículas tratadas con maleico (C) presentan un superficie más suave que las mercerizadas, debido a que al reaccionar con el anhídrido cíclico se formaría una película sobre las mismas.



(A). Harina de madera sin tratamiento (x 50)

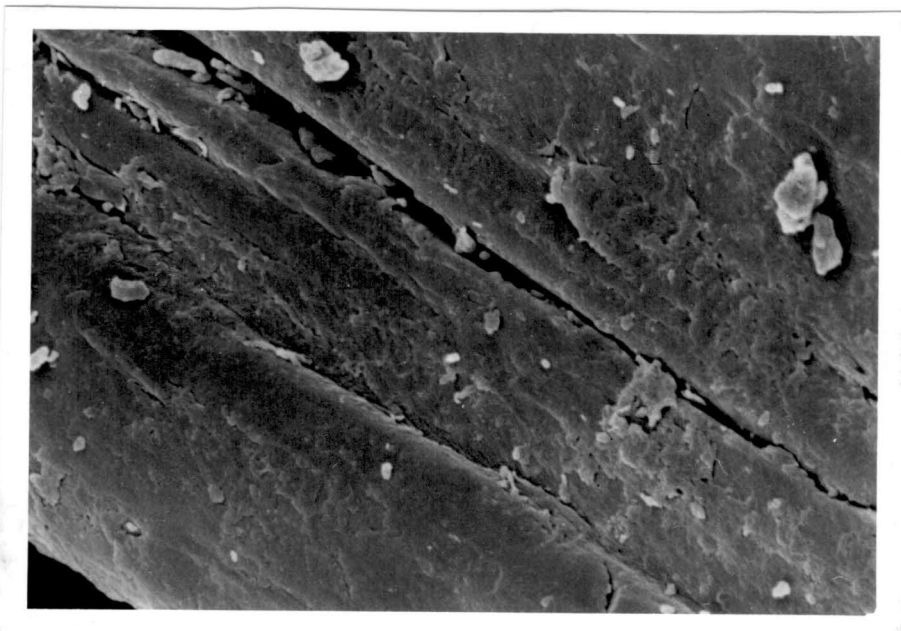


(B) Harina de madera esterificada (x 50)

Figura III.16. Micrografías ópticas de harina de madera con distintos tratamientos superficiales.

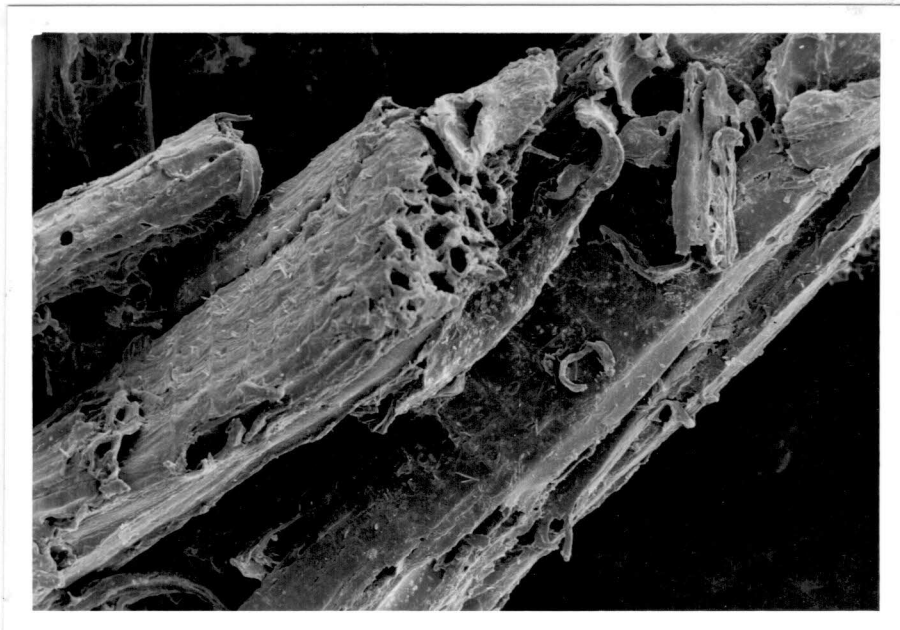


(A). x 480

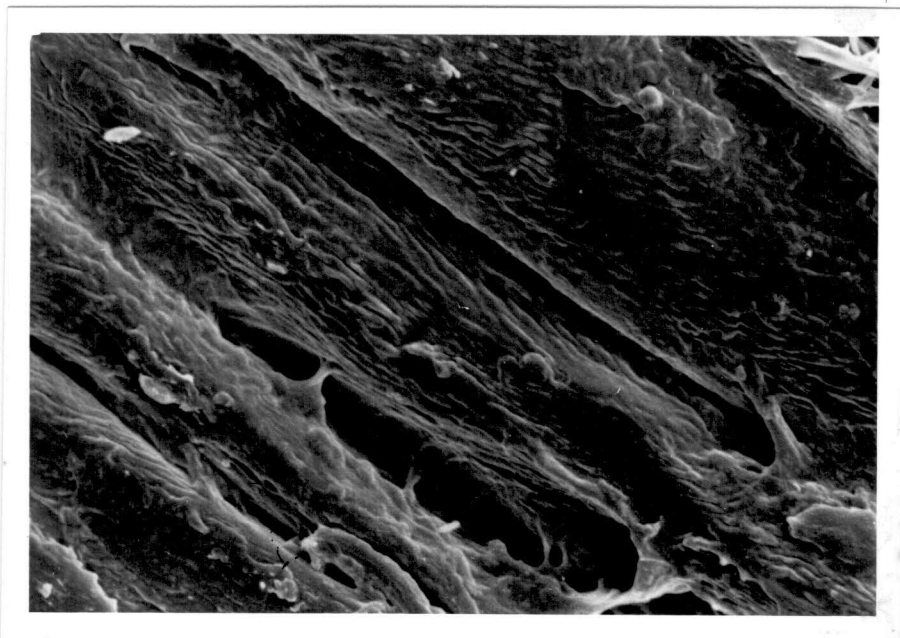


(A) Harina de madera sin tratamiento (x 4000)

Figura III.16. Micrografías electrónicas de harina de madera con distintos tratamientos superficiales.

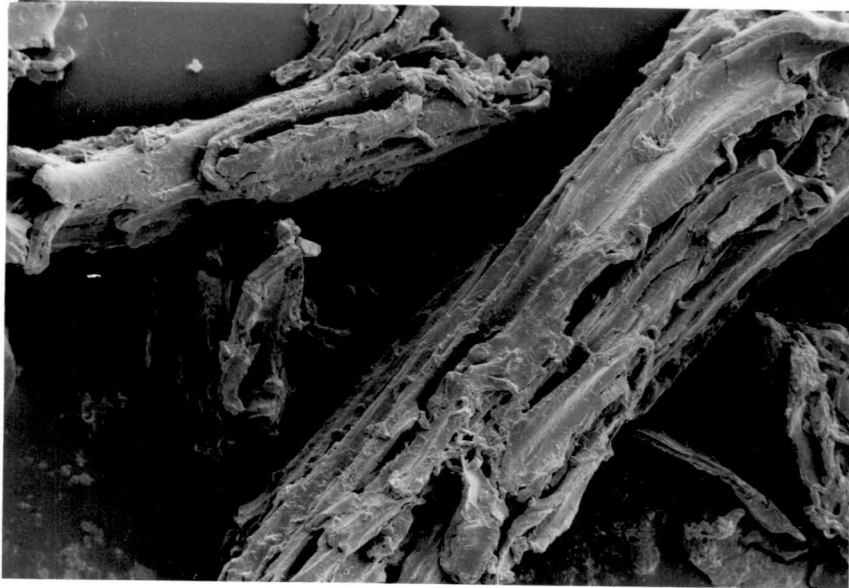


(B). x 480

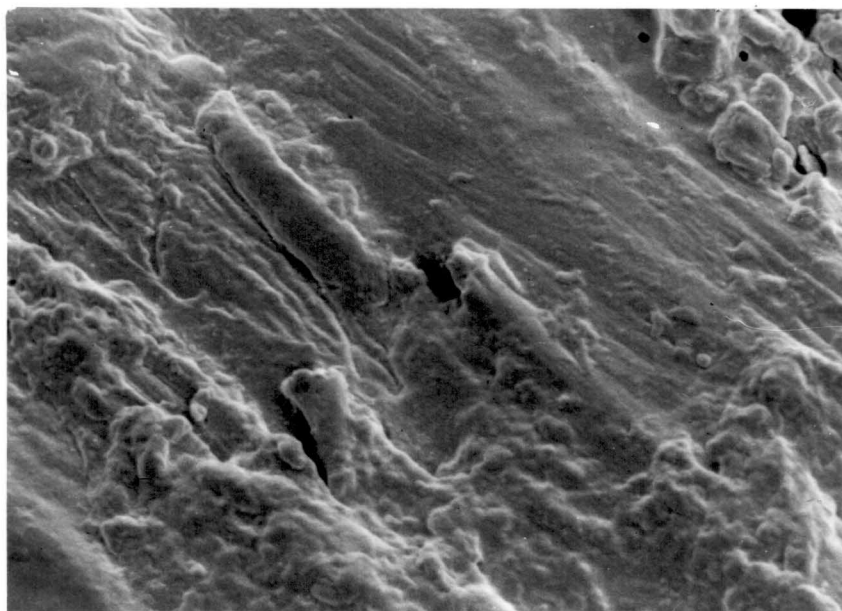


(B). Harina de madera tratada con hidróxido de sodio. x 4000

Figura III.17. Micrografías electrónicas de harina de madera con distintos tratamientos.



(C). x 480



(C). Harina de madera esterificada con anhídrido maleico. x 4000

Figura III.17. Micrografías electrónicas de harina de madera con distintos tratamientos.

CONCLUSIONES PARCIALES

Tratamiento con anhídrido maleico a temperatura ambiente

Se ha comprobado mediante esterificación de un alcohol simple, ensayos de retención de agua y espectroscopía infrarroja la existencia de la reacción de esterificación entre el anhídrido maleico y el aserrín, aún a temperatura ambiente y sin el uso de catalizador. Aún luego del lavado con solvente, el aserrín retiene parte del maleico, indicando que durante el tratamiento se crearon enlaces químicos. La espectroscopía DRIFT sugiere además que el anhídrido maleico reacciona con los oxhidrilos de la madera por sólo uno de los grupos ácidos formados.

Se alcanzó el valor de saturación de la superficie del aserrín al contactarlo con una solución de 0.20 mol/l de anhídrido maleico en acetona. Los resultados se representan bien mediante la ecuación de Langmuir derivada para adsorción química en monocapa.

Los resultados indican entonces, una alta reactividad del anhídrido cíclico con la superficie de la madera.

Tratamiento con anhídrido maleico a temperatura ambiente con catalizador ácido

Se ha utilizado ácido sulfúrico concentrado con el propósito de mejorar el avance de la reacción. Se determinó que este catalizador, al ser un ácido oxidante fuerte destruye significativamente las fibras, y queda ad/absorbido en las partículas a pesar de los sucesivos lavados. Se encontró, además, que al calentar las fibras tratadas por encima de los 100°C se produce la calcinación de las mismas.

Se realizó el tratamiento también utilizando ácido paratoluensulfónico (no oxidante), que tuvo un comportamiento similar.

Se descartó por consiguiente, la utilización de catalizador ácido en esta reacción.

Mercerización y tratamiento con anhídrido maleico a 140 °C

Se ha comprobado mediante varias técnicas (retención de agua, números ácido y de saponificación, medidas de área BET) el éxito tanto de la mercerización como de la reacción de esterificación.

Con la mercerización se pretendía aumentar el área superficial de las partículas, posibilitando mayor avance en la posterior esterificación. En esta sección se demostró que ambos objetivos se cumplieron, consiguiendo además que la harina de madera tratada con álcali presente una superficie más rugosa que el polvo virgen, lo que facilitará el anclaje mecánico en el momento de preparar el material compuesto.

En cuanto a la reacción con anhídrido maleico, se han conseguido ganancias en peso más importantes que las reportadas en bibliografía (Clemons, 1992) manteniendo la mayor parte de las dobles ligaduras provenientes del anhídrido insaturado intactas luego de la modificación.

REFERENCIAS

Behiri, J. C., "Wood", en "Engineering Applications of New Composites", Editado por Paipetis, S. A. y Papanicolaou, G. C., Omega Scientific, pp. 96-97 (1988).

Bellamy, L. J., "*The infrared Spectra of Complex Molecules*", Vol. 1, 3^{ra} edición, Chapman and Hall ed. (1975).

Bisanda, E. T. N., Ansell, M. P., "*The Effect of Silane Treatment on the Mechanical and Physical Properties of Sisal-Epoxy Composites*", Composite Science and technology, Vol. 41, pp. 165-178 (1991).

Bisso, M. C., "*Análisis de Resinas Poliésteres no Saturadas por ¹H-NMR*", Depto. Química, INTI (1986).

Bledki, A. K., Reihmane, S., Gassan, J., "*Properties and Modification Methods for Vegetable Fibers for Natural Fiber Composites*", Journal of Applied polymer Science, Vol. 59, 1329-1336 (1996).

Blitz, J. P., Shreedhara Murthy, R. S., Leyden, D. E., Applied Spectroscopy, Vol. 40, pp. 829 (1986).

Clemons, C, Young, R. A, Rowell, R. M., "*Moisture Sorption Properties of Composite Boards from Esterified Aspen-Fiber*", Wood and Fiber Science, Vol. 24, Nro. 3 (1992).

Colthup, N. B., Daly, L. H., Wiberly, S. E., "*Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*", Academic Press, New York (1975).

Felix, M. J., Gatenholm, P., "*Evaluation of Surface Treatment for Cellulose Fibers and Interfacial Interactions in Composites*", from "Controlled Interphases in Composites Materials", Elsevier science publishing Co., Inc. Ed Ishida, (1990).

Geethamma, V. G., Reethamma, J., Sabu, T., "*Short Coir Fiber Reinforced Natural Rubber Composites: Effects of Fiber Length, Orientation, and Alkali Treatment*", Journal of Applied Polymer Science, Vol. 55, pp. 583-594 (1995).

Goldstein, I. S., "Overview of the Chemical composition of Wood" en Wood Structure and Composition, pp 1-5, (1991).

Hon, D. N. S., Chao, W. Y., "Composites from Benzylated Wood and Polystyrenes: Their Processability and Viscoelastic properties", J. of Appl. Polym. Sci., Vol. **50**, 7-11 (1993).

Lucas, J. C., Tesis de Doctorado: "Materiales Basados en Resina Poliéster Insaturada y su Modificación con Polímeros Termoplásticos", Univ. Nac. de Mar del Plata (1991).

Maldas, D., Kokta, B., "Performance of Surface Modified Nutshell Flour in HDPE Composites", Intern. J. Polymeric Material, Vol. **17**, Nro. 1-2, pp. 1-16 (1992).

Mannan, Kh., M., "X-ray Diffraction Study of Jute Fibers Treated with NaOH and Liquid Anhydrous Ammonia", Polymer, Vol. **34**, Nro. 12, pp. 2485-2487 (1993).

Marcovich, N. E., Reboredo, M. M. , Aranguren, M. I., "FTIR Spectroscopy Applied to Woodflour", aparecerá próximamente en Composite Interfaces.

Meyer, J. A, "Wood", Encyclopedia Polym. Sci., Vol. **17**, pp. 843-900 (1989).

Paauw, M., Pizzi, A., "Some Fillers Effects on Cross-Linking of Unsaturated Polyesters", Journal of Applied Polymer Science, Vol. **50**, pp. 1287-1293 (1993).

Whitaker, G., Darby, G. H., Wostenholm, B. Y., Collins, M. H., Lyle, A. R., Brown, B., "Influence of Temperature and Hydrostatic Pressure on the Moisture Absorption in Polymer Resins", J. of Materials Science, Vol. **26**, pp. 49-55 (1991).

Yang, C. Q., "FT-IR Spectroscopy Study of the Ester Crosslinking Mechanism of Cotton Cellulose", Textile Res. Journal, Vol. **61**, Nro. 8, pp 433-440 (1991).

Yang, C. Q., "Infrared Spectroscopy Study of the Cyclic Anhydride as the Intermediate for the Ester Crosslinking of Cotton Cellulose by Polycarboxylic Acids. I. Identification of the Cyclic Anhydride intermediate", J. Polym. Sci: Part A: Polymer Chemistry, Vol. **31**, pp 1187-1193 (1993).

Yap. M. G., Que, Y. T., Chia, H. L., "*FTIR Characterization of Tropical Wood-Polymers Composites*", Journal of Applied Polymer Science, Vol. 43, pp 2083-2090 (1991).

CAPITULO IV

MATERIALES COMPUESTOS A
PARTIR DE LA DISTRIBUCION
DE PARTICULAS

Uno de los métodos utilizados para promover interacciones interfaciales entre polímero y relleno/refuerzo es tratar las cargas previamente a su incorporación a la matriz. Para poder discernir entre la efectividad de las distintas variantes de modificación superficial es necesario contar con un método adecuado para evaluar el tratamiento. El método encontrado más comúnmente en bibliografía para realizar esta cuantificación es la investigación del efecto sobre las propiedades mecánicas del compuesto. Sin embargo, de este modo no sólo se mide la adhesión, sino además otros fenómenos interfaciales. Felix y Gatenholm (1990) sugieren, por ejemplo, cromatografía inversa gaseosa como el método más sensible para investigar la compatibilidad entre rellenos y macromoléculas.

En este capítulo se describirán las propiedades del material obtenido a partir de la matriz poliéster base bisfenólica preparada con 40% de estireno y 1.5% de iniciador (cuya caracterización se describió en el capítulo III) reforzada con la distribución de partículas de aserrín de *Eucalypto Saligna*, cuyos diámetros promedio varían entre 370 μm y 48 μm . La mayor parte de las partículas (aproximadamente un 76%) está entre 200 y 370 μm , menos del 7% de la distribución posee tamaños promedio menores a 100 μm .

La distribución se utilizó en las siguientes condiciones:

aserrín seco

aserrín tratado químicamente con anhídrido maleico a temperatura ambiente y sin catalizador.

Para determinaciones específicas y únicamente con propósitos comparativos se utilizó también carbonato de calcio (este material se usa tradicionalmente como carga en matrices poliéster insaturadas).

Las probetas fabricadas a partir de estos rellenos se realizaron con porcentajes variables de carga entre un mínimo del 10% y un máximo de 50% en peso.

Las propiedades determinadas y discutidas en esta sección son: densidad del material compuesto, calores de reacción, propiedades en flexión y dinámico-mecánicas. Las superficies de las muestras fracturadas se analizaron por microscopía electrónica de barrido y los resultados en conjunto se interpretaron con esta información.

PROPIEDADES FISICAS DEL MATERIAL COMPUESTO

PREPARACION DE PROBETAS

Se fabricaron placas a partir de las cuales se cortaron las probetas de las dimensiones requeridas para la realización de cada uno de los ensayos mecánicos efectuados que se utilizaron para evaluar la efectividad de los tratamientos de compatibilización interfacial y cuantificar los beneficios de la inclusión de aserrín en las matrices poliméricas.

Las placas de material compuesto se obtuvieron por moldeo por compresión y se prepararon a partir del aserrín seco y del tratado con anhídrido maleico. En este último caso, el aserrín se sumergió en una solución de anhídrido maleico en acetona (0.12 M). La mezcla se puso a reflujo durante 7 horas. Esta condición de reflujo se eligió para aumentar las probabilidades de reacción de la distribución de tamaños de partículas (ya que posee menor relación área/volumen de partícula que el corte utilizado para la caracterización) con el anhídrido maleico.

Las fibras tratadas se acondicionaron finalmente de dos maneras distintas:

- a) se secaron directamente después del tratamiento
- b) se lavaron en agua destilada tres veces para eliminar el exceso de anhídrido maleico que no hubiera reaccionado y se secaron posteriormente en estufa a 70°C hasta peso constante.

El ciclo de curado de las placas fue descrito en la sección II y se seleccionó en función de los resultados de corridas isotérmicas realizadas en DSC. Se utilizó una presión de 3.8 MPa (Maldas et al, 1989)

La obtención de las placas por moldeo por compresión trae algunos inconvenientes. Una vez colocado el molde en la prensa, una pequeña parte de la resina líquida escurre del mismo arrastrando algunos finos, conforme la presión aumenta. A medida que avanza la reacción de entrecruzamiento, el material cura y, en consecuencia, deja de fluir. En estas condiciones, se vuelve difícil estimar el porcentaje real de carga que posee la placa obtenida. Este inconveniente es particularmente importante para mezclas de bajo contenido de fibras, pero es despreciable para las placas más concentradas para solucionar este problema, se determinó la densidad de los especímenes.

DENSIDAD DEL MATERIAL COMPUESTO

Se calculó mediante una técnica de flotación en una mezcla de tolueno- CCl_4 , solventes que no hinchan apreciablemente el material. Tomando en cuenta sólo las probetas con contenidos de aserrín superiores a 40% en peso y la matriz pura, el % en peso se graficó como función de la densidad y se ajustaron los valores experimentales a una línea recta. Esta línea se utilizó en adelante como curva de calibración para determinar el porcentaje de carga real de las muestras con menores contenidos de partículas. La Figura IV.1 muestra la recta obtenida para las muestras sin tratamiento. Análisis similares se usaron para los compuestos obtenidos con fibras tratadas.

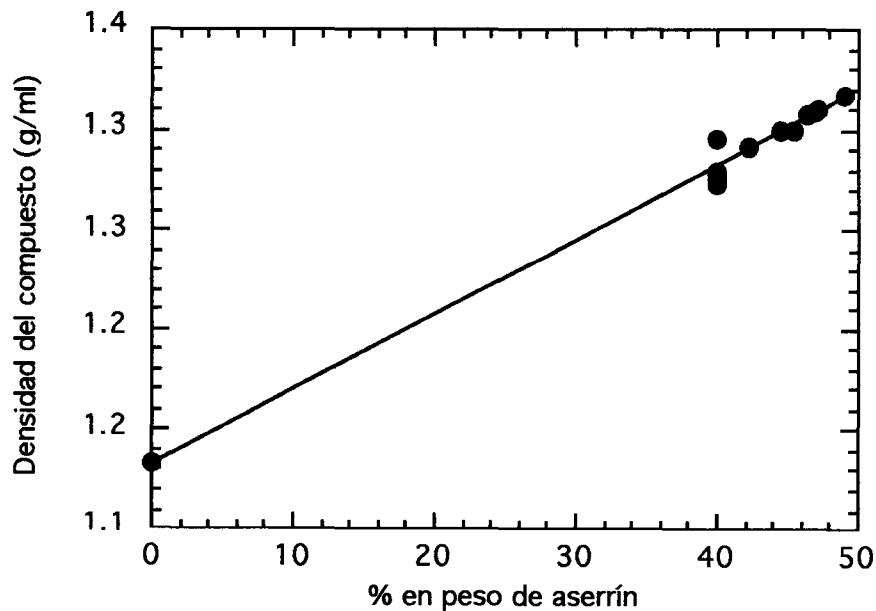


Figura IV.1. Correlación entre % en peso de carga real de las probetas con aserrín sin tratar en función de su densidad.

La ecuación de ajuste propuesta tiene la siguiente forma:

$$\frac{1}{\rho_c} = \frac{\omega_f}{\rho_f} + \frac{(1 - \omega_f)}{\rho_m} \quad (IV.1)$$

donde:

ρ_c , ρ_f y ρ_m son las densidades del compuesto, de la fibra y la matriz respectivamente y

ω_f es la fracción másica de refuerzo

Luego, utilizando $\rho_m = 1.1335$ g/ml (determinado experimentalmente) para cada uno de los tratamientos realizados al aserrín se obtuvieron los valores de la tabla XV:

Tabla XV. Densidades de aserrines con distintos tratamientos determinadas a partir de la densidad del material compuesto.

aserrín	ρ_{carga} (g/ml)*	R (correlación)*
sin tratamiento	1.5075	0.993
tratado lavado	1.5265	0.999
tratado sin lavar	1.5485	0.993

* se obtuvo a partir de las probetas que contienen 0 y 40% de aserrín.

Los valores de densidad de los aserrines obtenidos son bastante similares, como cabría esperar y coinciden con el valor de la densidad de la celulosa (varía entre 1.45 y 1.65 g/ml, Johnson et al, 1976), lo que significaría que los huecos de las celdas de la madera han sido llenados por la resina (de lo contrario, cabría esperar una densidad menor para las fibras, del orden de la correspondiente a la madera).

CALORIMETRIA DIFERENCIAL DINAMICA

Se utilizó esta técnica para determinar el calor de reacción de la resina con carga. En la tabla XVI se presentan los resultados encontrados para los compuestos preparados con distintos porcentajes de carga sin tratamiento.

Tabla XVI: Calores de reacción determinados para el curado de mezclas con distintos contenidos de aserrín sin tratamiento.

muestra	ΔH medido (J/g de muestra)	ΔH (J/g de resina)
resina sola	325.22 ± 4.88	325.22 ± 4.88
20% de aserrín (en peso)	279.61 ± 8.62	349.53 ± 10.78
40% de aserrín (en peso)	196.55 ± 3.78	327.58 ± 6.29

Las muestras con 20 % de carga tienen el valor más alto de calor de reacción en J/gramos de resina. Esta discrepancia con las determinaciones para muestras preparadas sin carga y con 40% de fibras podría atribuirse a errores de tipo experimental principalmente en la determinación del contenido exacto de carga.

El aserrín con esta distribución de tamaños de partícula no afecta el calor de reacción del curado del poliéster. Si, en cambio, se ve reducido el calor global liberado por el efecto de dilución de la resina con un material inerte: a medida que la concentración de relleno aumenta, el número de enlaces reactivos por unidad de volumen de mezcla se reduce, resultando en un cambio de entalpía menor.

PROPIEDADES MECANICAS DEL MATERIAL COMPUESTO

PROPIEDADES EN FLEXION EN TRES PUNTOS

A continuación se presentarán los resultados obtenidos en la determinación de las propiedades en flexión en tres puntos del material compuesto como función del porcentaje de carga y el tratamiento químico de la misma. A nivel comparativo, se prepararon además probetas cargadas con CO_3Ca (Blancolit 792, provisto por CAMUATI, Bs. As.), recomendado como carga para resinas poliéster insaturadas por su bajo tamaño de partícula (entre 2 y 20 μm).

La respuesta tensión-deformación es lineal hasta el punto de ruptura tanto para la matriz como para los compuestos, por lo tanto se tomó la tensión máxima para comparar entre los distintos materiales.

Las Figuras IV.2, IV.3 y IV.4 muestran el módulo en flexión, la tensión máxima (que coincide con la tensión de ruptura) y la deformación última respectivamente, para los ensayos realizados con aserrín tratado y sin tratamiento y con CO_3Ca . La curva continua, ajusta los datos de módulo elástico para los compuestos preparados a partir de aserrín sin tratamiento en función del porcentaje de carga.

El módulo elástico presenta un máximo alrededor del 45% en peso de carga para las muestras preparadas a partir de aserrín sin tratamiento y luego disminuye. Los modelos teóricos predicen un aumento monótono del módulo del material a medida que se incrementa el contenido de relleno, pero existen causas experimentales o tecnológicas que afectan este comportamiento. En este caso, la disminución del mismo puede ser explicado por el mojado incompleto de las fibras, es decir, la cantidad de resina es insuficiente para impregnarlas eficientemente cuando los porcentajes de carga son superiores al 45%. Esta explicación se confirmó mediante la observación de la superficie de fractura de los materiales con grandes porcentajes de carga. Las muestras preparadas con carbonato de calcio poseen valores similares de módulo en flexión, aunque no se observaron problemas de mojado incompleto para los porcentajes de carga utilizados. Este resultado era esperado, debido a que para el mismo porcentaje en peso de relleno, la fracción volumétrica de las partículas inorgánicas es siempre menor que la de las fibras orgánicas.

La tensión máxima aumenta ligeramente con el porcentaje de carga, aunque se mantiene siempre por debajo del valor último de la matriz pura, y alcanza un valor constante para 40% de carga aproximadamente. Este resultado es inesperado, dado que debería disminuir a altos porcentajes de carga debido al mojado incompleto de las fibras. Las muestras con carga inorgánica, indican también un ligero aumento de la tensión máxima con el contenido de partículas, aunque serían necesarias más mediciones para confirmar la existencia de una meseta o un máximo para mayores porcentajes de carga.

Con respecto a la deformación, la tendencia general para todas las muestras es la de disminuir con el aumento del porcentaje de carga.

Las Figuras IV.2, IV.3 y IV.4 muestran las mismas tendencias para los materiales obtenidos con carga orgánica o inorgánica, aunque las densidades de estas últimas son bastante diferentes. El carbonato de calcio es un sólido inorgánico relativamente denso

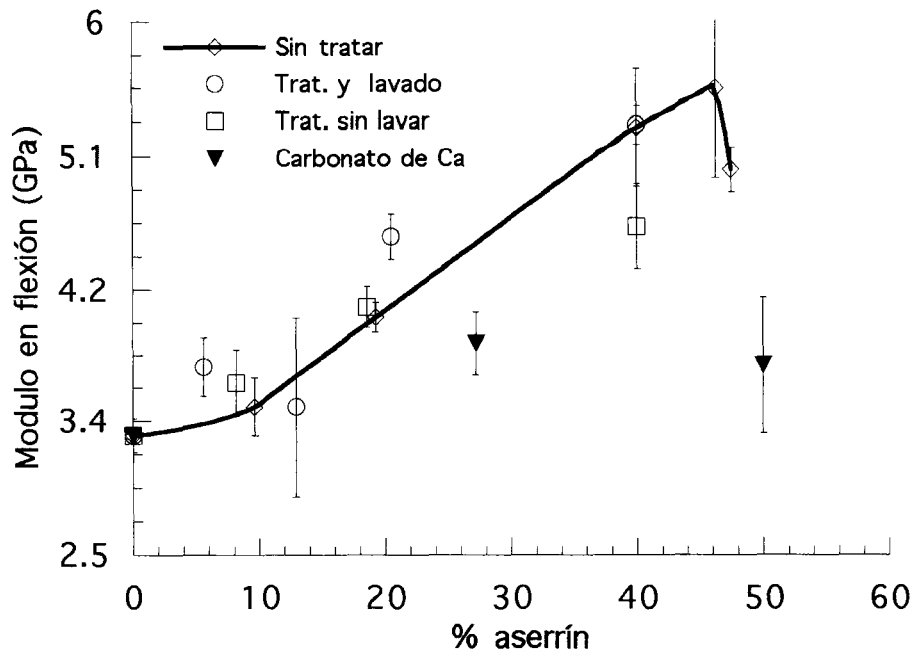


Figura IV.2. Módulo en flexión como función del % en peso de carga de las muestras.

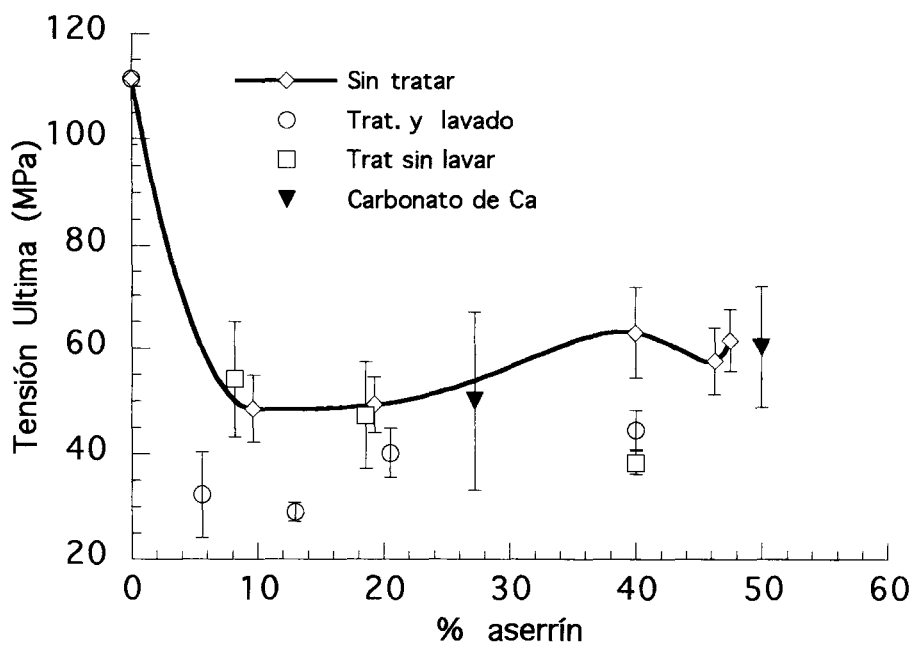


Figura IV.3. Tensión máxima como función del % en peso de carga de las muestras.

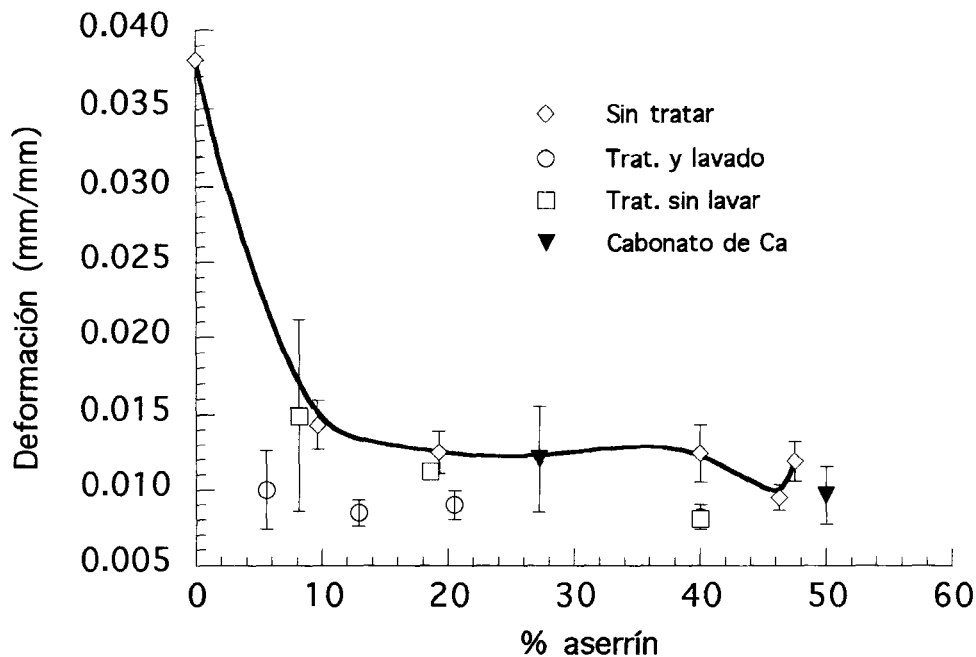


Figura IV.4. Deformación última como función del % en peso de carga de las muestras.

(2.711 gr/ml, Perry, 1973), y las placas preparadas con este relleno son por consiguiente, más pesadas que las preparadas con aserrín.

En la figura IV.5 se graficó el módulo elástico específico (módulo / densidad) de los materiales en función del porcentaje de carga. En este caso el menor módulo corresponde a las muestras de carga inorgánica. Para el caso de tensión máxima y deformación específicas, la dispersión en los resultados es grande, y no se observaron diferencias claras entre los diferentes materiales.

En resumen, para mejorar la transferencia de tensiones entre las partículas de madera y el polímero, se creó una interface mediante la formación de enlaces covalentes entre los grupos -OH de la madera y el grupo -COOH del anhídrido. El anhídrido maleico es el puente entre el polímero y el aserrín (Maldas y Kokta, 1992). Sin embargo, la poca adhesión en el caso de partículas de madera no tratadas o una baja concentración de enlaces covalentes entre el aserrín y el polímero en el caso de aserrines tratados, sumados a una región interfacial muy angosta (esencialmente anhídrido maleico) se consideran los responsables de la reducción de la deformación y la tensión última.

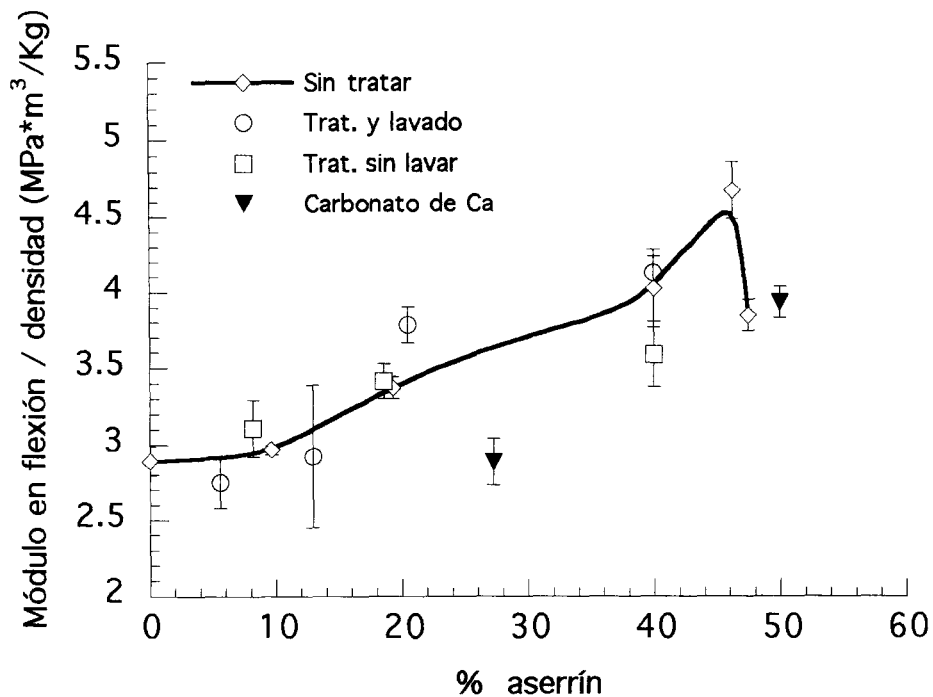


Figura IV.5. Módulo en flexión específico en función del % en peso de carga de las muestras.

Probablemente, la baja área interfacial de las partículas no permita distinguir el efecto del tratamiento empleado, de forma que no se observaron mejoras sustanciales en las propiedades mecánicas de los materiales preparados con aserrín tratado.

ENSAYOS DINAMICO - MECANICOS

Se registró el módulo de almacenamiento (E') y la tangente δ en función de la temperatura para probetas preparadas con aserrín sin tratamiento y distintos porcentajes de carga. Los ensayos se llevaron a cabo con barrido de temperatura sobre barras rectangulares, con un sistema de medición de flexión en tres puntos (capítulo II).

La tendencia encontrada en los barridos de E' es similar para todas las muestras (Figura IV.6), encontrándose una caída brusca del módulo dinámico al superar la temperatura de transición vítrea de la matriz. Sin embargo, es interesante notar que el

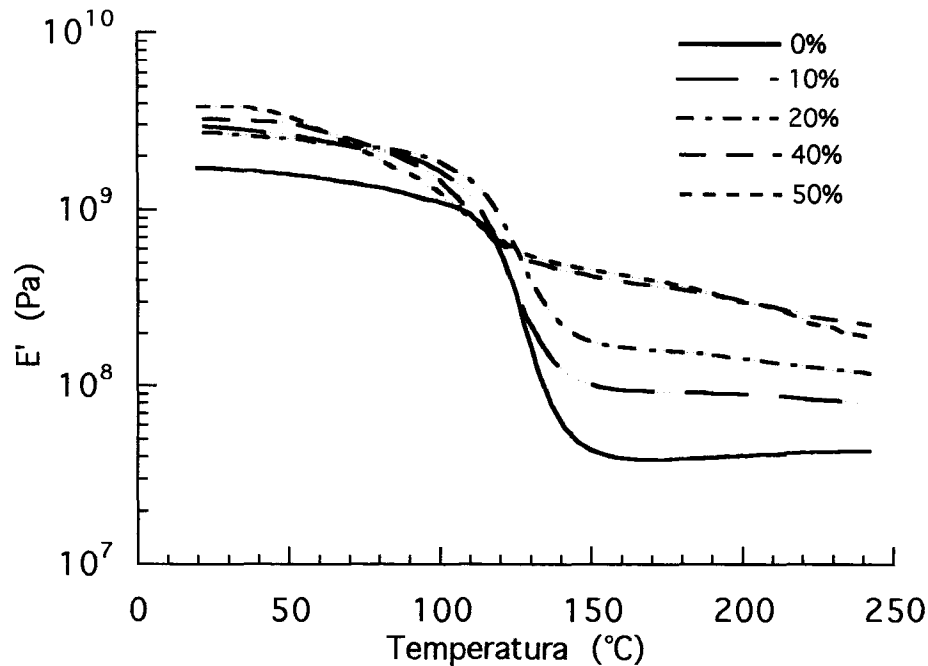


Figura IV.6. Módulo dinámico en función de la temperatura para muestras con distintos contenidos de aserrín.

módulo de la resina pura cae dos ordenes de magnitud al superar la temperatura de transición vítrea (desde 1×10^9 hasta 4×10^7 Pa) mientras que las muestras con altos porcentajes de carga mantienen un módulo alto (2×10^8 Pa aproximadamente) aún a temperaturas tan altas como 250°C .

Las diferencias en el módulo en estado gomoso de los diferentes materiales se deben parcialmente a los efectos hidrodinámicos de las partículas de relleno embebidos en un medio viscoelástico. Este efecto es muy probablemente debido a que la transferencia de carga en el compuesto es a través de las partículas de relleno, las cuales están tocándose unas a otras. Además, las partículas introducen un grado elevado de restricciones mecánicas, reduciendo la movilidad y deformabilidad de la matriz en estado goma.

En la Figura IV.7 se presentan las tangentes δ en función de la temperatura. Se nota que la altura de los picos disminuye con el contenido de carga debido a que la cantidad de material que toma parte en la relajación es menor (matriz polimérica). En la figura IV.8

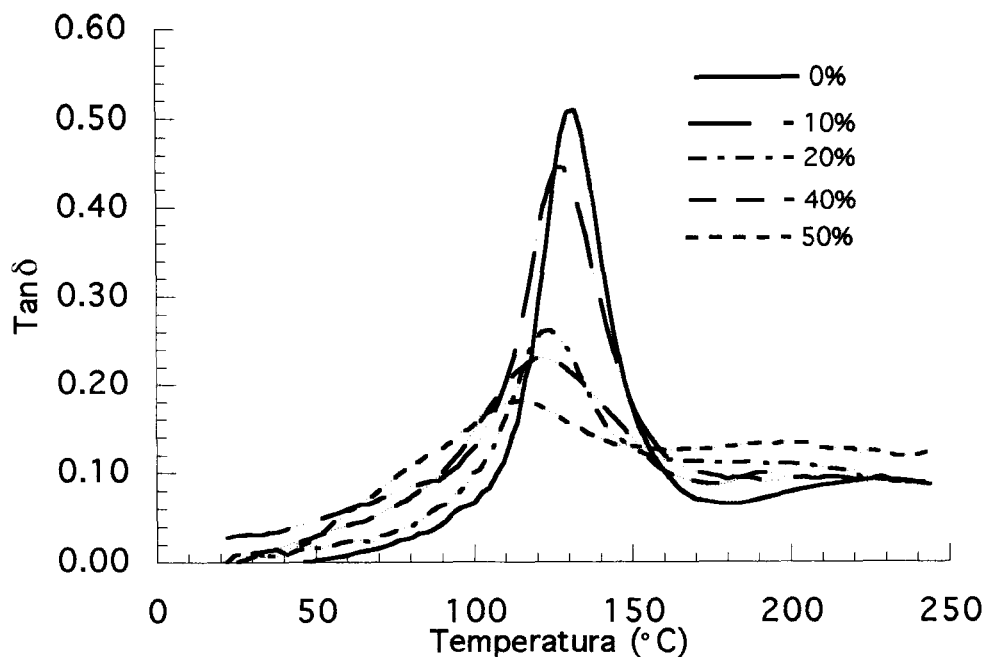


Figura IV.7. $\tan \delta$ en función de la temperatura para muestras con distintos contenidos de aserrín.

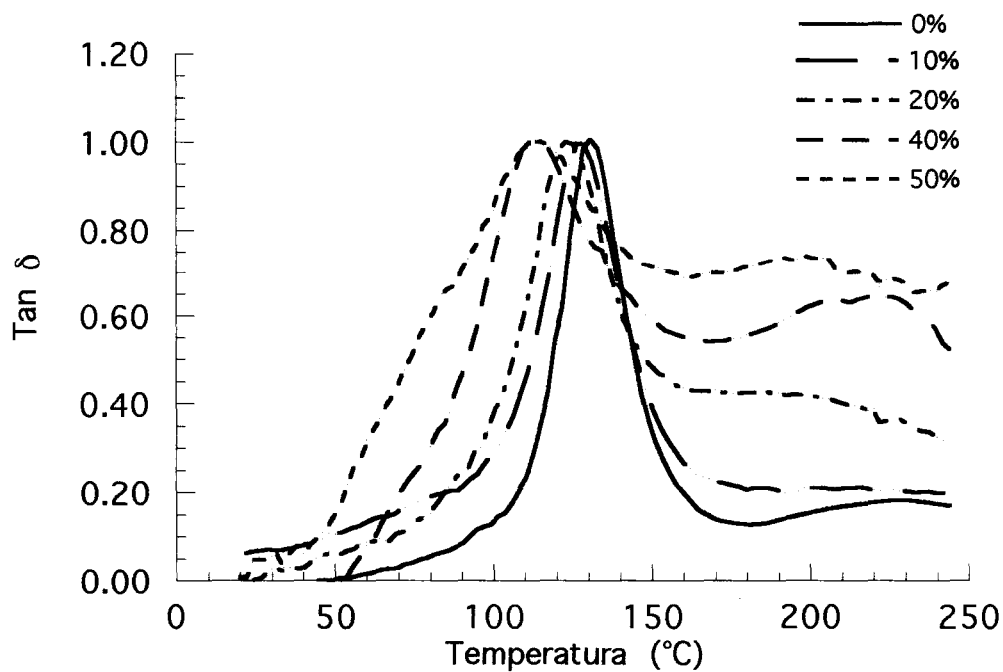


Figura IV.8. $\tan \delta$ normalizada en función de la temperatura para muestras con distintos contenidos de aserrín.

se muestran las curvas de la figura anterior normalizadas para facilitar la comparación de los respectivos picos. Se observa que el ancho de los picos aumenta con el % de carga, lo que indica la presencia de más mecanismos de relajación al aumentar la cantidad de aserrín de la muestra (a mayor contenido de fibras, mayor es la proporción de la interface respecto de la muestra total).

El pico de menor intensidad que se presenta por encima de los 200°C para las muestras con refuerzo, se atribuye a la degradación de las fibras.

Algunos autores sugieren que la carga interfiere con la movilidad de las cadenas, por lo tanto se necesita mayor energía para que se produzca la relajación del polímero, y la transición debería correrse a mayores temperaturas (Payne y Whitaker, 1972). Otros autores consideran que los movimientos de las cadenas involucradas son independientes de la presencia de los refuerzos (Ferry, 1980). En el caso considerado aquí, la temperatura de transición vítrea de las muestras disminuye con el aumento del porcentaje de carga. Este efecto inesperado puede explicarse teniendo en cuenta que la madera es un material altamente higroscópico, por lo cual al aumentar la proporción de fibras en el material, aumenta la cantidad de agua absorbida, que actúa como plastificante de la matriz, disminuyendo su T_g .

Para corroborar ésto último, se obtuvieron el módulo de almacenamiento (Figura IV.9) y la $\tan \delta$ (Figura IV.10) en función de la temperatura para muestras con 40% en peso de carga, que se acondicionaron de las siguientes maneras:

- a. muestras secadas durante 3 hs. a 120°C y conservadas en vacío hasta el momento de ser ensayadas
- b. muestras almacenadas al ambiente hasta el momento del ensayo
- c. muestras sumergidas en agua durante un día antes de ser ensayadas.

Se observa que E' disminuye al aumentar el contenido de humedad de las probetas y el pico de $\tan \delta$ se ensancha y se corre a menor temperatura. Ambos efectos se atribuyen al efecto plastificante del agua, que contribuye a disminuir la energía de activación requerida para el movimiento de las cadenas del polímero. El material presenta un incremento en el volumen de aproximadamente 1.5% luego de 24 horas de inmersión en agua, lo cual debería modificar el volumen libre disponible para el movimiento de las cadenas. Por lo tanto, y considerando los efectos encontrados en las muestras de madera analizadas en la sección III, la disminución del módulo de almacenamiento puede atribuirse a dos efectos: plastificación de la madera y de la matriz.

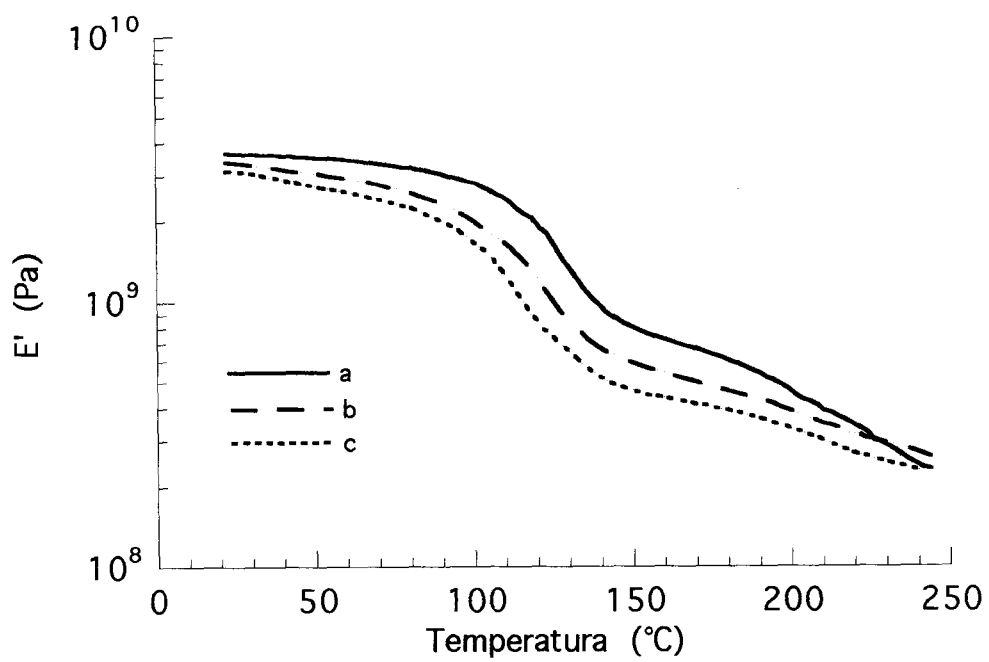


Figura IV.9. Módulo dinámico en función de la temperatura para probetas con 40% en peso de aserrín. a. secas; b. almacenadas en condiciones de humedad y temperatura ambiente; c. luego de inmersión en agua durante un día.

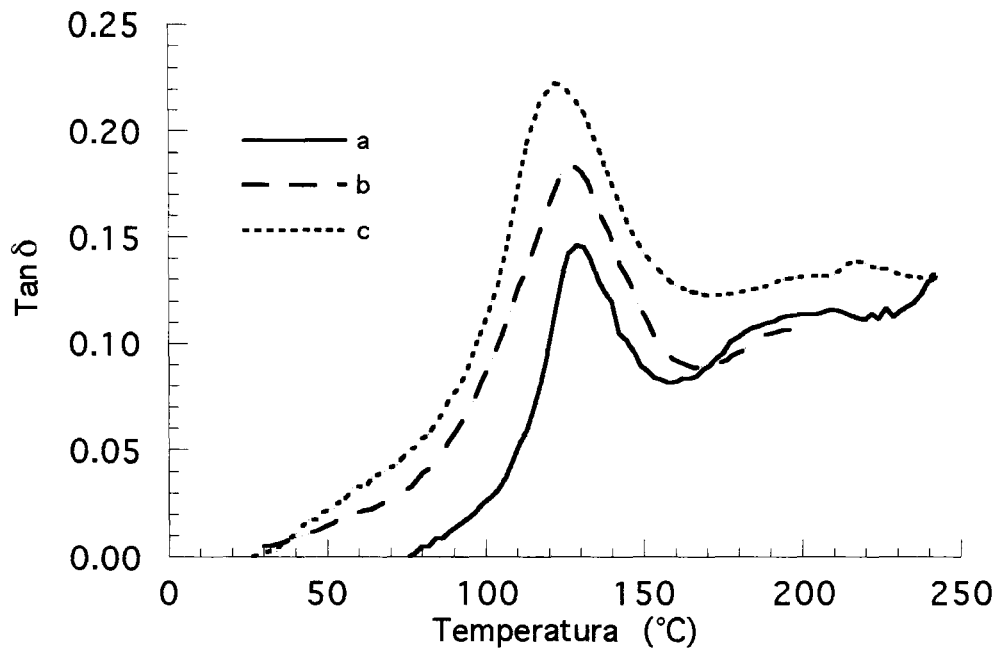


Figura IV.10. $\text{Tan } \delta$ en función de la temperatura para probetas con 40% en peso de aserrín. a. secas; b. almacenadas en condiciones de humedad y temperatura ambiente; c. luego de inmersión en agua durante un día.

Las figuras IV.11 y IV.12 muestran los barridos en temperatura para E' y $\text{tan } \delta$ para muestras con 40% en peso de aserrín sin tratamiento, tratado con anhídrido maleico y tratado más lavado posterior. El módulo de almacenamiento para el material con el relleno tratado sin lavar es menor que en los otros materiales aún a temperaturas tan bajas como 50°C. Además, se observa que los picos de $\text{tan } \delta$ para las probetas con aserrín sin tratar o tratado lavado están a la misma temperatura, mientras que la muestra con aserrín tratado sin lavar presenta al menos dos máximos, ambos a menores temperaturas que las observadas para las otras muestras. Este comportamiento se atribuye al efecto plastificante del anhídrido maleico no reaccionado.

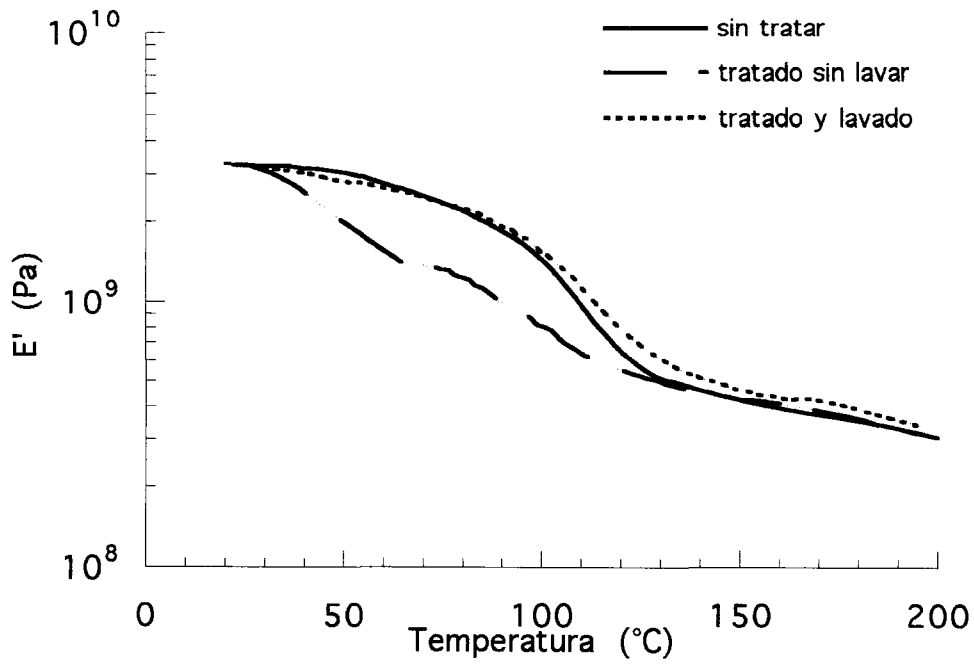


Figura IV.11. E' en función de la temperatura para muestras con 40% de carga con y sin tratamientos.

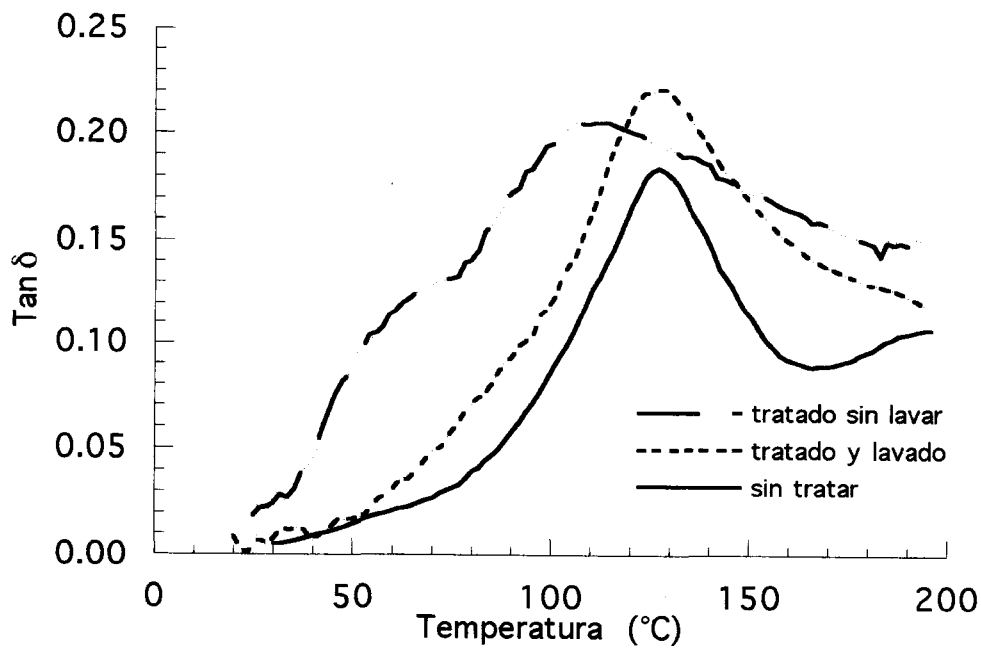


Figura IV.12. $\text{Tan } \delta$ en función de la temperatura para muestras con 40% de carga con y sin tratamientos.

ANÁLISIS DE LAS SUPERFICIES DE FRACTURA

El estudio de las superficie de fractura se llevó a cabo mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido y utilizando las muestras utilizadas para los ensayos de flexión en tres puntos. En las figuras IV.13 se ilustran los resultados, tanto para materiales cargados con aserrín sin tratamiento previo (micrografía A) como para el sistema producido con el aserrín tratado y lavado previamente a la incorporación en la matriz (microscopía B).

La micrografía de la probeta cargada con aserrín sin tratamiento muestra una superficie de fractura mucho más irregular que la exhibida por la muestra con aserrín tratado. En el primer caso, se observan huecos producidos por el despegue de las fibras durante la fractura de la probeta, sumados a partículas de aserrín no adheridas fuertemente a la matriz. La microscopía correspondiente al material con carga tratada no presenta, en cambio, evidencia de fibras despegadas, lo que sugiere que el tratamiento químico aplicado al aserrín, a pesar de ser suave, modifica al menos la superficie de las partículas volviéndolas más compatibles con la matriz.

CONCLUSIONES PARCIALES

Las propiedades específicas de los compuestos con aserrín pueden compararse satisfactoriamente con las de los materiales cargados con carbonato de calcio.

No se encontraron mejoras en las propiedades del material al tratar las partículas de madera. Es posible que la pequeña molécula usada como modificador (anh. maleico) pueda reducir la higroscopicidad, pero crea una interfase rígida, contribuyendo a reducir la tensión última y la deformación de los compuestos con respecto a los de la matriz.

Los materiales cargados con aserrín pueden ser usados a temperaturas más altas que el polímero dado que la caída en el módulo debido a la transición de vidrio a goma en el material se reduce significativamente.

Una desventaja importante en los refuerzos vegetales es su higroscopicidad, la cual deteriora las propiedades finales del compuesto, como se demostró mediante los ensayos mecánico dinámicos.



A. Sin tratamiento



B. Tratamiento con anhídrido maleico y lavado

Figuras IV.13. Microscopía electrónica de barrido para materiales cargados con aserrín con y sin tratamiento.

REFERENCIAS

- Ferry, J. D., "*Viscoelastic Properties of Polymers*", 3ra edición, Ed. John Wiley & Son, Capítulo 12 (1980).
- Felix, P., Gatenholm, J. M., "*Evaluation of Surface Treatments for Cellulose Fibers and Interfacial Interactions in Composites*", from "Controlled interphases in Composite Materials", Elsevier Science Publishing Co., Inc. Ed. Ishida, (1990).
- Johnson, D. C., Nicholson, M. D., Haigh, F. C., "*Proceedings of Eighth Cellulose Conference*", Turbak, T. F. (Ed), Wiley-Interscience, New York, p. 931 (1976).
- Maldas, D., Kokta, B. V., Daneault, C., "*Influence of Coupling Agents and Treatments on the Mechanical Properties of Cellulose Fiber-Composites*", J. Appl. Sci., Vol. 37, pp 751-775 (1989).
- Maldas, D., Kokta, B., "*Performance of Surface Modified Nutshell Flour in HDPE Composites*", Intern. J. Polymeric Material, Vol. 17, No. 1-2, pp. 1-16 (1992).
- Payne, A. R., Whitaker, R. E., "*Effect of Vulcanization on the low-Strain Dynamic properties of filled rubbers*", Journal of Applied Polymer Science, Vol. 16, 1191 (1972).
- Perry, R. H., Chilton, C. H (editors), "*Chemical Engineers' Handbook*", 5° ed, McGraw-Hill Kogakusha, ltd., (1973).

CAPITULO V

**MATERIALES COMPUESTOS A
PARTIR DE HARINA DE MADERA**

En este capítulo se hará una descripción del último de los sistemas seleccionados para evaluar las propiedades físicas y mecánicas del material compuesto. En este caso, el material está formado por la matriz poliéster insaturada y harina de madera (partículas de diámetro promedio menores que $57 \mu\text{m}$) con los distintos tratamientos en condiciones severas de reacción (mercerización, tratamiento con anhídrido maleico a temperatura de reflujo en xileno). Como hasta ahora, las propiedades del material cargado con partículas tratadas se compararán con las obtenidas a partir del material con harina de madera sin tratamiento.

De acuerdo a las conclusiones que surgen del capítulo IV, la modificación superficial realizada al aserrín (distribución de partículas, poca área interfacial, bajo grado de esterificación) no influye significativamente en las propiedades finales del material compuesto. Por consiguiente, se seleccionó este nuevo sistema, donde se intensificaron las condiciones del tratamiento químico a fin de resaltar el posible efecto del mismo sobre las propiedades del material compuesto.

En esta sección se presentarán las determinaciones de:

Propiedades físicas

- densidad del compuesto como función del tratamiento y contenido de refuerzo
- calores de reacción
- contenido de humedad del compuesto como función de la humedad ambiente

Propiedades mecánicas

- flexión en tres puntos
- compresión uniaxial
- mecánico dinámicas

Microscopía electrónica de barrido de las superficie de fractura del material

PROPIEDADES FÍSICAS DEL MATERIAL COMPUESTO

DENSIDAD DEL MATERIAL COMPUESTO

Para cada uno de los materiales, se determinó el volumen de muestra como el volumen de agua desplazado en un picnómetro previamente calibrado. Todas las muestras se pesaron secas (se secaron durante 3 hs a 70°C) y por lo tanto la densidad del material se calculó como el cociente entre el peso y el volumen. Se ensayaron entre 5 y 8 probetas por material y por contenido de refuerzo. Se determinó entonces la recta de ajuste (como se explica en el capítulo IV) y se recalcularon entonces los contenidos de relleno.

El conocimiento de la densidad del material posibilita además el cálculo de las fracciones en volumen de refuerzo.

Además, a partir de la ecuación IV.1, se determinó la densidad aparente de cada refuerzo en el material compuesto, la cual se muestra en la tabla XVII.

Tabla XVII: Densidades de harinas de madera con distintos tratamientos determinadas a partir de la densidad del material compuesto.

Aserrín	Densidad (g/ml)
Sin tratamiento	1.6098
Tratamiento alcalino	1.5470
Tratamiento con maleico	1.5053

Los valores de densidad de la harina de madera obtenidos difieren de acuerdo al tratamiento que recibieron las fibras, como cabría esperar debido a la intensidad de la modificación química aplicada. Sin embargo, todavía se mantienen en el rango de valores esperables para la densidad de la celulosa (varía entre 1.45 y 1.65 g/ml, Johnson et al, 1976).

CALORIMETRIA DIFERENCIAL DINAMICA

Se utilizó esta técnica para determinar el calor de reacción de la resina con carga. En la tabla XVIII se presentan los resultados encontrados para los compuestos preparados con distintos porcentajes de carga sin tratamiento.

Tabla XVIII: Calores de reacción determinados para el curado de mezclas con distintos contenidos de harina de madera sin tratamiento.

muestra	ΔH medido (J/g de muestra)	ΔH (J/g de resina)
resina sola	325.22 \pm 4.88	325.22 \pm 4.88
5% de harina de madera	260.00 \pm 20.00	273.68 \pm 21.05
20% de harina de madera	179.04 \pm 26.15	223.79 \pm 14.65
40% de harina de madera	122.74 \pm 2.54	204.56 \pm 4.23

La influencia del tratamiento químico de la carga sobre la entalpía de la reacción se presenta en la tabla XIX.

El máximo cambio en entalpía se obtiene cuando se mide la reacción de entrecruzamiento del polímero sin relleno. Además, en este caso (partículas pequeñas en lugar de aserrín), la reducción de la exotermia de la reacción por efecto de la carga es indudable, ya que los calores de reacción por masa de resina pura determinados a partir de las muestras cargadas son, independientemente de la modificación química sufrida por el relleno, mucho menores que el correspondiente a la matriz.

En un intento por determinar la causa de esta disminución de entalpía, se obtuvieron los calores de reacción de muestras cargadas con lignina de ananá, celulosa (obtenida de papel de filtro sin cenizas, Schleicher & Schuell) y carbonato de calcio. Los valores obtenidos se detallan en la tabla XX.

Tabla XIX: Calores de reacción determinados para el curado de mezclas con harinas de madera tratadas.

muestra	ΔH medido (J/g de muestra)	ΔH (J/g de resina)
20 % de harina de madera tratada con NaOH	219.62±25.8	274.53±32.25
40% de harina de madera tratada con NaOH	161.25±6.22	268.75±10.38
40 % de harina de madera tratado con anh. maleico	159.49±5.33	265.82±8.89
55 % de harina de madera tratado con anh. maleico	84.94 ± 8.71	188.76 ± 19.85

Tabla XX: Calores de reacción determinados para el curado de mezclas con carbonato de calcio, lignina y celulosa.

muestra	ΔH medido (J/g de muestra)	ΔH (J/g de resina)
20 % de carbonato de calcio	244.55 ± 5.93	305.69 ± 7.41
5 % de lignina	301.69 ± 27.10	317.57 ± 28.53
20 % de lignina	183.87 ± 25.26	229.83 ± 31.59
5 % de celulosa	312.20 ± 30.41	328.64 ± 32.01
20 % de celulosa	235.70 ± 41.32	294.63 ± 51.65

Es interesante notar que en todos los casos se detecta una disminución de la entalpía de la reacción con el contenido de carga, aunque es casi despreciable en el caso de el relleno inorgánico y muy importante en el caso de mezclas con lignina.

Este último resultado puede justificar el aumento del calor de reacción observado al pasar de mezclas con 40 % de harina de madera sin tratar a mezclas con el mismo porcentaje de carga tratada con hidróxido de sodio o esterificada, dado que durante la mercerización se espera eliminar selectivamente lignina de las partículas de madera.

Paauw and Pizzi (1993), proponen la existencia de enlaces covalentes entre la harina de madera y la resina poliéster utilizada para su trabajo debido a la excesiva disminución de la entalpía que detectan para muestras cargadas (del mismo orden de magnitud que la determinada para los materiales presentados en la tabla XVIII). Desafortunadamente, los autores comparan el cambio en entalpía de las muestras en unidades de energía exclusivamente, por lo que no puede saberse si han tomado el mismo peso base para comparar los distintos materiales (con y sin relleno).

Otra de las observaciones realizadas por éstos autores es la presencia de picos adicionales superpuestos al pico principal de la reacción en los DSC. Ellos atribuyen los mismos a reacciones exotérmicas adicionales a la reacción de entrecruzamiento, posiblemente producidas entre el relleno y la resina. En la reacción estudiada en este trabajo se detectó (en todos los casos) un único pico, correspondiente a la reacción de entrecruzamiento; tampoco se registraron cambios significativos en la temperatura del pico exotérmico con el contenido de harina de madera, lignina, celulosa o carbonato de calcio, manteniéndose para todas las concentraciones entre 115 y 117°C. Una de las posibles explicaciones para estas discrepancias es que estos autores utilizan una resina derivada del ácido ftálico, mientras que en este proyecto se utiliza una derivada del bisfenol A. Por otro lado, no se incluyen en la publicación termogramas realizados a la harina de madera sola, por lo que queda la duda de si los hombros son provocados por reacciones interfaciales o por algún tipo de modificación térmica que le ocurre solo al relleno.

En resumen, en este trabajo se encuentra que la harina de madera interfiere con la reacción de curado de la resina poliéster, disminuyendo el calor total de la reacción, aunque sin modificar la posición del pico. No se pudo identificar las estructuras involucradas en este cambio, si bien la lignina parece afectar en mayor medida el valor determinado.

DETERMINACION DEL CONTENIDO DE HUMEDAD

La cuestión de la hidrofiliidad y de la estabilidad dimensional de los refuerzos vegetales, en general, sigue siendo actualmente el factor clave para la utilización de fibras de madera en materiales compuestos (Chotourou, 1992). Por este motivo, se decidió estudiar la absorción de humedad de los materiales cargados con harina de madera.

Para la determinación del aumento de peso de las muestras debido a la absorción de agua se prepararon ambientes con contenidos controlados de humedad. Los mismos consisten en desecadores, en cuyo fondo se colocó una solución acuosa de ácido sulfúrico 18% o 38 % p/p, para garantizar ambientes de 90 y 50 % de humedad relativa (90 RH y 50 RH), respectivamente. Ambos equipos se mantuvieron a una temperatura constante de 21°C.

Se utilizaron placas de 2 x 13 x 25 mm³, inicialmente secas en estufa durante 24 hs a 70°C, que se pesaron a intervalos regulares de tiempo de permanencia en los desecadores. Las figuras V.1 y V.2 muestran las curvas de aumento de peso como función del tiempo para los materiales cargados con harina de madera con distintos tratamientos químicos. Las muestras utilizadas para estas determinaciones poseen 40% de relleno, excepto el material con tratamiento alcalino, en cuyo caso no se pudo alcanzar este nivel de carga (debido a la superficie específica y compatibilidad de estas partículas, la matriz resulta insuficiente para mojar adecuadamente un 40% de relleno), por lo que se utilizó un 35% en peso de aserrín mercerizado. Los valores para la matriz se incluyen para facilitar la comparación.

Como era de esperarse, ambas figuras indican un aumento del contenido de humedad para todos los materiales como función del tiempo, aunque puede notarse que el compuesto con partículas de madera sin tratamiento es el más higroscópico. La absorción de humedad de los materiales lignocelulósicos comienza a través de los enlaces de hidrógeno con átomos de oxígeno, favorecida por la presencia de grupos oxhidrilos (-OH). La sustitución del hidrógeno del grupo oxhidrilo por el grupo éster, durante la esterificación pareciera haber reducido la higroscopicidad. Sin embargo, es necesario tomar en cuenta que el aserrín esterificado posee un contenido muy alto de anhídrido maleico unido covalentemente, por lo cual el 40% de carga en este material representa aproximadamente un 25% de harina de madera.

Los compuestos preparados a partir del refuerzo mercerizado exhiben, sorprendentemente, el menor contenido de humedad. En este punto es conveniente recordar que la harina de madera tratada con NaOH demostró ser la muestra más higroscópica (tabla XIV en capítulo III), presentando, por ejemplo, un incremento en su peso del 29.43% al alcanzar el equilibrio con un ambiente de 90 RH, frente a las partículas sin tratamiento o esterificadas, las cuales exhibieron valores de 18.22 y 16.82% respectivamente.

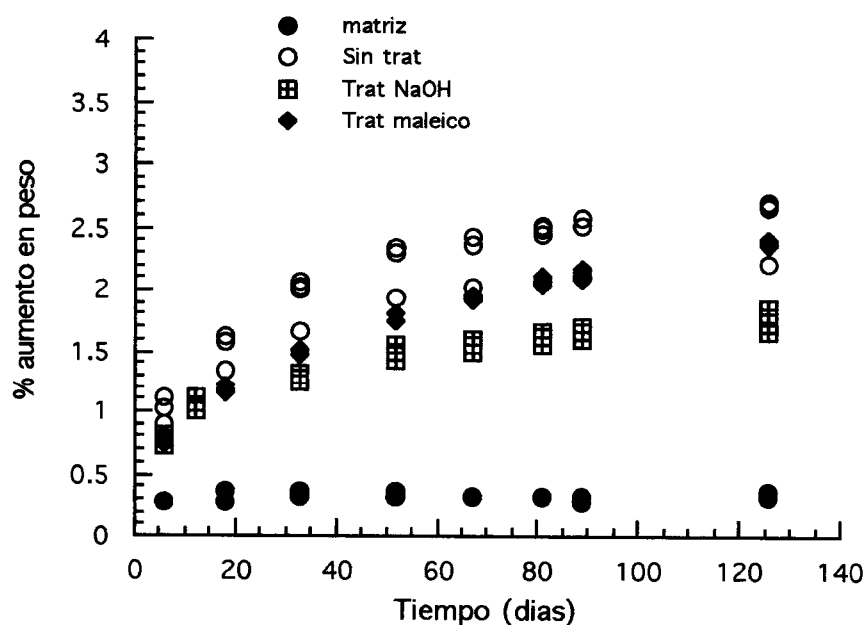


Figura V.1. Aumento de peso del material debido a la absorción de agua en un ambiente de 50% de humedad relativa.

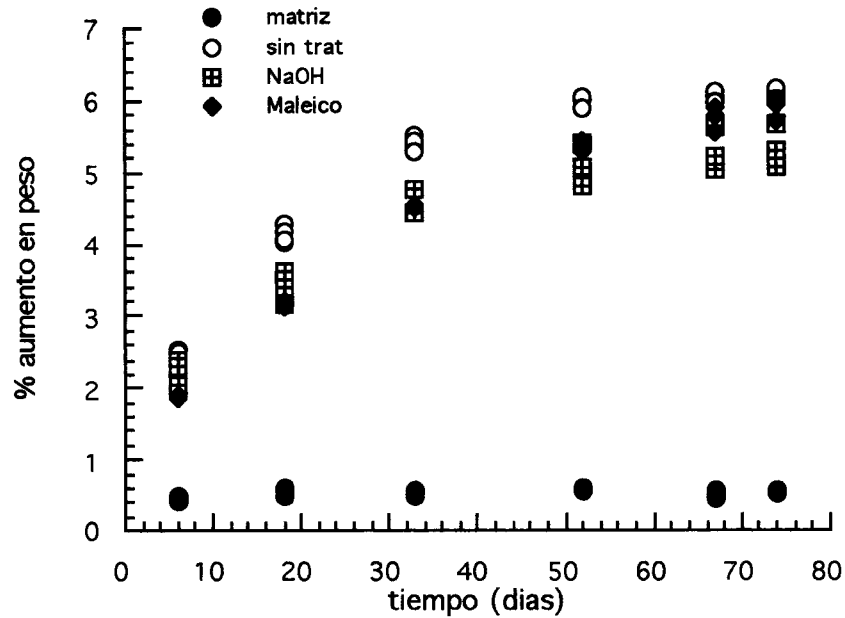


Figura V.2. Aumento de peso del material debido a la absorción de agua en un ambiente de 90% de humedad relativa.

Esta observación, aparentemente contradictoria, sugiere que los cambios en la estructura de las partículas mercerizadas reducen la afinidad de las mismas por la humedad cuando están incorporadas en la matriz polimérica. Una explicación razonable para este comportamiento es que, a pesar de aumentar la cantidad de oxhidrilos expuestos en la harina de madera debido al aumento del área superficial de las partículas tratadas con álcali, el aumento en la rugosidad y el cambio en la morfología de la superficie de las mismas permiten una mayor penetración de la resina en las fibras. Esto último dificultaría la llegada de la humedad hasta las partículas, produciendo en definitiva un material menos higroscópico. Otros autores notaron también esta característica, por ejemplo Bisanda y Ansell (1991), quienes trabajaron con fibras de sisal mercerizadas en una solución 0.5 N de hidróxido de sodio durante 72 hs.

En las tablas XXI y XXII se presenta el contenido de humedad de equilibrio para los materiales incluidos en los gráficos anteriores y para el material cargado con 55% en peso de harina de madera esterificada, lo que equivale aproximadamente a un 35% de fibra vegetal. Para estas determinaciones se utilizaron probetas de dimensiones más reducidas (específicamente muestras para ensayos de compresión uniaxial, con dimensiones aproximadas de 3.5 x 3.5 x 6 mm³) con el objeto de disminuir el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio con el medio ambiente.

En las tablas anteriores se observa que la muestra cargada con harina de madera mercerizada presenta el menor valor humedad de equilibrio, mientras que el material relleno con 55% de partículas esterificadas y equilibradas en ambiente de 90RH posee, por lejos el mayor. Sorprendentemente, no sucede lo mismo con esta última muestra equilibrada en 50RH.

Clemons et al (1992) trataron fibras de álamo con varios anhídridos (entre ellos maleico) con un procedimiento similar al utilizado en este trabajo. Estos autores encuentran que la humedad de equilibrio de las fibras expuestas a ambientes con distintos RH disminuye con el grado de esterificación, independientemente del anhídrido

Tabla XXI: Contenido de humedad de equilibrio para los materiales cargados con harina de madera mantenidos a 50RH y temperatura ambiente.

% refuerzo (en peso)	Tratamiento superficial	Contenido de humedad (%)	Aumento de volumen (%)
0	-	1.42 ± 0.97	1.45 ± 0.14
40	sin tratamiento	3.41 ± 0.79	3.44 ± 0.88
35	alcalino	2.86 ± 0.45	3.27 ± 1.20
40	esterificación	3.54 ± 0.41	3.35 ± 0.51
55	esterificación	4.03 ± 0.42	3.89 ± 1.61

Tabla XXII: Contenido de humedad de equilibrio para los materiales cargados con harina de madera mantenidos a 90 RH y temperatura ambiente.

% refuerzo (en peso)	Tratamiento superficial	Contenido de humedad (%)	Aumento de volumen (%)
0	-	1.00 ± 0.17	2.03 ± 0.15
40	sin tratamiento	6.22 ± 1.67	8.81 ± 1.80
35	alcalino	5.83 ± 0.614	7.00 ± 1.12
40	esterificación	6.55 ± 0.51	8.25 ± 1.29
55	esterificación	10.64 ± 0.68	10.43 ± 0.79

empleado en la modificación química. Encuentran la misma tendencia al preparar aglomerados con resinas fenólicas, donde observan una reducción del 25% en el contenido de humedad en el equilibrio para un aglomerado preparado con la fibra esterificada con maleico (3 mol anhídrido / kg) respecto al aglomerado con la fibra sin tratamiento. Respecto a sus observaciones hay dos puntos a tener en cuenta: el valor de humedad de equilibrio lo consideran a los 21 días, sin tener en cuenta que a tiempos mayores pueda absorber más agua y, por otro lado, consideran todo en base a contenido de refuerzo, no corrigen por contenido de partículas vegetales. En nuestro caso (sobre todo considerando los valores informados en la figura V.1), la misma afirmación sería válida tomando en cuenta sólo las determinaciones para tiempos menores a 21 días.

La estabilidad dimensional, especialmente en la dirección del espesor, es un problema más importante en los compuestos con materiales lignocelulósicos que en la madera sólida, debido a que los compuestos experimentan no sólo hinchamiento normal (reversible) sino que además desarrollan hinchamiento causado por la relajación de las tensiones de compresión residuales impartidas al material durante el procesamiento (hinchamiento irreversible). La inestabilidad dimensional de los compuestos con materiales naturales es una de las razones principales por la cual sus aplicaciones están restringidas.

Desafortunadamente, el aumento en el volumen de los materiales preparados con harina de madera es importante, independientemente del tratamiento recibido por la carga.

PROPIEDADES MECANICAS DEL MATERIAL COMPUESTO

PROPIEDADES EN FLEXION EN TRES PUNTOS

A continuación se presentarán los resultados obtenidos en la determinación de las propiedades en flexión en tres puntos del material compuesto. Las Figuras V.3, IV.4 y IV.5 muestran respectivamente, el módulo en flexión, la tensión máxima (que coincide con la tensión de ruptura) y la deformación como función del porcentaje de carga y el tratamiento químico de la misma. El contenido real de refuerzo se determinó de acuerdo a la densidad medida para cada una de las probetas ensayadas.

Respecto al módulo del material compuesto, se observa que las probetas cargadas con harina de madera tratada con anhídrido maleico exhiben los menores valores para contenidos de carga similares a las de las muestras con carga sin tratamiento o mercerizada. Sin embargo, este hecho puede explicarse considerando que en el primer caso, la fracción

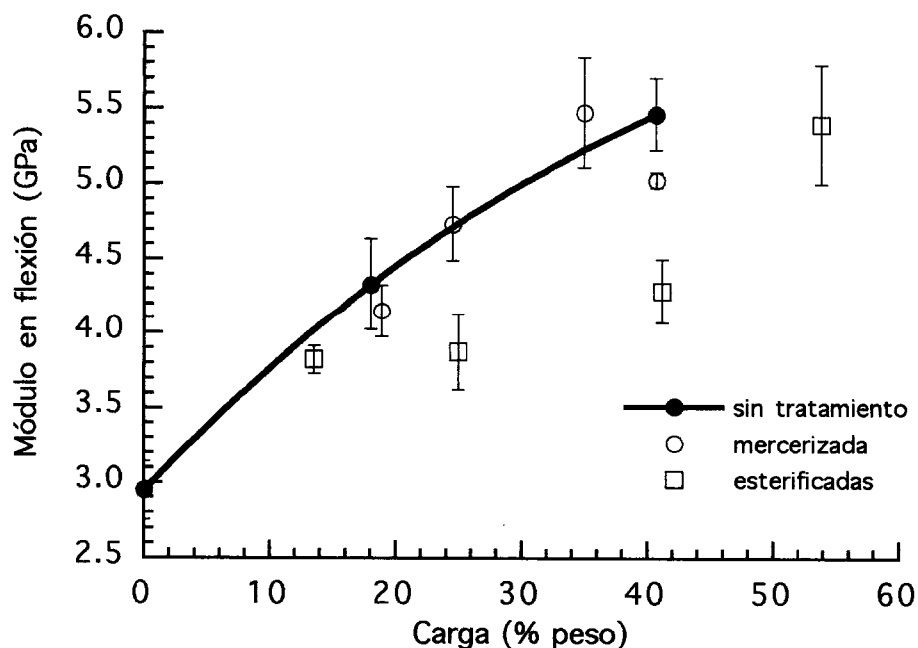


Figura V.3. Módulo en flexión en función del % en peso de carga de las muestras.

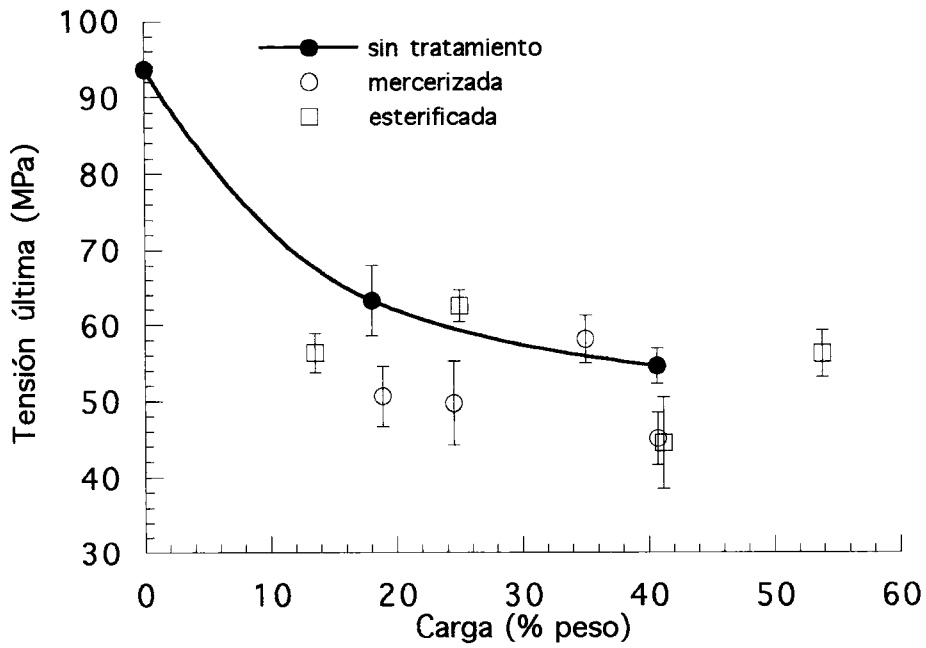


Figura V.4. Tensión última en flexión en función del % en peso de carga de las muestras.

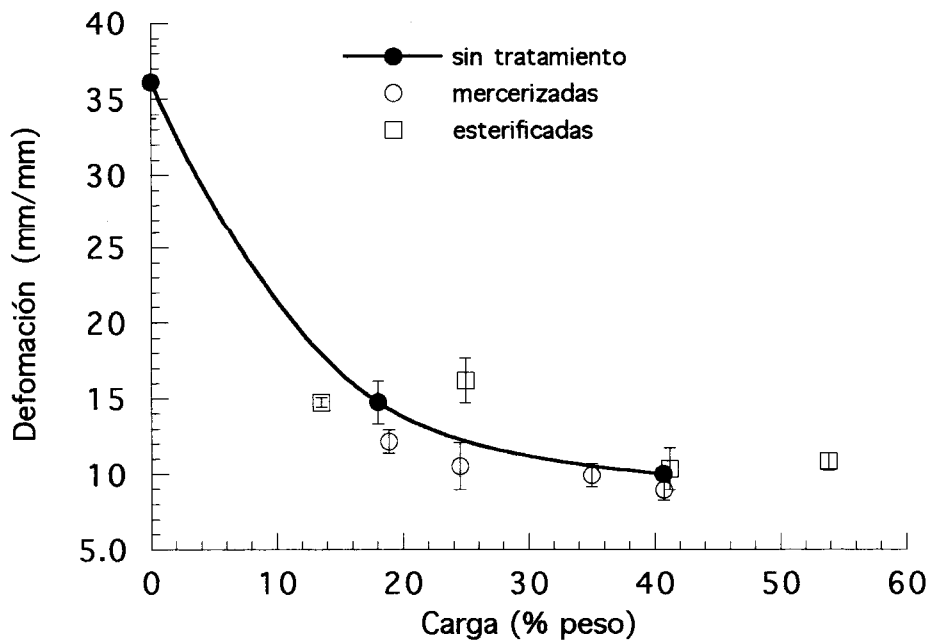


Figura V.5. Deformación en flexión en función del % en peso de carga de las muestras.

de fibras de madera en el material es significativamente menor que la fracción total de refuerzo (6.32 gr de aserrín cada 10 gr de relleno). Reemplazando en la figura V.3 el contenido de relleno total por contenido de harina de madera exclusivamente (figura V.6), las diferencias se vuelven considerablemente menores.

Sin embargo, las propiedades mecánicas de la harina de madera esterificada bien pueden ser menores que las de las partículas sin tratamiento, especialmente al haber alcanzado un grado de esterificación tan alto. Ya no se está trabajando con partículas de alto módulo, sino con una carga totalmente diferente, con propiedades mecánicas probablemente muy inferiores a las de la harina de madera de partida, debido a las distintas etapas de las modificaciones químicas a las que fue sometido. Con respecto a este último punto, las microscopías electrónicas de barrido presentadas en el capítulo III, muestran cambios morfológicos importantes en la superficie de las partículas y probablemente hayan

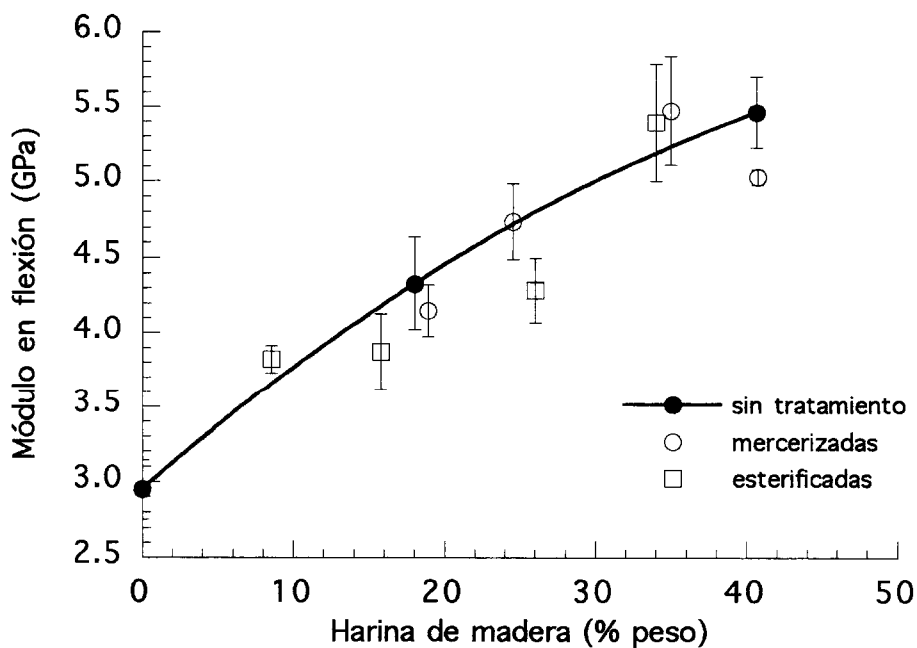


Figura V.6. Módulo en flexión en función del % en peso de harina de madera de las muestras.

ocurrido cambios en la estructura interna de las mismas. Chotourou et al (1992) encontraron problemas similares para tratamiento de fibra de pulpa de madera con anhídrido acético. Ellos señalan que debido a que la cantidad y accesibilidad de los grupos -OH del refuerzo es limitada, la cantidad de grupos acetil que pueden fijarse también está limitada. Para un grado de acetilación del 18.3% encuentran que la adhesión interfacial es más fuerte que para niveles de modificación inferiores, pero las propiedades en tracción de las fibras son inferiores.

Con respecto a tensión última y deformación de los materiales, al observar las tendencias en las figuras anteriores, puede concluirse que no hay mejora alguna en las propiedades mecánicas analizadas como resultado de las modificaciones químicas de la carga. Bisanda y Ansell (1991) llegan también a esta conclusión al comparar las propiedades en flexión de materiales de matriz epoxy reforzados con fibras de sisal con distintos tratamientos superficiales. Explican este resultado considerando que en un ensayo de flexión la muestra experimenta esfuerzos de tracción y de corte. Encuentran que la falla en los materiales que poseen el refuerzo con tratamiento superficial (mercerización y silanización) parece comenzar por fractura de la matriz sobre el lado traccionado. Otras grietas se desarrollan a partir de la falla inicial mientras la fractura procede hacia el plano neutral. En los materiales con el sisal sin tratamiento, hay menos fractura por tracción, deformación excesiva y virtualmente no existe un plano de falla en corte, posiblemente debido a la falta de adhesión.

Tampoco resulta sorprendente que el módulo en flexión (comparado en base a harina de madera únicamente) resulte independiente del tratamiento superficial de la carga, pero dependiente del contenido de partículas de madera, ya que este se calcula a partir de la pendiente inicial de la curva tensión vs. deformación.

Propiedades en flexión en tres puntos para muestras sometidas a distintos ambientes de humedad controlada

Se prepararon probetas que se mantuvieron en ambientes de 50 y 90 % de humedad relativa y se ensayaron una vez alcanzado el equilibrio. Los resultados para muestras con contenidos similares de harina de madera con los distintos tratamientos se muestran en la

tabla XXIII. En la misma, y con propósitos comparativos se incluyen los valores promedio para muestras secas.

Tabla XXIII. Propiedades en flexión en tres puntos para muestras ensayadas con distintos contenidos de humedad.

Muestra		Matriz	40% carga sin tratam.	35% carga merceriz.	40% carga esterificada
Módulo en flexión (GPa)	seca	3.28±0.20	5.44±0.22	5.47±0.36	4.283±0.21
	50 RH	3.21±0.15	5.43±0.34	4.70±0.144	4.26±0.209
	90 RH	3.28±0.05	4.49±.013	3.612±0.23	2.94±0.10
Tensión última (MPa)	seca	90.88±20.17	54.06±1.96	58.17±3.12	52.46±6.02
	50 RH	70.55±24.22	52.57±5.14	58.33±8.12	49.51±2.48
	90 RH	71.91±19.18	36.53±2.82	39.65±5.80	35.64±3.69
Deformación (x 1000)	seca	34.24±9.33	9.94±0.37	10.34±0.22	10.39±1.39
	50 RH	21.82±6.52	9.66±0.49	12.40±1.36	11.63±0.81
	90 RH	22.20±6.36	9.20±0.72	12.05±1.30	10.26±1.68

En la tabla podemos apreciar que, contrariamente a lo observado para los ensayos en flexión de las muestras secas, en condiciones húmedas las propiedades, particularmente el módulo elástico, están influenciadas significativamente por el tratamiento superficial.

Respecto al módulo en flexión, se observa que la matriz pura no resulta afectada sustancialmente por el contenido de humedad. El módulo elástico determinado a partir de los compuestos que alcanzaron el equilibrio con aire a 50 RH es similar al determinado a partir de las probetas secas, excepto para las muestras cargadas con harina de madera mercerizada, en cuyo caso disminuye en un 14%. En cambio, las muestras acondicionadas

a 90 RH muestran una disminución dramática de esta propiedad, particularmente marcada en los compuestos cargados con harina de madera tratada químicamente.

En el caso de las determinaciones de tensión última se observa que la matriz pura presenta en todos los casos valores superiores a las de los compuestos, si bien su resistencia disminuye con el contenido de humedad. La tensión última de los compuestos muestra un comportamiento similar al del módulo en flexión con el contenido de humedad, aunque en este caso no existen diferencias significativas con respecto al tratamiento químico de las partículas de madera.

Con respecto a la deformación, la matriz sin carga muestra una drástica disminución con el contenido de humedad, mientras que los compuestos, independientemente del tratamiento que posee el refuerzo, mantienen valores similares a los determinados para probetas secas.

Chotourou et al (1992) encuentran también disminución en el módulo y la resistencia de sus materiales compuestos con el contenido de humedad y este resultado es menos pronunciado para el material preparado con fibras sin tratamiento. Ellos atribuyen este fenómeno a que la humedad debilita la adhesión interfacial entre fibras y matriz. Sus observaciones son consistentes con lo que ocurre con nuestro sistema, aunque resulta algo difícil justificar porque los cambios más pronunciados ocurren en los sistemas con tratamiento químico.

En el caso de los compuestos cargados con harina de madera tratada con álcali (y debido al importante aumento del área BET de las partículas), se espera un área interfacial apreciable en sus compuestos. Por lo tanto, y sobre todo en condiciones de humedades altas, hay más probabilidades de que el agua llegue a la interfase, debilitándola y deteriorando el comportamiento mecánico del material.

Los materiales cargados con harina de madera tratada con anhídrido maleico no son directamente comparables a los demás compuestos debido al importante cambio en la estructura química de la madera durante la esterificación. Rowell y Ellis (1981) indican que con ganancias en peso debido a la reacción química tan importantes como la obtenida en este trabajo, se produce la ruptura de la pared de la celda de la partícula, con lo cual se espera una disminución del módulo de las fibras (respecto a las que no poseen tratamiento alguno).

PROPIEDADES EN COMPRESION UNIAXIAL

En la figura V.7 se ilustran dos curvas tensión verdadera vs. deformación para polímeros amorfos. La respuesta es independiente de la geometría del ensayo y, por lo tanto, constituye una propiedad intrínseca del material. Si bien esto es una abstracción porque, por uno u otro motivo las condiciones del ensayo se desvían de las especificaciones, en muchos casos es posible obtener curvas que se aproximen a las mostradas.

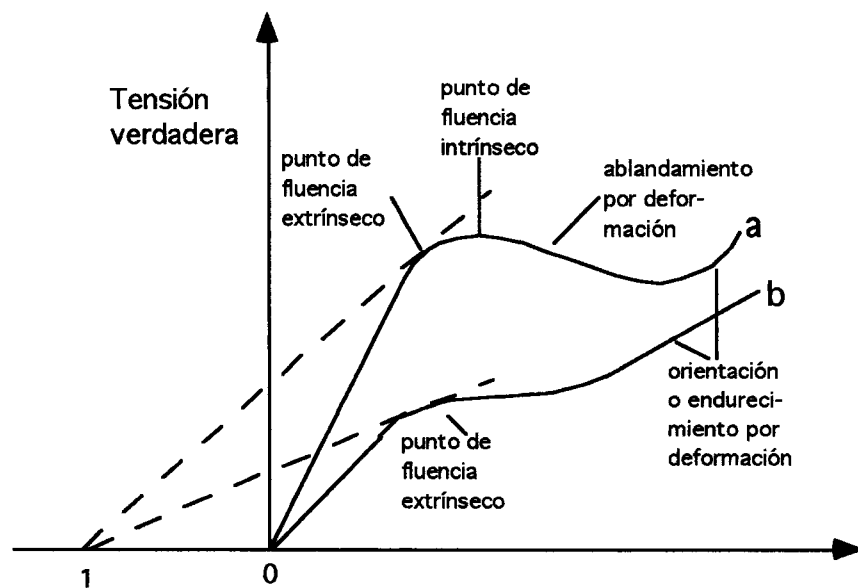


Figura V.7. Curvas tensión verdadera vs. deformación para polímeros vítreos.

En la región elástica el material deforma elástica o viscoelásticamente y la deformación es esencialmente recuperada en la descarga. En algún punto después de esta zona, se produce la fluencia. Con una deformación posterior, el material puede exhibir ablandamiento por deformación (propiedad exclusiva de los polímeros) y a grandes deformaciones la mayoría de los polímeros vítreos sufren un endurecimiento por orientación.

El concepto convencional de punto de fluencia es el punto a partir del cual la deformación deja de ser enteramente elástica y el material comienza a deformar plásticamente. Este concepto está basado en la experiencia con metales, donde los mecanismos que se suceden son bien conocidos y diferenciados. En el caso de polímeros

es probable que no haya una distinción tan clara entre deformación elástica (recuperable) y plástica (permanente).

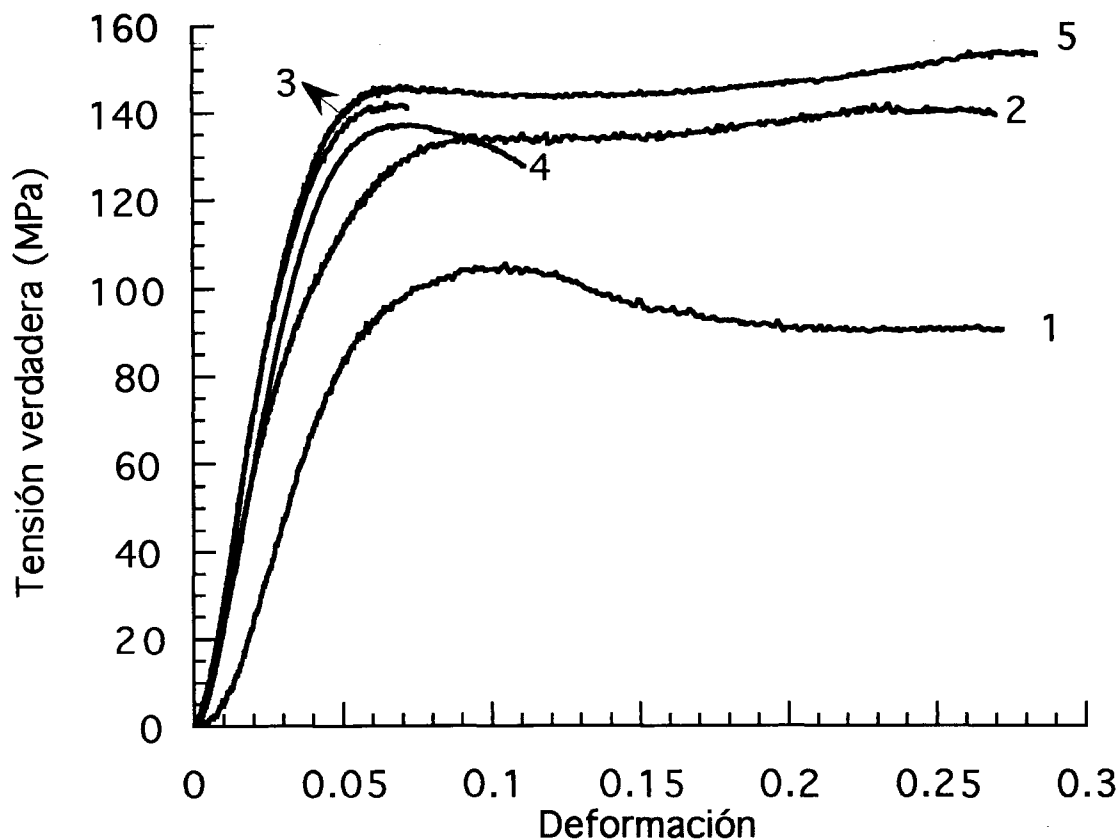
Para los polímeros que exhiben una curva tensión verdadera - deformación con un máximo como el mostrado en la figura V.7a, puede definirse convenientemente el “punto de fluencia intrínseco” como el punto máximo. Este punto, es una propiedad inherente del material y no resulta función de ninguna de las características geométricas del ensayo, mientras que el punto de fluencia extrínseco es gobernado por factores externos tales como inestabilidades geométricas. Para los materiales cuya curva tensión - deformación no pasa por un máximo, puede hallarse el punto de fluencia extrínseco (comienzo de la deformación plástica permanente) en la región de un cambio de pendiente (Bowden, 1973).

Para un material que presenta tensión de fluencia independiente de la velocidad de deformación, la carga pasa por un máximo en el punto en que la deformación se inestabiliza y se inicia el ensanchamiento de la probeta. Este es el punto donde la probeta fluye como un todo, llamado “punto de fluencia extrínseco” porque está relacionado solo indirectamente con las propiedades intrínsecas del material. En los materiales cuyo comportamiento es función de la velocidad de deformación, como los polímeros, el punto de fluencia extrínseco puede encontrarse después del comienzo de la inestabilidad de la deformación y, de este modo, acercarse al punto de fluencia intrínseco. En la práctica, la diferencia entre ambos puntos es muy pequeña.

Los materiales cargados y la resina pura fueron sometidos al ensayo de compresión uniaxial a temperatura ambiente y una velocidad de desplazamiento de 0.5 mm/min para determinar módulo, tensión última y deformación, así como el efecto del contenido de harina de madera y los tratamientos químicos de la carga sobre estas propiedades.

Las curvas carga versus velocidad de desplazamiento obtenidas del registro del ensayo se transformaron en las correspondientes tensión verdadera vs deformación. La figura V.8 corresponde a curvas típicas registradas para materiales realizados con harina de madera sin tratamiento, para distintos porcentajes de refuerzo, y para probetas cargadas con 40% de refuerzo tratado con hidróxido de sodio y anhídrido maleico. Cada curva es representativa de al menos cinco probetas ensayadas.

Como se nota en la figura V.8, las curvas presentan las características generales detalladas anteriormente: un punto de fluencia intrínseco, a partir del cual el material sufre ablandamiento por deformación y a grandes deformaciones, los polímeros cargados muestran endurecimiento por orientación.



V.8. Curvas de tensión vs. deformación para materiales cargados con harina de madera con y sin tratamiento químico. 1. Matriz; 2. 20% sin tratamiento; 3. 40% sin tratamiento; 4. 40% tratada alcalino; 5. 40% tratada con anhídrido maleico.

En la tabla XXIV se resumen las determinaciones de módulo, tensión de fluencia y deformación última en compresión como función del contenido de refuerzo y de la modificación superficial de la harina de madera.

Como se ilustra en la tabla XXIV, para cualquiera de los tratamientos, el módulo aumenta monótonamente con el contenido de refuerzo, aunque para las partículas tratadas con anhídrido maleico pueden obtenerse placas con mayor porcentaje de refuerzo total (aunque posean contenidos de harina de madera similares a las de las muestras con partículas tratadas con álcali o sin tratamiento). Es interesante notar en este caso, una diferencia significativa respecto al comportamiento en flexión: en compresión el módulo aumenta con el contenido de refuerzo y las muestras tratadas con anhídrido maleico muestran el mejor comportamiento aún comparando porcentaje de carga total.

Tabla XXIV. Propiedades mecánicas en compresión uniaxial.

Material	% de carga	Módulo (GPa)	Tensión de fluencia (MPa)	deformación (mm/mm)
Matriz	0	2.504 ± 0.041	111.4 ± 4.05	0.305 ± 0.074
Sin tratamiento	20	3.665 ± 0.365	135.8 ± 1.77	0.253 ± 0.055
	40	3.940 ± 0.330	140.9 ± 2.55	0.084 ± 0.027
Tratadas con NaOH	20	3.126 ± 0.736	108.34 ± 25.65	0.180 ± 0.035
	35	3.555 ± 0.059	135.33 ± 4.95	0.162 ± 0.026
	40	3.675 ± 0.183	130.08 ± 11.78	0.099 ± 0.017
Tratadas con maleico	20	3.320 ± 0.067	125.53 ± 6.295	0.223 ± 0.021
	40	3.930 ± 0.310	138.59 ± 6.32	0.207 ± 0.075
	55	4.439 ± 0.044	157.39 ± 2.85	0.122 ± 0.015

En lo referente a la tensión de fluencia, la tendencia es similar a la encontrada en el módulo, salvo en las muestras con tratamiento alcalino, para las cuales la tensión comienza a disminuir para contenidos de refuerzo mayores al 35%. En esta zona, y probablemente debido al área interfacial y compatibilidad de las partículas, empiezan a aparecer problemas de mojado, con lo cual, una disminución en la resistencia en compresión es completamente justificable. Por otro lado, la tensión de fluencia para las muestras con partículas esterificadas continúa en aumento aún para contenidos de refuerzo del orden del 55% en peso (equivalente a un 35% de partículas de madera).

La deformación última de los materiales, si bien presenta mayor dispersión que las otras propiedades, disminuye con el aumento del contenido de refuerzo. También en este caso, para el material tratado con maleico se observan valores mayores a los exhibidos por los otros materiales para un mismo contenido de relleno.

En resumen, las propiedades en compresión resultan mucho más dependientes del tratamiento químico de la harina de madera que las de flexión en tres puntos, encontrándose valores más altos en módulo, tensión de fluencia y deformación última para el material cargado con harina de madera esterificada.

No se encuentran muchos datos de propiedades en compresión para sistemas reforzados con partículas vegetales, una excepción es la publicación de Bisanda y Ansell (1991), quienes indican en sus compuestos (sisal + epoxy), la resistencia en compresión para los preparados a partir de fibras mercerizadas o tratadas con silanos es notablemente superior a los que poseen el refuerzo sin modificación química. En el caso de sistemas con refuerzos particulados no naturales, se encuentran trabajos como el de Moloney y Kausch (en Vallo, 1992), quienes trabajaron con una matriz epoxi reforzada con esferas de vidrio sometidas a tratamientos previos para promover la adhesión o el despegue. Los valores de tensión de fluencia presentaron una fuerte dependencia con el tipo de tratamiento superficial. Las partículas con buena adhesión arrojaron un aumento en la tensión de fluencia, mientras que las débilmente adheridas una disminución con respecto al valor correspondiente a la matriz.

En este trabajo, se deduce que hay una tendencia intrínseca de los constituyentes a la adhesión, que es función de la química de la carga y la matriz y de sus propiedades físicas tales como coeficiente de expansión térmica, debido a que, independientemente del tipo de tratamiento recibido por las partículas de madera, la tensión de fluencia para contenidos de carga mayores que cero siempre es mayor que la de la matriz pura. Por otro lado, y a la vista de que los mayores valores corresponden al compuesto con harina de madera esterificada, se puede concluir que este tratamiento químico mejoró la adhesión entre la carga y la matriz.

Propiedades mecánicas en compresión uniaxial para muestras húmedas

Se prepararon probetas que se mantuvieron en ambientes de 50 y 90 % de humedad relativa y se ensayaron una vez alcanzado el equilibrio (140 días). Los resultados para muestras con contenidos similares de harina de madera con los distintos tratamientos se muestran en la tabla XXV. En la misma, y con propósitos comparativos se incluyen los valores promedio para muestras secas con el mismo contenido de carga.

Tabla XXV. Propiedades en compresión para muestras ensayadas con distintos contenidos de humedad.

Muestra		Matriz	40% carga sin tratam.	35% carga merceriz.	40% carga esterificada	55% carga esterificada
Módulo en compresión (GPa)	seca	2.50±0.04	3.94±0.33	3.56±0.06	3.93±0.31	4.44±0.04
	50 RH	2.33±0.34	3.38±0.03	3.27±0.18	2.33±0.55	3.86±0.13
	90 RH	2.35±0.34	2.35±0.57	2.17±0.23	1.77±0.07	1.86±0.25
Tensión última (MPa)	seca	111.4±4.05	140.9±2.55	135.3±4.95	138.6±6.32	157.4±2.85
	50 RH	106.7±7.56	97.98±0.43	111.8±0.70	110.2±17.1	114.5±3.02
	90 RH	98.79±3.34	80.85±2.55	70.89±2.72	68.69±2.65	58.60±0.93
Deforma- ción	seca	0.305±0.07	0.084±0.03	0.162±0.03	0.207±0.08	0.122±0.02
	50 RH	0.260±0.02	0.170±0.01	0.211±0.01	0.317±0.06	0.166±0.02
	90 RH	0.238±0.05	0.145±0.01	0.213±0.01	0.226±0.04	0.235±0.04

Como se infiere de la tabla XXV, el módulo en compresión de los materiales cargados disminuye con el aumento del contenido de humedad, mientras que el de la matriz pura no se ve afectado significativamente. El módulo del material con harina de madera tratada con anhídrido maleico resulta ser el más afectado por el agua adsorbida y es notable que a niveles altos de contenido de humedad (muestras que alcanzaron el equilibrio a 90RH) exhiba un valor aún mas bajo que el de la matriz pura.

La tensión de fluencia exhibe un comportamiento similar al módulo en compresión. La muestras cargadas resultan mucho más afectadas por el contenido de humedad que la matriz sola. Las probetas expuestas en ambiente de 50RH muestran valores similares a la tensión de fluencia de la matriz, independientemente del tratamiento químico o contenido de relleno. Por otro lado, las probetas cargadas acondicionadas a 90RH exhiben valores

menores que la matriz pura y además se observa que cuanto mayor es el nivel de tratamiento recibido por la harina de madera, menor es su tensión de fluencia.

En cuanto a la deformación última, todas las muestras cargadas con harina de madera presentan mayores valores en condiciones húmedas que secas, como si la carga actuara como una goma (en lugar de partículas rígidas). La matriz sola, al contrario, posee menor deformación última en condiciones húmedas.

La tabla XXVI presenta los mismos datos que la tabla anterior, pero determinados en todos los casos sobre muestras secas (24 hs a 70°C, alcanzaron peso constante). Las denominadas muestras secas son las que no estuvieron en ambiente de humedad controlada antes del ensayo (se repiten los valores sólo para facilitar la comparación). Los valores en los casilleros de 50 y 90 RH se obtuvieron de muestras que se secaron luego de permanecer respectivamente 140 días en ambientes de 50 y 90% de humedad relativa.

Tabla XXVI. Propiedades en compresión para muestras ensayadas secas luego de haber estado expuestas a ambientes con distintos contenidos de humedad.

Muestra		Matriz	40% carga sin tratam.	35% carga merceriz.	40% carga esterificada	55% carga esterificada
Módulo en compresión (GPa)	seca	2.50±0.04	3.94±0.33	3.56±0.06	3.93±0.31	4.44±0.04
	50 RH	2.68±0.02	3.25±0.20	3.83±0.09	3.94	5.14±0.13
	90 RH	2.39±0.32	3.15±0.28	3.67±0.10	3.40±0.29	4.57±0.54
Tensión última (MPa)	seca	111.4±4.05	140.9±2.55	135.3±4.95	138.6±6.32	157.4±2.85
	50 RH	106.6±2.71	138.4±6.21	134.5±5.42	146.81	169.3±0.19
	90 RH	107.0±1.43	124.8±6.07	133.0±2.13	134.0±10.8	154.9±5.98
Deforma- ción	seca	0.305±0.07	0.084±0.03	0.162±0.03	0.207±0.08	0.122±0.02
	50 RH	0.274±0.09	0.072±0.01	0.123±0.01	0.126	0.147±0.02
	90 RH	0.263±0.02	0.081±0.03	0.129±0.01	0.164±0.05	0.091±0.01

La tabla muestra que tanto los valores de módulo como los de tensión de fluencia se recuperan luego de secar las muestras, por lo que parece que (al menos para el período de tiempo estudiado) los efectos plastificantes del agua sobre tanto la matriz como sobre los materiales cargados con harina de madera son reversibles. Queda alguna duda con respecto a estas propiedades para el material con harina sin tratar, que parece mostrar valores menores que los iniciales luego del secado (y menores cuanto mayor fue la humedad de equilibrio que alcanzó la muestra). En cambio, la deformación no recupera totalmente los valores alcanzados por las muestras secas, lo que indicaría que la humedad absorbida introduce fallas en el material.

PROPIEDADES MECANICO DINAMICAS

Una de las consecuencias más importantes de la absorción de humedad es la reducción de la temperatura de transición vítrea de la resina como consecuencia de la plastificación por agua, lo cual reduce por consiguiente, la máxima temperatura de uso del material compuesto. Este proceso se realiza más eficientemente cuando el agua puede interactuar con la resina a través de los enlaces de hidrógeno, causando un aumento en el volumen libre. Por lo tanto, la reducción en la T_g debido a la absorción de humedad es mayor para los polímeros polares (Jones, F. R., 1994)

Se determinaron las propiedades mecánico dinámicas de los distintos materiales considerados hasta el momento en diversas condiciones: secos (ensayados después del curado), húmedos (ensayados en condiciones de equilibrio con los respectivos ambientes) y secos después de permanecer en ambientes húmedos. Los resultados para muestras acondicionadas en ambientes de 50 y 90 RH pueden verse en las tablas XXVII y XXVIII respectivamente.

Comparando ambas tablas vemos que el tiempo de exposición en ambientes húmedos produce efectos más perjudiciales sobre la temperatura del pico de $\tan \delta$ que la humedad relativa del medio ambiente, dado que en general, las muestras acondicionadas en ambiente de 90 RH presentan temperaturas de transición vítrea más altas que las que permanecieron a 50 RH durante más tiempo.

Tabla XXVII. Temperatura del pico de $\tan \delta$ ($^{\circ}\text{C}$) para muestras acondicionadas en ambiente de 50 RH. Las muestras húmedas se ensayaron luego de 140 días de permanencia en este ambiente.

Muestra	matriz	refuerzo			
		40% sin trat	35% trat NaOH	40% trat maleico	55% trat maleico
secas	143.4 \pm 0.08	140.93 \pm 0.8	144.17 \pm 0.50	142.59 \pm 2.73	143.75 \pm 2.40
húmedas	128.41	119.72	119.59	124.97	137.60 \pm 1.76
secadas*	128.15 \pm 0.46	127.27 \pm 1.02	128.62 \pm 1.44	129.74 \pm 0.54	139.10 \pm 0.46

* secadas hasta peso constante luego de permanecer 140 días en ambiente húmedo.

Tabla XXVIII. Temperatura del pico de $\tan \delta$ ($^{\circ}\text{C}$) para muestras acondicionadas en ambiente de 90 RH. Las muestras húmedas se ensayaron luego de 80 días de permanencia en este ambiente.

Muestra	matrix	refuerzo			
		40% sin trat	35% trat NaOH	40% trat maleico	55% trat maleico
secas	143.4 \pm 0.08	140.93 \pm 0.8	144.17 \pm 0.50	142.59 \pm 2.73	143.75 \pm 2.40
húmedas	129.68 \pm 0.28	119.65 \pm 1.96	126.43 \pm 1.58	128.64 \pm 2.83	136.02 \pm 1.40
secadas	133.19 \pm 0.46	132.27 \pm 1.02		134.51 \pm 0.14	138.26 \pm 1.31

* secadas hasta peso constante luego de permanecer 80 días en ambiente húmedo.

Puede observarse además que, al contrario de lo que ocurre con las propiedades en compresión uniaxial, la absorción de agua produce efectos irreversibles en la temperatura de transición vítrea en todos los materiales (probablemente el mayor aporte a la

irreversibilidad provenga de la matriz), dado que después del secado no vuelven a recuperar la temperatura inicial. También es notable que los compuestos (con excepción del que posee 55% de harina de madera esterificada), recuperen con el secado sólo hasta la T_g de la matriz, esto podría ser una indicación de que el comportamiento irreversible con respecto a plastificación por agua es de la matriz, y que el efecto de la humedad sobre la carga es recuperable. Aún aceptando esta hipótesis, el comportamiento de la muestra cargada con 55% p/p de harina de madera esterificada resulta inesperado, y serían necesarias mediciones adicionales para obtener alguna nueva conclusión.

Por otro lado, la temperatura de transición vítrea determinada sobre muestras secas es similar para todos los materiales (algo menor para el material cargado con harina de madera sin tratamiento); sin embargo, luego de la exposición en ambientes húmedos, los compuestos con fibras esterificadas presentan la menor disminución en esta temperatura, sugiriendo que el tratamiento recibido por las partículas de madera afecta de alguna manera el proceso de plastificación del material.

Se determinó además el módulo de almacenamiento de las muestras presentadas en las tablas XXVII y XXVIII. En la figura V.9 se muestran las curvas obtenidas para cada una de las muestras secas.

Como era de esperarse, el módulo de almacenamiento de cualquiera de los compuestos es mayor que el de la matriz pura, pero esta diferencia se acentúa significativamente en la zona de goma, siendo el módulo de los compuestos entre 7 y 15 veces mayor al de la matriz.

Con respecto al comportamiento de las muestras en condiciones húmedas, se encuentra lo siguiente: para el rango de temperaturas lejano a la transición vítrea (hasta 100°C aproximadamente o superiores a los 170°C), el módulo de la matriz pura exhibe prácticamente los mismos valores para las muestras ensayadas secas, húmedas o secadas después de haber alcanzado la humedad de equilibrio. Este comportamiento es consistente con el observado en los ensayos en flexión estática en tres puntos, donde se determinó que el módulo elástico de la matriz no resultaba afectado por el contenido de humedad de las muestras. Por otro lado, la zona de transición vítrea de las muestras húmedas o secadas luego de alcanzar la humedad de equilibrio (caracterizada por la caída en el módulo de almacenamiento) comienza a temperaturas menores que para la muestra seca.

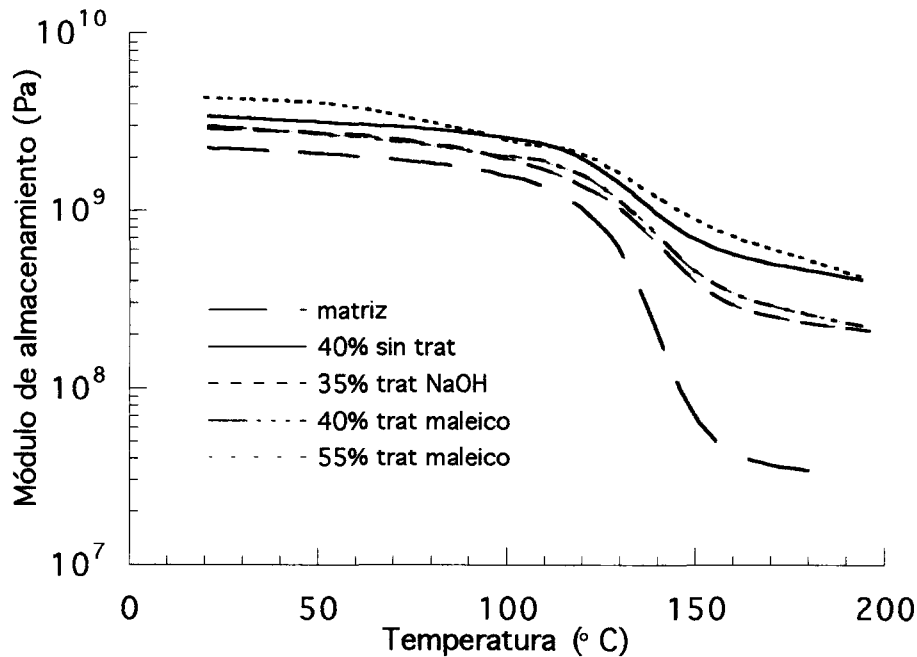


Figura V.9. Módulo de almacenamiento en función de la temperatura para muestras secas.

En el caso de los materiales cargados con harina de madera se aprecian diferencias en el módulo de almacenamiento a partir de temperatura ambiente, exhibiendo los materiales húmedos los valores más bajos de esta propiedad en todo el rango de temperaturas analizado. En todos los casos (harina de madera tratada o no), se observa una caída importante E' a partir de los 50 °C, en contraposición de lo ocurrido con la matriz. Por otro lado, si bien se esperaba que las probetas se secaran durante el ensayo y a temperaturas altas la respuesta de las muestras secas o húmedas fuera la misma, se encontró que independientemente del tratamientos químico recibido por la carga, el módulo de almacenamiento de las muestras húmedas en la zona elastomérica es bastante menor que el de las probetas que no estuvieron expuestas a la humedad.

Este comportamiento, se muestra en la figura V.10, en los termogramas para probetas con 40% de aserrín tratado con anhídrido maleico en las distintas condiciones discutidas previamente.

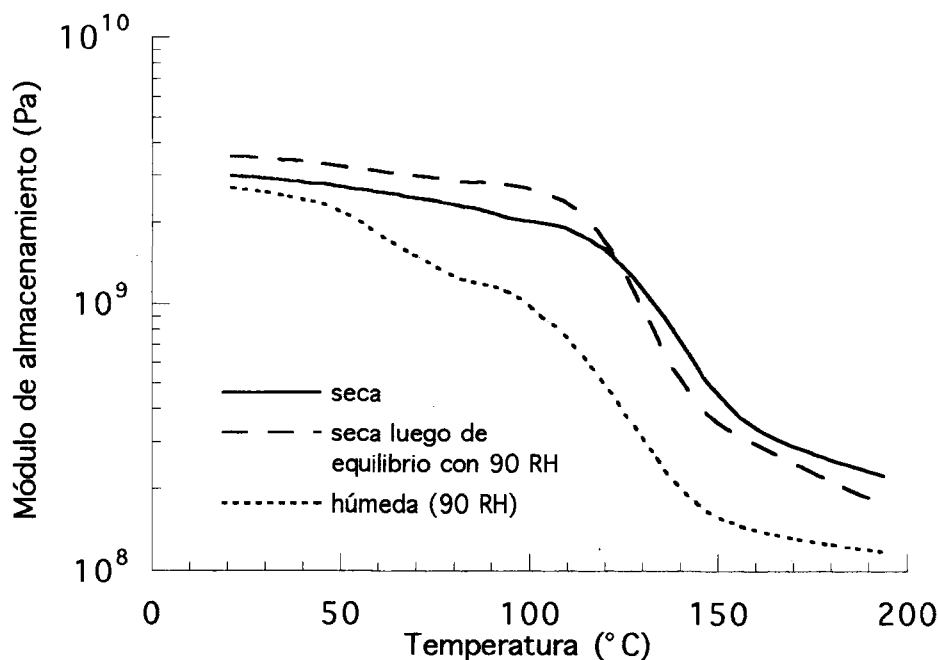


Figura V.10. Módulo de almacenamiento vs temperatura para probetas con 40% de harina de madera tratada con anhídrido maleico en distintas condiciones de humedad.

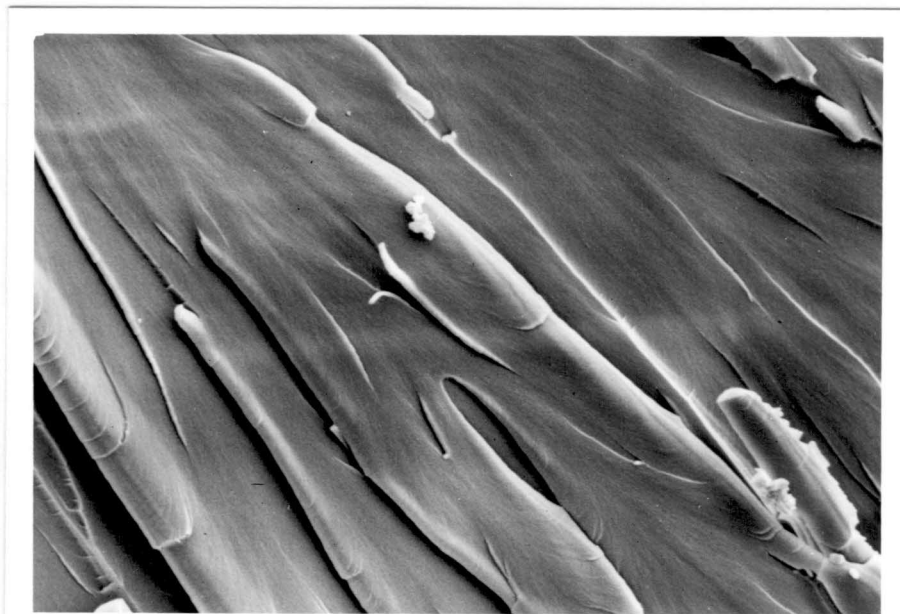
MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO DE LAS SUPERFICIE DE FRACTURA DEL MATERIAL

Para estudiar las superficies de fractura se utilizó la técnica de microscopía electrónica de barrido. Se obtuvieron fractografías de las probetas utilizadas para los ensayos de flexión en tres puntos. En las figuras V.11 se presentan las micrografías de la matriz pura (figura A), del material cargado con 20% (figura B) y 40% (figura C) de harina de madera sin tratar, con 20% (figura D) y 40% (figura E) de harina de madera tratada con álcali y con 40% de harina de madera esterificada (figura F).

Comparando B con C ó D con E, podemos observar el efecto de la carga sobre el tipo de fractura que exhibe el material. Las muestras con 40% de relleno, muestran una superficie de fractura muy irregular, con huecos provenientes de fibras despegadas y/o

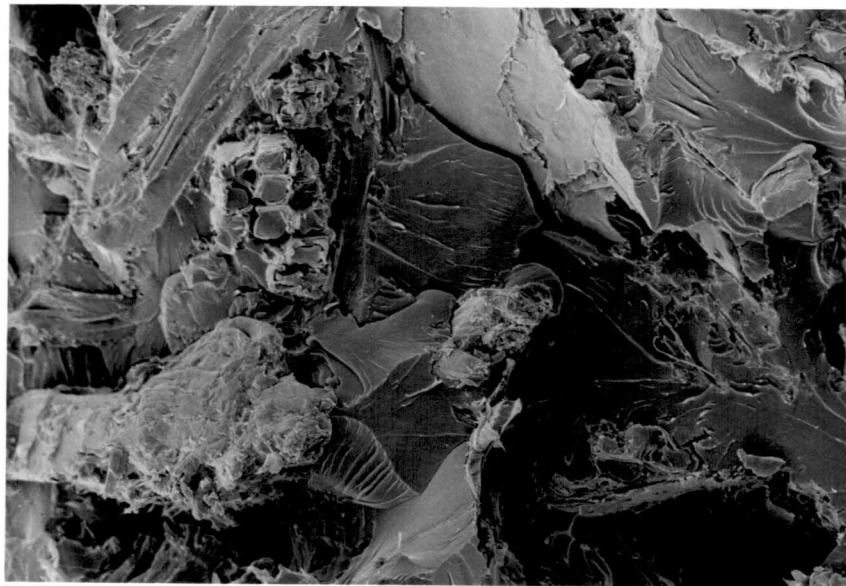
arrancadas. En las microscopías de las muestras con 20% de carga en cambio, se puede apreciar más claramente la fractura frágil de la matriz.

La figura F corresponde a una la superficie de fractura de una probeta cargada con 40% de aserrín tratado con anhídrido maleico, es decir, que posee 25.3 % de harina de madera, por lo que en contenido de partículas resulta comparable a las fractografías B y D. En la micrografía de la muestra con harina de madera esterificada (F) se observa que la probeta rompió al ras y que las fibras rompen junto con la matriz, mientras que las muestras con carga tratada con NaOH o sin tratamiento muestran fibras que están en un nivel más bajo o le sobresalen a la matriz, indicando que el tratamiento con anhídrido maleico produjo una mejor adhesión partícula-matriz que en los otros casos.



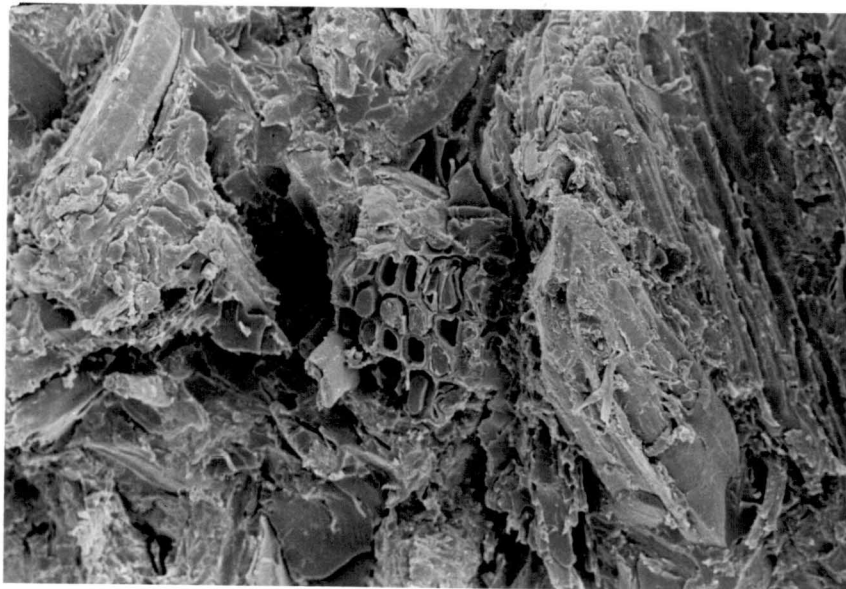
(x 2000)

A. Superficie de fractura de la matriz pura.



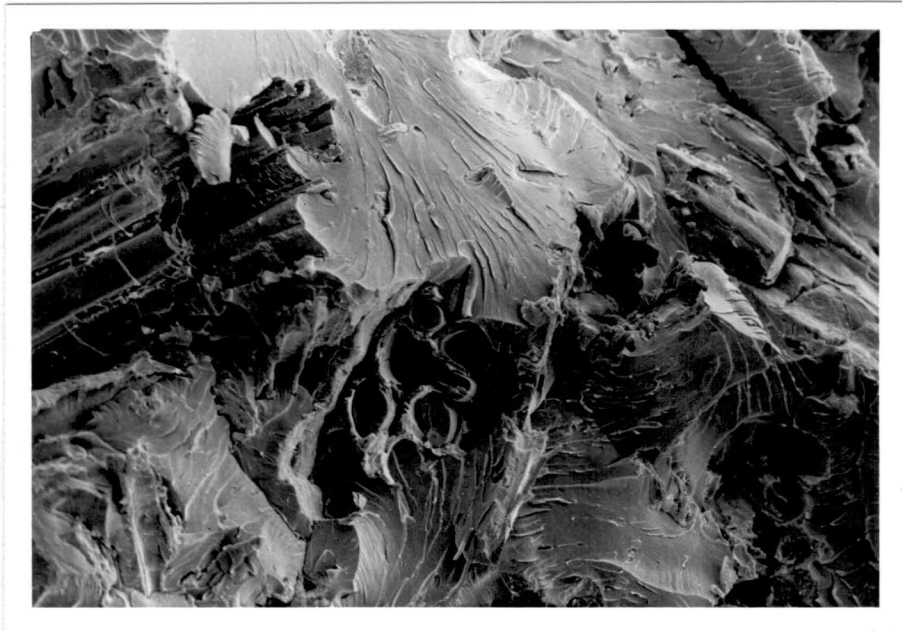
(x 480)

B. Superficie de fractura del material cargado con 20% de harina de madera sin tratar

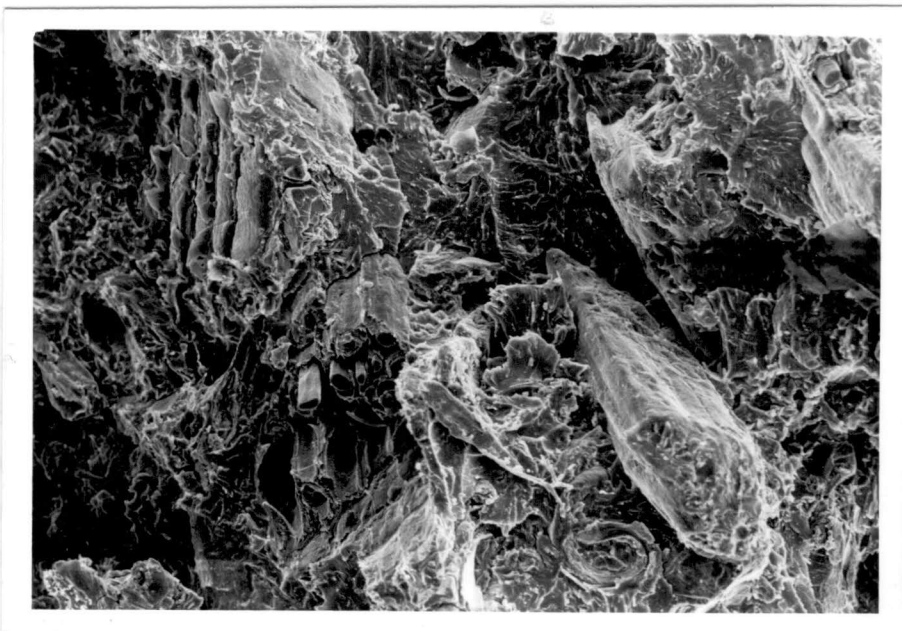


(x480)

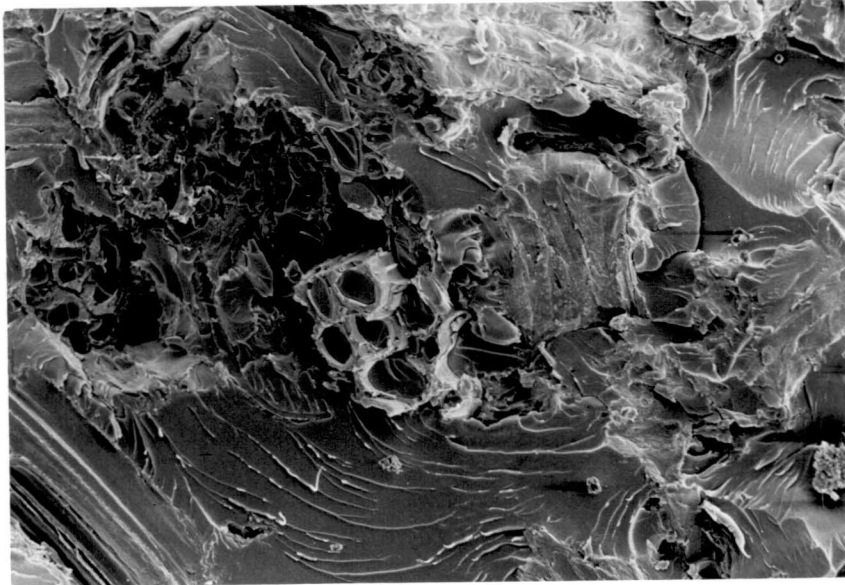
C. Superficie de fractura del material cargado con 40% de harina de madera sin tratar



D. Superficie de fractura del material cargado con 20% de harina de madera tratada con NaOH. (x 480)



E. Superficie de fractura del material cargado con 40% de harina de madera tratada con NaOH. (x 480)



F. Material cargado con 40% de harina de madera tratada con anhídrido maleico.
Figuras V.11. Micrografías electrónicas de barrido para probetas cargadas con harina de madera. (x 480)

CONCLUSIONES PARCIALES

Se determinaron calores de reacción de muestras con distintos contenidos de harina de madera y se encontró que la carga, principalmente a través de la lignina, interfiere con la reacción de curado de la resina poliéster disminuyendo el calor total de la reacción. Esta observación difiere respecto al efecto producido por el aserrín, que se comportaba como inerte. Esta diferencia en el comportamiento se atribuye a los distintos tamaños de las partículas. Resultados similares se obtuvieron con celulosa y con lignina, si bien el efecto es más marcado en presencia de esta última.

En las determinaciones de humedad de equilibrio para los distintos compuestos, se encontró que el material preparado a partir del refuerzo mercerizado exhibe el menor valor,

a pesar de que la harina de madera tratada con álcali demostró ser, por lejos, la carga más higroscópica. Este comportamiento puede justificarse considerando que a pesar de aumentar la cantidad de oxhidrilos expuestos en la harina de madera debido al aumento del área superficial de estas partículas, el aumento en la rugosidad y el cambio en la morfología de la superficie de las mismas, permite una mayor penetración de la resina en las fibras, lo cual dificulta la llegada de la humedad hasta las mismas, produciendo en definitiva un material menos higroscópico. Por otro lado el material relleno con 55% de partículas esterificadas exhibe el mayor contenido de humedad de equilibrio, indicando que a pesar de la cantidad de oxhidrilos reemplazados durante la reacción de esterificación, el efecto del tratamiento sobre su afinidad por el agua es despreciable.

Respecto al módulo en flexión, se observa que la matriz pura no resulta afectada sustancialmente por el contenido de humedad, mientras que los compuestos poseen módulo menor cuanto mayor es su contenido de humedad. Esta disminución se vuelve particularmente dramática para las muestras acondicionadas a 90RH, de compuestos cargados con harina de madera tratada químicamente.

Con respecto a las propiedades mecánicas determinadas sobre muestras secas, se encontró que el comportamiento en flexión es prácticamente independiente del tratamiento químico recibido por la carga, mientras que en compresión uniaxial, las probetas cargadas con partículas tratadas con anhídrido maleico muestran beneficios (mayor módulo, tensión de fluencia y deformación última) respecto a los otros compuestos.

Para las muestras ensayadas húmedas se encontró un comportamiento similar en flexión y en compresión. Se observó que el módulo elástico y la tensión última o de fluencia (según se consideren ensayos de flexión o compresión) disminuyen notablemente con el aumento del contenido de humedad y con el grado de modificación química sufrida por la carga. Con respecto a la deformación, la matriz sin carga muestra una drástica disminución con el contenido de humedad, mientras que los compuestos, independientemente del tratamiento que posee el refuerzo, mantienen valores similares a los determinados para probetas secas.

La temperatura de transición vítrea se tomó como la correspondiente al pico de $\tan \delta$, encontrándose que la misma (determinada sobre muestras secas) es similar para todos los materiales (matriz pura o compuestos con harinas de madera con distintos tratamientos), indicando que la carga no tiene influencia sobre los mecanismos de relajación de la matriz. Por otro lado, luego de la exposición en ambientes húmedos, todos los

materiales exhiben una T_g mucho menor que la correspondiente a la muestra seca (como se espera), siendo los compuestos con fibras esterificadas los que presentan la menor disminución en esta temperatura, sugiriendo que el tratamiento recibido por las partículas de madera afecta de alguna manera el proceso de plastificación del material.

La microscopía electrónica de barrido indica que las probetas cargadas con harina de madera esterificada poseen mejor adhesión fibra-matriz que las cargadas con partículas sin tratamiento o tratadas con álcali.

REFERENCIAS

- Bisanda, E. T. N, Ansell, M. P., “*The Effect of Silane Treatment on The Mechanical and Physical Properties of Sisal-Epoxy Composites*”, Composites Science and Technology, Vol. **41**, pp. 165-178 (1991).
- Bowden, P. B., “*The Physics of Glassy Polymers*”, Editado por Harward, R. N., Applied Science Publishers, London, Cap. 5, p. 284 (1973).
- Chotourou, H. Riedl, B. Ati-Kadi, A., “*Reinforcement of Recycled poliolefins with Wood Fibers*”, Journal of Reinforced Plastics and Composites”, Vol. **II**, pp. 372-394 (1992).
- Clemons, C., Young, R. A., Rowell, R. M., “*Moisture Sorption Properties of Composites Boards from Esterified Aspen Fiber*”, Wood and Fiber Science, Vol. **24**, Nro.3, pp. 353-363 (1992).
- Johnson, D. C., Nicholson, M. D., Haigh, F. C., “*Proceedings of Eighth Cellulose Conference*”, Turbak, T. F. (Ed), Wiley-Intercience, New York, p. 931 (1976).
- Jones, F. R., “*Moisture absorption - anormalous effects*”, in Handbook of Polymer - Fibre Composites, Jones, F. R. Editor, Capítulo VI, Logman, U. K.(1994).
- Paauw, M., Pizzi, A., “*Some Filler Effects on Cross-Linking of Unsaturated Polyesters*”, J. App. Polym. Sci., Vol. **50**, pp. 1287-1293 (1993).
- Rowell, R., Ellis, D., “*Bonding of Isocyanates to Wood*”, Amer. Chem. Soc. Symp. Series, Nro. 172, pp. 263-284 (1981).
- Vallo, C. I., Tesis de Doctorado “*Propiedades Mecánicas de Resinas Epoxi y sus Compuestos con Vidrio Particulado*”, Tesis de postgrado, INTEMA-Fac. Ingeniería, UNMdP (1992).

CAPITULO VI

ANALISIS MATEMATICO
COMPORTAMIENTO MECANICO

En este capítulo se analizarán las teorías existentes para la predicción del comportamiento mecánico en sistemas poliméricos cargados con partículas. Se presentarán modelos sencillos y se contrastarán los ajustes con las propiedades determinadas experimentalmente.

La rigidez de una matriz polimérica aumenta de una manera compleja mediante el agregado de una segunda fase. Las partículas actúan restringiendo la movilidad y la capacidad de deformación de la matriz por la introducción de un impedimento mecánico, que es función entre otras cosas, del espaciado entre las partículas y de las propiedades individuales de la carga y la matriz. Las propiedades mecánicas en los materiales compuestos están afectadas por numerosos parámetros: tamaño, forma, relación de esbeltez y distribución de las cargas. En el caso de partículas no esféricas, el grado de orientación de las mismas respecto a la tensión aplicada es también importante. La adhesión interfacial entre la matriz y el refuerzo es también un factor importante en el comportamiento macroscópico de los materiales compuestos particulados.

El análisis micromecánico del comportamiento en términos de la contribución separada de los componentes es complicado debido a la incertidumbre que existe no sólo acerca de la magnitud de la interacción sino también al efecto que produce la distribución de tamaños. Esto puede complicarse aún más con la existencia de aglomeraciones o formación de huecos durante la elaboración de la pieza.

Los modelos teóricos que se discutirán a continuación son los más sencillos debido a la dificultad (o imposibilidad en algunos casos) de determinar de manera experimental los parámetros (resistencia interfacial, factores de concentración de tensiones, tensiones térmicas de compresión, factores de forma de la partícula, etc.) que requieren las ecuaciones más elaboradas. Por otro lado, es importante destacar que la mayoría de las expresiones encontradas en bibliografía utilizan constantes que no tienen sentido físico y deben ser determinadas a partir de los ajustes de las mediciones experimentales, con lo cual terminan siendo modelos empíricos que se adecuan a cada caso en particular.

MODELADO MATEMATICO DEL MODULO ELASTICO EN FLEXION EN TRES PUNTOS

La distribución de fases en el sistema cargado demanda aproximaciones estadísticas que requieren el conocimiento de la modalidad de dicha distribución. Pero aún sin conocer dichas variables, se han desarrollado numerosos modelos para describir las propiedades mecánicas de los materiales compuestos.

En años recientes, las propiedades elásticas de sistemas formados por inclusiones rígidas en una matriz polimérica han sido ampliamente investigadas y revisadas en términos de propiedades y proporciones de ambas fases (Ahmed y Jones, 1990). La evidencia experimental, muestra una fuerte dependencia del módulo elástico del material compuesto con el porcentaje en volumen de carga. Este comportamiento está bien documentado, habiéndose propuesto una amplia variedad de teorías para explicar esta tendencia. El módulo de un polímero cargado, resulta de una compleja interrelación entre las propiedades de las fases constituyentes individuales: matriz, refuerzo y región interfacial.

A continuación se describirán algunos de los modelos más utilizados para predecir el módulo de materiales compuestos con refuerzo particulado y se contrastarán con los resultados experimentales obtenidos para el material preparado a partir de aserrín sin tratar. Como las tendencias encontradas son similares para los compuestos formulados con partículas tratadas, una vez encontrado un modelo satisfactorio para ajustar estos datos, se presentarán las constantes que predicen el comportamiento de los sistemas restantes.

MODULO ELASTICO A $T > T_g$ resina

Los efectos reforzantes de las partículas rígidas en materiales poliméricos fueron reconocidos primero para los elastómeros. Las primeras teorías propuestas se basaron en los estudios de suspensiones y emulsiones coloidales basados en análisis hidrodinámicos iniciados por Einstein.

En esta sección, se utilizarán puntos experimentales determinados a partir de las corridas de DMA para una temperatura de 200°C, por lo cual, al haber superado la temperatura de transición vítrea de la matriz, el sistema consiste en un elastómero reforzado con partículas rígidas y se dispone de algunas ecuaciones que sólo tienen en cuenta las propiedades de la matriz y la fracción volumétrica de carga, pues se basan en la hipótesis de que el módulo de la carga es mucho mayor que el de la matriz (Payne et al, 1972). Los modelos utilizados se describen brevemente a continuación.

Einstein-Smallwood

Smallwood utilizó una aproximación similar a la desarrollada en la teoría de suspensiones coloidales y emulsiones de Einstein para explicar el refuerzo de gomas mediante partículas de relleno. Este modelo se desarrolló para partículas esféricas,

adhesión completa entre el relleno y la matriz, pequeñas deformaciones, partículas completamente dispersas, bajo volumen de carga, partículas de relleno suficientemente grandes, de tal manera que la estructura molecular de la matriz puede ser despreciada. La ecuación propuesta es la siguiente:

$$E_c = E_m * (1 + 2.5 * V_f) \quad \text{ecuación VI.1}$$

donde: E_c = módulo de Young del material compuesto

E_m = módulo de Young de la matriz

V_f = fracción volumétrica de carga

Guth and Gold

Es una modificación de la ecuación anterior, con el propósito de adecuarla para mayores contenidos de relleno, se le agregó un término que incluye el cuadrado de la concentración de carga. Considerando la interacción hidrodinámica entre pares de partículas, se obtiene la siguiente ecuación:

$$E_c = E_m * (1 + 2.5 * V_f + 14.1 * V_f^2) \quad \text{ecuación VI.2}$$

Brinkman

Es otra de las más importantes ecuaciones empíricas utilizadas para el refuerzo de gomas:

$$E_c / E_m = 1 / (1 - V_f)^{5/2} \quad \text{ecuación VI.3}$$

Kerner

Es uno de los modelos más versátiles para modelar materiales compuestos en los cuales la carga consiste en partículas mucho más rígidas que la matriz. La ecuación resultante es la siguiente:

$$E_c / E_m = (1 + 1.5 * V_f) / (1 - V_f) \quad \text{ecuación VI.4}$$

para el caso de matriz en estado de goma ó

$$E_c / E_m = 1 + 15 * V_f * (1 - \nu_m) / ((1 - V_f) * (8 - 10 * \nu_m)) \quad \text{ecuación VI.5}$$

para el caso más general, donde ν_m = coeficiente de Poisson de la matriz

Van der Poel

El modelo es más riguroso, pero las ecuaciones a las que se llega son más complejas. Las predicciones que se obtienen, en general, son mejores hasta mayores concentraciones de relleno, determinando directamente la rigidez de una concentración de esferas elásticas en un medio elástico. Para los casos en que se cumple que el módulo de las fibras es mucho mayor que el de la matriz, los valores de la relación E_c / E_m se muestran en la tabla XXIX.

Tabla XXIX: Relación entre el módulo del compuesto al de la matriz, modelo de Van der Poel (Payne y Whitaker, 1972).

V_f	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6
E_c / E_m	1.3	1.7	2.5	4.1	8.1	21.4

Guth

Es la ecuación más conocida de las que incluyen diversas contribuciones al módulo de las gomas cargadas, por ejemplo, el efecto de un factor de forma, f , que es la relación de esbeltez de las partículas de relleno (longitud / diámetro promedio).

$$E_c = E_m (1 + 0.67 f V_f + 1.62 f^2 V_f^2) \quad \text{ecuación VI.6}$$

Ajuste de los datos experimentales

La Figura VI.1 es una comparación entre los valores experimentales del módulo del material preparado a partir de aserrín sin tratar y las ecuaciones teóricas. Aunque, excepto la expresión de VI.6, ninguno de los modelos utilizados brinda un buen ajuste, es interesante notar que los mismos predicen módulos de Young menores que los determinados experimentalmente, aún a bajos porcentajes de carga.

Por otro lado, los datos mostrados en esta figura pueden ser representados razonablemente por la ecuación de Guth si la relación de esbeltez de las partículas fuera

5.9. Pero aunque el factor de forma contribuya al módulo en la región de goma, la suma de los efectos hidrodinámicos y de factor de forma no explican el aumento total observado.

Además, es conveniente destacar que aunque no se muestran los ajustes correspondientes a los materiales cargados con harina de madera, en la zona elastomérica se comportan de manera similar al material cargado con aserrín, inclusive se obtienen valores muy parecidos para el factor de forma predichos por la ecuación de VI.6.

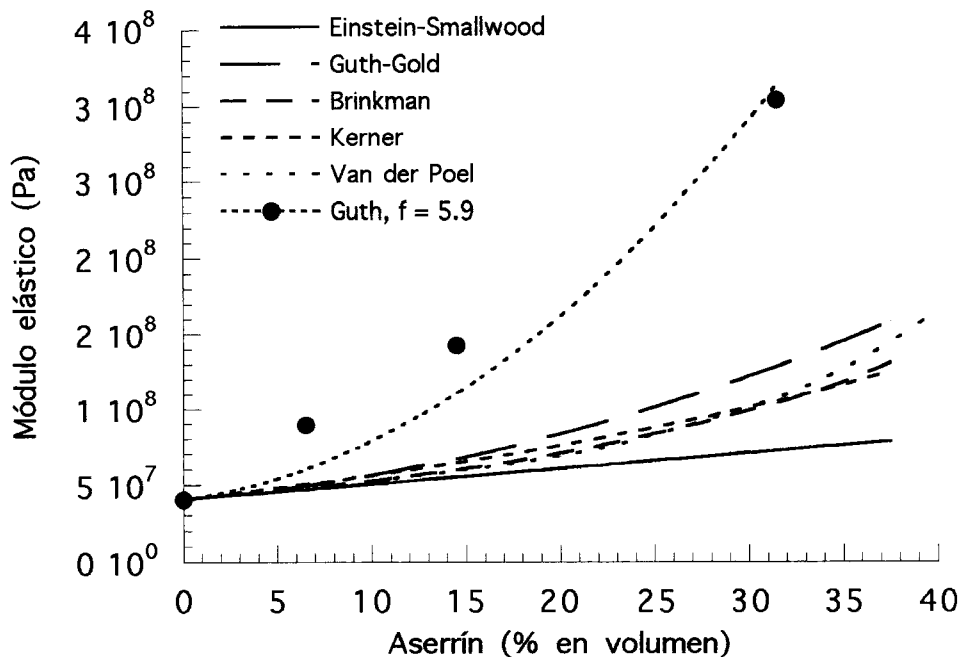


Figura VI.1. Comparación de ecuaciones teóricas con resultados experimentales para muestras cargadas con aserrín sin tratamiento ensayadas a 200°C.

MODELADO DEL MODULO ELASTICO A TEMPERATURA AMBIENTE

La utilización de los modelos disponibles para la predicción del módulo elástico en función del contenido de refuerzo a temperatura ambiente (ya no es válida la suposición de módulo de fibras mucho mayor módulo de matriz ya que ambos son del mismo orden de magnitud) implica el conocimiento previo de algunas características de

la carga. Los modelos más simples requieren sólo los valores de los módulos de las fibras y la matriz, pero las ecuaciones más elaboradas pueden incluir propiedades tales como módulo en corte, coeficiente de Poisson, geometría, orientación y relación de esbeltez de las partículas.

Dadas las dificultades enumeradas anteriormente, el problema se simplifica a un modelo de dos fases mecánicamente equivalentes, las cuales se consideran sujetas a tensiones o deformaciones promedio. El comportamiento promedio del compuesto se define en términos de un elemento de volumen representativo de todo el material sujeto a tensiones o deformaciones globales. Por lo tanto puede usarse un campo de deformaciones inducido en el compuesto para calcular las constantes elásticas del material.

Otro enfoque del problema consiste en el establecimiento de límites para el módulo elástico que se obtienen mediante el uso de un criterio de energía en el marco de la teoría de elasticidad.

Aún la utilización de los modelos más simples presenta dificultades en el caso del relleno de aserrín debido al amplio intervalo de propiedades que se informa en la bibliografía. A modo de ejemplo, Woodhams et al. (1984) mencionan valores entre 10 y 80 GPa para el módulo elástico de fibras de madera, Rohatgi et al. (1991) indican un valor de 40 GPa para fibra Kraft de madera y Buttrey (1977) entre 4.9 y 14 GPa para harina de madera.

A continuación se describen sintéticamente las ecuaciones utilizadas para analizar los valores de las propiedades mecánicas medidas a temperatura ambiente.

Regla de las mezclas

En el caso más simple el material formado por dos fases se modela como un sistema sujeto a deformación constante (fases en paralelo) o a carga constante (en serie). Los límites superior e inferior para la variación del módulo del material compuesto están dados por:

límite superior: $E_c = E_m V_m + E_f V_f$ ecuación VI.7

límite inferior: $E_c = E_m E_f / (E_m V_f + E_f V_m)$ ecuación VI.8

donde:

E_f = módulo de la fibra

V_m = fracción volumétrica de la matriz

Modelo de Hirsch

Propone la siguiente relación para el módulo del material compuesto que se obtiene como la suma ponderada de los valores obtenidos a partir de los modelos en serie y paralelo

$$E_c = x (E_m V_m + E_f V_f) + (1-x) (E_m E_f / (E_m V_f + E_f V_m)) \quad \text{ecuación VI.9}$$

Modelo de Counto

Este modelo supone que las partículas están perfectamente adheridas a la matriz y brinda un buen ajuste para una amplia variedad de resultados experimentales.

$$1 / E_c = (1 - V_f^{1/2}) / E_m + 1 / \{(1 - V_f^{1/2}) E_m / V_f^{1/2} + E_f\} \quad \text{ecuación VI.10}$$

Modelo de Paul

Este modelo consiste en un sistema de dos fases con una inclusión cúbica en la matriz, a la cual se aplica una tensión homogénea. Se supone adhesión perfecta en la interface carga-matriz. Basados en este modelo, Ishai y Cohen obtuvieron un límite inferior para el módulo bajo la suposición de desplazamiento uniforme. Ambas ecuaciones representan límites más acotados que los propuestos por la regla de las mezclas.

$$\text{Paul: } E_c = E_m \{ [1 + (m-1) V_f^{2/3}] / [1 + (m-1) (V_f^{2/3} - V_f)] \} \quad \text{ecuación VI.11}$$

$$\text{Ishai-Cohen; } E_c = E_m \{ 1 + V_f / (m / (m-1) - V_f^{1/3}) \} \quad \text{ecuación VI.12}$$

donde: $m = E_f / E_m$.

Ajuste de los datos experimentales

Los datos experimentales para muestras con aserrín sin tratamiento se graficaron en la Figura VI.2 junto con los límites superior e inferior de la regla de las mezclas. El valor del módulo para las fibras de madera utilizado en estos cálculos es $E_f = 40$ GPa.

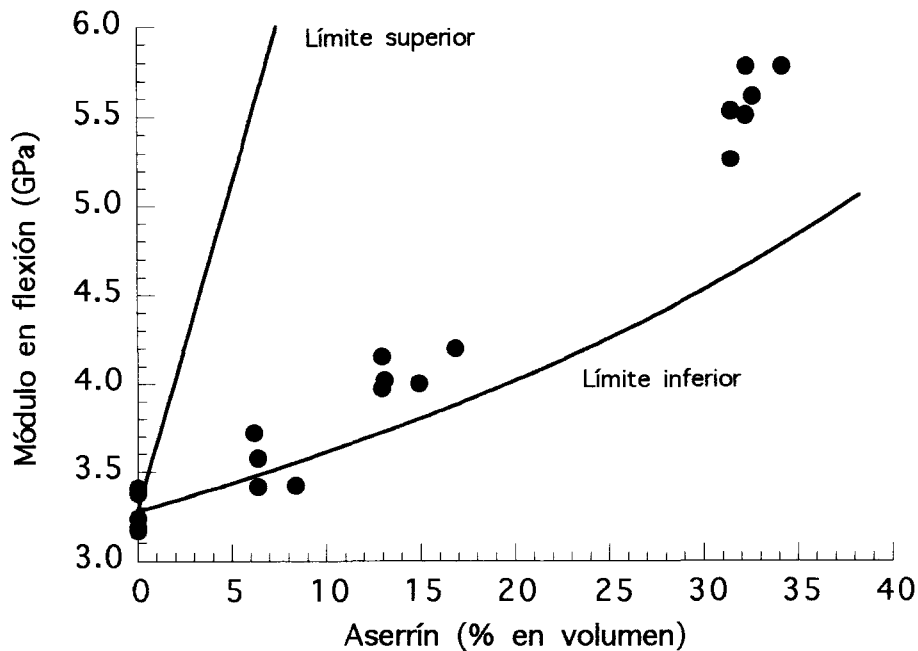


Figura VI.2. Comparación de los límites inferior y superior de la regla de las mezclas con resultados experimentales para muestras cargadas con aserrín sin tratamiento ensayadas a temperatura ambiente.

La comparación de los valores experimentales con las predicciones de los límites superior e inferior de la regla de las mezclas indica que el sistema responde, para contenidos bajos de aserrín, más adecuadamente a un modelo que supone que carga y matriz están sujetas a una misma tensión. Sin embargo, a medida que aumenta el contenido de aserrín, los valores experimentales se apartan cada vez más del límite inferior.

La Figura VI.3 presenta, junto con los puntos experimentales, las curvas correspondientes a las ecuaciones de Hirsh (los valores se correlacionaron bien tomando el parámetro de ajuste $x = 0.08$), Counto, Kerner (ecuación VI.5 con $\nu_m = 0.35$), Paul e Ishai-Cohen.

De la comparación de los valores obtenidos con los predichos por los modelos teóricos surge lo siguiente: todas las predicciones teóricas, excepto el modelo propuesto por Hirsch predicen valores generalmente mayores que los experimentales para todos los valores de carga; la ecuación de Ishai-Cohen ajusta bien los datos para contenidos bajos de aserrín, pero nuevamente se desvía para cargas mayores. El

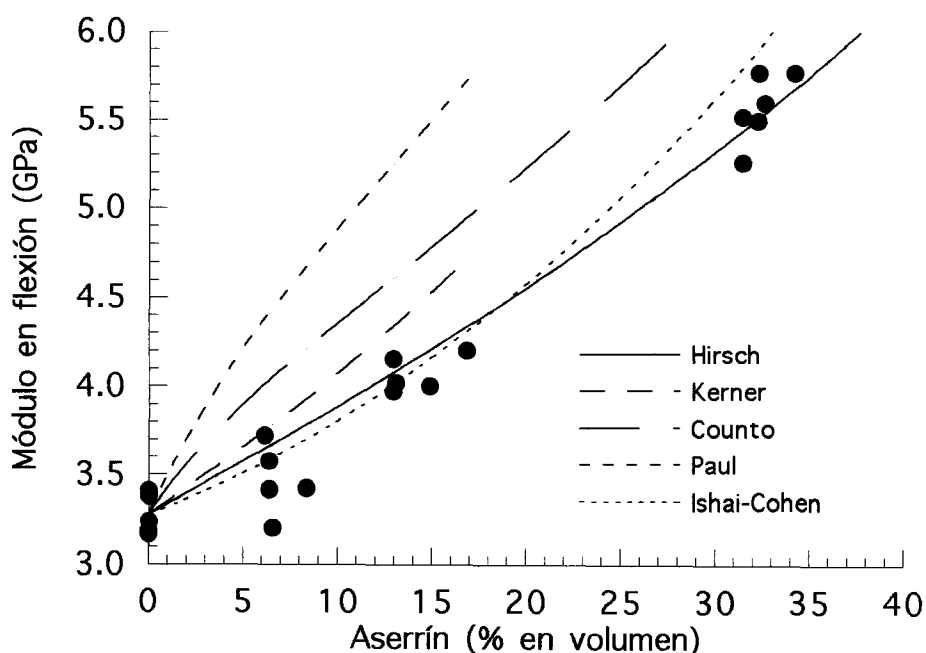


Figura VI.3. Comparación de las predicciones de módulo en flexión de diferentes modelos con los resultados experimentales medidos para muestras cargadas con aserrín sin tratamiento ensayadas a temperatura ambiente.

modelo de Hirsh ajusta bien los puntos experimentales con un valor muy pequeño del parámetro de ajuste. Este comportamiento coincide con lo esperado pues al usarse un módulo elástico para la carga relativamente alto con respecto al de la matriz polimérica (40 GPa y 3.28 GPa respectivamente), una pequeña contribución del límite superior aumenta notablemente los valores teóricos resultantes de la ecuación de Hirsch.

Para los materiales cargados con harina de madera, se tomó como módulo elástico de la carga 14 GPa de acuerdo a los datos disponibles en bibliografía. En la figura VI.4 se comparan los datos experimentales para harina de madera sin tratamiento junto con los límites superior e inferior de la regla de las mezclas. En la figura VI.5, se muestra los ajustes obtenidos con el resto de las predicciones teóricas detalladas en esta sección.

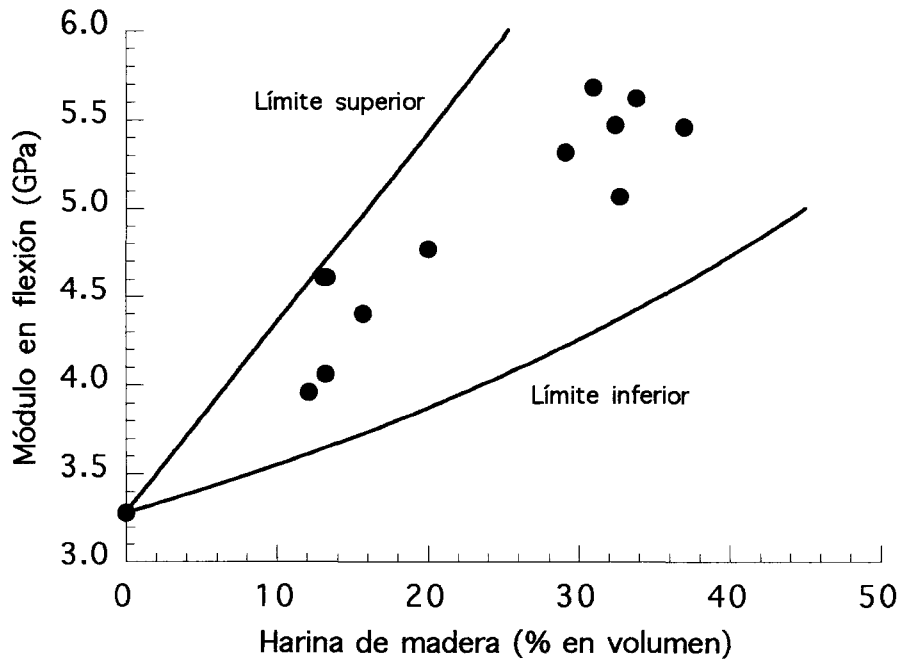


Figura VI.4. Comparación de los límites inferior y superior de la regla de las mezclas con resultados experimentales para muestras cargadas con harina de madera sin tratamiento.

En este caso, los resultados experimentales muestran un comportamiento intermedio entre los límites predichos por la regla de las mezclas. En la figura VI.5, se nota nuevamente que el modelo que mejor ajusta los datos es el de Hirsch. La ecuación de Kerner predice valores más altos que los experimentales, mientras los modelos de Counto y el límite propuesto por Ishai-Cohen quedan por debajo de los valores medidos. Por otro lado, el límite de Paul representa bastante bien los datos experimentales, considerando la dispersión inherente de los mismos, en oposición a lo que sucede con el material cargado con aserrín, cuyo comportamiento queda representado mejor por el límite inferior (Ishai-Cohen).

En los restantes materiales analizados durante la investigación (compuestos cargados con aserrines y harina de madera con tratamientos químicos), se observó también que la mejor correlación con las determinaciones experimentales la brinda el modelo de Hirsch (lo cual no resulta sorprendente, ya que es la única de las expresiones

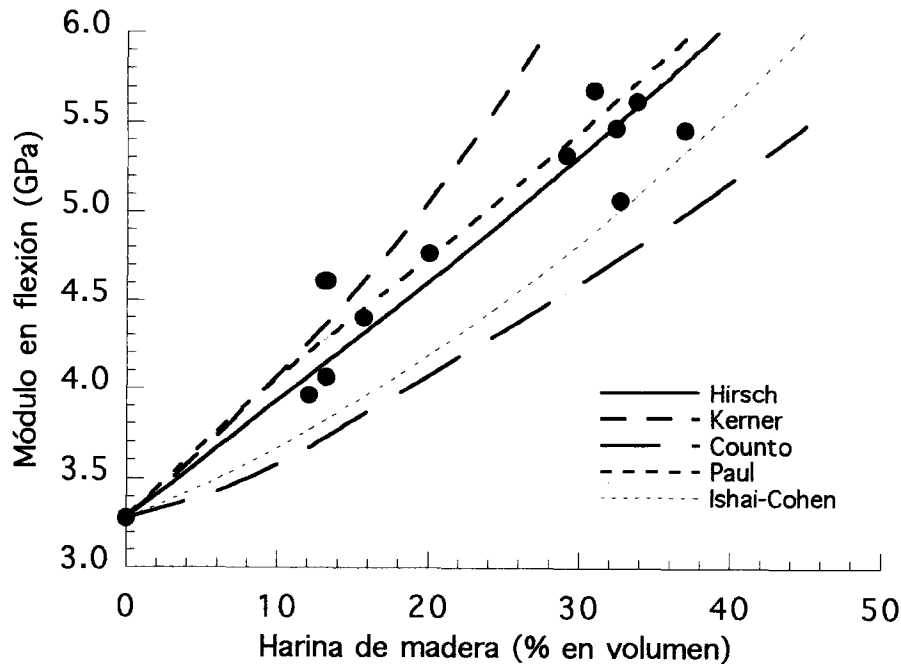


Figura VI.5. Comparación de las predicciones de módulo en flexión de diferentes modelos con resultados experimentales para muestras cargadas con harina de madera sin tratamiento. En el modelo de Kerner, se utilizó $v_m = 0.35$.

analizadas que posee un parámetro de ajuste), por lo tanto, en la tabla XXX se resumen los valores de la constante de esta ecuación (x) que permiten obtener los mejores ajustes para cada uno de los compuestos.

En la tabla podemos observar que prácticamente todos los compuestos cargados con aserrín están muy cerca del límite inferior de la regla de las mezclas, mientras que los materiales cargados con harina de madera sin tratar o tratado con álcali muestran un comportamiento mucho más intermedio.

Por otro lado, el comportamiento de las probetas preparadas a partir de harina de madera esterificada se correlaciona bien con un valor muy bajo del parámetro de ajuste, en oposición a lo determinado para los compuestos cargados con las restantes harinas de madera. Respecto a esta última observación, es necesario destacar que, debido a las severas condiciones de reacción a las que fueron sometidas estas partículas y al importante avance de la reacción de esterificación alcanzado (ganancia de 58.3 g de

anhídrido maleico / 100 g de harina de madera), es bastante improbable que el módulo elástico de este relleno posea un valor similar a la harina de madera sin tratar (14 GPa).

Tabla XXX. Parámetro de ajuste de la ecuación de Hirsch para el módulo de los distintos materiales ensayados.

Aserrín		Harina de madera	
Sin tratamiento	0.08	Sin tratamiento	0.417
Tratado lavado	0.08	Tratado NaOH	0.348
Tratado sin lavar	0.02	Tratado maleico	0.025

MODELADO MATEMATICO DE LA TENSION ULTIMA EN FLEXION DE LOS COMPUESTOS

La teoría para predecir la resistencia de los sistemas cargados está actualmente menos desarrollada que la del módulo elástico. Excepto para el caso de elastómeros cargados, existen severas limitaciones en las suposiciones realizadas para arribar a las ecuaciones existentes. Las relaciones cuantitativas entre la resistencia y la cantidad de relleno para materiales compuestos de matriz rígida han sido objeto de numerosas investigaciones, las cuales han producido numerosas ecuaciones teóricas o empíricas para ajustar los datos experimentales. La gran cantidad de propuestas encontradas parecen ser consecuencia no sólo de las varias dificultades implícitas en la teoría de fractura, sino además del ampliamente disperso comportamiento de los diferentes materiales.

Para establecer la relación entre resistencia (o tensión última) y fracción volumétrica de relleno se han formulado dos grupos de modelos, para el caso de adhesión y no adhesión entre las partículas de la carga y la matriz.

Casos de no adhesión

En el caso de adhesión pobre entre el refuerzo y la matriz y en ausencia de concentraciones de tensiones en la interface partícula-matriz, la resistencia puede describirse mediante la siguiente ecuación, conocida como ley de la potencia:

$$\sigma_c = \sigma_m (1 - a V_f^n) \quad \text{ecuación VI.13}$$

donde:

σ_c = tensión última del compuesto

σ_m = tensión última de la matriz

a, n = constantes que dependen de la forma de la partícula y del arreglo en el compuesto modelo.

En una revisión bibliográfica publicada por Ahamed (1990), se encuentran modificaciones a esta ecuación general propuestas por diversos investigadores. Por ejemplo Nielsen sugiere utilizar un factor de concentración de tensiones, K , con un valor sugerido de 0.5. Para partículas cúbicas embebidas en una matriz cúbica, la ecuación VI.13 puede reescribirse como:

$$\sigma_c = \sigma_m (1 - V_f^{2/3}) K \quad \text{ecuación VI.14}$$

Nicolais y Narkis consideran una matriz cúbica cargada con partículas esféricas dispersas uniformemente, donde suponen que la fractura comenzará en la mínima sección transversal de la fase continua que sea perpendicular a la carga aplicada, con lo cual la ecuación VI.13 se transforma en:

$$\sigma_c = \sigma_m (1 - 1,21 V_f^{2/3}) \quad \text{ecuación VI.15}$$

Piggott y Leidner consideran que el arreglo de relleno uniforme utilizado en la mayoría de los modelos no representa las condiciones reales en la práctica y propone la siguiente relación empírica:

$$\sigma_c = K\sigma_m - bV_f \quad \text{ecuación VI.16}$$

Danusso y Tieghi (1986) proponen un modelo unificado, válido para sistemas que no presenten adhesión fibra - matriz, que dependiendo del valor que tomen las constantes a y b, representa bien las predicciones de las ecuaciones citadas previamente (si bien no se reduce algebraicamente a ellas):

$$\sigma_c = \sigma_m \left(\frac{1 - V_f}{a + bV_f} \right) \quad \text{ecuación VI.17}$$

Casos de adhesión

Para el caso de adhesión, se han formulado dos modelos básicos aplicados principalmente a compuestos particulados con matriz polimérica. Uno de ellos considera para la resistencia un comportamiento Hookeano riguroso hasta la deformación de ruptura, con lo cual se arriba a la siguiente ecuación:

$$\sigma_c = \sigma_m \frac{E_c}{E_m} (1 - V_f^{1/3}) \quad \text{ecuación VI.18}$$

La relación E_c / E_m (módulo elástico del compuesto / módulo elástico de la matriz) puede calcularse de acuerdo a alguno de los modelos citados en la sección anterior.

Danusso y Tieghi (1986) sugieren, sobre una base puramente empírica para el caso de adhesión, una extensión de la ecuación VI.17:

$$\sigma_c = \sigma_m \left(\frac{1 - V_f}{a + bV_f + cV_f^2} \right) \quad \text{ecuación VI.19}$$

En una publicación de Pukánszky y colaboradores (1989) se sugiere, para modelar la resistencia de sistemas compuestos particulados con matriz polimérica, la ecuación VI.20:

$$\sigma_c = \sigma_m \left(\frac{1 - V_f}{1 + 2.5 V_f} \right) \exp(B V_f) \quad \text{ecuación VI.20}$$

donde se considera que la tensión última queda determinada por dos factores: la disminución del área efectiva de la matriz que está soportando la carga y la interacción polímero-refuerzo. B es un parámetro que caracteriza la interacción interfacial y puede expresarse mediante la siguiente ecuación:

$$B = (1 + l A_f \rho_f) \ln \left(\frac{\sigma_i}{\sigma_m} \right) \quad \text{ecuación VI.21}$$

Donde A_f y ρ_f son la superficie específica y la densidad del relleno, mientras que l y σ_i son el espesor y la tensión de fluencia de la interfase. El parámetro B refleja solo la resistencia de la adhesión entre polímero y carga.

Ajuste de los datos experimentales

Los modelos presentados para la predicción de la resistencia en el mejor de los casos representarán un límite superior en la tensión última de un sistema cargado, ya que, debido a su simplicidad, no consideran numerosos factores que afectan el comportamiento de estos materiales. En general, la resistencia aumenta con la disminución del tamaño de partícula de la carga. Se considera que el factor más importante es el aumento del área interfacial, que suministra una adhesión interfacial más efectiva. Se espera que la forma de la inclusión juegue un papel importante en la resistencia de un sistema particulado, debido a que, por ejemplo, con inclusiones de formas no regulares, el debilitamiento se debe a la alta concentración de tensiones acoplado al efecto de tamaño, mientras que con grietas o inclusiones esféricas o cilíndricas la concentración de tensiones es mucho menor que con inclusiones con bordes agudos.

Utilizando ecuaciones derivadas de la ley de la potencia (ecuación VI.13), la elección de las constantes adecuadas quedará determinada por la forma de la partícula y su modelo de arreglo geométrico. Por otro lado, en la ecuación VI.21, el espesor y la resistencia de la interface son difíciles de medir para un compuesto real.

Se compararon los modelos presentados anteriormente con los resultados experimentales obtenidos para el material preparado a partir de aserrín sin tratar. En la figura VI.6 se muestran los ajustes de las ecuaciones teóricas válidas para sistemas sin adhesión interfacial, mientras que en la figura VI.7, se presentan las correlaciones obtenidas para los modelos que consideran adhesión.

Los parámetros de ajuste utilizados para cada una de las ecuaciones representadas en la figura VI.6 son los siguientes:

Ecuación	Parámetro
VI.13	a = 0.40 n = -0.14
VI.14	K = 0.60
VI.16	K = 0.70 b = 57.54
VI.17	a = 1.42 b = -0.43

Con respecto a las expresiones representadas en la figura VI.7, se utilizaron los siguientes constantes para representar adecuadamente los datos:

Ecuación	Parámetro
VI.19	a = 1.05 b = 9.57 c = -24.62
VI.20	B = 0.84

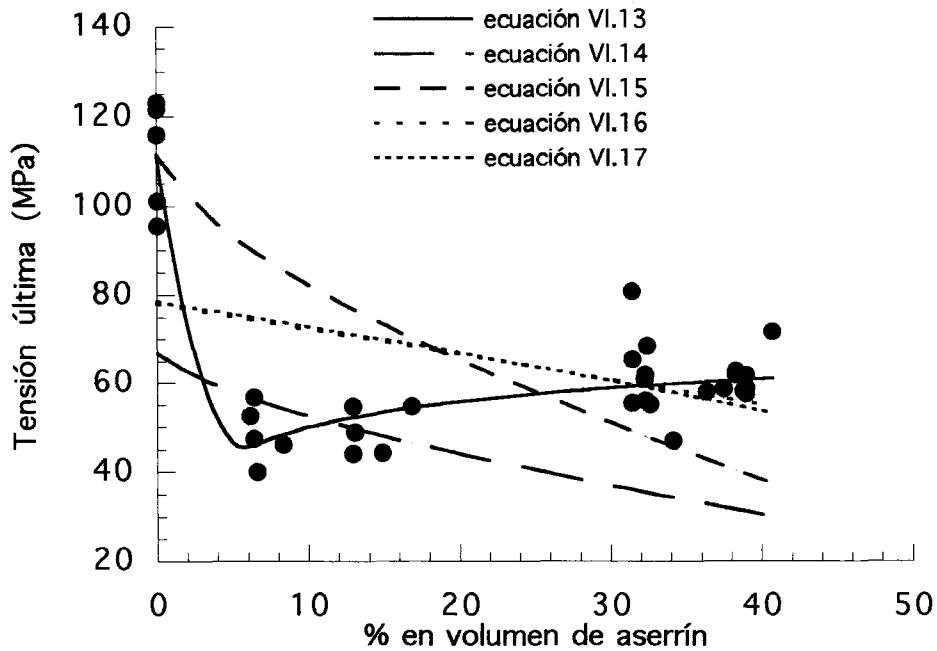


Figura VI.6. Comparación de ecuaciones teóricas válidas para sistemas sin adhesión interfacial con resultados experimentales para muestras cargadas con aserrín sin tratamiento ensayadas a temperatura ambiente.

La curva de la ecuación VI.18 (figura VI.7) se obtuvo calculando el módulo del compuesto a partir de la ecuación de Hirsch, la cual brinda el mejor ajuste a los valores experimentales. Por otro lado, al desconocer para nuestro sistema los valores de espesor y tensión de fluencia de la interfase, se utilizó el parámetro B como un coeficiente de ajuste.

Al comparar las predicciones de las expresiones que consideran sistemas con no adhesión entre partículas y matriz con los valores experimentales, se nota claramente que las ecuaciones de VI.14 a VI.17 fallan. Este comportamiento no resulta sorprendente considerando las hipótesis sobre forma de partícula y modelo de arreglo geométrico que consideran las ecuaciones VI.14 y VI.15. El modelo de arreglo de relleno no uniforme propuesto por Piggott y Leinder (ecuación VI.16) es una relación empírica, que obviamente no ajusta este sistema en particular y lo mismo sucede con la expresión VI.17. Por otro lado, la ley de la potencia representa razonablemente bien el

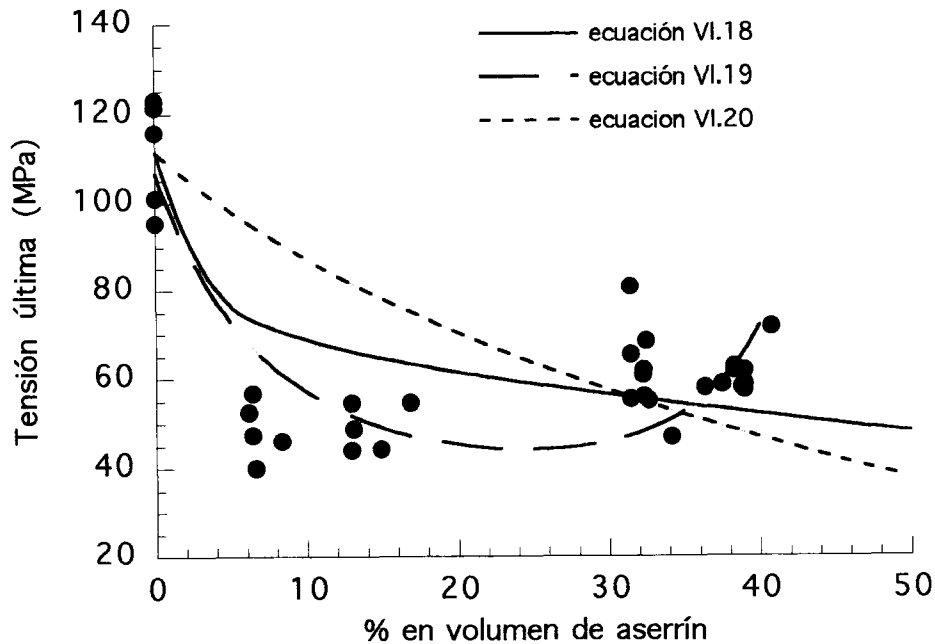


Figura VI.7. Comparación de ecuaciones teóricas válidas para sistemas con adhesión interfacial con resultados experimentales para muestras cargadas con aserrín sin tratamiento.

comportamiento del sistema cargado con aserrín, aunque en este caso, las constantes calculadas son simplemente parámetros de ajuste, sin significado físico asociado.

En el caso de las expresiones que consideran adhesión interfacial, la única que modela la brusca caída de la tensión última para contenidos bajos de aserrín es la ecuación VI.19 (nuevamente una ecuación empírica), la cual por otro lado predice para porcentajes altos de carga un aumento abrupto de la resistencia. Experimentalmente, el aumento de resistencia no se continúa a mayores concentraciones de carga debido al hecho de que la matriz no es suficiente para mojar las partículas de madera, obteniéndose, por consiguiente, materiales que se desgranar fácilmente para fracciones volumétricas mayores que 0.5. Respecto a la ecuación VI.20, el valor del parámetro B es bajo comparados con los reportados en bibliografía (Pukánszky, 1989) para otros sistemas particulados (consideran baja adhesión para $B < 2$), lo que indica que sin tratamiento químico, el sistema aserrín-resina poliéster no tiene una interfase fuerte. Para terminar, es conveniente mencionar que la ecuación VI.18, a pesar de no brindar una buena correlación con las determinaciones experimentales, predice valores de

tensión última sin usar parámetros de ajuste, a partir de datos conocidos (módulo elástico de matriz y compuesto) y con significado físico. La ecuación VI.15 tampoco requiere parámetros de ajuste, pero no se corresponde con la tendencia de los datos experimentales, lo cual no resulta sorprendente considerando que es una expresión derivada para una matriz cúbica con inclusiones esféricas

Para la resistencia en flexión de los materiales cargados con aserrín tratado y tratado lavado (en condiciones suaves de reacción) se encuentran tendencias similares por lo que no se incluyen los ajustes obtenidos.

Resulta conveniente aclarar, que en los casos de adhesión interfacial, se espera un mínimo en la curva de resistencia versus fracción en volumen, seguido por un aumento de la misma para contenidos de carga mayores a ese contenido crítico. Por ejemplo, Danusso y Tieghi (1986), muestran datos experimentales para sistemas de resinas poliéster y vinil éster cargadas con carbonato de calcio, en los cuales el mínimo en la curva se presenta para fracciones volumétricas de 0.37 y 0.38 respectivamente.

En la figura VI.8. se presentan los ajustes correspondientes a las ecuaciones VI.13, VI.18, VI.19 y VI.20 para la tensión última experimental del material cargado con harina de madera tratada con anhídrido maleico en condiciones severas de reacción. La expresión VI.13 se seleccionó teniendo en cuenta que la ley de la potencia, a pesar de ser una ecuación empírica desarrollada para casos de no adhesión, es sumamente versátil y ajusta razonablemente bien los valores experimentales. Por otro lado, el resto de las ecuaciones desarrolladas para los casos de no adhesión no representan adecuadamente los resultados obtenidos.

Como se indicó previamente, la ecuación VI.18 no requiere parámetros de ajuste, pero lamentablemente, se aparta significativamente de los resultados, sobre todo para contenidos altos de harina de madera. También en este caso el módulo del compuesto se calculó a partir de la ecuación de Hirsch.

Nuevamente se observa, esta vez para el material cargado con harina de madera, que la ecuación VI.19 (totalmente empírica) brinda el mejor ajuste a los datos experimentales. Por último, si bien la ecuación VI.20 predice valores menores que los experimentales para altos contenidos de carga y mayores para pequeños contenidos de refuerzo, el parámetro B, relacionado con la adhesión interfacial entre la matriz y la harina de madera es significativamente mayor que el calculado para los materiales cargados con aserrín, indicando que el tratamiento químico resultó efectivo en cuanto a aumento de la resistencia de adhesión interfacial.

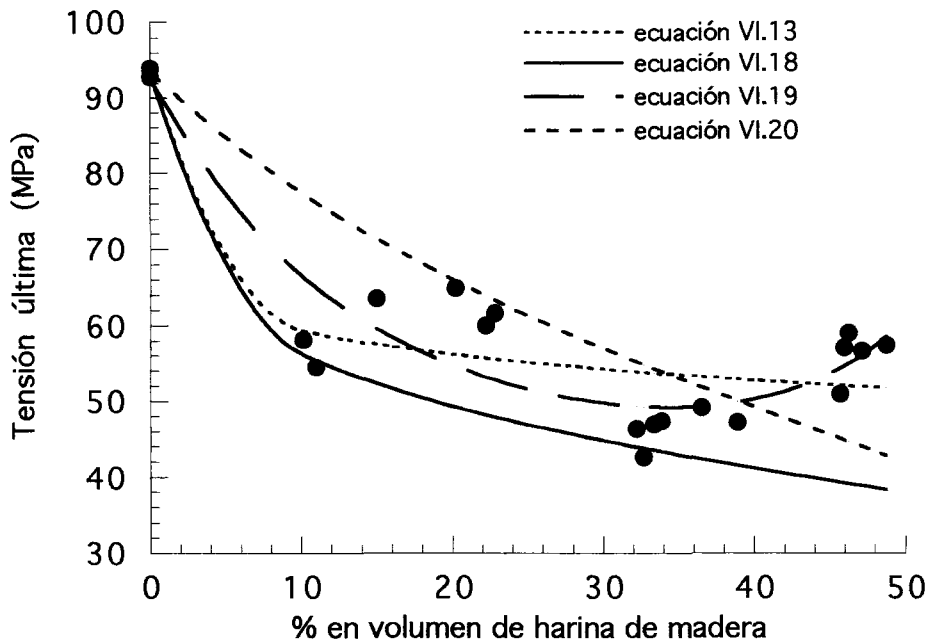


Figura VI.8. Comparación de predicciones teóricas con la tensión última experimental del material cargado con harina de madera tratado con anhídrido maleico.

Los parámetros de ajuste utilizados para cada una de las ecuaciones representadas en la figura VI.8 son los siguientes:

Ecuación	Parámetro
VI.13	a = 0.4912 n = 0.1285
VI.19	a = 1.010 b = 3.294 c = -7.557
VI.20	B = 1.402

MODELADO MATEMATICO DE LA DEFORMACION ULTIMA EN FLEXION DE LOS COMPUESTOS

Las predicciones teóricas para la deformación última en sistemas particulados son muy escasas. La única referencia disponible al respecto es el modelo de Nielsen (Manson y Sperling, 1981), quien trató de extender las predicciones de aditividad para incluir el comportamiento tensión - deformación como función de la concentración de refuerzo para los casos:

- a) adhesión perfecta entre polímero y matriz
- b) no adhesión entre ellos.

Aunque este modelo desprecia muchos detalles característicos de los sistemas reales (por ejemplo, tensiones residuales de compresión debido al enfriamiento desde temperaturas de procesamiento elevadas), concentra su atención en los roles contradictorios de la adhesión en aumentar o disminuir la deformación última. En la figura VI.9 se muestran los modelos para polímeros cargados para los casos de adhesión y no adhesión; L y L₀ son las longitudes final e inicial de la probeta.

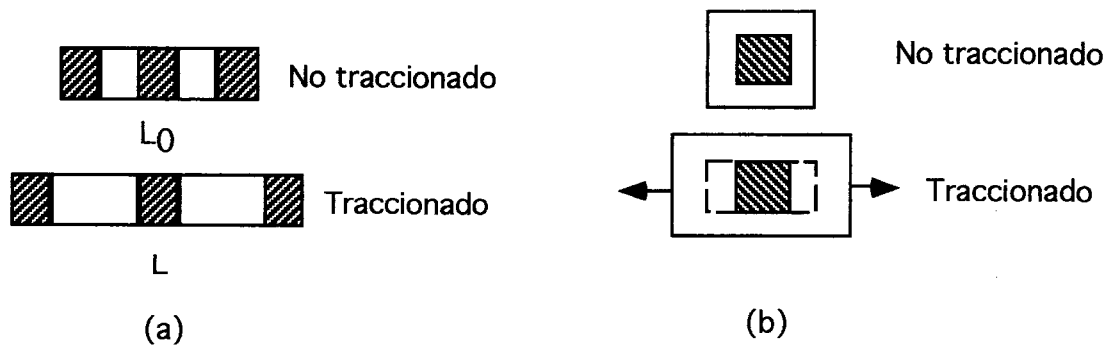


Figura VI.9. Modelos para polímeros cargados. (A) Adhesión perfecta. (b) No adhesión.

Considerando que el polímero en el compuesto se rompe a la misma elongación que la matriz sin carga, se llega a la ecuación VI.22 (para el caso de adhesión):

$$\varepsilon_c = \varepsilon_m (1 - V_f^{1/3}) \quad \text{ecuación VI.22}$$

donde:

ϵ_c y ϵ_m son las deformaciones totales del compuesto y la matriz respectivamente.

Esta ecuación sugiere que el efecto deteriorante de la carga sobre la deformación es relativamente grande a niveles de refuerzo muy bajos siempre que se mantenga la adhesión y no exista aglomeración de partículas.

En la figura VI.10 se muestran las predicciones teóricas para la deformación última en los casos de adhesión y no adhesión (según Nielsen) junto con los datos experimentales para el material cargado con aserrín.

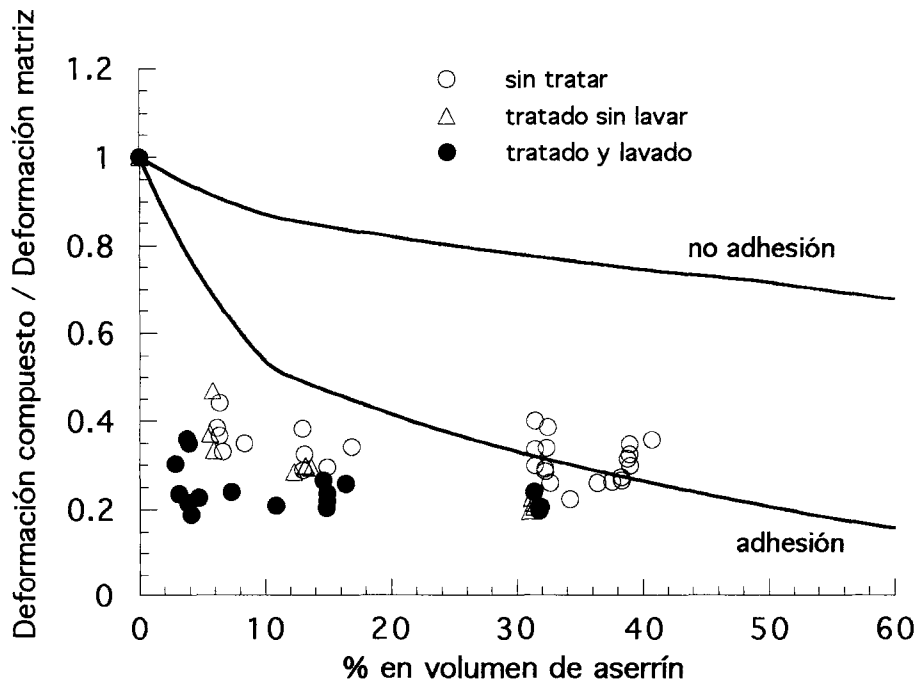


Figura VI.10. Predicciones teóricas para la deformación última y resultados experimentales para el material cargado con aserrín.

Como se observa en esta figura, todos los resultados caen por debajo de las predicciones teóricas para adhesión perfecta, pero este efecto es más pronunciado para bajas concentraciones de refuerzo.

La figura VI.11 muestra las mismas predicciones teóricas pero esta vez junto con los resultados para harina de madera con los distintos tratamientos. En este caso, también se observa que los valores determinados para los materiales cargados con harina de madera sin tratamiento o con tratamiento alcalino caen por debajo de la curva y

que la ecuación para adhesión representa un buen ajuste de las medidas experimentales principalmente para el compuesto con carga tratada con anhídrido maleico.

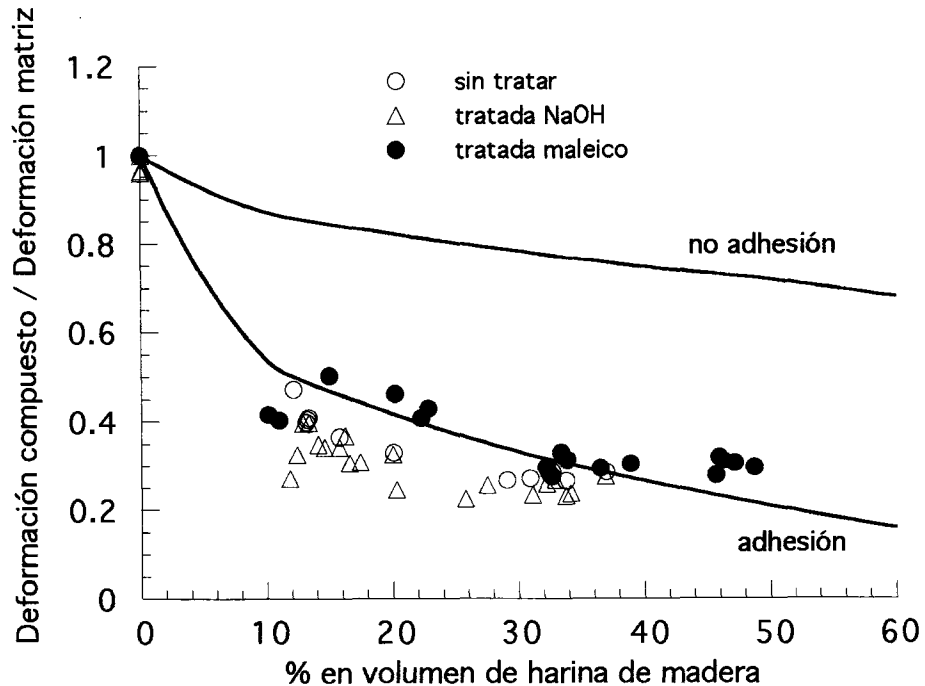


Figura VI.11. Predicciones teóricas para la deformación última y resultados experimentales para el material cargado con harina de madera.

CONCLUSIONES PARCIALES

Si se analizan los datos de módulo elástico a temperaturas altas (matriz elastomérica), se ve que el modelo de Guth brinda una buena correlación para los resultados tomando un factor de forma de 5.9. Por otro lado, los demás modelos considerados en esta sección predicen valores bastante inferiores a los medidos.

Se han utilizado modelos sencillos para predecir el comportamiento de los distintos materiales en flexión en tres puntos a temperatura ambiente (matriz rígida) usando 40 GPa como el módulo del aserrín y 14 GPa para la harina de madera (valores tomados de bibliografía).

Para los compuestos cargados con aserrines se encontró que los mejores ajustes los brindan los modelos de Hirsch (con un valor bajo del parámetro de ajuste) y la

ecuación de Ishai-Cohen, la cual representa bien los datos para contenidos bajos de aserrín aunque se desvía para cargas mayores.

Con respecto al comportamiento de los materiales cargados con harina de madera, se encuentra también que el modelo de Hirsch ajusta bien los valores medidos, aunque en este caso, con un valor importante del parámetro de ajuste para los compuestos cargados con harina de madera sin tratar o con tratamiento alcalino. El límite de Paul también representa bien los datos experimentales, considerando la dispersión inherente de los mismos, en oposición a lo que sucede con el material cargado con aserrín, cuyo comportamiento queda representado mejor por el límite inferior (Ishai-Cohen).

Por otro lado, el parámetro de la ecuación de Hirsch para el material relleno con harina de madera esterificada es bastante cercano al cero, comportamiento que se puede explicar teniendo en cuenta el importante cambio producido por la reacción química en las partículas de madera, con lo cual resulta bastante improbable que el valor de módulo elástico para esta carga sea similar al considerado para la harina de madera.

Respecto a la tensión última, si bien con la ecuación VI.13 se podría modelar cualquiera de las tendencias de los materiales estudiados, este comportamiento refleja más la versatilidad de la ecuación considerada (ley de la potencia con dos parámetros de ajuste) que la falta de adhesión interfacial entre carga y matriz de los compuestos. En general, la comparación de los valores experimentales con las predicciones teóricas derivadas para sistemas con adhesión perfecta, parece indicar que (cuando se analizan los datos en flexión exclusivamente) los materiales poseen naturalmente adhesión interfacial, sin mostrar diferencias substanciales respecto al tipo de tratamiento que se realizó al refuerzo.

Esta última observación se confirma además con las predicciones teóricas de deformación última, donde todos los valores experimentales están decididamente alejados de la expresión que modela el comportamiento para compuestos sin adhesión.

REFERENCIAS

Ahamed, S., Jones, F. R., "A Review of Particulate Reinforcement Theories for Polymer Composites", Journal of Materials Science, Vol. **25**, pp. 4933-4942 (1990).

Buttrey, D. N., "Applications of Polymer Composites in Furniture and Housewares" en Polymer Engineering Composites, Richardson, M. O. W. editor, Editorial Applied science Publishers LTD, capítulo 12, pp. 493-533 (1977).

Danusso, F, Tieghi, G., "Strength versus Composition of Rigid Matrix Particulate Composites", Polymer, Vol. **27**, pp.1385-1390 (1986).

Manson, J. A., Sperling, L. H., "Polymer Blends and Composites", Plenum Press, New York, 3ra. edición, capítulo 12, pp. 373-455 (1981).

Payne, A. R., Whitaker, R. E., "Effect of Vulcanization on the Low-Strain Dynamic Properties of Filled Rubbers", Journal of Applied Polymer Science, Vol. **16**, pp. 1191 (1972).

Pukánszky, B., Tudos, F., Jancar, J., Kolarik, J., "The Possible Mechanisms of Polymer-Filler Interaction in Polypropylene-CaCO₃ Composites", Journal of Materials Science Letters, Vol. **8**, pp. 1040-1042 (1989).

Rohatgi, P. K., Satyanarayana, K. G., Chand, N., "Natural Fibers Composites", en International Encyclopedia of Composites, Lee, S. M. editor, VCH Publishers Inc, Vol. **4**, pp. 8-16 (1991).

Woodhams, R. T, Thomas, G., Rodgers, D. K., Polym. Eng. Sci., Vol. **24**, pp 1166 (1984).

CAPITULO VII

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

MATRIZ

La matriz poliéster insaturada empleada en este trabajo se caracterizó satisfactoriamente empleando espectroscopías FTIR y NMR, mediante las cuales se consiguió establecer la estructura química y calcular la concentración de dobles ligaduras por gramo de resina. Se determinaron también las propiedades térmicas de la resina: calor de reacción y temperaturas de transición vítrea y se obtuvo la humedad de equilibrio para ambientes de 50 y 90 RH.

RELLENO

Tratamiento en condiciones suaves de reacción

Se comprobó mediante esterificación de un alcohol simple, ensayos de retención de agua y espectroscopía infrarroja la existencia de la reacción de esterificación entre el anhídrido maleico y el aserrín, aún a temperatura ambiente y sin el uso de catalizador. Luego del lavado con solvente, el aserrín retiene parte del maleico, indicando que durante el tratamiento se crearon enlaces químicos. La espectroscopía DRIFT sugiere además que el anhídrido maleico reacciona con los oxhidrilos de la madera por sólo uno de los grupos ácidos formados.

Se alcanzó el valor de saturación de la superficie del aserrín al contactarlo con una solución de 0.20 mol/l de anhídrido maleico en acetona. Los resultados se representan bien mediante la ecuación de Langmuir derivada para adsorción química en monocapa.

Los resultados indican entonces, una alta reactividad del anhídrido cíclico con la superficie de la madera.

Se han utilizado ácido sulfúrico concentrado y paratoluensulfónico con el propósito de mejorar el avance de la reacción. Ambos catalizadores quedan ad/absorbidos en las partículas a pesar de los sucesivos lavados, por lo cual, al calentar las fibras tratadas por encima de los 100°C se produce la calcinación de las mismas, y resulta imposible utilizarlas para la formulación del material compuesto.

Tratamiento en condiciones energéticas de reacción

Se ha comprobado mediante ensayos de retención de agua, números ácido y de saponificación y medidas de área BET el éxito tanto de la mercerización como de la reacción de esterificación.

Con la mercerización se consiguió aumentar el área superficial de las partículas, posibilitando mayor avance en la posterior esterificación, consiguiendo además que la

harina de madera tratada con álcali presente una superficie más rugosa que el polvo virgen, lo que facilitará el anclaje mecánico en el momento de preparar el material compuesto.

En cuanto a la reacción con anhídrido maleico, se han conseguido ganancias en peso más importantes que las reportadas en bibliografía (Clemons, 1992) manteniendo la mayor parte de las dobles ligaduras provenientes del anhídrido insaturado intactas luego de la modificación.

La higroscopicidad de las harinas de madera es modificada con los tratamientos, encontrándose que la humedad de equilibrio absorbida por las fibras es algo menor (respecto a las partículas sin tratamiento) si son tratadas con anhídrido maleico y significativamente más alta si se encuentran mercerizadas únicamente.

MATERIALES COMPUESTOS

Con aserrín

Las propiedades específicas de los compuestos con aserrín pueden compararse satisfactoriamente con las de los materiales cargados con carbonato de calcio.

No se encontraron mejoras en las propiedades del material al tratar a las partículas de madera (condiciones suaves de modificación). Es posible que la pequeña molécula usada como modificador (anh. maleico) pueda reducir la higroscopicidad (de acuerdo a los resultados de los valores de retención de agua), pero crea una interfase rígida, contribuyendo a reducir la tensión última y la deformación de los compuestos con respecto a los de la matriz.

Los materiales cargados con aserrín pueden ser usados a temperaturas más altas que el polímero dado que la caída en el módulo debido a la transición de vidrio a goma en el material se reduce significativamente.

Una desventaja importante en los refuerzos vegetales es su higroscopicidad, la cual deteriora las propiedades finales del compuesto, como se demostró mediante los ensayos mecánico dinámicos.

Con harina de madera

Se prepararon compuestos de matriz poliéster con harina de madera sin tratar y tratada con álcali, que es el tratamiento más común que industrialmente reciben este tipo de cargas. Además se usó harina modificada con anhídrido maleico para variar la composición química del refuerzo, modificando su higroscopicidad y forma de interacción con la matriz.

Se observó que los tratamientos realizados no sólo modifican la composición química de la interfase carga-polímero, sino que modifican la estructura física y el área superficial de las partículas.

La higroscopicidad de los compuestos mostró resultados algo sorprendentes, ya que el compuesto menos higroscópico es el obtenido a partir la harina de madera tratada con álcali. Este comportamiento puede justificarse considerando que a pesar de aumentar la cantidad de oxhidrilos expuestos en la harina de madera debido al aumento del área superficial de estas partículas, el aumento en la rugosidad y el cambio en la morfología de la superficie de las mismas, permite una mayor penetración de la resina en las fibras, lo cual dificulta la llegada de la humedad hasta las mismas, produciendo en definitiva un material menos higroscópico.

Las propiedades medidas en flexión indican que no hay mayores diferencias entre los diferentes compuestos. Sin embargo, los ensayos de compresión uniaxial muestran ventajas definitivas para el uso de harinas tratadas.

La medición de propiedades dinámico-mecánicas indican que la transición vítrea de la matriz no se ve afectada por el agregado de las harinas, a pesar de que el calor de reacción medido es significativamente menor que el de la matriz pura en todos estos casos. También indican que el módulo de goma se ve notablemente aumentado lo que extendería su posible uso a temperaturas más altas que las de la matriz pura.

Para finalizar, la harina de madera esterificada demostró una ventaja decisiva durante el procesamiento del compuesto debido a que se dispersa más fácilmente en la matriz, permitiendo también incorporar mayores porcentajes de carga en el polímero.

PREDICCIÓN DE PROPIEDADES MECANICAS EN FLEXION EN TRES PUNTOS

Se analizó la performance de diferentes modelos para interpretar la respuesta mecánica del material en flexión estática utilizando ecuaciones relativamente simples. Se obtuvieron expresiones que representan adecuadamente la funcionalidad del módulo elástico con la fracción volumétrica de carga, tanto a temperatura ambiente (matriz rígida) como a temperatura alta (matriz elastomérica).

Respecto a la tensión última, la comparación de los valores experimentales con las predicciones teóricas derivadas para sistemas con adhesión perfecta, indica que los materiales poseen naturalmente adhesión interfacial, sin mostrar diferencias sustanciales respecto al tipo de tratamiento que se realizó al refuerzo.

Esta última observación se confirma además con las predicciones teóricas de deformación última, donde todos los valores experimentales están decididamente alejados de la expresión que modela el comportamiento para compuestos sin adhesión.

APENDICE A

DIFUSION DE HUMEDAD EN
POLIMEROS CARGADOS

DIFUSION DE HUMEDAD EN POLIMEROS CARGADOS

Todos los polímeros absorben humedad en ambientes húmedos o cuando se sumergen en agua. La absorción de humedad en los plásticos (básicamente no polares) que contienen rellenos depende principalmente de la naturaleza de este último. Por lo tanto, usando refuerzos hidrofílicos (celulosa, madera) se espera un aumento en la capacidad de absorción de agua del compuesto respecto a la matriz de partida (Raj et al., 1990).

La humedad difunde dentro de los polímeros en diferentes grados dependiendo de aspectos moleculares y microestructurales:

- (i) polaridad de la estructura molecular
- (ii) grado de entrecruzamiento
- (iii) presencia de monómeros residuales y/o endurecedores y/o otras especies que atraigan agua.

La absorción de humedad va acompañada normalmente por el hinchamiento del polímero. Esto se opone a la tendencia a contraerse durante el enfriamiento. Por lo tanto, el ingreso de humedad procede con una reducción de la deformación térmica (Jones, 1994).

Cuando los sólidos se sumergen en agua o se colocan en ambientes húmedos absorben agua hasta que, eventualmente el proceso se equilibra. Considerando que el proceso de absorción de humedad en estos materiales está controlado por la difusión, que los efectos de borde son despreciables (es decir, solo se considerará difusión a través de las caras mayores de las probetas) y en condiciones tales que el material se expone a una concentración constante, la absorción de humedad hasta alcanzar el equilibrio estará dada por (Crank, 1970):

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_0^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp\left[\frac{-D \pi^2}{4 l^2} (2n+1)^2 t\right] \quad (\text{A.1})$$

donde:

M_t = es la humedad absorbida a tiempo t

M_∞ = es la humedad absorbida en el equilibrio

D = coeficiente de difusión

$2l$ = espesor de la placa

t = tiempo

Para tiempos cortos la ecuación A.1 se reduce a:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 2 \left(\frac{D t}{\pi l^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A.2})$$

Luego, el coeficiente de difusión puede determinarse a partir de la ecuación A.2, graficando M_t / M_∞ versus $t^{1/2}$ y evaluando la pendiente inicial de la recta resultante.

Si los efectos de borde no son despreciables (areas similares para todas las caras) la ecuación A.1 predecirá resultados erróneos, por lo que se deberá utilizar la ecuación A.3:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \prod_{i=1}^3 K_i \quad (\text{A.3})$$

donde:

$$K_i = \sum_0^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp \left[\frac{-D \pi^2}{4 l_i^2} (2n+1)^2 t \right] \quad (\text{A.4})$$

siendo $2l_i$ = espesor de la cara i.

Las ecuaciones A.1 y A.2 se utilizaron para calcular el coeficiente de difusión y ajustar la curva M_t / M_∞ en función del tiempo de la resina pura y de materiales cargados con 40% de harina de madera sin tratar, 35% de harina de madera tratada con álcali y 40% de harina de madera tratada con maleico estudiados en esta tesis a partir de probetas realizadas para ensayos de flexión en tres puntos, las que poseen dimensiones de 70 x 13 x 3 mm³ aproximadamente. La ecuación A.3 se utilizó para modelar el comportamiento de los restantes compuestos presentados en la tabla XXXI, a partir de medidas de aumento de peso en función del tiempo para probetas de dimensiones aproximadas de 3 x 3 x 4.5 mm³.

Las difusividades calculadas se muestran en la tabla XXXI. Las mismas se obtuvieron a partir de los resultados obtenidos en una atmósfera de 50 RH. Las curvas para 90 RH se predijeron a partir de estos valores.

Tabla XXXI. Coeficientes de difusión para materiales cargados con harina de madera con distintos tratamientos.

Tratamiento químico del relleno	% en peso de relleno	Coeficiente de difusión (cm ² /s)
matriz	-	1.514 10 ⁻⁸
sin tratamiento	20	9.939 10 ⁻⁹
	40	5.853 10 ⁻⁹
alcalino	20	1.070 10 ⁻⁸
	35	6.117 10 ⁻⁹
esterificación	20	1.045 10 ⁻⁸
	40	3.960 10 ⁻⁹
	55	3.280 10 ⁻⁹

En la figura A.1 se muestran los ajustes junto con las determinaciones experimentales para el material cargado con distintos contenidos de harina de madera sin tratar. Las muestras se mantuvieron a temperatura ambiente y 50 RH.

En el gráfico anterior se observa las excelentes correlaciones que brindan las ecuaciones A.1 y A.3 para las determinaciones experimentales, a pesar que las dimensiones de las probetas utilizadas para la medición del aumento de peso en función del tiempo son muy diferentes.

En la figura A.2 se comparan las predicciones teóricas con las determinaciones experimentales para el material cargado 20 % en peso de harina de madera sin tratar mantenido en ambientes de 50 y 90 RH.

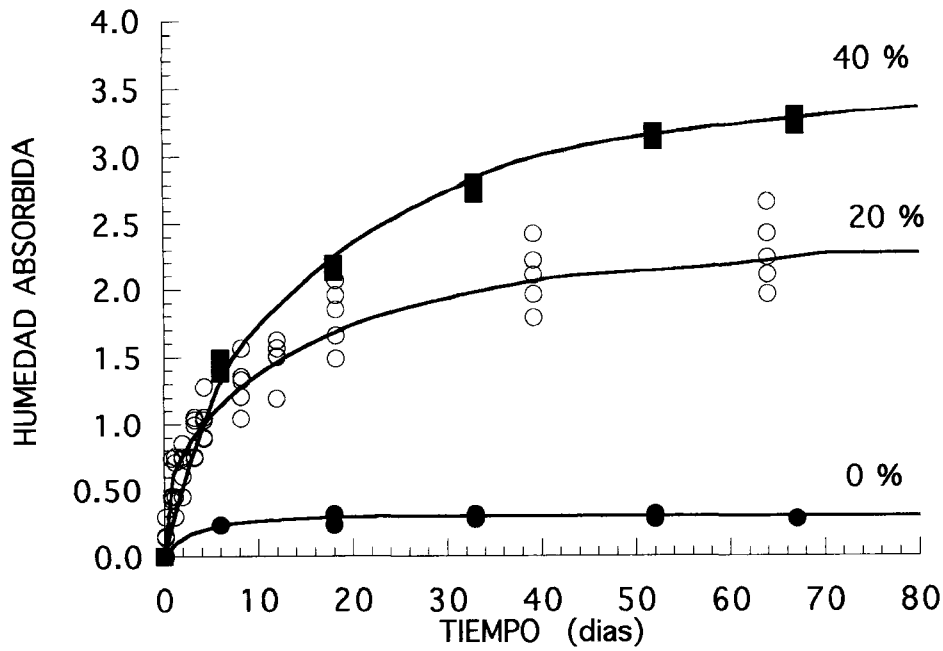


Figura A.1. Comparación de la humedad absorbida por probetas con distintos contenidos de harina de madera mantenidas a 50 RH con las predicciones teóricas.

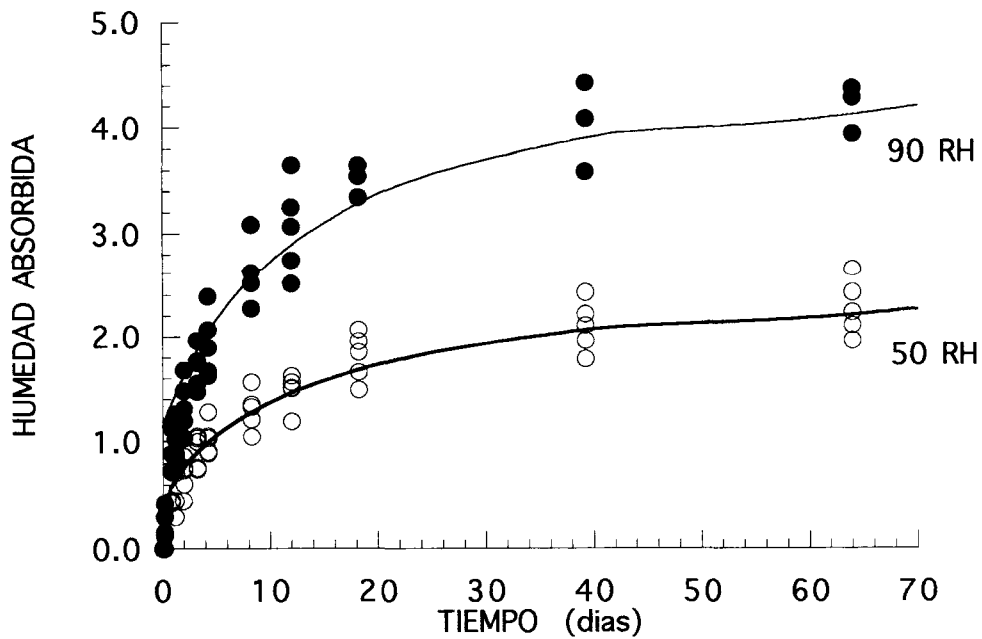


Figura A.2. Comparación de la absorción de humedad del material cargado con 20% de harina de madera sin tratamiento en ambientes de 50 y 90% de humedad relativa con las predicciones teóricas.

En esta figura se nota que el valor de humedad de equilibrio alcanzado por las muestras es mucho mayor al permanecer en ambiente de 90 RH que en contacto con aire a 50 RH, como era de esperarse. A pesar de esto, los ajustes obtenidos son satisfactorios para modelar ambos comportamientos con el mismo valor del coeficiente de difusión.

Se determinaron valores para la difusividad de la harina de madera con y sin tratamientos. En este caso, las partículas de madera no tienen una forma geométrica simple, por lo que se utilizaron ecuaciones que representan dos casos extremos:

- a) cilindros largos
- b) esferas.

La ecuación utilizada para predecir la absorción de humedad de cilindros sólidos largos mantenidos a una concentración constante en la superficie, válida a tiempos cortos es la siguiente:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{D t}{a^2} \right)^{1/2} - \frac{D t}{a^2} - \frac{1}{3\sqrt{\pi}} \left(\frac{D t}{a^2} \right)^{3/2} + \dots \quad (\text{A.5})$$

donde a es el radio del cilindro.

Para estimar la difusividad de partículas esféricas de radio a , se utilizó la expresión A.6, válida para las mismas condiciones que la anterior, pero adecuada para modelar el sistema a cualquier tiempo.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_1^\infty \frac{1}{n^2} \exp \left[\frac{-D \pi^2 n^2 t}{a^2} \right] \quad \text{A.6}$$

Los coeficientes de difusión para las distintas harinas de madera se calcularon arbitrariamente considerando que el diámetro de las partículas es de 57μ (paso libre del tamiz de malla 250) a partir de las expresiones A.5 y A.6 y se presentan en la tabla XXXII. En todos los casos, la difusividad calculada resulta independiente de la concentración.

Tabla XXXII. Coeficientes de difusión para harina de madera con distintos tratamientos estimados a 50 RH, considerando las partículas cilindros largos o esferas.

Tratamiento químico de la harina de madera	Coeficiente de difusión (cilindro) (cm ² /s)	Coeficiente de difusión (esfera) (cm ² /s)
sin tratamiento	2.7326 10 ⁻¹¹	1.5128 10 ⁻¹¹
alcalino	2.2088 10 ⁻¹¹	1.2406 10 ⁻¹¹
esterificación	2.8154 10 ⁻¹¹	1.4197 10 ⁻¹¹

En la figura A.3 se muestran los ajustes correspondientes al aumento de peso debido a la absorción de humedad para la harina de madera sin tratamiento en aire con 50 RH.

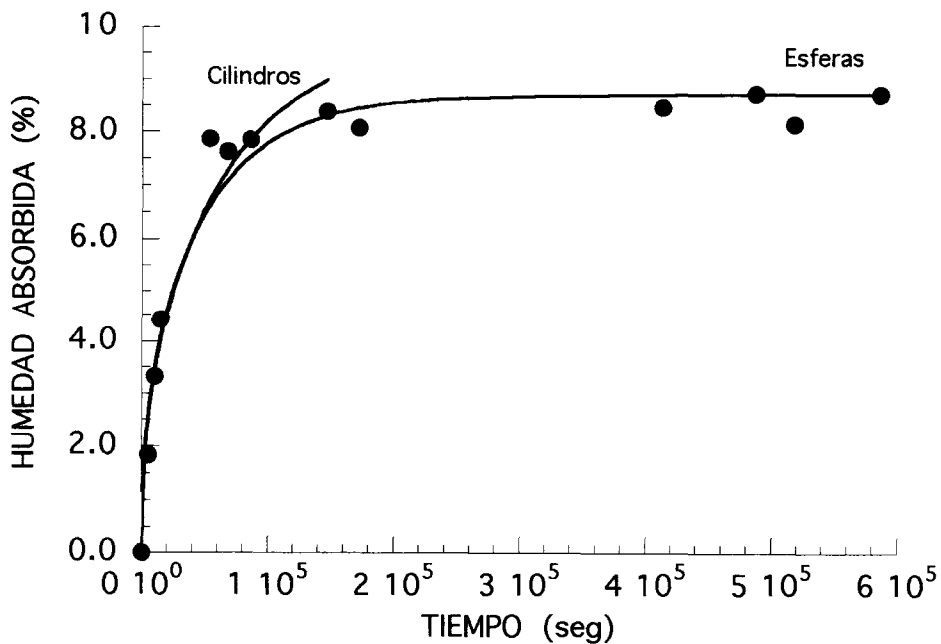


Figura A.3. Comparación de la absorción de humedad de harina de madera sin tratamiento en ambiente de 50% de humedad relativa con los modelos teóricos para cilindros largos sólidos y esferas sólidas.

En la figura anterior se observa que los ajustes correspondientes a ambas ecuaciones representan muy bien los resultados experimentales. Las difusividades utilizadas en cada caso son las mostradas en la tabla XXXII (para las dos geometrías consideradas). Por otro lado, se espera que las partículas de aserrín posean un coeficiente de difusión intermedio entre los predichos por las expresiones A.5 y A.6. Además, es necesario tener en cuenta que aún trabajando con harina de madera, las partículas poseen una amplia distribución de tamaños, por lo tanto, al seleccionar arbitrariamente el diámetro de las mismas como 57μ , las difusividades estimadas serán indicativas principalmente del orden de magnitud que cabría esperar para este refuerzo.

La figura A.4, en la cual se graficaron los datos experimentales para harina de madera sin tratar junto con los resultados de la ecuación A.6 (esferas), indica claramente que las correlaciones predichas por las expresiones anteriores son adecuadas para representar la absorción de humedad del relleno independientemente de la humedad del ambiente al cual han sido expuestas las muestras.

Para finalizar, es necesario destacar que el orden de magnitud del coeficiente de difusión calculado para la matriz poliéster está de acuerdo a los reportados en bibliografía. Por ejemplo, Whitaker, et al. (1991) determinan para resinas comerciales poliéster insaturadas (entrecruzadas con estireno) valores de 1.3×10^{-8} y $0.64 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 / \text{s}$. Además, considerando las difusividades encontradas para las harinas de madera con distintos tratamientos, los valores reportados para los compuestos resultan razonables.

Predicción de la difusividad de los compuestos a partir del coeficiente de difusión para sus constituyentes

Para numerosas aplicaciones de los polímeros rellenos resulta valioso el conocimiento de propiedades tales como permeabilidad, conductividades térmicas y eléctricas, coeficientes de difusión y de expansión térmica y densidad. Pero, en comparación con los efectos de los refuerzos sobre las propiedades mecánicas, se les ha brindado mucha menos atención a este tipo de propiedades en compuestos poliméricos.

Afortunadamente, las leyes de fenómenos de transporte para conductividades térmica y eléctrica, permeabilidad magnética, difusividad y constantes dieléctricas generalmente son similares en forma, con lo cual, con los cambios apropiados en la nomenclatura y aceptando que existen diferencias en el detalle, se puede frecuentemente

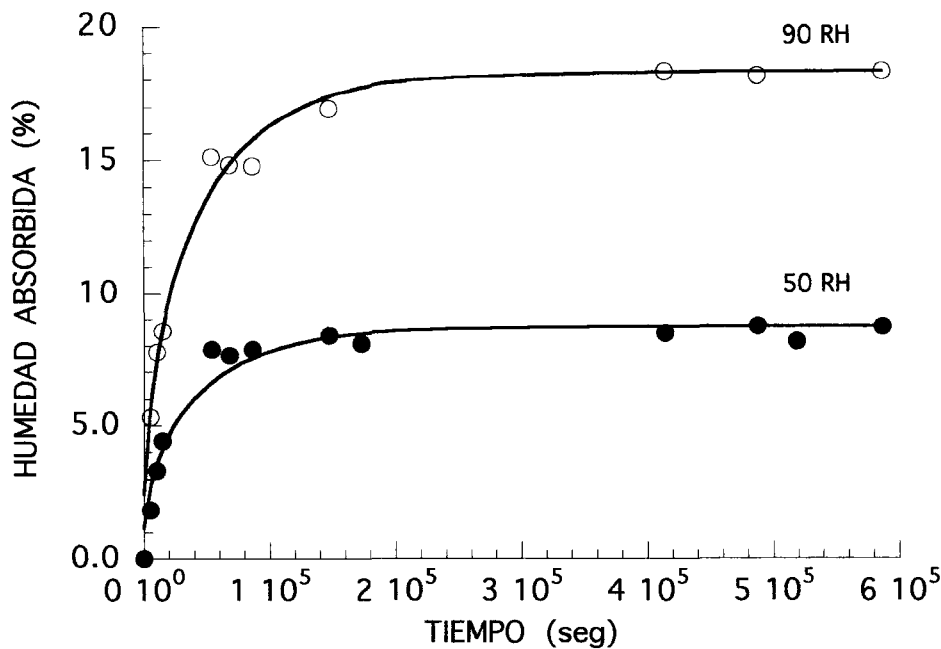


Figura A.4. Absorción de humedad de harina de madera sin tratamiento en ambientes de 50% y 90% de humedad relativa ajustado con el modelo para esferas sólidas.

utilizar una solución general como base para la caracterización de varios tipos de comportamientos de transporte (Manson y Sperling, 1981).

Si bien no se han encontrado en literatura ecuaciones para predecir específicamente el coeficiente de difusión para un polímero cargado, existen varias predicciones para estimar su conductividad térmica. Por lo tanto, y de acuerdo a lo mencionado en el párrafo anterior, se presentarán estas últimas con los cambios de nomenclatura correspondientes y se utilizarán para modelar la difusividad del material cargado con harina de madera sin tratamiento.

Para describir las conductividades térmicas o eléctricas de un material que consiste en una matriz polimérica continua y un refuerzo sólido fibroso, se han empleado dos tipos de análisis. El primero de ellos es generalmente, la aproximación más simple, y supone que el material compuesto puede considerarse como una malla de resistencias. El análisis que sigue se aplica universalmente a todos los fenómenos

relacionados con la conducción, y el símbolo D puede representar tanto a la difusividad como a cualquier otra propiedad de transporte (Ziebland, 1977).

El proceso de difusión en un material compuesto ideal, libre de huecos, dependerá principalmente de:

- (a) la difusividad de los dos materiales sólidos, D_m para la matriz y D_f para el refuerzo,
- (b) las fracciones volumétricas de matriz $(1 - V_f)$ y de las fibras V_f , y
- (c) la distribución espacial y orientación de las partículas de refuerzo en la matriz

Además, la difusividad del compuesto D_c dependerá también de las dimensiones de las fibras y del grado de anisotropía de las propiedades relevantes del refuerzo y de la matriz.

Los límites de los efectos de los parámetros sobre la difusividad del compuesto pueden obtenerse considerando los casos más simples de la contribución (c): distribución de la fibras en serie o paralelo con la matriz. Las ecuaciones a las que se llega son las siguientes:

arreglo en serie del refuerzo y la matriz perpendicular a la dirección del flujo de materia

$$D_c = \frac{D_m D_f}{V_f D_m + (1 - V_f) D_f} \quad (A.7)$$

arreglo en paralelo del refuerzo y la matriz según la dirección del flujo de materia

$$D_c = V_f D_f + (1 - V_f) D_m \quad (A.8)$$

Debido a que para compuestos reales los resultados tienden a ubicarse entre estos dos extremos, puede resultar interesante examinar cuán cerca de una relación matemática intermedia se encuentran. La media geométrica ponderada de D_m y D_f puede ser esta relación intermedia (aunque debe tenerse en cuenta que no existen bases teóricas para utilizar esta última ecuación):

$$D_c = D_f^{V_f} D_m^{(1-V_f)} \quad (A.9)$$

Las determinaciones experimentales del coeficiente de difusión para los compuestos cargados con distintos porcentajes de harina de madera sin tratar se muestran junto con las ecuaciones A.7 a A.9 en la figura A.5. Para la difusividad

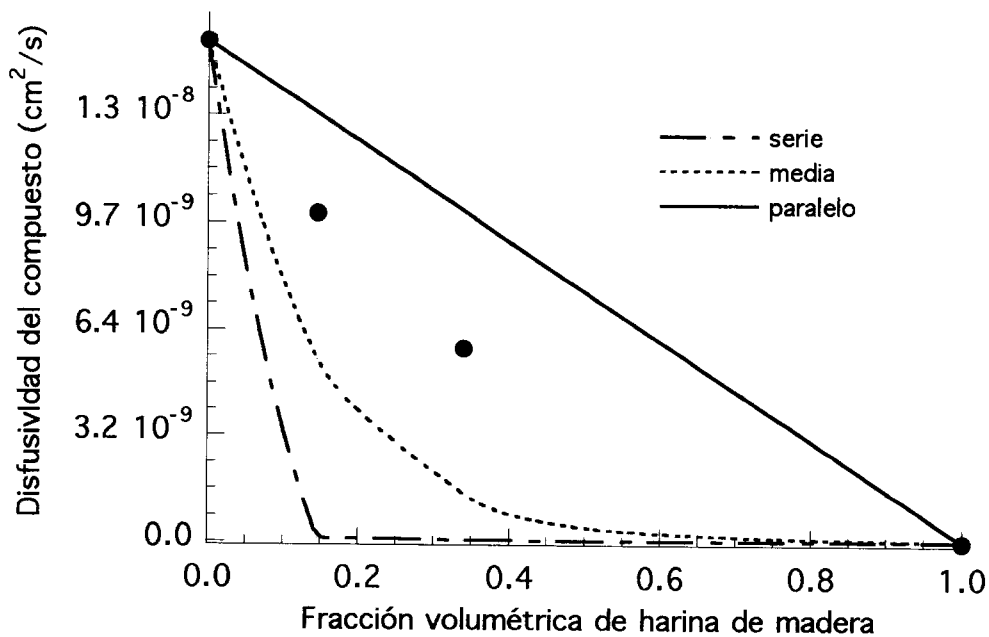


Figura A.5. Comparación de los arreglos en serie y paralelo y de la media geométrica ponderada con las difusividades experimentales determinadas para el material cargado con harina de madera sin tratamiento.

de la harina de madera, se tomó arbitrariamente el valor calculado considerando que las partículas son esféricas.

En la figura A.5, la comparación de los valores experimentales con las predicciones de los límites superior (arreglo en paralelo) e inferior (arreglo en serie) o con la media geométrica ponderada de las difusividades de la harina de madera y de la matriz, indican que este sistema, si bien muestra un comportamiento intermedio entre ambos límites, no queda representado adecuadamente por la ecuación intermedia seleccionada.

Entre las ecuaciones más elaboradas que permiten el cálculo de propiedades de transporte para materiales compuestos se encuentra la siguiente expresión:

$$D_c = \frac{\sum_{i=m,f} D_i V_i \frac{3 D_f}{D_i + 2 D_f}}{\sum_{i=m,f} V_i \frac{3 D_f}{D_i + 2 D_f}} \quad (\text{A.10})$$

la cual fue inicialmente derivada por Kerner para predecir la conductividad térmica de compuestos constituidos por esferas suspendidas en una matriz.

La ecuación A.11 fue presentada por Bruggeman (en Ziebland, 1977) para estimar la conductividad térmica de dispersiones de partículas esféricas o cilíndricas:

$$V_f \frac{(D_f - D_c)}{(D_f + D_c)} + (1 - V_f) \frac{(D_m - D_c)}{(D_m + D_c)} = 0 \quad (\text{A.11})$$

En Perry (1973) se encuentra una expresión sugerida por Rusell para el cálculo de la conductividad térmica en medios porosos, donde los poros pueden estar llenos de una sustancia líquida o gaseosa, o ser partículas sólidas (obstáculos). Esta ecuación resulta útil si el tamaño de poros es razonablemente uniforme. En la nomenclatura utilizada para el coeficiente de difusión la expresión queda de la siguiente forma:

$$D_c = D_m \left[\frac{\beta V_f^{2/3} + 1 - V_f^{2/3}}{\beta (V_f^{2/3} - V_f) + 1 + V_f^{2/3} + V_f} \right] \quad (\text{A.12})$$

En la figura A.6 se representan los puntos experimentales juntos con las predicciones de las expresiones A.10, A.11 y A.12. En la misma se nota que la ecuación A.11 es la única que predice una relativamente rápida caída de la difusividad de compuesto debida al agregado de inclusiones.

Es importante destacar además, que todas las ecuaciones presentadas para correlacionar la difusividad del compuesto con la fracción volumétrica de carga no incluyen parámetros de ajuste, es decir, que las únicas determinaciones experimentales necesarias son las de las difusividades de los materiales constituyentes.

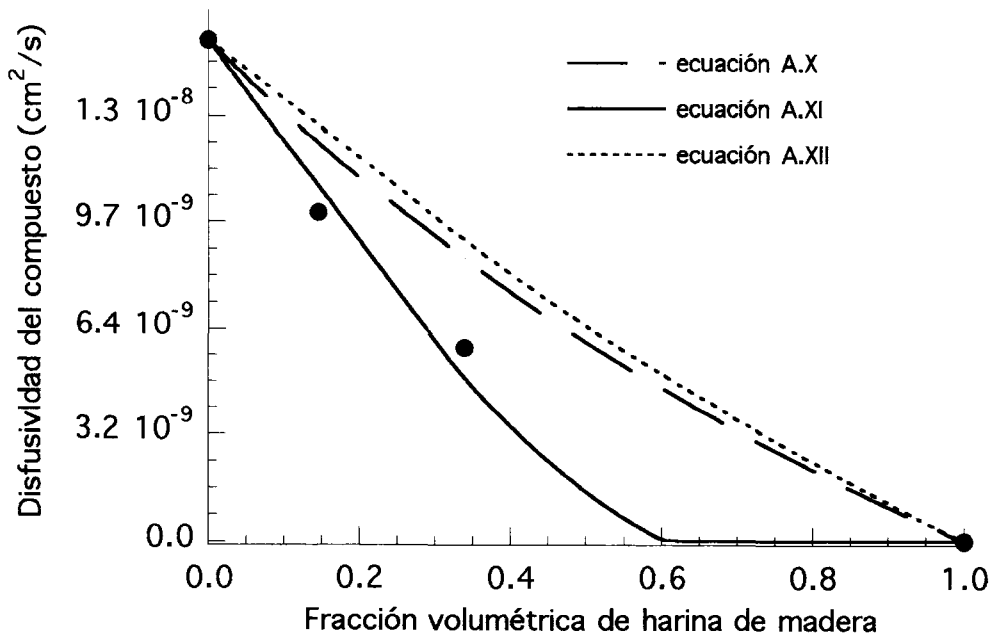


Figura A.6. Comparación de las predicciones de difusividades de compuestos de diferentes modelos teóricos. Los puntos son datos experimentales para el material cargado con harina de madera sin tratamiento.

CONCLUSIONES

La absorción de humedad de los compuestos y de las harinas de madera con distintos tratamientos químicos se modelaron adecuadamente utilizando ecuaciones microscópicas de difusión en sólidos derivadas para formas geométricas simples. A partir de estos modelos se pudo estimar la difusividad del material compuesto y de sus constituyentes. El valor obtenido sirve para ajustar los resultados a 50 y 90 RH. Se encontró además, que la difusividad estimada para las harinas de madera es aproximadamente tres órdenes de magnitud inferior al calculado para la matriz.

Se utilizaron expresiones para predecir la difusividad del material compuesto a partir de los coeficientes de difusión de la harina de madera y de la matriz poliéster. Los valores experimentales se representan razonablemente bien mediante la ecuación de Bruggeman, que no requiere parámetros de ajuste, por lo que resulta sumamente atrayente para estimar la difusividad de estos materiales.

REFERENCIAS

- Crank, J., "The mathematics of diffusion", Oxford University Press, Ely House, London, Capítulos IV, V y VI, pp. 42-99 (1970).
- Jones, F. R., "Moisture absorption - anomalous effects", in Handbook of Polymer - Fibre Composites, Jones, F. R. Editor, Logman Scientific & Technical, 1ra. Edición, Capítulo 6 (1994).
- Manson J. A., Sperling L. H., "*Polymer Blends and Composites*", Pemium Press, 3ra. edición, Capítulo 12, New York (1981).
- Perry, R. H., Chilton, C. H (editors), "*Chemical Engineers' Handbook*", 5° ed, McGraw-Hill Kogakusha, Ltd., Capítulo 3 (1973).
- Raj, R. G., Kokta, B. V., Daneault, C., "*A Comparative Study on the Effect of Aging on Mechanical Properties of LLDPE-Glass Fiber, Mica, and Wood Fiber Composites*", Journal of Applied polymer Science, Vol. **40**, pp. 645-655 (1990).
- Ziebland, H., "*The Thermal and Electrical Transmission Properties of Polymer Composites*", in "*Polymer Engineering Composites*", Richardson, M. O. W., Editor, Applied science Publishers Ltd., Capítulo 7, London (1977).
- Whitaker, G., Darby, M. I., Wostenholm, G. H., Yates, B., Collins, M. H., Lyle, A. R., Brown, B., "*Influence of Temperature and Hydrostatic pressure on Moisture Absorption in Polymer Resins*", Journal of Materials Science, Vol. **26**, pp. 49-55 (1991).

APENDICE B

ESPECTROSCOPIA
INFRARROJA APLICADA AL
ASERRIN

ESPECTROSCOPIA INFRARROJA APLICADA AL ASERRIN

En los últimos años ha aumentado el interés por el uso de fibras o partículas vegetales como relleno para matrices poliméricas (Maldas et al., 1989; Han et al., 1991; Zadorecki y Michell, 1989). El principal problema por resolver antes de que pueda alcanzarse un uso comercial intensivo de estos materiales es la frecuente incompatibilidad entre los rellenos lignocelulósicos y la mayoría de los polímeros. Por esta razón, se han propuesto diferentes tratamientos para las fibras con el objeto de modificar la adhesión interfacial entre la carga y la matriz.

Una de las principales herramientas para investigar el resultado de estos tratamientos es la espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). Esta técnica ha sido aplicada en la caracterización de materiales usados en las industrias papelera (Michell, 1991) y textil (Yang, 1991), donde es necesaria la modificación de las fibras para obtener las propiedades requeridas (por ejemplo, textura y resistencia) en los productos finales.

La técnica de transmisión se usa frecuentemente para obtener espectros FTIR de sólidos en polvo. Pero en el caso particular de las partículas de madera, la necesidad de aplicar presión a la mezcla con el haluro alcalino es ciertamente un problema, dado que pueden destruirse las paredes de la celda de la madera, exponiendo grupos químicos internos.

En la técnica de reflectancia difusa, la luz incidente se refleja y dispersa desde una superficie opaca. La radiación entra en el seno de la muestra y es reflejada, refractada, dispersada y absorbida en diferentes grados. la radiación emergente abandona la superficie en todas las direcciones y, con un equipo óptico adecuado, se dirige hacia el detector. Si la reflexión especular es baja, el espectro DRIFT será similar al espectro de transmisión. El tratamiento teórico del fenómeno para radiación puramente difusa (Culler, et al., 1984) indica que la intensidad de la señal, que depende de la reflectancia de los materiales, es una función del coeficiente de absorción molar (k) y del coeficiente de dispersión (s), como se muestra en la expresión de Kubelka-Munk:

$$f(R_{\infty}) = (1 - R_{\infty})^2 / 2R_{\infty} = k / s \quad \text{ecuación B.1}$$

donde R_{∞} es la reflectancia de una muestra perfectamente difusa.

La teoría predice una variación lineal de $f(R_{\infty})$ con la concentración de la muestra, por lo tanto, la ley de Kubelka-Munk es tan útil para el análisis de los espectros DRIFT como la ley de Beer's lo es para absorción. En la práctica, deben seguirse algunas reglas para obtener un espectro útil:

- el espesor de la muestra debe ser suficientemente grande, de modo tal que incrementos posteriores del mismo no cambien la reflectividad,
- el coeficiente de dispersión debe mantenerse constante, manteniendo el tamaño de partícula de la muestra constante.

Cada tipo de muestra presenta sus propios problemas. Los polvos minerales muestran una contribución considerable de reflectancia especular, por lo que, para obtener un buen espectro, las muestras se muelen finamente y se diluyen más de cien veces en haluros alcalinos.

Dado que la absortividad de la mayoría de las bandas en compuestos orgánicos es mucho menor que la de los materiales inorgánicos, los espectros obtenidos DRIFT presentan menos distorsiones respecto a los de transmisión. No obstante, debido a que una región de frecuencia altamente absorbente es también una región reflejante, algunas muestras producen espectros DRIFT con zonas de apariencia plana, correspondientes a las regiones de absorción intensa en los espectros de transmisión.

A continuación se presentarán las diferencias observadas entre las técnicas DRIFT y de transmisión al ser aplicadas a partículas lignocelulósicas (aserrín, harina de madera), así como algunos inconvenientes inherentes a la técnica en sí. Para el primer método, se discutirán los efectos de rotación y concentración de la muestra y tamaño de partícula del aserrín.

Se presentará además un ejemplo de la espectroscopía DRIFT aplicada al estudio de la modificación química superficial del aserrín. En los intervalos de concentración usados es posible la resta de espectros DRIFT (manteniendo el tamaño de partícula constante) y que permite detectar diferencias químicas pequeñas entre las muestras.

Se utilizó aserrín de Eucalipto Saligna (Entre Ríos, Argentina). Las partículas se tamizaron y la fracción que atraviesa la malla 200 y queda retenida por la 250 (serie Tyler) se utilizó para obtener los espectros. El tamaño promedio de las partículas está entre 57 y 74 μm . Se utilizaron también otras fracciones para investigar el efecto del tamaño de partícula sobre la intensidad de los picos. En algunos casos, se usó aserrín lavado con acetona.

Se incluyen además, resultados encontrados a partir de lignina de ananá y celulosa obtenida de papel de filtro sin cenizas (Schleicher & Schuell) con la finalidad de identificar picos específicos.

Todos los espectros se registraron con una resolución de 2 cm^{-1} con un espectrómetro con transformada de Fourier Bruker IFS 25. Las mediciones DRIFT se realizaron con un accesorio "colector" Barnes Analytical/Spectra Tech. El fondo se registró usando KBr en polvo seco. Los resultados incluidos en esta sección son el promedio de 32 barridos si se trata de espectros de transmisión o 500 barridos, si se trata

de espectros DRIFT (para mejorar la relación señal - ruido). En ambos casos, incrementos mayores del número de barridos no cambiaron la apariencia de los espectros. La conversión de la señal DRIFT a unidades Kubelka Munk se realizó utilizando software comercial de Bruker.

RESULTADOS Y DISCUSION

Como la madera es un material compuesto, donde la celulosa actúa como refuerzo en una matriz de lignina, se discutirán primero los espectros de estos materiales. Las asignaciones de los picos se realizaron basándose en publicaciones previas de Roy et al. (1991) y Fengel and Ludwig (1991) y pueden consultarse en la tabla X (capítulo III).

La figura B.1 muestra los espectros de transmisión y DRIFT de celulosa, ambos en una concentración del 2% en peso en KBr, junto con el espectro DRIFT de celulosa pura.

La región por arriba de los 2000 cm^{-1} está afectada fuertemente por la preparación de la muestra, así como por diferentes fenómenos ópticos involucrados. Esta región está afectada también por el agua absorbida por KBr, la cual es, probablemente, más intensa en transmisión debido a la preparación del pellet (molido y prensado). Para los espectros DRIFT, el KBr fue igualmente molido previamente a su uso, pero para esta técnica, no es necesario aplicar presión. La vibración del estiramiento del grupo C-H aparece a 2887 cm^{-1} .

El agua adsorbida (especialmente por el KBr) resulta en un pico vibracional a 1650 cm^{-1} , que se observa claramente en transmisión, pero es menos perceptible en el espectro DRIFT.

La región entre 900 y 1250 cm^{-1} es similar en los dos espectros de la muestra diluida al 2% en peso, pero aparece con intensidad relativa reducida en el espectro DRIFT de celulosa pura. Este efecto ha sido mencionado en la literatura (Michell, 1991). En consecuencia, la región entre 1250 y 1500 cm^{-1} aparece más intensa usando DRIFT y este efecto es más pronunciado a medida que la concentración de la muestra aumenta.

Para lignina en idénticas condiciones (Figura B.2), se observa una respuesta similar a la de la celulosa a frecuencias más altas que 2000 cm^{-1} . El espectro DRIFT de la muestra sin dilución muestra al menos dos picos diferentes en la región de oxhidrilos. Si se diluye la muestra, sólo aparece uno de los picos, resultando en una mejor resolución de la banda CH. Las vibraciones de estiramiento del grupo CH aparecen a 2840 (hombro), 2903 y 2940 cm^{-1} .

La región entre 900 y 1000 cm^{-1} está bien resuelta para el caso de muestras diluidas para ambas técnicas, pero todo detalle de esta zona se pierde en el espectro DRIFT de la lignina pura.

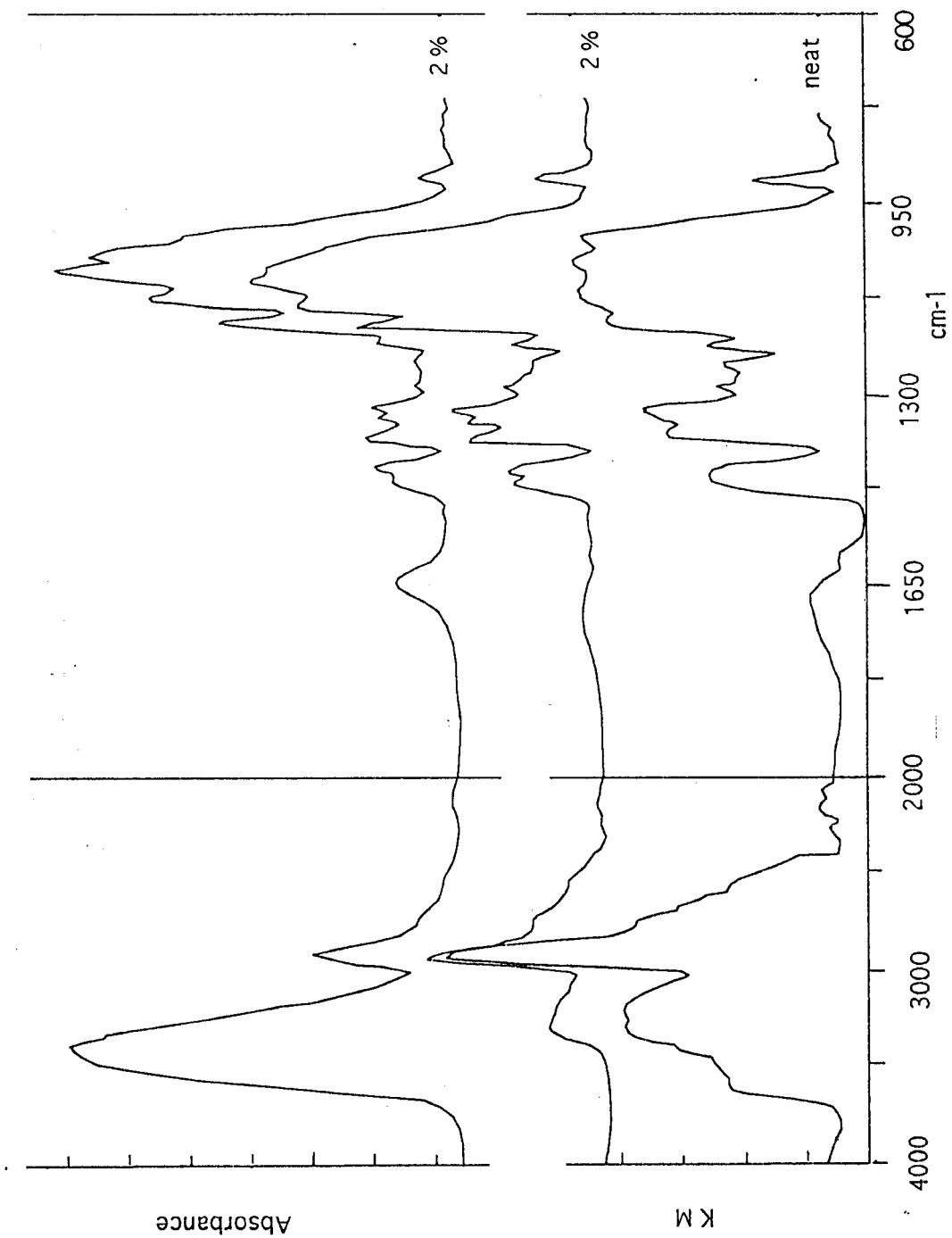


Figura B.1. Espectros en transmisión y DRIFT de celulosa. El espectro en transmisión se obtuvo a una dilución del 2% en peso de celulosa en KBr. Los espectros DRIFT se obtuvieron a partir de muestras pura y al 2% en peso.

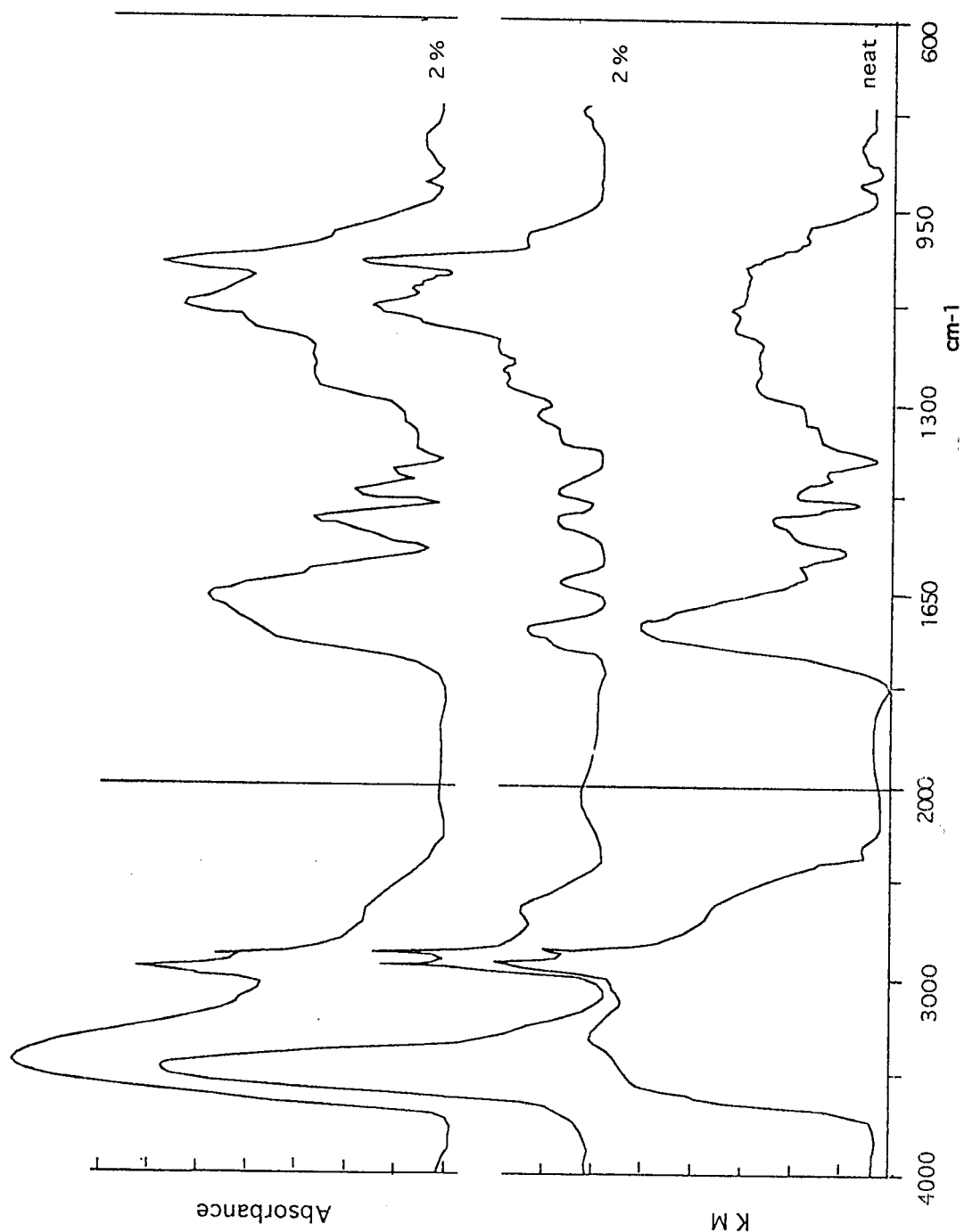


Figura B.2. Espectros en transmisión y DRIFT de lignina. El espectro en transmisión se obtuvo a una dilución del 2% en peso de celulosa en KBr. Los espectros DRIFT se obtuvieron a partir de muestras pura y al 2% en peso.

Por otro lado, la región entre 1350 y 2000 cm^{-1} para el espectro DRIFT de la muestra sin KBr es comparable a la del espectro de transmisión, excepto la vibración del grupo carboxílico a 1739 cm^{-1} , la cual es más intensa en DRIFT.

La conclusión que se obtiene a partir de los espectros de lignina y celulosa analizados es que la región de oxhidrilos es muy sensible a la cantidad de agua adsorbida por la muestra y por el KBr en polvo utilizado y este efecto es más intenso en el modo de transmisión debido a la técnica de preparación de la muestra. Lo mismo puede decirse del pico a 1640 cm^{-1} , que afecta la intensidad de las bandas vecinas. Este último "error experimental introducido por el agua" debe ser considerado cuando se comparan muestras diferentes, antes de poder realizar afirmaciones sobre las modificaciones químicas realizadas.

Modo transmisión: concentración de la muestra

La figura 3 muestra los espectros en transmisión de aserrín lavado con acetona diluídos en KBr. Los mismos se obtuvieron para concentraciones de aserrín del 1 y 2 % en peso. Para concentraciones más altas que 2%, el pellet resulta demasiado opaco como para obtener una buena señal.

Las principales diferencias entre los espectros se deben principalmente al diferente contenido de humedad de las muestras (ver región superior a los 3000 cm^{-1} y alrededor de la banda a 1640 cm^{-1}). Las restantes características de los espectros son bastante similares, como se espera de muestras diluídas, para las cuales la ley de Beer es aplicable.

Es posible distinguir las contribuciones del pico de CH debido a la celulosa y a la lignina presentes en la madera. El pico central aparece a 2887 cm^{-1} y se debe a la celulosa, con un solapamiento del pico de 2903 cm^{-1} de la lignina, los picos a 2940 y 2840 cm^{-1} son debidos a la lignina.

DRIFT vs. Transmisión

La figura 3 muestra también los espectros DRIFT y en transmisión del aserrín lavado con acetona, ambos obtenidos para una dilución del 2% en peso. El espectro DRIFT muestra una contribución a la señal despreciable debido a los oxhidrilos por encima de los 3000 cm^{-1} . En correspondencia, no se observa banda a 1650 cm^{-1} , y, en consecuencia, el pico a 1599 cm^{-1} no sufre distorsión alguna y aparece con baja intensidad. El espectro de transmisión muestra bandas más intensas en estas tres frecuencias, resultando en un probable solapamiento de los últimos dos picos. Las

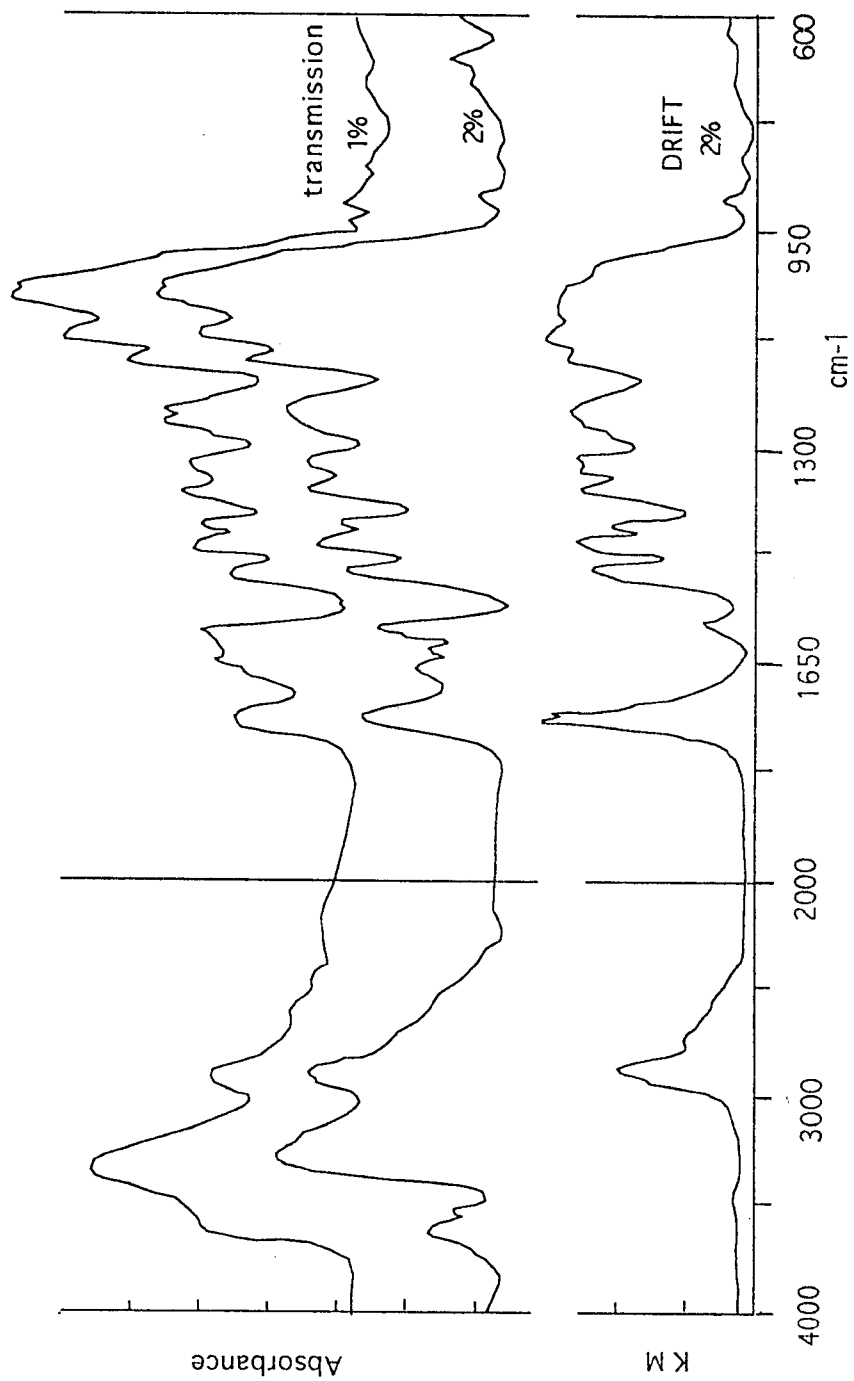


Figura B.3.- Espectros en transmisión y DRIFT de aserrín. Los espectros en transmisión se obtuvieron a partir de diluciones del 1 y 2% en peso en KBr. El espectro DRIFT se obtuvo a 2 % en peso.

diferencias en la cantidad de agua absorbida provienen de las diferencias en las técnicas de preparación de las muestras.

La comparación de los resultados de las dos técnicas indica que existen importantes diferencias entre los espectros obtenidos. La intensidad relativa de las bandas disminuye de las frecuencias altas a las bajas. Existe también una clara diferencia en la región de 900 a 1200 cm^{-1} , donde el máximo aparece a 1036-1062 cm^{-1} en transmisión, pero a 1113 cm^{-1} en DRIFT.

La intensidad de la señal obtenida en DRIFT fue suficientemente baja como para asegurar que la corrección de Kubelka Munk es aplicable en todo el rango de frecuencias. Aún así, el efecto observado para las bandas de alta absortividad está presente a los 1036-1062 cm^{-1} .

Los mismos picos aparecen en las dos clases de espectros, pero sus alturas relativas se encuentran modificadas. Los espectros DRIFT muestran un detalle más fino de la estructura de banda, mientras que los picos entre 1300 to 2000 cm^{-1} aparecen con una intensidad relativa más alta con respecto a otras regiones del espectro. Por ejemplo, la banda de 1000 a 1200 cm^{-1} aparece reducida en altura..

Michell (1991) en su trabajo con láminas de papel, mostró que ocurre una importante distorsión de la banda 1000-1200 cm^{-1} cuando se aplica la técnica DRIFT sobre la muestra sin dilución. Se recupera la apariencia similar al espectro de transmisión si la muestra se diluye en KBr. Anderson et al. (1991) estudió el envejecimiento de madera en ambientes abiertos utilizando bloques de madera y cubriéndolos con una capa de KBr para dispersar la radiación incidente. Sus espectros muestran distorsiones similares a las encontradas por Michell para papel sin diluir. Esta distorsión en la región de 1000 a 1200 cm^{-1} se debe a la reflexión especular, la cual tiene sus efectos más importantes en la vecindad de bandas intensas.

DRIFT: Rotación de la muestra

Debido a que no existe una orientación preferencial de las partículas, los espectros obtenidos no cambian con la orientación de la muestra. Se obtuvieron los espectros de partículas de aserrín y de la muestra rotada 90°. Ambos resultaron completamente equivalentes, lo que fue verificado restando uno de otro y obteniendo una señal plana. Esta independencia de la muestra con la rotación se cumple tanto en muestras diluidas como puras. Mientras que la posición angular de estas muestras no es un problema dado que las fibras son cortas y se encuentran orientadas al azar, esta posibilidad debe verificarse al utilizar fibras largas, ya que la orientación de las mismas puede afectar la apariencia del espectro (McKenzie et al., 1984).

DRIFT: Concentración de la muestra

La figura B.4 muestra los espectros DRIFT de aserrín sin tratamiento mezclado con KBr a diferentes concentraciones de madera: 0.3, 1, 2, 3 % y sin dilución.

La región por sobre los 3000 cm^{-1} (no mostrada) no está suficientemente bien resuelta para concentraciones iguales o superiores que 2% en peso en KBr. De acuerdo con la intensidad relativa de los picos en esta región, la preparación al 2% es la que posee la menor cantidad de agua absorbida.

Los picos a 1650 y 1599 cm^{-1} poseen intensidades relativas diferentes, pero, como se dijo anteriormente, el pico a 1650 cm^{-1} se debe al “error experimental introducido por el agua”, y cambia de muestra a muestra de acuerdo con el contenido de humedad. El pico a 1599 cm^{-1} , el cual se asigna normalmente a las vibraciones de anillos, posee consecuentemente contribuciones de las vibraciones del agua, esto es, se ve afectado por la intensidad del pico vecino a 1650 cm^{-1} .

La intensidad relativa del pico a 1740 cm^{-1} aumenta con la concentración de la muestra. El máximo en la banda de $900\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$ cambia de 1070 (para diluciones menores al 3%) a 1125 cm^{-1} para muestras preparadas a concentraciones superiores al 3% en peso. Este es un error inherente a la técnica que debe tenerse en cuenta cuando se comparan muestras para control de calidad o para verificar modificaciones químicas. Conforme la concentración aumenta, la banda más intensa se satura y no aumenta más, mientras que las bandas más débiles continúan aumentando su intensidad, cambiando la posición del máximo del pico.

El espectro DRIFT del aserrín sin diluir muestra una excelente relación señal a ruido. La estructura fina de bandas es mejor que la obtenida a partir de pellets en transmisión. Por otro lado, las alturas relativas son diferentes de las obtenidas a partir de muestras diluidas y de los espectros de transmisión. El espectro de la muestra al 3% es muy similar al obtenido a partir del aserrín puro. En general, la banda intensa $1000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ disminuye en intensidad relativa a medida que la concentración de aserrín en las muestras aumenta.

DRIFT: Tamaño de partícula

Se tamizó el aserrín y se utilizaron las partículas con los siguientes tamaños para este estudio: $197\text{-}370\text{ }\mu\text{m}$, $57\text{-}74\text{ }\mu\text{m}$, y menores que $57\text{ }\mu\text{m}$. Sus espectros se muestran en las figuras B.5 a, b, y c, respectivamente. La humedad de las muestras puede cambiar levemente de una a otra muestra y por lo tanto, no se discutirá la región por encima de los 2000 cm^{-1} .

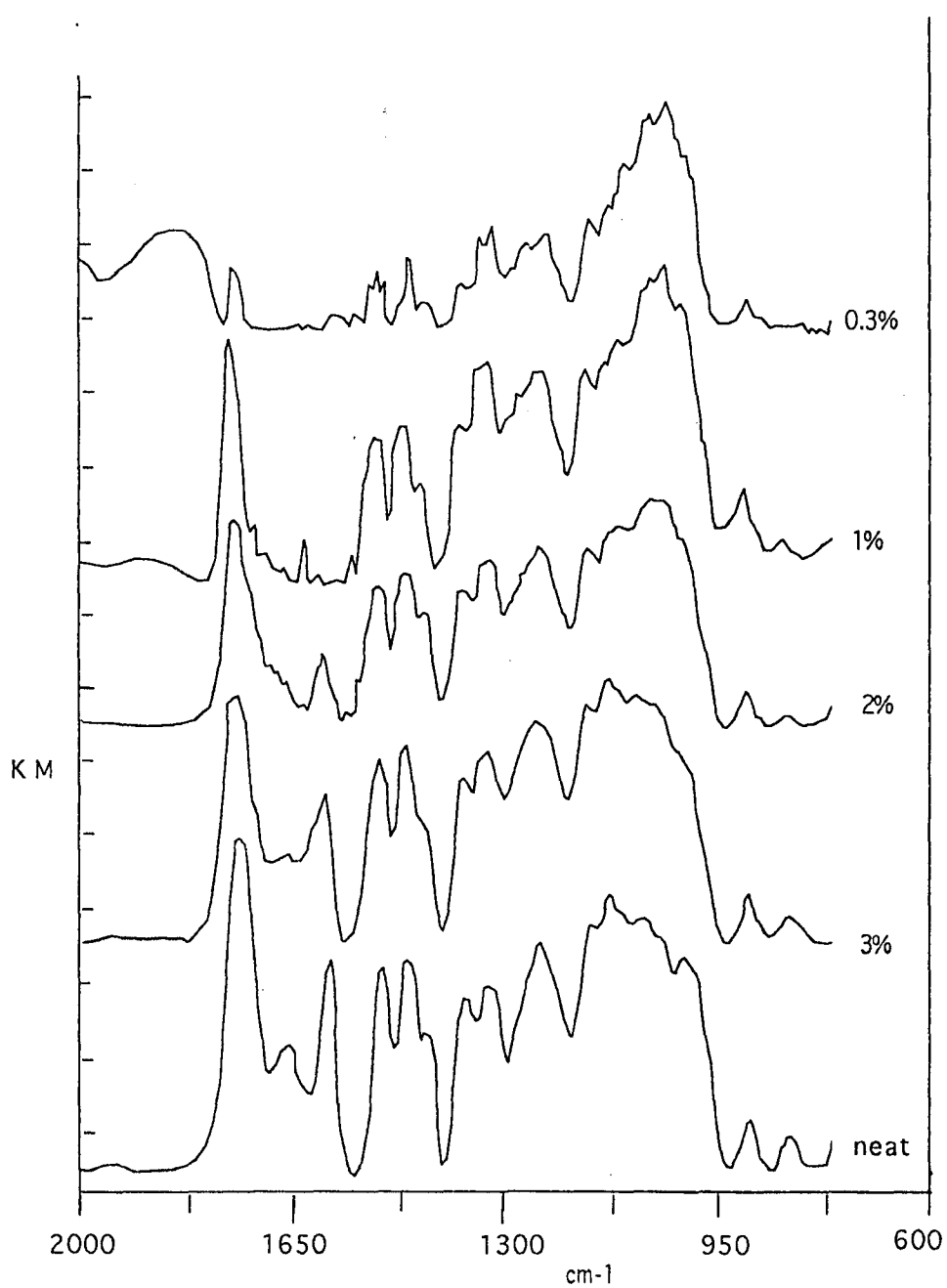


Figura B.4. Espectros DRIFT de aserrín con diferentes concentraciones de muestra en KBr: a. 0.3 %; b. 1 %; c. 2 %; d. 3 %; e. puro.

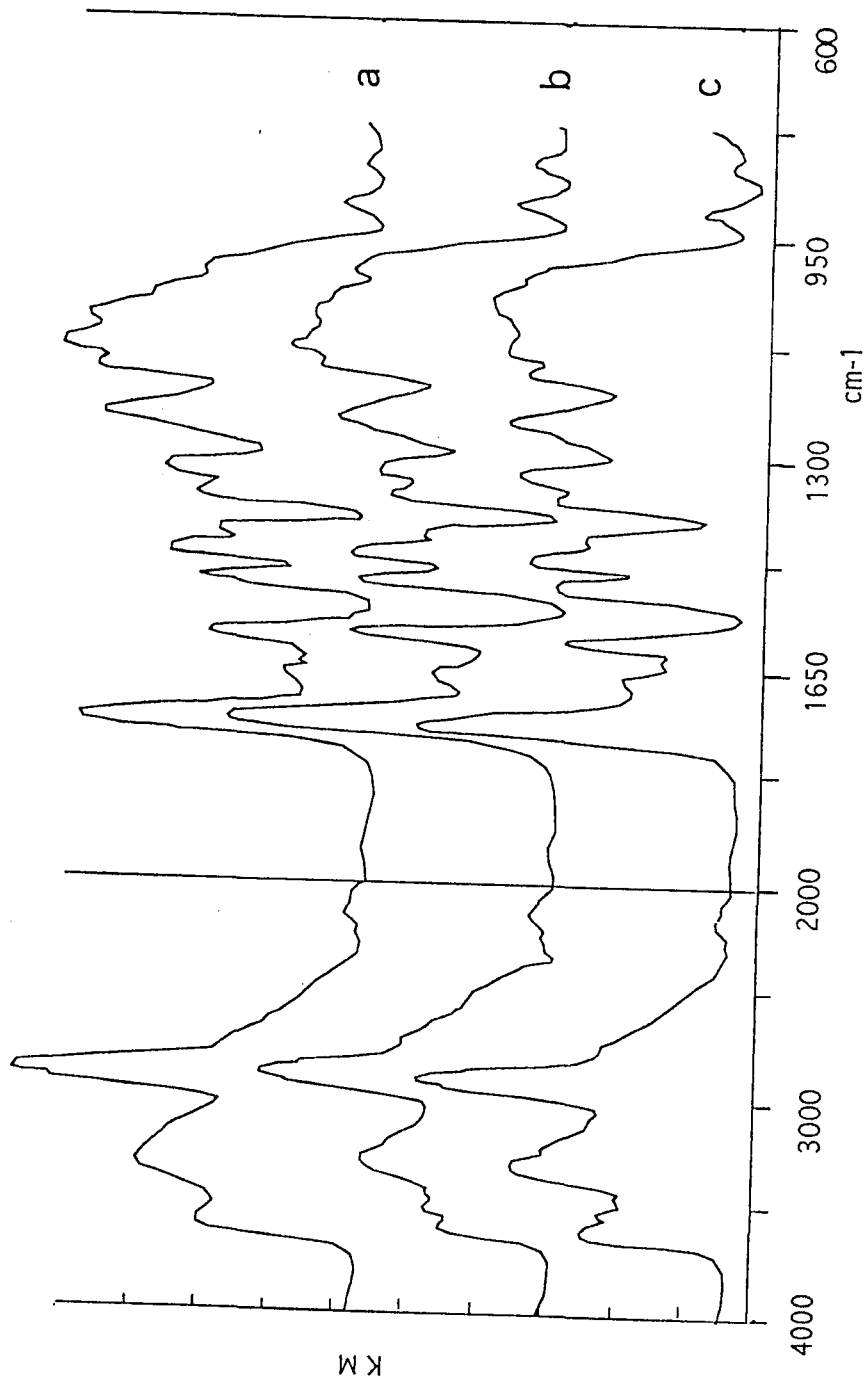


Figura B.5.- Espectros DRIFT de aserrín sin diluir en KBr con diferentes tamaños de partículas: a. 197-370 μm; b. 57-74 μm; c. < 57 μm.

Como se indicó en la introducción, la intensidad de las bandas en los espectros de reflectancia difusa depende no sólo de la absorptividad y de la concentración de la muestra, sino también de las características dispersivas de la muestra, las cuales están controladas extensamente por el tamaño de partícula.

Se observa que la apariencia de los espectros cambia considerablemente con el tamaño de partícula (Ishida, 1987; Fuller y Griffiths, 1978). La intensidad a números de onda altos aumenta respecto de la intensidad a bajos números de onda para las muestras con partículas más pequeñas. Se nota, además, que el máximo en la banda de 1000-1200 cm^{-1} en el espectro de partículas más pequeñas (c), cambia hacia menores números de onda (más parecido al espectro de transmisión).

DRIFT: Estudio de la interfase

La resta de espectros DRIFT es posible si algunas condiciones se mantienen constantes (tamaño de partícula, concentración de la muestra) y si las magnitudes de la señal no son demasiado grandes (McKenzie, 1984; Fuller y Griffiths, 1978).

Durante esta investigación se ha utilizado esta técnica para estudiar la modificación del aserrín (capítulo III). Las partículas de madera se trataron químicamente con anhídrido maleico en condiciones suaves de reacción (ver capítulo II) y se obtuvieron los espectros de las muestras tratadas antes y después de lavarlas con acetona. La región entre 1600-2000 cm^{-1} es de interés, debido a que deberían aparecer diferencias por la esterificación de la madera. Dado que las intensidades de los picos no son muy grandes, la corrección de Kubelka Munk es aplicable. La figura B.6 muestra los resultados de la resta de espectros DRIFT aplicados a la caracterización de la superficie del aserrín.

La figura B.6.a muestra el espectro diferencia de aserrín tratado con anhídrido maleico sin lavado posterior. A los 1845 cm^{-1} y 1780 cm^{-1} , se ven claramente las vibraciones debidas al grupo carbonilo del anhídrido cíclico no reaccionado. El espectro diferencia muestra también una banda en 1690-1760 cm^{-1} , con dos máximos cercanos a 1704 y 1730 cm^{-1} . El primero de ellos se asignó al grupo ácido (los ácidos $\alpha\beta$ insaturados absorben a 1690-1705 cm^{-1}) que se forma cuando el anillo cíclico reacciona con el OH de la superficie. El segundo pico corresponde al carbonilo del grupo éster del maleico (los ésteres $\alpha\beta$ insaturados absorben a 1717-1730 cm^{-1}) (Bellamy, 1975).

Luego de eliminar el anhídrido no reaccionado mediante lavados con acetona, el espectro diferencia producido se muestra en la figura B.6.b. En este caso, sólo los dos picos debidos a los grupos carbonilos del ácido y del éster son visibles. Además, ambos picos son de intensidades similares, sugiriendo que uno de los grupos ácidos formados

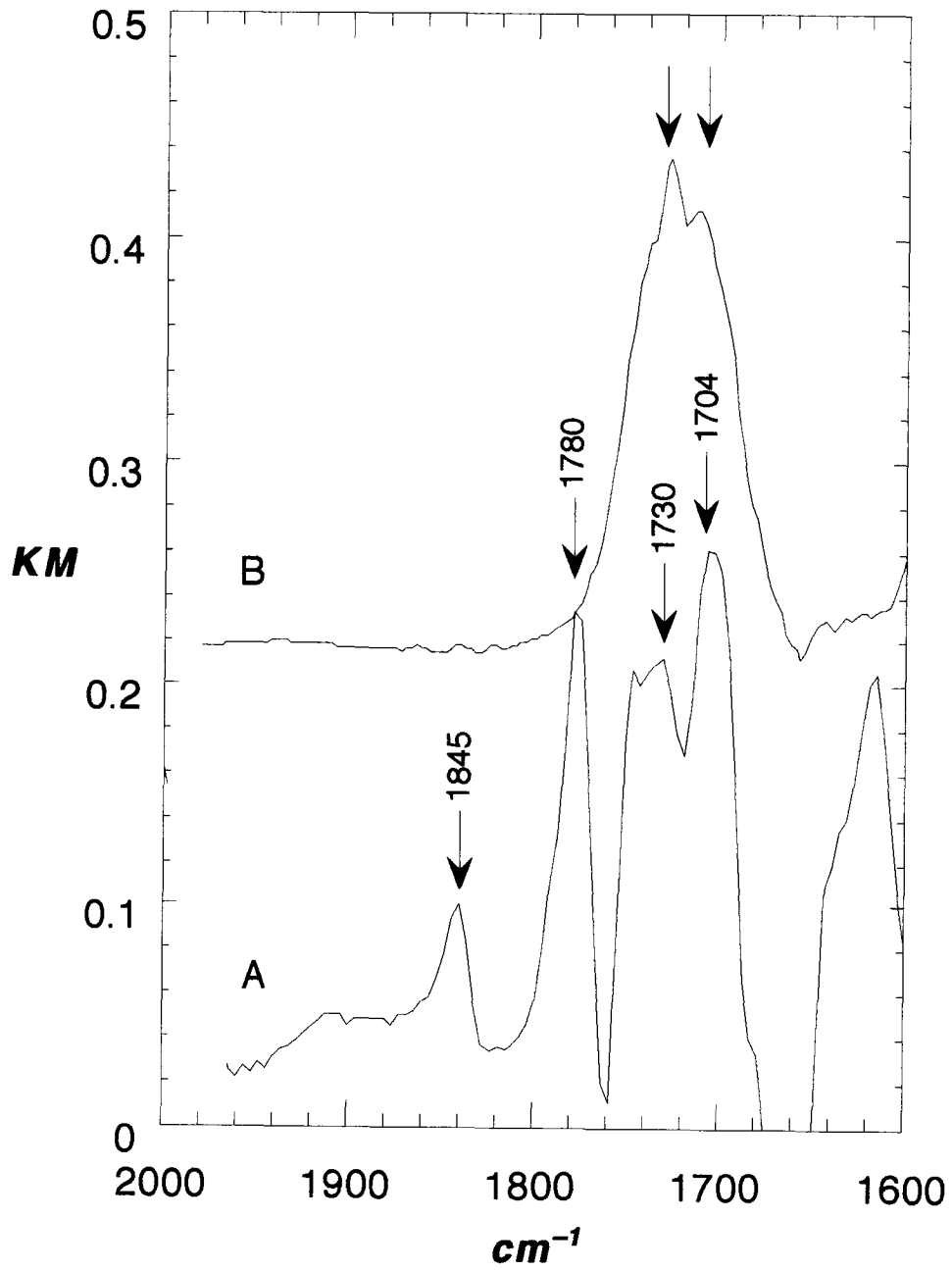


Figura B.6. Resta de espectros DRIFT de aserrín tratado con anhídrido maleico (A) lavado luego con acetona (B).

reacciona con la superficie mientras que el otro queda libre. Las asignaciones de los dos picos fueron confirmadas posteriormente poniendo en contacto el aserrín con una solución de álcali diluída por un corto tiempo (Marcovich, et al., 1996). Luego de ello, se encontró que el pico de éster permanece inalterado mientras que la vibración correspondiente al ácido desaparece (la vibración del grupo carboxilato aparece a números de onda más bajos).

Los únicos resultados similares encontrados en bibliografía fueron publicados por Yang (1991). Este investigador encontró que la esterificación entre el anhídrido succínico y celulosa de algodón ocurría en ausencia de catalizador a temperatura ambiente. Propone, además que el primer enlace éster se produce luego de la formación de un complejo intermediario con los oxhidrilos de la superficie de la celulosa. Menciona que la esterificación del segundo grupo ácido requiere temperaturas más altas, debido a que sigue otro mecanismo de reacción. La figura B.6.b confirma que sólo el primer enlace éster se forma a temperatura relativamente baja.

Se demuestra, en consecuencia, que la resta de espectros DRIFT es una técnica útil para verificar adsorciones físicas y químicas sobre la superficie de polvos de madera, permitiéndonos distinguir entre muestras con tratamientos relativamente similares. En este caso en particular, también demuestra la alta reactividad del anhídrido maleico respecto a los grupos oxhidrilos, aún en las condiciones suaves de modificación usadas con las partículas de madera. Los resultados obtenidos están de acuerdo con el único tratamiento similar encontrado en literatura.

CONCLUSIONES

* Se utilizaron las técnicas de transmisión y reflectancia difusa para obtener espectros FTIR de aserrín. La opacidad de los pellets limita el uso de la técnica de transmisión a concentraciones en KBr iguales o menores que 2% en peso.

En el modo de transmisión, los espectros obtenidos para diferentes concentraciones fueron esencialmente idénticos (excepto en las regiones de las vibraciones del agua), como se espera cuando la ley de Beer es aplicable. Las pastillas preparadas para los espectros en transmisión son más afectadas por el contenido de agua tanto en la muestra como en el KBr molido. En este caso, resulta preferible usar la técnica de reflectancia difusa, donde no se requiere una preparación especial de la muestra.

* El uso de la técnica DRIFT aplicada a la comparación de diferentes muestras de aserrín es muy útil y adecuada si:

- las muestras usadas tienen el mismo tamaño de partícula,
- las muestras se mezclan con la misma proporción de haluro alcalino.

Se determinó que:

- La rotación de la muestra no afecta la apariencia de los espectros debido a que la muestra consiste en fibras cortas sin orientación preferencial.
- Las muestras puras (sin KBr) dan buenos espectros con una estructura de banda detallada. No obstante, es preferible no usar la región $1000-1200\text{ cm}^{-1}$ donde la absorptividad es alta y se espera contribución especular en la radiación colectada.
- La resta de espectros fue aplicada exitosamente para detectar pequeñas concentraciones de modificador y para distinguir si éste estaba reaccionado o adsorbido sobre la superficie de la harina de madera.

REFERENCIAS

- Anderson, E. L., Pawlak, Z., Owen, N. L., *Applied Spectroscopy*, Vol. **45**, pp. 648 (1991).
- Bellamy, L. J., "The Infrared Spectra of Complex Molecules", Chapman and Hall, 3 Ed., Vol. **1**, Great Britain: University Press, pp.184-204 (1975).
- Culler, S. R., McKenzie, M. T., Fina, L. J., Ishida, H., Koenig, J. L., *Applied Spectroscopy*, Vol. **38**, pp. 791 (1984).
- Fengel, D., Ludwing, M., *Das Papier*, Vol. **2**, pp. 45 (1991).
- Fuller, M. P., Griffiths, P. R., *Anal. Chem.*, Vol. **50**, pp. 1906 (1978).
- Han, G. S., Morei, A., Yorshioka, M., Shiraishi, N., *Mokusai Gakkaishi*, Vol. **37**, pp. 44 (1991).
- Ishida, H., *Rubb. Chem.Technol.*, Vol. **60**, pp. 497 (1987).
- McKenzie, M. T., Culler, S. R., Koenig, J. L., *Applied Spectroscopy*, Vol. **38**, pp. 786 (1984).
- Maldas, D., Kokta, B. V., Daneault, C., *J. Appl. Sci.*, Vol. **37**, pp. 751 (1989).
- Marcovich, N. E., Reboredo, M. M., Aranguren, M. I., *Holz als Roh-und Werkstoff*, Vol. **54**, pp 189-193 (1996).
- Michell, A. J., *J. of Wood Chem.Technol.*, Vol. **11**, pp. 33 (1991).
- Roy, A. K., Sen, S. K., Bag, S. C., Pandey, S. N., *J. of Appl. Polym. Sci.*, Vol. **42**, pp. 2943 (1991).
- Yang, C. Q., *Textile Res. J.*, Vol. **61**, pp. 433 (1991).
- Zadorecki. P., Michell, A. J., *Polymer Composites*, Vol. **10**, pp. 69 (1989).