



Universitat de Girona

# INFLUENCIA DEL PROCESO DE RECICLADO SOBRE LAS PROPIEDADES DE LOS MATERIALES COMPUESTOS OBTENIDOS POR INYECCIÓN DE POLIESTIRENO REFORZADO CON FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS

**Ángel LÓPEZ SÁNCHEZ**

**ISBN: 84-688-8618-1**

**Dipòsit legal: GI-I 143-2004**

<http://hdl.handle.net/10803/7759>

**ADVERTIMENT.** L'accés als continguts d'aquesta tesi doctoral i la seva utilització ha de respectar els drets de la persona autora. Pot ser utilitzada per a consulta o estudi personal, així com en activitats o materials d'investigació i docència en els termes establerts a l'art. 32 del Text Refós de la Llei de Propietat Intel·lectual (RDL 1/1996). Per altres utilitzacions es requereix l'autorització prèvia i expressa de la persona autora. En qualsevol cas, en la utilització dels seus continguts caldrà indicar de forma clara el nom i cognoms de la persona autora i el títol de la tesi doctoral. No s'autoritza la seva reproducció o altres formes d'exploació efectuades amb finalitats de lucre ni la seva comunicació pública des d'un lloc aliè al servei TDX. Tampoc s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant als continguts de la tesi com als seus resums i índexs.

**ADVERTENCIA.** El acceso a los contenidos de esta tesis doctoral y su utilización debe respetar los derechos de la persona autora. Puede ser utilizada para consulta o estudio personal, así como en actividades o materiales de investigación y docencia en los términos establecidos en el art. 32 del Texto Refundido de la Ley de Propiedad Intelectual (RDL 1/1996). Para otros usos se requiere la autorización previa y expresa de la persona autora. En cualquier caso, en la utilización de sus contenidos se deberá indicar de forma clara el nombre y apellidos de la persona autora y el título de la tesis doctoral. No se autoriza su reproducción u otras formas de explotación efectuadas con fines lucrativos ni su comunicación pública desde un sitio ajeno al servicio TDR. Tampoco se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al contenido de la tesis como a sus resúmenes e índices.

**WARNING.** Access to the contents of this doctoral thesis and its use must respect the rights of the author. It can be used for reference or private study, as well as research and learning activities or materials in the terms established by the 32nd article of the Spanish Consolidated Copyright Act (RDL 1/1996). Express and previous authorization of the author is required for any other uses. In any case, when using its content, full name of the author and title of the thesis must be clearly indicated. Reproduction or other forms of for profit use or public communication from outside TDX service is not allowed. Presentation of its content in a window or frame external to TDX (framing) is not authorized either. These rights affect both the content of the thesis and its abstracts and indexes.



Universidad de Girona

## **Tesis Doctoral**

---

**INFLUENCIA DEL PROCESO DE RECICLADO SOBRE LAS PROPIEDADES DE LOS MATERIALES COMPUESTOS OBTENIDOS POR INYECCIÓN DE POLIESTIRENO REFORZADO CON FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS**

---

Angel López Sánchez

Mayo del 2004

**Pere Mutjé Pujol y Rafael Martí Bronsoms** Profesores de los Departamentos de EQATA y OGEDP respectivamente, de la Universitat de Girona,

CERTIFICAN: Que el Ingeniero en Organización Industrial, Angel López Sánchez ha realizado bajo su dirección, el trabajo que lleva por título "Influencia del proceso de reciclado sobre las propiedades de los materiales compuestos obtenidos por inyección de poliestireno reforzado con fibras lignocelulósicas" , que presenta para optar al grado de Doctor.

Y para que así conste a los efectos oportunos, firman la presente en Girona, 25 de Mayo del 2004.

Dr. Pere Mutje Pujol

Dr. Rafael Martí Bronsoms

Agradecimientos:

A todos los compañeros de los Departamentos de Ingeniería Química, Ingeniería Mecánica, de Ciencia e Ingeniería de los Materiales y del Servicio Central de Investigación de nuestra Universidad, con los cuales he pasado muchos ratos con consultas y utilizando sus equipos.

Mi agradecimiento profundo a los miembros del Grupo Lepamap por todas las ayudas recibidas. El reconocimiento de deuda con mis colaboradores directos durante estos últimos años: Albert, Silvia, Quim, José Luis, Martí, Irene y Abel, sin su ayuda hubiera sido difícil llegar al final.

Muy especialmente mi gratitud a mis directores Pere y Rafa, buenos amigos de casi toda la vida, en los que siempre he encontrado ayuda y estímulo. También a Fabiola que con su ayuda ha aportado claridad al documento final.

Y a Carmen, ella ha sabido mantener bien cubierta la retaguardia mientras que yo me dedicaba a “esta guerra”. La verdadera autora del trabajo es ella.

Mi cariño y mi reconocimiento a todos. Gracias.

# ÍNDICE GENERAL

|  |           |
|--|-----------|
| <b><u>CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS</u></b>                                  | <b>1</b>  |
| <b>1.1. Prólogo</b>  | <b>5</b>  |
| 1.1.1 Introducción   | 5         |
| 1.1.2 El mercado de los Materiales plásticos                                       | 9         |
| 1.1.2.1 La contribución del poliestireno al empleo de materiales plásticos         | 12        |
| 1.1.2.2 Materias primas complementarias en la fabricación de materiales plásticos  | 12        |
| 1.1.2.3 El subsector del recuperado y reciclado de los plásticos                   | 13        |
| 1.1.3 Los materiales compuestos de base polimérica                                 | 13        |
| 1.1.4 El mercado de las fibras vegetales   | 14        |
| 1.1.4.1 La aportación del cáñamo al mercado de las fibras vegetales                | 14        |
| <b>1.2 Objetivos de la tesis</b>   | <b>17</b> |
| 1.2.1 Objetivo genérico  | 19        |
| 1.2.1.1 Formulación de las hipótesis del trabajo                                   | 19        |
| 1.2.1.2 Proceso general para la verificación de las hipótesis                      | 20        |
| 1.2.2 Marco teórico sobre el que se desarrolla la Tesis                            | 21        |
| 1.2.3 Diseño general de la investigación y del trabajo experimental                | 22        |
| 1.2.4 Estructuración de la Tesis   | 26        |
| <b>1.3 Referencias del capítulo por orden de mención en el texto</b>               | <b>27</b> |
| <br>   |           |
| <b><u>CAPÍTULO 2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS Y ESTADO DEL ARTE</u></b>                    | <b>31</b> |
| <b>2.1 Materiales Compuestos</b>   | <b>35</b> |
| 2.1.1 Regla de las mezclas   | 42        |
| 2.1.2 Esfuerzos que soporta un material compuesto formado por fibras cortas        | 44        |
| 2.1.3 Fracción de volumen crítico  | 47        |
| 2.1.4 Predicción del comportamiento de los materiales reforzados con fibras cortas | 49        |
| <b>2.2 Las fibras de refuerzo</b>  | <b>51</b> |
| 2.2.1 Fibras naturales   | 54        |
| 2.2.2 El cáñamo  | 58        |
| 2.2.2.1 La fibra de Cáñamo   | 59        |
| 2.2.2.2 Caracterización de las fibras para su aplicación industrial                | 62        |
| 2.2.2.3 Características mecánicas de las fibras de Cáñamo                          | 63        |
| 2.2.2.3.1 Resistencia mecánica de las fibras de diferentes especies                | 63        |

|  |           |
|--|-----------|
| 2.2.2.3.2 Resistencia a la tracción en seco y en húmedo de las fibras textiles | 64        |
| 2.2.2.3.3 Alargamiento relativo de las fibras hasta la rotura                  | 65        |
| <b>2.3 Los materiales poliméricos</b>  | <b>66</b> |
| 2.3.1 La temperatura de transición vítrea de los polímeros amorfos             | 68        |
| 2.3.2 Comportamiento mecánico de los materiales plásticos                      | 69        |
| 2.3.2.1 La influencia de los enlaces atómicos                                  | 73        |
| 2.3.3 Modelos de comportamiento viscoelástico de los materiales poliméricos    | 74        |
| 2.3.3.1 Modelo de Maxwell  | 74        |
| 2.3.3.2 Modelo de Kelvin – Voingt  | 76        |
| 2.3.3.3 Modelo de Maxwell y Kelvin – Voingt                                    | 78        |
| 2.3.3.4 Modelo de Reichter – Weinther  | 79        |
| 2.3.4 El Poliestireno  | 80        |
| 2.3.4.1 Usos iniciales del PS  | 81        |
| 2.3.4.1.1 Espuma de Poliestireno obtenida por extrusión                        | 82        |
| 2.3.4.1.2 Poliestireno expandible  | 82        |
| 2.3.4.2 Propiedades térmicas del PS  | 83        |
| 2.3.4.3 Propiedades mecánicas del PS   | 84        |
| 2.3.4.4 Resistencia Química del PS   | 85        |
| 2.3.4.5 Contracción del PS   | 86        |
| 2.3.4.6 Aplicaciones del PS  | 86        |
| 2.3.4.7 Ventajas del PS  | 88        |
| 2.3.4.8 Desventajas del PS   | 89        |
| <b>2.4 Adhesión en la interfase formada por la matriz y las fibras</b>         | <b>91</b> |
| 2.4.1 Adhesión mecánica  | 91        |
| 2.4.2 Atracción electrostática   | 92        |
| 2.4.3 Interdifusión  | 92        |
| 2.4.4 Enlace químico   | 93        |
| 2.4.5 Absorción y humectación  | 93        |
| <b>2.5 Agentes de acoplamiento</b>   | <b>94</b> |
| 2.5.1 Métodos para la modificación superficial de fibras naturales             | 95        |
| 2.5.1.1 Métodos físicos  | 95        |
| 2.5.1.2 Métodos químicos   | 96        |
| 2.5.2 Cambio en la tensión de la superficie                                    | 97        |
| 2.5.3 Impregnación de las fibras   | 98        |
| 2.5.4 Enlaces químicos   | 99        |
| 2.5.4.1 Copolimerización de injerto  | 99        |
| 2.5.4.2 Tratamiento con compuestos que contienen grupos metanol                | 100       |
| 2.5.4.3 Tratamiento con isocianatos  | 101       |
| 2.5.4.4 Agentes de acoplamiento triazina                                       | 102       |
| 2.5.4.5 Organosilanos como agentes de acoplamientos                            | 103       |

|   |   |            |
|---|---|------------|
| 2.5.5   | Influencia de los agentes de acoplamiento sobre las propiedades mecánicas de los composites | 105        |
| 2.5.6   | En colado con Dimero de alquil cetona   | 105        |
| 2.5.6.1   | Mecanismos de interacción   | 106        |
| <b>2.6</b>  | <b>Reutilización de los plásticos</b>   | <b>109</b> |
| <b>2.7</b>  | <b>Referencias por orden de mención en el texto</b>   | <b>112</b> |
| <br>  |   |            |
| <b><u>CAPÍTULO 3 MATERIALES, EQUIPOS Y TÉCNICAS EMPLEADAS</u></b> |   | <b>125</b> |
| <br>  |   |            |
| <b>3.1</b>  | <b>Materiales</b>   | <b>129</b> |
| 3.1.1   | Poliestireno  | 129        |
| 3.1.2   | Fibras de cáñamo  | 129        |
| 3.1.3   | Dimero de alquilquetona (AKD)   | 130        |
| 3.1.4   | Fibras de vidrio E  | 130        |
| 3.1.5   | Tetrahidrofurano  | 131        |
| 3.1.6   | Tolueno   | 131        |
| <b>3.2</b>  | <b>Equipos utilizados</b>   | <b>132</b> |
| 3.2.1   | Molino de cuchillas   | 132        |
| 3.2.2   | Lavador de fibras   | 132        |
| 3.2.3   | Equipo para el tratamiento de fibras  | 133        |
| 3.2.3.1   | Reactor encamisado  | 133        |
| 3.2.3.2   | pHmetro   | 134        |
| 3.2.3.3   | Espectrofotómetro de infrarrojos  | 134        |
| 3.2.4   | Estufa para el secado de las fibras   | 134        |
| 3.2.5   | Molino mezclador de rodillos calientes  | 134        |
| 3.2.6   | Máquina de inyección  | 137        |
| 3.2.6.1   | Características técnicas de la máquina de inyección   | 137        |
| 3.2.6.1.1   | Grupo de inyección  | 137        |
| 3.2.6.1.2   | Grupo de cierre   | 137        |
| 3.2.6.1.3   | Otros   | 138        |
| 3.2.6.2   | Descripción de la máquina de inyección  | 138        |
| 3.2.6.2.1   | Unidad de plastificación e inyección  | 138        |
| 3.2.6.2.2   | Tolva de alimentación   | 139        |
| 3.2.6.2.3   | Cilindro  | 139        |
| 3.2.6.2.4   | Tornillo sinfín   | 139        |
| 3.2.6.2.5   | Sistema de calefacción del cilindro   | 140        |
| 3.2.6.2.6   | Boquilla de inyección   | 140        |
| 3.2.6.2.7   | Rotámetros de control del agua  | 140        |
| 3.2.6.2.8   | Control de carga y descompresión del material   | 140        |

|            |   |            |
|------------|---|------------|
| 3.2.6.2.9  | Graduación del recorrido de la segunda presión                        | 141        |
| 3.2.6.2.10 | Control de la segunda presión   | 141        |
| 3.2.6.2.11 | Mandos de accionamiento de la inyectora                               | 141        |
| 3.2.6.2.12 | Control de la velocidad de inyección y de la carga del material       | 141        |
| 3.2.6.2.13 | Unidad de cierre  | 141        |
| 3.2.6.2.14 | Equipo de mando y control   | 142        |
| 3.2.6.2.15 | Molde de inyección  | 142        |
| 3.2.7      | Báscula para el control de probetas                                   | 143        |
| 3.2.8      | Máquina universal para ensayos de tracción y flexión                  | 143        |
| 3.2.8.1    | Ensayo a tracción   | 143        |
| 3.2.8.2    | Ensayo a flexión  | 144        |
| 3.2.9      | Péndulo de impacto Charpy   | 144        |
| 3.2.10     | Durómetro Rockwell  | 144        |
| 3.2.11     | Plastómetro Melt Flow Quick Index modelo P/N 7021.000                 | 145        |
| 3.2.12     | Cromatógrafo de permeación en gel (GPC)                               | 145        |
| 3.2.13     | Microscopio electrónico de rastreo (SEM)                              | 146        |
| 3.2.14     | Microscopio óptico  | 146        |
| 3.2.15     | Calorimetría diferencial de barrido (DSC)                             | 146        |
| 3.2.16     | Técnica de titulación coloidal  | 147        |
| <b>3.3</b> | <b>Técnicas y determinaciones. Procedimientos operatorios</b>         | <b>150</b> |
| 3.3.1      | Esquema general del trabajo a realizar                                | 150        |
| 3.3.1.1    | Codificación de los materiales fabricados                             | 150        |
| 3.3.1.2    | Codificación de los materiales en cada ciclo de reciclado             | 150        |
| 3.3.1.3    | Método empleado con los ensayos                                       | 151        |
| 3.3.2      | Procedimientos operatorios empleados                                  | 156        |
| 3.3.2.1    | Corte de las fibras con molino  | 156        |
| 3.3.2.2    | Lavado de fibras y separación de cañas y gruesos                      | 156        |
| 3.3.2.3    | Secado de las fibras que no reciben tratamiento                       | 156        |
| 3.3.2.4    | Tratamiento de las fibras con AKD                                     | 156        |
| 3.3.2.5    | Preparación del material compuesto en el molino de rodillos calientes | 157        |
| 3.3.2.6    | Obtención de la granza para ser inyectada                             | 159        |
| 3.3.2.7    | Proceso de inyección  | 159        |
| 3.3.2.8    | Condiciones de inyección  | 160        |
| 3.3.2.9    | Ensayos de tracción   | 161        |
| 3.3.2.10   | Propiedades elásticas obtenidas por el ensayo de tracción             | 161        |
| 3.3.2.11   | Ensayo de flexión   | 164        |
| 3.3.2.12   | Método operatorio   | 165        |
| 3.3.2.13   | Dureza  | 166        |
| 3.3.2.14   | Impacto   | 167        |
| 3.3.2.15   | Determinación de los pesos específicos de los compuestos              | 168        |
| 3.3.2.16   | Determinación de los pesos específicos de los componentes             | 169        |
| 3.3.2.17   | Técnica de recuperación de las fibras                                 | 170        |
| 3.3.2.18   | Medición del índice de fluidez  | 172        |
| 3.3.2.19   | Determinación de la polaridad   | 173        |

|  |            |
|--|------------|
| 3.3.2.19.1 Cálculos  | 174        |
| 3.3.2.20 Método operatorio para cromatografía líquida de permeación de gel | 175        |
| 3.3.2.21 Cálculo de las longitudes críticas de las fibras                  | 176        |
| 3.3.2.22 Medida del ángulo de contacto de las fibras                       | 177        |
| 3.3.2.23 Test de flotabilidad  | 177        |
| 3.3.2.24 Test de la adsorción de humedad                                   | 178        |
| 3.3.2.25 Material de ensayo empleado                                       | 178        |
| <b>3.4 Referencias del capítulo por orden de mención en el texto</b>       | <b>179</b> |

## **CAPÍTULO 4.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES** **181**

|   |            |
|---|------------|
| <b>4.1.0. Introducción</b>  | <b>185</b> |
| <b>4.1.1. Caracterización del PS</b>                                | <b>185</b> |
| 4.1.1.1 Espectroscopia de infrarrojo del PS (FTIR)                  | 185        |
| 4.1.1.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)                   | 187        |
| 4.1.1.3 Peso molecular del PS (GPC)                                 | 189        |
| 4.1.1.4 Índice de fluidez (MFI)                                     | 193        |
| 4.1.1.5 Peso específico del PS                                      | 194        |
| 4.1.1.6 Propiedades mecánicas                                       | 194        |
| <b>4.1.2. Caracterización de las fibras de cáñamo</b>               | <b>196</b> |
| 4.1.2.1 Operación de cortado de fibras                              | 196        |
| 4.1.2.2 Composición elemental                                       | 197        |
| 4.1.2.3 Composición porcentual de las fibras de cáñamo              | 198        |
| 4.1.2.4 Espectroscopia de infrarrojo de las fibras (FTIR)           | 198        |
| 4.1.2.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)                   | 199        |
| 4.1.2.6 Peso específico de las fibras de cáñamo                     | 201        |
| 4.1.2.7 Microscopia de las fibras de cáñamo                         | 201        |
| 4.1.2.8 Polaridad de las fibras                                     | 202        |
| <b>4.1.3. Caracterización de las fibras de vidrio</b>               | <b>204</b> |
| 4.1.3.1 Espectroscopia de infrarrojo de las fibras de vidrio (FTIR) | 204        |
| 4.1.3.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)                   | 205        |
| 4.1.3.3 Peso específico   | 206        |
| <b>4.1.4. Caracterización del AKD</b>                               | <b>207</b> |
| <b>4.1.5. Modificación de las fibras de cáñamo</b>                  | <b>208</b> |
| 4.1.5.1 Espectroscopia de infrarrojo de la fibra modificada (FTIR)  | 208        |

|              |  |            |
|--------------|--|------------|
| 4.1.5.2      | Calorimetría diferencial de barrido (DSC)                        | 210        |
| 4.1.5.3      | Peso específico  | 211        |
| 4.1.5.4      | Microscopia SEM del cáñamo tratado                               | 211        |
| <b>4.1.6</b> | <b>Referencias del capítulo por orden de mención en el texto</b> | <b>213</b> |

## **CAPÍTULO 4.2 PROPIEDADES DE LOS MATERIALES FABRICADOS** **215**

|              |  |            |
|--------------|--|------------|
| <b>4.2.</b>  | <b>Propiedades de los materiales fabricados</b>                                | <b>219</b> |
| <b>4.2.0</b> | <b>Introducción</b>  | <b>222</b> |
| <b>4.2.1</b> | <b>Respuesta a la tracción</b>   | <b>222</b> |
| 4.2.1.1      | Elasticidad de los materiales a tracción                                       | 222        |
| 4.2.1.2      | Módulo y Carga a tracción  | 224        |
| 4.2.1.3      | Energía consumida en la rotura del material por tracción                       | 239        |
| 4.2.1.4      | Características específicas a tracción   | 242        |
| <b>4.2.2</b> | <b>Respuesta a la flexión</b>  | <b>245</b> |
| 4.2.2.1      | Módulo y Carga   | 245        |
| 4.2.2.2      | Características específicas a flexión  | 247        |
| <b>4.2.3</b> | <b>Respuesta al impacto</b>  | <b>249</b> |
| <b>4.2.4</b> | <b>Dureza de los materiales</b>  | <b>251</b> |
| <b>4.2.5</b> | <b>Factores de eficacia entre la matriz y las fibras de refuerzo</b>           | <b>252</b> |
| <b>4.2.6</b> | <b>Las fibras de refuerzo</b>  | <b>257</b> |
| 4.2.6.1      | Propiedades de las fibras recicladas   | 257        |
| 4.2.6.2      | Efecto producido por la operación básica de corte con molino                   | 258        |
| 4.2.6.3      | Efecto producido por la operación de difusión de las fibras en la matriz de PS | 260        |
| 4.2.6.4      | Efecto de la primera inyección del compuesto PS + Fibras                       | 263        |
| <b>4.2.7</b> | <b>El índice de fluidez de los materiales poliméricos con y sin refuerzo</b>   | <b>266</b> |
| <b>4.2.8</b> | <b>Conclusiones</b>  | <b>268</b> |
| 4.2.8.1      | Ecuaciones de regresión de los factores relacionados estudiados en el capítulo | 268        |
| <b>4.2.9</b> | <b>Referencias del capítulo por orden de mención en el texto</b>               | <b>271</b> |

## **ANEXO**

|  |            |
|--|------------|
| <b>A4.2.1 Datos experimentales</b>   | <b>273</b> |
| A4.2.1.1 Pesos específicos   | 275        |
| A4.2.1.2 Fracciones de volumen   | 276        |
| A4.2.1.2.1 Determinación de la fracciones en volumen del PSf de cáñamo al 30%          | 276        |
| A4.2.1.2.2 Determinación de la fracciones en volumen del PSft de cáñamo tratada al 30% | 276        |
| A4.2.1.2.3 Determinación de la fracciones en volumen del PSfv de vidrio al 30%         | 276        |

## **CAPÍTULO 4.3 EVOLUCIÓN DE LAS PROPIEDADES DEL PS SOMETIDO A RECICLAJE** 279

|  |            |
|--|------------|
| <b>4.3 Variaciones de las propiedades mecánicas del PS ante 24 ciclos de reciclado. Itinerarios de trabajo y esquema de bloques.</b> | <b>283</b> |
| <b>4.3.0 Introducción</b>  | <b>286</b> |
| <b>4.3.1 Evolución de las propiedades a tracción</b>   | <b>286</b> |
| 4.3.1.1 Alargamiento del material sometido a tracción  | 287        |
| 4.3.1.2 Módulo elástico y carga máxima a rotura por tracción   | 289        |
| <b>4.3.2 Evolución de las propiedades a flexión</b>  | <b>294</b> |
| <b>4.3.3 Evolución de las propiedades de resistencia a impacto y dureza</b>  | <b>296</b> |
| <b>4.3.4 Discusión y justificación de la evolución de las propiedades de PS mediante otros análisis</b>                              | <b>297</b> |
| 4.3.4.1 Comportamiento del PS ante ciclos repetitivos de calentamiento en DSC  | 298        |
| 4.3.4.2 Índice de fluidez  | 299        |
| 4.3.4.3 Medidas del Peso molecular con HPLC y del MFI  | 301        |
| 4.3.4.4 Espectrometría por TFIR  | 303        |
| <b>4.3.5 Correspondencia entre los pesos moleculares y las propiedades mecánicas</b>   | <b>305</b> |
| <b>4.3.6 Correspondencia entre MFI y las propiedades mecánicas</b>   | <b>309</b> |
| <b>4.3.7 Resultado del análisis de regresión</b>   | <b>314</b> |
| <b>4.3.8 Referencias por orden de mención en el texto</b>  | <b>317</b> |

## **ANEXO**

|                                    |            |
|------------------------------------|------------|
| <b>A4.3.1 Datos experimentales</b> | <b>319</b> |
|------------------------------------|------------|

## **CAPÍTULO 4.4 EFECTO DEL RECICLADO SOBRE LAS FIBRAS DE REFUERZO**

|   |            |
|---|------------|
| <b>4.4 Efecto del reciclado sobre las fibras de refuerzo. Itinerarios y esquema de bloques</b>    | <b>327</b> |
| <b>4.4.0 Introducción</b>   | <b>328</b> |
| <b>4.4.1 Evolución dimensional de los refuerzos sometidos al proceso de reciclaje o reciclado</b> | <b>328</b> |
| <b>4.4.2 Determinación de las longitudes críticas</b>   | <b>340</b> |
| 4.4.2.1 Longitudes críticas de las fibras de cáñamo sin tratar                                    | 341        |
| 4.4.2.2 Longitudes críticas de las fibras de cáñamo tratadas con AKD                              | 342        |
| 4.4.2.3 Longitudes críticas de las fibras de vidrio   | 343        |
| 4.4.2.4 Comparación de las longitudes críticas de las tres fibras                                 | 344        |
| 4.4.2.5 Relación de la longitud de la fibra respecto a la longitud crítica                        | 345        |
| <b>4.4.3 Comportamiento de las fibras ante el calor</b>   | <b>345</b> |
| 4.4.3.1 Estabilidad térmica de las fibras de cáñamo   | 345        |
| 4.4.3.2 Respuesta de las fibras a la FTIR   | 348        |
| <b>4.4.4 Ecuaciones de regresión y conclusiones del capítulo</b>                                  | <b>349</b> |

## **ANEXOS**

|   |            |
|---|------------|
| <b>Anexo A4.4.1 Distribuciones de la longitud y diámetro normalizadas de las fibras</b> | <b>351</b> |
| A4.4.1 Distribución dimensional normalizada de las fibras de cáñamo sin tratar          | 353        |
| A4.4.3 Distribución dimensional normalizada de las fibras de cáñamo tratadas            | 356        |
| A4.4.3 Distribución dimensional normalizada de las fibras de vidrio                     | 358        |
| <b>Anexo A4.4.2 Cálculo de las longitudes críticas</b>                                  | <b>359</b> |

|  |            |
|--|------------|
| <b><u>CAPÍTULO 4.5 EVOLUCIÓN DE LAS PROPIEDADES DE LOS MATERIALES COMPUESTOS SOMETIDOS A VEINTICUATRO CICLOS DE RECICLADO</u></b>        | <b>363</b> |
| <b>4.5 Esquema de trabajo. Itinerarios y esquema de bloques</b>  | <b>367</b> |
| <b>4.5.0 Introducción</b>  | <b>369</b> |
| <b>4.5.1 Evolución de las propiedades a tracción</b>   | <b>370</b> |
| 4.5.1.1 Comportamiento a tracción de los cuatro materiales   | 370        |
| 4.5.1.2 Material de PS con fibras de cáñamo sin tratar PSf   | 373        |
| 4.5.1.3 Material de PS con fibras de cáñamo tratadas PSft  | 378        |
| 4.5.1.4 Material de PS con fibras de vidrio PSfv   | 385        |
| 4.5.1.5 Evolución del módulo y de la carga a tracción de los cuatro materiales   | 391        |
| 4.5.1.6 Evolución del trabajo a rotura por tracción  | 395        |
| <b>4.5.2 Evolución de las propiedades a flexión</b>  | <b>396</b> |
| <b>4.5.3 Evolución de la energía a rotura por impacto Charpy</b>   | <b>399</b> |
| <b>4.5.4 Evolución de la dureza Rockwell</b>   | <b>402</b> |
| <b>4.5.5 Efecto de la longitud de la fibra sobre las propiedades mecánicas de los materiales compuestos</b>                              | <b>404</b> |
| 4.5.5.1 Efecto sobre el módulo a tracción  | 404        |
| 4.5.5.2 Efecto sobre la carga máxima a tracción  | 406        |
| 4.5.5.3 Efecto sobre el trabajo a rotura por tracción  | 409        |
| 4.5.5.4 Efecto sobre la energía a rotura por impacto   | 410        |
| <b>4.5.6 Efecto del peso molecular y del índice de fluidez de la matriz sobre las propiedades mecánicas de los materiales compuestos</b> | <b>411</b> |
| 4.5.6.1 Efecto sobre el módulo a tracción  | 412        |
| 4.5.6.2 Efecto sobre la carga máxima a tracción  | 415        |
| 4.5.6.3 Factores de alineación y acoplamiento en la interfase  | 417        |
| 4.5.6.4 Estimación de la longitud de las fibras a partir del índice de fluidez   | 419        |
| <b>4.5.7 Ecuaciones de regresión y conclusiones del capítulo</b>   | <b>421</b> |

|   |            |
|---|------------|
| <b><u>CAPÍTULO 5 RESULTADOS DEL CONTRASTE DE LAS HIPÓTESIS<br/>Y CONCLUSIONES</u></b> | <b>425</b> |
| 5.1 Resultados de contraste de las hipótesis  | 427        |
| 5.2 Conclusiones  | 431        |
| 5.3 Propuesta de trabajos para proseguir la investigación                             | 434        |
| <br>  |            |
| <b><u>CAPÍTULO 6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u></b>                                   | <b>435</b> |

## ÍNDICE DE SÍMBOLOS

|                                     |  |                                    |  |
|-------------------------------------|--|------------------------------------|--|
| <b>A</b>                            | Resistencia de la unión entre la fibra y la matriz [MPa]   | <b>E<sub>EF</sub></b>              | Módulo elástico específico a flexión [MPa/g/cm <sup>3</sup> ]  |
| <b>B<sub>c</sub></b>                | Volumen consumido en la valoración [ml]                    | <b>E<sub>EF</sub><sup>i</sup></b>  | Índice del módulo elástico específico a flexión (%)            |
| <b>C<sub>EF</sub></b>               | Carga específica a flexión [MPa/gr./cm <sup>3</sup> ]      | <b>E<sub>ET</sub></b>              | Módulo elástico específico a tracción [MPa/g/cm <sup>3</sup> ] |
| <b>C<sub>EF</sub><sup>i</sup></b>   | Índice de la carga específica a flexión (%)                | <b>E<sub>ET</sub><sup>i</sup></b>  | Índice del módulo elástico específico a tracción (%)           |
| <b>C<sub>EFze</sub></b>             | Carga específica a flexión en la zona elástica [MPa]       | <b>E<sub>F</sub></b>               | Módulo elástico a flexión [MPa]                                |
| <b>C<sub>EFze</sub><sup>i</sup></b> | Índice carga específica a flexión en la zona elástica (%)  | <b>E<sub>F</sub><sup>i</sup></b>   | Índice del módulo elástico a flexión (%)                       |
| <b>C<sub>ET</sub></b>               | Carga específica a tracción [MPa/gr./cm <sup>3</sup> ]     | <b>Eq. g</b>                       | Equivalente gramo.   |
| <b>C<sub>ET</sub><sup>i</sup></b>   | Índice de la carga específica a tracción (%)               | <b>E<sub>r</sub></b>               | Módulo de resiliencia [J/m <sup>2</sup> ]                      |
| <b>C<sub>ETze</sub></b>             | Carga específica a tracción en la zona elástica [MPa]      | <b>E<sub>T</sub></b>               | Módulo elástico a tracción [MPa]                               |
| <b>C<sub>ETze</sub><sup>i</sup></b> | Índice carga específica a tracción en la zona elástica (%) | <b>E<sub>T</sub><sup>i</sup></b>   | Índice del módulo elástico a tracción (%)                      |
| <b>C<sub>F</sub></b>                | Carga a flexión [MPa]                                      | <b>f<sub>A</sub></b>               | Factor de actividad de la disolución de PVSK                   |
| <b>C<sub>F</sub><sup>i</sup></b>    | Índice de la carga a flexión (%)                           | <b>f<sub>F</sub></b>               | Fuerza a flexión [N]   |
| <b>C<sub>Fze</sub></b>              | Carga a flexión [MPa]                                      | <b>f<sub>F</sub><sup>i</sup></b>   | Índice fuerza a flexión (%)                                    |
| <b>C<sub>Fze</sub><sup>i</sup></b>  | Índice carga a flexión (%)                                 | <b>f<sub>Fze</sub></b>             | fuerza a flexión [N]   |
| <b>C<sub>T</sub></b>                | Carga a tracción [MPa]                                     | <b>f<sub>Fze</sub><sup>i</sup></b> | Índice fuerza a flexión (%)                                    |
| <b>C<sub>T</sub><sup>i</sup></b>    | Índice de la carga a tracción (%)                          | <b>f<sub>rF</sub></b>              | Fuerza a ruptura por flexión [N]                               |
| <b>C<sub>Tze</sub></b>              | Carga a tracción en la zona elástica [MPa]                 | <b>f<sub>rF</sub><sup>i</sup></b>  | Índice de la fuerza a ruptura por flexión (%)                  |
| <b>C<sub>Tze</sub><sup>i</sup></b>  | Índice carga a tracción en la zona elástica (%)            | <b>f<sub>rT</sub></b>              | Fuerza a ruptura por tracción [N]                              |
| <b>D<sub>f</sub></b>                | Diámetro de las fibras [μm]                                | <b>f<sub>rT</sub><sup>i</sup></b>  | Índice de la fuerza a ruptura por tracción (%)                 |
|                                     |  | <b>f<sub>T</sub></b>               | Fuerza a tracción en la zona elástica [N]                      |

## Índice de símbolos

---

|             |   |             |  |
|-------------|---|-------------|--|
| $f_r^i$     | Índice fuerza a tracción (%)                          | $M_z$       | Peso molecular medio Z   |
| $f_{Tze}$   | Fuerza a tracción en la zona elástica [N]             | $M_{z+1}$   | Peso molecular medio Z+1   |
| $f_{Tze}^i$ | Índice fuerza a tracción en la zona elástica (%)      | $N_i$       | El número de macromoléculas de peso molecular $M_i$                |
| $F_f$       | Fuerza soportada por la fibra [N]                     | $P_m$       | Peso molecular   |
| $F_i$       | Fuerza transmitida por la matriz en la interfase [N]  | <b>PVSk</b> | Polivinil sulfato potásico   |
| $h$         | Altura de la probeta [mm]                             | $r$         | Radio de la fibra  |
| <b>IP</b>   | Índice de polidispersidad                             | $R_w$       | Dureza Rockwell  |
| <b>Lc</b>   | Longitud crítica de las fibras [ $\mu\text{m}$ ]      | <b>TBO</b>  | Azul de o-toluidina  |
| $L_f$       | Longitud de las fibras [ $\mu\text{m}$ ]              | <b>TEX</b>  | Diámetro de un hilo de 1000 metros de longitud que pese un gramo.  |
| $L_p$       | Longitud de la probeta [mm]                           | $T_f$       | Resistencia a la rotura por tracción [ $\text{N}/\text{mm}^2$ ]    |
| $m_c$       | Masa del compuesto [g]                                | $T_g$       | Temperatura de transición vítrea [K]                               |
| $m_f$       | Masa de la fibra [g]                                  | <b>TR</b>   | Tiempo de retención [min]  |
| $m_m$       | Masa de la matriz [g]                                 | $U_{r1}$    | Energía de rotura por impacto [ $\text{J}/\text{m}^2$ ]            |
| $M_0$       | Peso unidad monomérica                                | $U_{ri}^i$  | Energía de rotura por impacto (%)                                  |
| $M_1$       | Peso al aire (Cálculo de los pesos específicos) [g]   | $U_{rT}$    | Trabajo de rotura por tracción [ $\text{J}/\text{m}^2$ ]           |
| $M_2$       | Peso sumergido (Cálculo de los pesos específicos) [g] | $U_{rT}^i$  | Trabajo de rotura por tracción (%)                                 |
| $M_c$       | Módulo del compuesto [GPa]                            | $v_c$       | Volumen consumido [ml]   |
| $M_f$       | Módulo de la fibra [GPa]                              | $V_c$       | Volumen crítico para la mejora de la resistencia del material [ml] |
| <b>MGCh</b> | Metil-glicol-chilosan                                 | $V_{cu}$    | Fracción de volumen necesaria para mejorar la carga de la matriz   |
| $M_i$       | Peso molecular, $i=n, w, v, z$ o $z+1$                | $V_f$       | Volumen de las fibras de cáñamo [ml]                               |
| $M_m$       | Módulo de la matriz [GPa]                             | $V_{ft}$    | Volumen de las fibras de cáñamo tratadas [ml]                      |
| $M_n$       | Peso molecular medio en número                        | $V_{fv}$    | Volumen de las fibras de vidrio [ml]                               |
| $M_v$       | Peso molecular medio en volumen                       |             |  |
| $M_w$       | Peso molecular medio en peso                          |             |  |

|                 |  |                     |   |
|-----------------|--|---------------------|---|
| $V_m$           | Volumen de la matriz [ml]                                      | $\epsilon_{EF}^i$   | Índice alargamiento específico a flexión(%)                       |
| $w$             | Ancho de la probeta [mm]                                       |                     |   |
| $w_c$           | Peso de pasta seco   | $\epsilon_{EFze}$   | Alargamiento específico a flexión en la zona elástica (%)         |
| $w_i$           | Fracción en peso de cada macromolécula, $i=n, w, v, z$ o $z+1$ | $\epsilon_{EFze}^i$ | Índice alargamiento específico a flexión en la zona elástica (%)  |
| $w_n$           | Fracción en peso de cada macromolécula en número               | $\epsilon_{ET}$     | Alargamiento específico a tracción (%)                            |
| $w_v$           | Fracción en peso de cada macromolécula en volumen              | $\epsilon_{ET}^i$   | Índice alargamiento específica a tracción (%)                     |
| $w_w$           | Fracción en peso de cada macromolécula en peso                 | $\epsilon_{ET}^i$   | Índice alargamiento específica a tracción (%)                     |
| $w_z$           | Fracción en peso de cada macromolécula media Z                 | $\epsilon_{ETze}$   | Alargamiento específico a tracción en la zona elástica (%)        |
| $w_{z+1}$       | Fracción en peso de cada macromolécula media Z+1               | $\epsilon_{ETze}^i$ | Índice alargamiento específico a tracción en la zona elástica (%) |
| $W_A$           | Trabajo termodinámico de adhesión                              | $\epsilon_f$        | Alargamiento de la fibra (%)                                      |
| $X_p$           | Fracción en peso [%]   | $\epsilon_F$        | Alargamiento a flexión (%)  |
| $X_v$           | Fracción en volumen [%]  | $\epsilon_{Fi}$     | Índice alargamiento a flexión (%)                                 |
| $y_1$           | Energía libre de la superficie del líquido                     | $\epsilon_{Fze}$    | Alargamiento a flexión en la zona elástica (%)                    |
| $y_{12}$        | Energía libre de la interfase líquido-sólido                   | $\epsilon_{Fze}^i$  | Índice alargamiento a flexión en la zona elástica (%)             |
| $y_2$           | Energía libre de la superficie del sólido                      |                     |   |
| $y_c$           | Tensión superficial líquida de mojado                          | $\epsilon_m$        | Alargamiento de la matriz (%)                                     |
| $\xi$           | Constante de proporcionalidad de un resorte [N/mm]             | $\epsilon_{rT}$     | Alargamiento justo antes de la rotura por tracción (%)            |
| $\delta$        | Flecha de deformación [mm]                                     | $\epsilon_T$        | Alargamiento a tracción (%)                                       |
| $\epsilon$      | Alargamiento (%)   | $\epsilon_{Ti}$     | Índice alargamiento a tracción (%)                                |
| $\epsilon_c$    | Alargamiento del compuesto (%)                                 | $\epsilon_{Tze}$    | Alargamiento a tracción en la zona elástica (%)                   |
| $\epsilon_{EF}$ | Alargamiento específico a flexión (%)                          | $\epsilon_{Tze}^i$  | Índice alargamiento a tracción en la zona elástica (%)            |

## Índice de símbolos

---

|              |  |               |   |
|--------------|--|---------------|---|
| $\eta$       | Constante de proporcionalidad del embolo [N/mm]                    | $\rho_{fv}$   | Peso específico de la fibra de vidrio [g/cm <sup>3</sup> ]              |
| $\eta_0$     | Factor de rendimiento de la orientación                            | $\rho_m$      | Peso específico de la matriz [g/cm <sup>3</sup> ]                       |
| $\eta_1$     | Factor de orientación de las fibras en la dispersión con la matriz | $\tau$        | Constante de tiempo [s]   |
| $\eta_2$     | Factor de acoplamiento entre fibras y matriz                       | $\tau_i$      | Tensión de cizalla de la matriz a la interfase [MPa]                    |
| $\eta_3$     | Factor de dimensión de la fibra                                    | $\sigma$      | Carga ingenieril [MPa]  |
| $\eta_l$     | Factor de longitud   | $\sigma_{cu}$ | Carga máxima a rotura del compuesto [Mpa]                               |
| $\eta_T$     | Factor de alineación global [N/mm]                                 | $\sigma_f$    | Carga de la fibra [MPa]   |
| $\eta_{Tf}$  | Factor global de las fibras de cáñamo [N/mm]                       | $\sigma_{fu}$ | Carga máxima a rotura de la fibra [Mpa]                                 |
| $\eta_{Tft}$ | Factor global de las fibras de cáñamo tratadas [N/mm]              | $\sigma_m$    | Carga de la matriz [MPa]  |
| $\eta_{Tfv}$ | Factor global de las fibras de vidrio [N/mm]                       | $\sigma_{mf}$ | Carga soportada por la matriz en el momento de rotura de la fibra [MPa] |
| $\mu$        | Constante elástica, coeficiente de Poisson                         | $\sigma_{mu}$ | Carga máxima a rotura de la matriz [MPa]                                |
| $\rho$       | Peso específico [g/cm <sup>3</sup> ]                               |               |   |
| $\rho_c$     | Peso específico del compuesto [g/cm <sup>3</sup> ]                 |               |   |
| $\rho_{fc}$  | Peso específico de la fibra de cáñamo [g/cm <sup>3</sup> ]         |               |   |
| $\rho_{fct}$ | Peso específico de la fibra de cáñamo tratada [g/cm <sup>3</sup> ] |               |   |

## ÍNDICE DE FIGURAS

### CÁPITULO 1.- INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

- Figura 1.1** Energía necesaria para romper los enlaces químicos
- Figura 1.2** Evolución del consumo de materias plásticas en España desde 1955 al año 2000.
- Figura 1.3** Consumo de materias plásticas por persona y año en España durante los años 1955 al 2000.
- Figura 1.4** Etapas del consumo de fibras de cáñamo en España.
- Figura 1.5** Diagrama de bloques del proceso a seguir con el PSft.

### CÁPITULO 2.- FUNDAMENTOS TEÓRICOS Y ESTADO DEL ARTE

- Figura 2.1** Distribución del fluido en el frente de avance entre las dos paredes del molde.
- Figura 2.2** Fotografía de una sección de rotura.
- Figura 2.3** Fotografía de una sección de rotura.
- Figura 2.4** Material compuesto formado por la matriz y fibras orientadas uniaxialmente de longitud  $L_f$ .
- Figura 2.5** Fibra que reparte por igual en ambas direcciones la fuerza que soporta.
- Figura 2.6** Reparto de esfuerzos en una sección infinitesimal equidistante de los extremos de una fibra.
- Figura 2.7** Reparto de esfuerzos en una fibra corta con la concentración de esfuerzos en los extremos.
- Figura 2.8** Diagramas conjunto de carga - alargamiento de la matriz y de la fibra.
- Figura 2.9** Constitución de un tallo de cáñamo.
- Figura 2.10** Microfilamento, fibra elemental y filamento de cáñamo.
- Figura 2.11** Simplificación utilizada por el modelo de Maxwell para simular el comportamiento reológico de los materiales.
- Figura 2.12** Simplificación utilizada por el modelo de Kelvin-Voingt para simular el comportamiento reológico de los materiales.
- Figura 2.13** Simplificación utilizada por el modelo de Maxwell y Kelvin-Voigt para simular el comportamiento reológico de los materiales.

- Figura 2.14** Simplificación utilizada por el modelo de Reichter - Weinther para simular el comportamiento reológico de los materiales.
- Figura 2.15** Estructura química del poliestireno.
- Figura 2.16** Activación del polímero por temperatura.
- Figura 2.17** Esterificación de la celulosa.
- Figura 2.18** Anclaje de la molécula de poliestireno con una fibra de celulosa.
- Figura 2.19** Enlaces covalentes entre los derivados de triazana y la celulosa.
- Figura 2.20** Mecanismo general de enlace de los alcalosilicanos con la superficie de las fibras.
- Figura 2.21** Influencia de las condiciones de tratamiento con MAH-PP en el módulo del polipropileno reforzado con fibra de yute (contenido de fibra = 30% vol.)

### **CÁPITULO 3.- MATERIALES EQUIPOS Y TÉCNICAS EMPLEADAS**

- Figura 3.1** Acción de los rodillos del molino sobre una esfera de PS.
- Figura 3.2** Fuerzas ejercidas por los rodillos sobre el material en la cuña de ataque.
- Figura 3.3** Estructura de los polímeros metil-glicol-chitosan (MGCh) y del polivinil sulfato potásico (PVSK).
- Figura 3.4** Estructura del indicador azul de o-toluidina.
- Figura 3.5** Diagrama de bloques de las operaciones realizadas con el PS.
- Figura 3.6** Diagrama de bloques de las operaciones realizadas con el material PSf.
- Figura 3.7** Diagrama de bloques de las operaciones realizadas con el material PSft.
- Figura 3.8** Diagrama de bloques de las operaciones realizadas con el material PSfv.
- Figura 3.9** Movimientos de los rodillos calientes del molino de rodillos.
- Figura 3.10** Detalle de funcionamiento del molino de rodillos calientes.
- Figura 3.11** Dimensiones de la probeta utilizada para realizar los ensayos a tracción.
- Figura 3.12** Dimensiones de la probeta utilizada para realizar los ensayos a flexión.
- Figura 3.13** Dimensiones de la probeta utilizada para realizar los ensayos a dureza.
- Figura 3.14** Dimensiones de la probeta utilizada para realizar los ensayos de impacto.

**CAPÍTULO 4.-**

**APARTADO 4.1.- CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES**

- Figura 4.1.1** Espectro del Poliestireno al FTIR.
- Figura 4.1.2** Termogramas de 20 ciclos sobre una misma muestra de poliestireno.
- Figura 4.1.3** Termograma característico del poliestireno amorfo (20°C a 200°C).
- Figura 4.1.4** Representaciones de la molécula de PS.
- Figura 4.1.5** Distribución de las dimensiones de las fibras después de la operación de corte con molino.
- Figura 4.1.6** Espectro de las fibras de cáñamo al FTIR.
- Figura 4.1.7** Termograma cíclico de las fibras de cáñamo.
- Figura 4.1.8** Termograma característico de las fibras de cáñamo.
- Figura 4.1.9** Microfotográficas de fibras de cáñamo sin tratar. A) Escala 50µm. B) Escala 5µm.
- Figura 4.1.10** Espectro de la fibra de vidrio E.
- Figura 4.1.11** Termograma cíclico de fibras de vidrio E.
- Figura 4.1.12** Termograma característico de fibras de vidrio E.
- Figura 4.1.13** Termograma cíclico del AKD.
- Figura 4.1.14** Termograma característico del AKD.
- Figura 4.1.15** Espectro FTIR de la fibra de cáñamo tratada con AKD.
- Figura 4.1.16** Espectros FTIR comparativos de la fibra de cáñamo tratada y sin tratar.
- Figura 4.1.17** Termograma de fibra de cáñamo tratada con AKD.
- Figura 4.1.18** Termograma característico de la fibra de cáñamo tratada con AKD.
- Figura 4.1.19** Microfotografías de fibras de cáñamo tratada. A) Escala 50µm. B) Escala 5µm.

**APARTADO 4.2.- PROPIEDADES DE LOS MATERIALES FABRICADOS**

- Figura 4.2.0** Diagrama de bloques que muestra el esquema de trabajo del este capítulo.
- Figura 4.2.1** Gráfica fuerza-alargamiento a tracción.
- Figura 4.2.2** Fuerza - alargamiento en los materiales estudiados.
- Figura 4.2.3** Curvas de fuerza - alargamiento a tracción.
- Figura 4.2.4** Superficie de un filamento de cáñamo (Escala 20µm).
- Figura 4.2.5** Fibra de cáñamo en la zona de rotura de una probeta de tracción (Escala 5µm).

- Figura 4.2.6** Fibras de vidrio en la zona de rotura de una probeta de tracción (Escala 20 $\mu$ m).
- Figura 4.2.7** Fibrilación superficial. A) Fibra refinada B) Fibra sin refinar.
- Figura 4.2.8** Fibra de cáñamo en la zona de rotura de una probeta de tracción (Escala 5 $\mu$ m).
- Figura 4.2.9** Espectros de FTIR comparativos de la fibra de cáñamo y de la fibra de cáñamo tratada con AKD.
- Figura 4.2.10a** Superficie de una fibra de cáñamo sin tratar (Escala 5 $\mu$ m).
- Figura 4.2.10b** Superficie de una fibra de cáñamo tratada con AKD (Escala 5 $\mu$ m).
- Figura 4.2.11a** Sección a la rotura de una probeta de PSf (Escala 10 $\mu$ m).
- Figura 4.2.11b** Sección a la rotura de una probeta de PSft (Escala 10 $\mu$ m).
- Figura 4.2.12** Diagrama carga-módulo elástico en el límite elástico.
- Figura 4.2.13** Curva clásica de un material dúctil sometido a esfuerzos de tracción.
- Figura 4.2.14** Trabajo a rotura en función del módulo elástico a tracción.
- Figura 4.2.15** Curva fuerza-deformación a flexión.
- Figura 4.2.16** Módulo-carga específicos en el límite elástico a flexión.
- Figura 4.2.17** Energía en función de la carga específica a flexión.
- Figura 4.2.18** Dureza en función de la carga específica a flexión.
- Figura 4.2.19** Distribución de las dimensiones de las fibras después de la operación de corte con molino.
- Figura 4.2.20** Distribución de las dimensiones normalizadas después de la operación dilución de las fibras sin tratar.
- Figura 4.2.21** Distribución de las dimensiones normalizadas después de la operación dilución de las fibras tratadas.
- Figura 4.2.22** Distribución de las dimensiones normalizadas después de la operación dilución de las fibras de vidrio.
- Figura 4.2.23** Distribución de las dimensiones normalizadas de las fibras sin tratar después del primer ciclo de inyección.
- Figura 4.2.24** Distribución de las dimensiones normalizadas de las fibras tratadas después del primer ciclo de inyección.
- Figura 4.2.25** Distribución de las longitudes normalizadas de las fibras de vidrio E después del primer ciclo de inyección.
- Figura 4.2.26** Energía a la rotura por impacto en función del MFI.

---

**APARTADO 4.3.- EVOLUCION DE LA PROPIEDADES DEL POLIESTIRENO SOMETIDO A RECICLAJE**

- Figura 4.3.1** Esquema de bloque con el contenido del capítulo.
- Figura 4.3.2** Curvas esfuerzo-deformación.
- Figura 4.3.3** Curvas de esfuerzo-deformación en su zona elástica.
- Figura 4.3.4** Evolución del alargamiento del PS a la rotura.
- Figura 4.3.5** Evolución del trabajo a la rotura por tracción.
- Figura 4.3.6** Evolución del módulo elástico a la tracción.
- Figura 4.3.7** Evolución de la carga a la rotura por tracción del PS.
- Figura 4.3.8** Evolución de las propiedades características del PS reciclado.
- Figura 4.3.9** Propiedades relacionadas en forma de índices para el PS en 24 ciclos.
- Figura 4.3.10** Evolución de las propiedades relacionadas. Módulo a flexión-carga.
- Figura 4.3.11** Evolución de las propiedades relacionadas. Módulo a flexión -Carga en Índices.
- Figura 4.3.12** Termograma en DCS del PS en ciclos repetitivos de calentamiento y enfriamiento.
- Figura 4.3.13** Termogramas correspondientes a PS1, PS7, PS12, PS18, PS24.
- Figura 4.3.14** Evolución del índice de fluidez con los ciclos de reciclado.
- Figura 4.3.15** Evolución del peso molecular del PS con los ciclos.
- Figura 4.3.16** Correspondencia entre el peso molecular y el índice de fluidez.
- Figura 4.3.17** Espectros FTIR de las muestras de PS 1, 7, 12, 18, y 24.
- Figura 4.3.18** Correlación entre el Módulo elástico a la tracción y Peso molecular del PS.
- Figura 4.3.19** Correlación entre la carga máxima a la rotura y el peso molecular del PS.
- Figura 4.3.20** Correlación entre el módulo específico del PS reciclado y su peso molecular.
- Figura 4.3.21** Valores índice de las propiedades relacionadas entre módulo, carga y el peso molecular.
- Figura 4.3.22** Índice del módulo y carga a tracción del PS en función de su fluidez.
- Figura 4.3.23** Correlación entre el módulo específico a la tracción y el MFI del polímero de PS.
- Figura 4.3.24** Correlación entre la carga específica a rotura por tracción y el MFI del polímero de PS.
- Figura 4.3.25** Trabajo a la rotura por tracción en función del MFI.
- Figura 4.3.26** Resistencia al impacto Charpy en función del MFI.

**APARTADO 4.4.- EFECTO DEL RECICLADO SOBRE LAS DIMENSIONES DE LAS FIBRAS**

- Figura 4.4.0** Esquema de bloques con el contenido del capítulo.
- Figura 4.4.1** Evolución de la longitud de las fibras desde el inicio del proceso de difusión.
- Figura 4.4.2** Evolución de la longitud de las fibras durante el reciclado.
- Figura 4.4.3** Evolución de los diámetros de las fibras desde el inicio del proceso.
- Figura 4.4.4** Evolución del diámetro medio de las fibras durante el reciclado.
- Figura 4.4.5** Evolución de la relación  $L_f/D_f$  de las fibras desde el inicio del proceso.
- Figura 4.4.6** Evolución de la relación  $L_f/D_f$  de las fibras durante el reciclado.
- Figura 4.4.7** Evolución % de las longitudes de las fibras tomando como base = 100 la longitud después de la operación de corte.
- Figura 4.4.8** Evolución % de los diámetros de las fibras tomando como base = 100 el diámetro después de la operación de corte.
- Figura 4.4.9** Evolución de la longitud crítica de las fibras de cáñamo sin tratar.
- Figura 4.4.10** Longitudes críticas de las fibras  $l_c$  respecto al número de reciclados.
- Figura 4.4.11** Evolución de la longitud crítica de las fibras de vidrio.
- Figura 4.4.12** Evolución de la longitud crítica de las fibras en función del ciclo.
- Figura 4.4.13** Evolución de la relación  $L_f/L_c$  con el ciclo.
- Figura 4.4.14** Termograma en DCS de las fibras de cáñamo en ciclos repetitivos de calentamiento y enfriamiento.
- Figura 4.4.15** Termograma de la fibra de cáñamo en sucesivos ciclos.
- Figura 4.4.16** Termogramas repetitivos de la fibra de cáñamo tratada con AKD.
- Figura 4.4.17** Termogramas repetitivos de la fibra vidrio.

**ANEXO DEL APARTADO A4.4.1.- DISTRIBUCIONES NORMALIZADAS DE LA LONGITUD Y DIÁMETRO DE LAS FIBRAS**

- Figura A4.4.1.1** Distribución de las dimensiones normalizadas de las fibras de cáñamo sin tratar para el ciclo 7
- Figura A4.4.1.2** Distribución de las dimensiones normalizadas de las fibras de cáñamo sin tratar para el ciclo 12.
- Figura A4.4.1.3** Distribución de las dimensiones normalizadas de las fibras de cáñamo sin tratar para el ciclo 24.

**Figura A4.4.1.4** Distribución de las dimensiones normalizadas de las fibras de cáñamo tratadas para el ciclo 7.

**Figura A4.4.1.5** Distribución de las dimensiones normalizadas de las fibras de cáñamo tratadas para el ciclo 12.

**Figura A4.4.1.6** Distribución de las dimensiones normalizadas de las fibras de cáñamo tratadas para el ciclo 24.

**Figura A4.4.1.7** Distribución de las longitudes normalizadas de las fibras de vidrio E para los ciclos 7 y 12.

**APARTADO 4.5.- Evolución de las propiedades de los materiales reforzados sometidos veinticuatro ciclos de reciclaje**

**Figura 4.5.0** Esquema de bloques con el contenido del capítulo.

**Figura 4.5.1** Evolución de la fuerza a la rotura de los cuatro materiales con los ciclos.

**Figura 4.5.2** Evolución del alargamiento a la rotura de los cuatro materiales con los ciclos.

**Figura 4.5.3** Evolución de las fuerzas - alargamientos de cada material.

**Figura 4.5.4** Evolución del módulo elástico del PSf con los ciclos.

**Figura 4.5.5** Evolución de la carga máxima a rotura del PSf con los ciclos.

**Figura 4.5.6** Evolución de los factores relacionados Módulo y Carga del PSf. Valores absolutos y específicos.

**Figura 4.5.7** Evolución de los factores relacionados Módulo y Carga en valores índice referidos al PSf1 tomado como base = 100.

**Figura 4.5.8** Familia de espectrogramas de FTIR correspondientes a PSf 1 a PSf24.

**Figura 4.5.9** Evolución del módulo elástico del PSft con los ciclos.

**Figura 4.5.10** Evolución de la carga máxima del PSft con los ciclos.

**Figura 4.5.11** Evolución de los factores relacionados Módulo y Carga del PSft. Valores absolutos y específicos.

**Figura 4.5.12** Evolución de los factores relacionados Módulo y Carga valores índice, referidos al PS1ft tomado como base = 100.

**Figura 4.5.13** Familia de espectrogramas de FTIR correspondientes del PSft1 a PSft24.

**Figura 4.5.14** Evolución del módulo elástico del PSfv con los ciclos.

**Figura 4.5.15** Evolución de la carga máxima del PSfv con los ciclos.

- Figura 4.5.16** Evolución de los factores relacionados Módulo y Carga del PSfv. Valores absolutos y específicos.
- Figura 4.5.17** Evolución de los factores relacionados Módulo y Carga en valores índice, referidos al PSfv1 tomado como base = 100.
- Figura 4.5.18** Familia de espectrogramas de FTIR correspondientes del PSfv1 a PSfv24.
- Figura 4.5.19** Módulo elástico a tracción de los cuatro materiales.
- Figura 4.5.20** Carga máxima a tracción de los cuatro materiales.
- Figura 4.5.21** Evolución de los factores relacionados Módulos y Cargas a tracción de los cuatro materiales en el intervalo de 24 ciclos.
- Figura 4.5.22** Evolución del trabajo a la rotura por tracción.
- Figura 4.5.23** Evolución de módulo elástico a flexión con los ciclos.
- Figura 4.5.24** Evolución de las cargas máximas a rotura por flexión con los ciclos.
- Figura 4.5.25** Evolución de módulo y carga a rotura por flexión.
- Figura 4.5.26** Evolución de la energía a rotura por impacto Charpy.
- Figura 4.5.27** Evolución de la dureza Rockwell.
- Figura 4.5.28** Evolución del módulo específico a tracción de los compuestos con la longitud de las fibras.
- Figura 4.5.29** Evolución de la carga a tracción con la longitud de las fibras.
- Figura 4.5.30** Evolución de la carga específica a tracción con la longitud de las fibras.
- Figura 4.5.31** Trabajo específico a rotura por tracción en función de la longitud de las fibras.
- Figura 4.5.32** Resistencia específica al impacto Charpy en función de la longitud de las fibras.
- Figura 4.5.33** Evolución de la correlación entre Pm de la matriz y el módulo específico a la tracción.
- Figura 4.5.34** Evolución de la correlación entre el MFI de la matriz y el módulo específico a la tracción.
- Figura 4.5.35** Módulo elástico a la tracción del PSf y PSft en función del MFI de cada material.
- Figura 4.5.36** Módulo elástico a la tracción del PSfv en función del MFI.
- Figura 4.5.37** Carga específica a rotura por tracción en función del MFI de la matriz.
- Figura 4.5.38** Factores de alineación y acoplamiento en la interfase.
- Figura 4.5.39** Estimación de la longitud de la fibra en el PSf y PSft en función del MFI
- Figura 4.5.40** Estimación de la longitud de la fibra de vidrio en el PSfv en función del MFI.

## ÍNDICE DE TABLAS

### CÁPITULO 2.- FUNDAMENTOS TEÓRICOS

- Tabla 2.1** Características mecánicas y rango de precio, para diferentes tipos de fibras de vidrio.
- Tabla 2.2** Características mecánicas y rango de precio, para diferentes tipos de fibras de carbono.
- Tabla 2.3** Características mecánicas y rango de precio, para diferentes tipos de fibras sintéticas.
- Tabla 2.4** Producción de materiales lignocelulósicos.
- Tabla 2.5** Ventajas y desventajas de las fibras lignocelulósicas.
- Tabla 2.6** Dimensiones de filamentos y fibras elementales.
- Tabla 2.7** Composición química de las fibras naturales en % en peso.
- Tabla 2.8** Características mecánicas y rango de precio, para diferentes tipos de fibras naturales.
- Tabla 2.9** Tenacidad en seco y en húmedo de las fibras textiles.
- Tabla 2.10** Resistencia a tracción en seco y húmedo de las fibras textiles en GPa.
- Tabla 2.11** Alargamiento relativos hasta alcanzar la rotura (%) de diferentes fibras textiles.
- Tabla 2.12** Propiedades físicas del poliestireno.
- Tabla 2.13** Coeficientes de dilatación térmica de diversos materiales ( $\times 10^{-6}$  °C).
- Tabla 2.14** Influencia de los agentes de acoplamiento sobre las propiedades mecánicas de plásticos reforzados con fibras naturales.

### CÁPITULO 3.- MATERIALES EQUIPOS Y TÉCNICAS EMPLEADAS

- Tabla 3.1** Cantidades características para el proceso en cromatografía
- Tabla 3.2** Cargas a rotura calculadas para cada fibra a partir datos Garcen, J. (1991) expresadas en MPa.

**CAPÍTULO 4.-**

**APARTADO 4.1.- CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES**

- Tabla 4.1.1** Asignación de las bandas de absorción de FTIR del poliestireno.
- Tabla 4.1.2** Técnicas para determinar el peso molecular.
- Tabla 4.1.3** Resultados de la cromatografía HPLC.
- Tabla 4.1.4** Índice de fluidez del poliestireno.
- Tabla 4.1.5** Propiedades mecánicas del poliestireno.
- Tabla 4.1.6** Composición elemental de las fibras de cáñamo.
- Tabla 4.1.7** Composición porcentual de las fibras de cáñamo.
- Tabla 4.1.8** Asignación de las bandas de absorción de FTIR de las fibras de cáñamo.
- Tabla 4.1.9** Polaridades de los materiales.

**APARTADO 4.2.- PROPIEDADES DE LOS MATERIALES FABRICADOS**

- Tabla 4.2.1** Fuerzas- alargamientos de los ensayos a tracción.
- Tabla 4.2.2** Módulos elásticos y Cargas a rotura por tracción.
- Tabla 4.2.3** Características de los materiales en el límite elástico a tracción.
- Tabla 4.2.4** Absorción de humedad y flotación del cáñamo.
- Tabla 4.2.5** Módulo de Young en función de la estructura.
- Tabla 4.2.6** Módulos, Cargas y trabajo a rotura por tracción.
- Tabla 4.2.7** Módulos de resiliencia.
- Tabla 4.2.8** Módulos y cargas a tracción absoluta y específica.
- Tabla 4.2.9** Propiedades específicas a tracción en el límite elástico.
- Tabla 4.2.10** Módulos y Cargas máximas a flexión.
- Tabla 4.2.11** Características de los materiales en el límite elástico a flexión en la zona elástica.
- Tabla 4.2.12** Módulos y Cargas absolutas y específicas a flexión.
- Tabla 4.2.13** Propiedades específicas a flexión en el límite elástico.
- Tabla 4.2.14** Energía consumida para la rotura por impacto Charpy.
- Tabla 4.2.15** Dureza Rockwell.
- Tabla 4.2.16** Valores teóricos y experimentales de los diferentes materiales.
- Tabla 4.2.17** Factor global de acoplamiento matriz -fibra.

- Tabla 4.2.18** Factor global específico para el acoplamiento matriz - fibra.
- Tabla 4.2.19** Efecto de la operación de corte con molino sobre las dimensiones de las fibras.
- Tabla 4.2.20** Efecto de la operación de difusión sobre el tamaño de las fibras.
- Tabla 4.2.21** Efecto de la operación de inyectado sobre las dimensiones de las fibras.
- Tabla 4.2.22** Índice de fluidez (AMST).
- Tabla 4.2.23** Ecuaciones de regresión de las diferentes gráficas mostradas en este capítulo.

#### **ANEXO A4.2.1.- DATOS EXPERIMENTALES**

- Tabla A4.2.1.1** Pesos específicos de los diferentes materiales estudiados.
- Tabla A4.2.1.2** Pesos específicos de la matriz y de las fibras.
- Tabla A4.2.1.3** Fracciones de las fibras en tanto por ciento de volumen.

#### **APARTADO 4.3.- EVOLUCION DE LA PROPIEDADES DEL POLIESTIRENO SOMETIDO A RECICLAJE**

- Tabla 4.3.1** Fuerza, alargamiento y trabajo a la rotura.
- Tabla 4.3.2** Módulo elástico y Carga máxima a tracción. Valores absolutos y específicos del PS en los ciclos 1 a 24.
- Tabla 4.3.3** Módulo elástico y Carga máxima. Valores absolutos y en índices.
- Tabla 4.3.4** Reducciones de las propiedades mecánicas.
- Tabla 4.3.5** Módulo y Carga a la flexión.
- Tabla 4.3.6** Comparación de las características en tracción y flexión.
- Tabla 4.3.7** Valores de resistencia al impacto y dureza Rockwell.
- Tabla 4.3.8** Valores índice de resistencia al impacto y dureza.
- Tabla 4.3.9** Evolución de los índices de fluidez.
- Tabla 4.3.10** Resultados de la cromatografía HPLC y el MFI.
- Tabla 4.3.11** Resultados analíticos de los polímeros de PS reciclados. Módulos y Cargas a tracción valores absolutos y específicos.
- Tabla 4.3.12** Valores del índice del módulo elástico, carga, peso molecular e índice de fluidez.
- Tabla 4.3.13** Ecuaciones de regresión de las diferentes gráficas mostradas en este capítulo.

**ANEXO A4.3.1.- DATOS EXPERIMENTALES**

**Tabla A4.3.1.1** Correlación entre los tiempos de retención y los pesos moleculares del poliestireno.

**APARTADO 4.4.- EFECTO DEL RECICLADO SOBRE LAS DIMENSIONES DE LAS FIBRAS**

**Tabla 4.4.1** Efectos globales de los reciclados sobre las dimensiones de las fibras de refuerzo.

**Tabla 4.4.2** Evolución global de las dimensiones de las fibras en el transcurso de todas las operaciones.

**Tabla 4.4.3** Evolución de las dimensiones durante las etapas de dispersión-extrusión y primera inyección.

**Tabla 4.4.4** Evolución de las dimensiones de la fibra durante el proceso de reciclado.

**Tabla 4.4.5** Número de reducciones en cada periodo de inyección-reciclado.

**Tabla 4.4.6** Resumen de todos los efectos referidos a la operación de corte con molino tomada como base 100.

**Tabla 4.4.7** Características de las fibras de cáñamo sin tratar respecto a su valor crítico.

**Tabla 4.4.8** Características de las fibras de cáñamo tratadas con AKD respecto a su valor crítico.

**Tabla 4.4.9** Ecuaciones de regresión de las diferentes gráficas mostradas en este capítulo.

**ANEXO A4.4.2.- CÁLCULO DE LAS LONGITUDES CRÍTICAS**

**Tabla A4.4.2.1** Relación entre la longitud de la fibra de cáñamo y su longitud crítica.

**Tabla A4.4.2.2** Relación entre la longitud de la fibra de cáñamo tratada y su longitud crítica.

**Tabla A4.4.2.3** Relación entre la longitud de la fibra de vidrio y su longitud crítica.

**APARTADO 4.5.- Evolución de las propiedades de los materiales reforzados sometidos veinticuatro ciclos de reciclaje**

**Tabla 4.5.1** Fuerza y alargamiento a rotura por tracción.

**Tabla 4.5.2** Módulo y carga a tracción del PSf . Valores absolutos y específicos.

**Tabla 4.5.3** Índice de módulo y carga a tracción del PSf.

**Tabla 4.5.4** Módulo y carga a tracción del PSft. Valores absolutos y específicos.

|                     |   |
|---------------------|---|
| <b>Tabla 4.5.5</b>  | Índices de Módulo y Carga a tracción del PSft.  |
| <b>Tabla 4.5.6</b>  | Módulo y Carga en el primer y último ciclo.   |
| <b>Tabla 4.5.7</b>  | Índices del Módulo y Carga en el primer y último ciclo.   |
| <b>Tabla 4.5.8</b>  | Módulo y Carga a tracción del PSfv. Valores absolutos y específicos.  |
| <b>Tabla 4.5.9</b>  | Índices de Módulo y Carga a tracción del PSfv.  |
| <b>Tabla 4.5.10</b> | Módulo y Carga en el primer y último ciclo.   |
| <b>Tabla 4.5.11</b> | Módulos y Cargas a tracción de los materiales en los 24 ciclos.   |
| <b>Tabla 4.5.12</b> | Pérdidas porcentuales del módulo y de la carga de los cuatro materiales en el intervalo de 24 ciclos.                           |
| <b>Tabla 4.5.13</b> | Evolución del trabajo a la rotura por tracción.   |
| <b>Tabla 4.5.14</b> | Módulo elástico i carga a rotura por flexión.   |
| <b>Tabla 4.5.15</b> | Evolución de la energía de rotura por impacto Charpy.   |
| <b>Tabla 4.5.16</b> | Evolución porcentual de la energía de rotura por impacto.   |
| <b>Tabla 4.5.17</b> | Evolución de la dureza Rockwell.  |
| <b>Tabla 4.5.18</b> | Módulos específicos de los materiales y longitudes de las fibras.   |
| <b>Tabla 4.5.19</b> | Carga a tracción de los materiales y longitudes de las fibras.  |
| <b>Tabla 4.5.20</b> | Cargas específicas a tracción de los materiales y longitudes de las fibras.   |
| <b>Tabla 4.5.21</b> | Trabajo específico a la rotura por tracción y longitud de las fibras.   |
| <b>Tabla 4.5.22</b> | Energía específica de rotura por impacto Charpy y longitud de las fibras de las fibras de los materiales y ciclos de reciclado. |
| <b>Tabla 4.5.23</b> | Módulos específicos de los materiales, Pm y MFI de la matriz.   |
| <b>Tabla 4.5.24</b> | Módulo a tracción e índice de fluidez de los 4 materiales y ciclos.   |
| <b>Tabla 4.5.25</b> | Cargas específicas a la tracción de los materiales, Pm y MFI de la matriz.  |
| <b>Tabla 4.5.26</b> | Factores de alineación.   |
| <b>Tabla 4.5.27</b> | Estimación del tamaño de las fibras según el MFI del material.  |
| <b>Tabla 4.5.28</b> | Ecuaciones de regresión de las diferentes gráficas mostradas en este capítulo.  |



## **Capítulo 1**

### **INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS**



## ÍNDICE

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1.1.Prólogo</b>  | <b>5</b>  |
| 1.1.1 Introducción  | 5         |
| 1.1.2 El mercado de los Materiales plásticos                                      | 9         |
| 1.1.2.1 La contribución del poliestireno al empleo de materiales plásticos        | 12        |
| 1.1.2.2 Materias primas complementarias en la fabricación de materiales plásticos | 12        |
| 1.1.2.3 El subsector del recuperado y reciclado de los plásticos                  | 13        |
| 1.1.3 Los materiales compuestos de base polimérica                                | 13        |
| 1.1.4 El mercado de las fibras vegetales  | 14        |
| 1.1.4.1 La aportación del cáñamo al mercado de las fibras vegetales               | 14        |
| <b>1.2 Objetivos de la tesis</b>  | <b>17</b> |
| 1.2.1 Objetivo genérico   | 19        |
| 1.2.1.1 Formulación de las hipótesis del trabajo                                  | 19        |
| 1.2.1.2 Proceso general para la verificación de las hipótesis                     | 20        |
| 1.2.2 Marco teórico sobre el que se desarrolla la Tesis                           | 21        |
| 1.2.3 Diseño general de la investigación y del trabajo experimental               | 22        |
| 1.2.4 Estructuración de la Tesis  | 26        |
| <b>1.3 Referencias del capítulo por orden de mención en el texto</b>              | <b>27</b> |



## **1.1 Prólogo**

Durante el año 2002 en el conjunto de países formados por la UE, EEUU, Canadá, Méjico y Japón, la transformación de materias plásticas representó un volumen de 100 millones de toneladas, con un incremento del 1,5 % respecto al año anterior.

De esta cantidad el 78% se agrupa en 5 familias de composición semejante: Polietilenos, Polipropilenos, Policloruro de vinilo, Polietilentarftalato y Poliestireno.

La mayor parte de estas materias se dedican cada vez más para la fabricación de bienes que tienen un ciclo de vida corto, generando su utilización cada vez mayores cantidades de residuos.

En el caso del Poliestireno, solo en el mercado Español, su utilización presenta una cifra de negocio de 227 millones de € al año, y un consumo de 7 Kg. /persona cada año. Para producir estos 7 Kg. de Poliestireno, es necesario una cantidad de energía equivalente a 200 Kw.-h (C.E.P. 2001).

La recuperación de estos materiales vía reciclado, representa, un porcentaje relativamente pequeño, que no superan el 10 % de la cantidad producida. (Doménech, X. 1995).

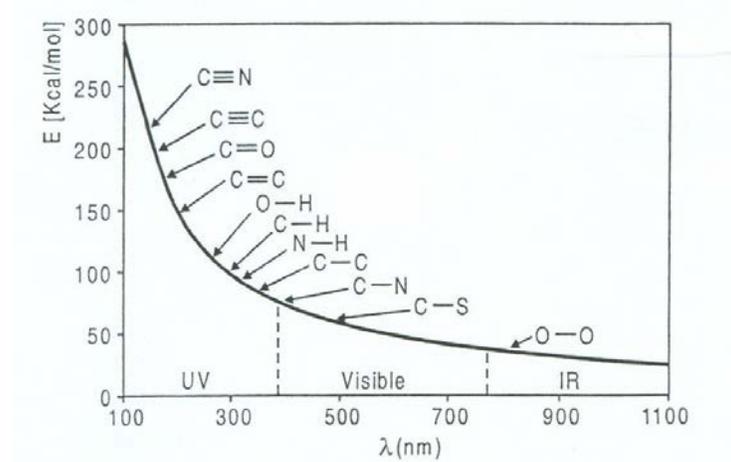
No obstante todas las predicciones indican que el porcentaje se incrementará de forma exponencial en los próximos años.

### **1.1.1 Introducción**

El poliestireno es uno de los materiales plásticos más estable ante los procesos de degradación, debido al anillo de benceno que hay en su molécula (Weir, A, 1982). Para romper uno de sus enlaces se requiere una cantidad de energía

## Capítulo 1

que es difícil de suministrar durante su ciclo de vida y en los procesos de reciclado, manipulación y transformación (Rabek, J.F. 1993; Allen, N.S. 1995; Rabek, J.F. 1996). En la figura 1.1 se reproduce la curva de energía y la longitud de onda de la radiación necesaria para la rotura de enlaces. En el caso del poliestireno la longitud de onda que afecta a su anillo de benceno se encuentra en la región del UV entre los valores 150 y 200 nm.



**Figura 1.1** Energía necesaria para romper los enlaces químicos (Balar et al. 2002)

Por su estabilidad molecular y mínimas posibilidades de migración hacia los productos con los que puede estar en contacto durante mucho tiempo, se utiliza para aplicaciones que requieren la máxima seguridad ante la contaminación, como son el envasado de alimentos, de productos de cosméticos y de química fina.

Sus características de estabilidad química, su transparencia, su alto valor de aislamiento eléctrico y sonoro convierten al poliestireno en uno de los materiales plásticos más nobles.

Los productos transformados de poliestireno con destino a aplicaciones de contenedor de alimentos, de cosméticos, y electrodomésticos, se caracterizan por tener un ciclo de vida muy corto, de forma que parte de este material acaba rápidamente como un residuo. Puede ser que se recicle pero de forma mayoritaria tiende a ser incinerado (C.E.P, 2001).

De forma que habrá requerido un gran esfuerzo en la extracción, transporte, refino, en el proceso para lograr el estireno, además de la polimerización y transformación del poliestireno para que en cuestión de días, un recipiente de yogurt termine incinerado.

Los materiales procedentes de envasado alimentario y cosméticos, en el caso de que se reciclaran, difícilmente volverían al circuito de alimentación, debido a las exigencias de la normativa alimentaría. Pero se puede pensar en otras aplicaciones antes de que termine incinerado.

La disminución más notable de las propiedades enunciadas del PS, cuando se somete a un proceso de recuperación que incluya las operaciones de clasificación, lavado y tratamiento mecánico para convertirlo en nueva granza capaz de ser inyectada o aglomerada, se manifiesta fundamentalmente en una pérdida de su transparencia inicial.

A un poliestireno procedente de una primera utilización se le puede añadir colorante u otros materiales para tener otras posibilidades de aplicación, donde las propiedades de transparencia y las exigencias que requiere para el contacto alimentario no sean necesarias.

Otra gran aplicación consiste en recuperarlo para fabricar compuestos reforzados con fibras.

Los materiales plásticos reforzados con fibras son cada vez más demandados. Desde finales de los años cincuenta la industria química y la mecánica del transporte y navegación han progresado de forma exponencial en el empleo de matrices termoestables reforzadas con fibras de vidrio. Con los materiales reforzados con fibras de vidrio, ha surgido el problema de su eliminación, ya que lo convierten en un material parcialmente no degradable. Aunque estos materiales se incineren presentan un residuo de naturaleza vítrea difícil de manipular y también de reciclar (Watson, A. 1985).

## Capítulo 1

---

Las directrices de la UE estimulan los estudios e investigaciones sobre la utilización de las fibras de origen vegetal para incorporarlas como refuerzo de materiales plásticos, con un doble objetivo: primero fomentar el uso de materiales que no presenten problemas en su eliminación y/o en su reciclado, y en segundo dar un valor añadido a los productores del sector primario que cultivan plantas anuales, y que una parte importante de ellas se pueden dedicar a la producción de fibras. (Bledzki, A.K. et al. 1991).

Por otra parte los fabricantes de vehículos de transporte están cada vez más interesados en disponer de materiales que, manteniendo las características que requiere el diseño mecánico, aporten una disminución de su peso. En este sentido para esta industria, tiene cada vez mayor importancia tratar de las propiedades específicas, entendiéndose como tales aquellas que expresan la característica mecánica dividida por su peso específico (Fink, H.P. et al. 1994), (Nabi, D. et al.1999)

En este campo, las fibras minerales y sintéticas empleadas como refuerzo de materiales, aportan una solución novedosa respecto a la utilización de metales y aleaciones. En el caso de las fibras vegetales la contribución es muy notable, tiene un peso específico inferior a las fibras de vidrio, buenas propiedades mecánicas y para su obtención no necesitan ni la inversión ni el grado de conocimiento tecnológico que requiere la fabricación de las fibras sintéticas. (Nevell, T.P. et al. 1985), (Denes F. 1997)

Dentro de la gama de fibras vegetales de producción anual que se pueden utilizar como refuerzo de matrices poliméricas se encuentran las procedentes de las plantas de cáñamo.

Las fibras de cáñamo se utilizan desde hace siglos para la fabricación de cuerdas debido a su excelente comportamiento cuando se someten a esfuerzos de tracción, y también por su buena resistencia al agua tanto dulce como la del mar. La estopa de cáñamo untada con “pez” se ha utilizado en los últimos 7000 años para calafatear embarcaciones. De las embarcaciones recuperadas después de haber estado hundidas durante más de 2000 años en

el Atlántico Norte y también en aguas más calidas como las del Mediterráneo, se ha podido constatar el buen estado de las fibras empleadas en el calafateo de embarcaciones.

### 1.1.2 El mercado de los materiales plásticos

El consumo anual de materiales plásticos en España es de 3,6 millones de toneladas, con una tendencia de incremento anual del 5%. En las figuras 1.2 y 1.3 se puede ver la evolución seguida del consumo de materias plásticas y el consumo por persona y año en España durante el periodo comprendido entre 1955 y el año 2000.

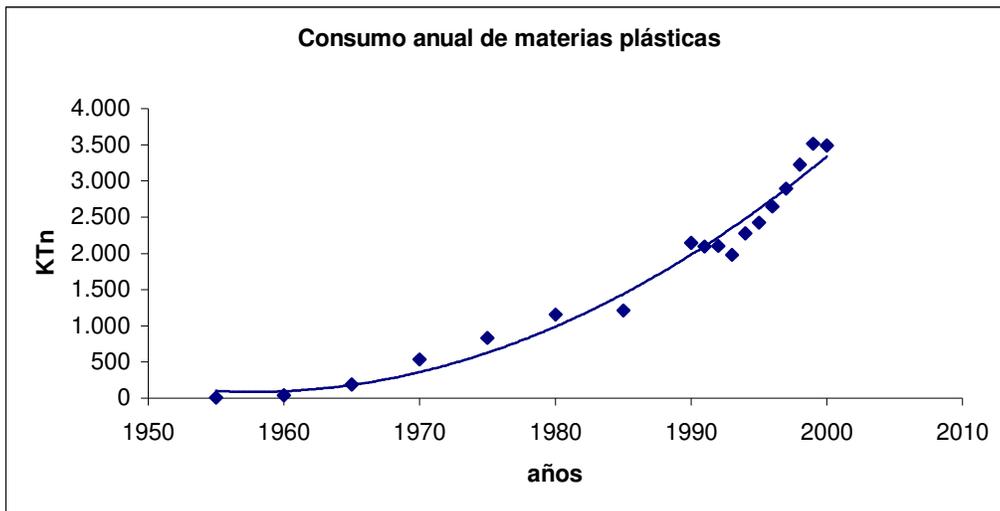


Figura 1.2 Evolución del consumo de materias plásticas en España desde 1955 al año 2000

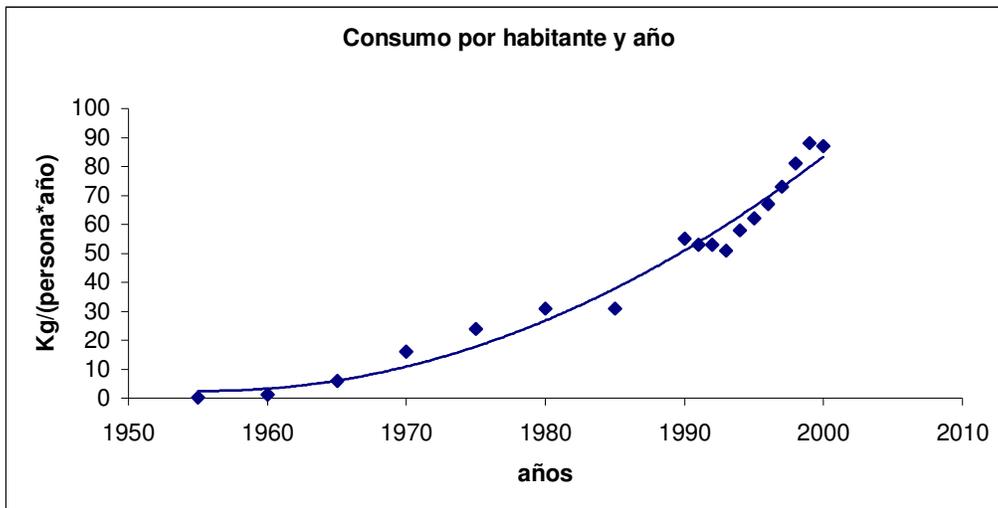


Figura 1.3 Consumo de materias plásticas por persona y año en España durante los años 1955 al 2000

El sector del envase y embalaje es el principal mercado que utiliza los materiales plásticos, con un consumo anual que representa el 45% del total, y con un crecimiento anual del 5%. Este porcentaje representa 1,6 millones de toneladas a las que se suman 80.000 toneladas más cada año (C.E.P., 2001).

El segundo mercado consumidor es el de la construcción, que absorbe el 13% de la producción total con un incremento anual del 8%.

El tercer mercado es el de la automoción, con el 8% del consumo total y con un crecimiento anual del 10%.

Entre los tres mercados mencionados consumen el 68% de la producción total, que representa una cifra de 2.376.000 toneladas, con un incremento anual de 148.000 toneladas, que representan un 6,19%.

De los tres mercados, el del envase y embalaje es el que fabrica los productos con un ciclo de vida menor. Entre los que destacan los sacos, bolsas, filmes, botellas, bidones, contenedores, tapones, rafias, mallas y redes, láminas, planchas, cuerpos huecos, cajas, cestas, tarrinas para productos lácteos, vasos de máquinas automáticas, bandejas (huevos, fresón, fruta), cajas para

pescado, embalaje de protección, frascos para perfumería y droguería, rellenos de embalaje etc. (C.E.P, 2001). Muchos de estos productos son de usar y tirar.

Los productos empleados en el sector de la construcción tienen un ciclo de vida mayor, entre los que destacan: tuberías y accesorios, perfiles para ventanas, persianas, recubrimientos de suelos, impermeabilización, aislamientos térmicos y frigoríficos, suelos deportivos, depósitos y conductos sanitarios, revestimientos de fachadas, imitación de piedra y madera.

Los productos de ciclo de vida intermedia se sitúan entre los anteriores y son los empleados por la industria de la automoción, entre los que podemos destacar cajas de baterías, espumas rígidas para camiones y barcos, espumas semirígidas para parachoques, espumas flexibles, recubrimientos interiores, perfilera, masillas, piezas de habitáculo, depósitos de gasolina, tubos, enfelpados, piezas moldeadas, revestimientos.

Los materiales plásticos son el material por excelencia utilizado en los acabados internos del automóvil, en estas aplicaciones se contabiliza el 50% del total del plástico utilizado por este sector.

Las tendencias que se sigue lleva a la sustitución del PVC por otros plásticos, y a la eliminación de los materiales que producen olores.

El objetivo - tendencia de la industria del transporte es la reducción de peso, la libertad de diseño y la seguridad pasiva.

### **1.1.2.1 La contribución del poliestireno al empleo de materiales plásticos**

El poliestireno contribuye al mercado de los plásticos en España con un consumo anual de 300.000 toneladas lo que equivale a 7,5 Kg. por persona y año tal como decíamos anteriormente (C.E.P, 2001).

En los tres mercados que analizamos, la contribución del poliestireno es de:

- Envase y embalaje, 115.000 toneladas, principalmente cubriendo la fabricación de tarrinas para productos lácteos, vasos, protección de huevos, fresón, alvéolos para fruta, calas para pescado, embalaje de protección, frascos de cosmética y droguería, rellenos de embalaje.
- En el sector de la construcción, fundamentalmente se utiliza como aislamiento térmico, con un consumo anual de 35.000 toneladas.
- En el sector de la automoción tiene una presencia muy pequeña limitándose a los acabados que simulan madera o metal. En el mercado de electrodomésticos se consume 66.000 toneladas anuales.
- Con destino la fabricación de juguetería, muebles, tacones de zapatos, equipos informáticos, audiovisuales, piezas industriales, participa con 85.000 toneladas (C.E.P, 2001).

### **1.1.2.2 Materias primas complementarias en la fabricación de materiales plásticos**

Los plastificantes aportan 75.000 toneladas y las cargas y refuerzos, 280.000 toneladas.

Entre las cargas destacan el carbonato cálcico de forma mayoritaria con 190.000 toneladas y las fibras de vidrio con 50.000 toneladas.

### **1.1.2.3 El subsector del recuperado y reciclado de los plásticos**

El mercado de reciclados y recuperados tiene, relativamente, poca entidad, si se compara con el consumo total, ya que asciende a 300.000 toneladas para todos los tipos de plásticos, es decir, se recupera el 8,3 % de lo producido.

Respecto a la recuperación de poliestireno la cifra asciende a 18.000 toneladas que representan un 6% del producido.

Si lo referimos a la cantidad dedicada a los productos de menor ciclo de vida representa una recuperación del 15,6%. Es decir el mercado potencial de la recuperación del poliestireno está por hacer.

### **1.1.3 Los materiales compuestos de base polimérica**

Los materiales plásticos reforzados con fibras tienen una amplia trayectoria de empleo en la ingeniería de materiales. (Bataille, P. et al. 1989), (Bigg, D.M. et al. 1988), (Jacobson, R.E. et al. 1985), (Klason, C. et al. 1986), (Sanadi, A.R. et al. 1985)

Entre las características de estos materiales compuestos se encuentran el bajo peso específico, una rigidez regulable en un amplio campo, que puede variar desde una rigidez elevada hasta una capacidad de alargamiento inmejorable, resistencia química, buena absorción de vibraciones, buena estabilidad dimensional y resistencia a la fatiga.

Durante las dos últimas décadas, como una tendencia generalizada por lo natural y la protección del medio ambiente, las cargas y refuerzos de origen natural han experimentado una atención especial por parte de numerosos investigadores de todo el mundo para el desarrollo de materiales compuestos de base polimérica (F.A.O, 1999<sup>a</sup>), (Agopyan, V. 1997), debido a las ventajas que tiene su producción (Michaeli, W. 1989):

- Peso específico inferior a las fibras de vidrio.
- Su manipulación no entraña riesgos medioambientales.
- Carácter biodegradable.
- Alta resistencia a la tracción.
- Bajo coste.
- Requieren instalaciones de procesado muy sencillas y que requieren poca inversión.

No todo son ventajas, las fibras vegetales tienen un carácter marcadamente hidrófilo debido a la presencia de grupos -OH, al contrario de lo que ocurre con muchos, que demuestran un comportamiento hidrófobo. (Gañán, P. 2000), (Sanadi, A.R. et al. 1993)

Para solucionar este problema se ha recurrido a diferentes estrategias que abarcan desde la modificación de la fibra o la matriz a la adición de un tercer componente en el sistema. (Bisanda, E.1991), (Snijeder, M.H.B. 1999), (Sanadi, A.R. et al. 1994a), (Sanadi, A.R. et al. 1994b)

### **1.1.4 El mercado de las fibras vegetales**

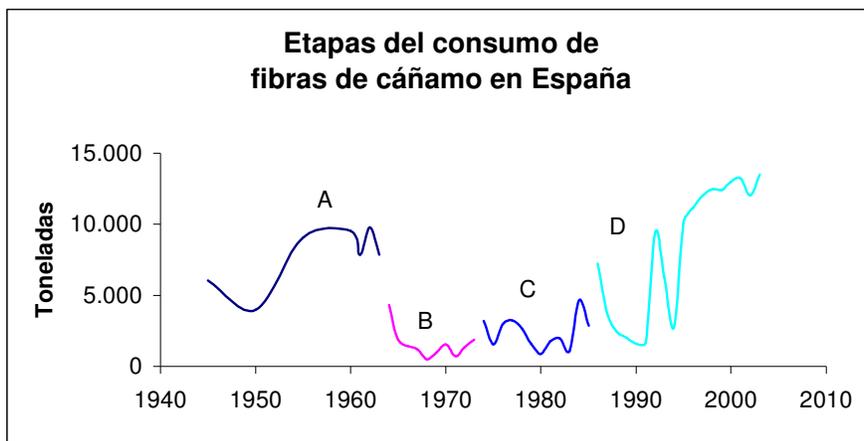
En un material compuesto que utilice las fibras como refuerzo, una buena parte de las características mecánicas se deben a las fibras. Las fibras se clasifican en función de su naturaleza, composición y tamaño. En la clasificación de las fibras se distinguen las minerales (fibras de vidrio), las sintéticas (poliamida, poliéster, aramida), las artificiales (rayón, fibrana,) y las naturales (las derivadas de la celulosa y las de origen animal).

#### **1.1.4.1 La aportación del cáñamo al mercado de las fibras vegetales**

En la figura 1.4 se representa la evolución del consumo de fibras de cáñamo en España. Este consumo experimentó una demanda creciente durante el periodo A, como consecuencia del aumento de la población y tímidamente con el incremento de la renta.

Con la aparición en el mercado nacional en 1955 del Nylon, primero sufre un estancamiento para posteriormente disminuir drásticamente (Pogorzelsky, J. 2000). (Periodo B).

A mediados de los años 70 con el crecimiento de los grupos neorrurales hay un giro hacia lo natural, y el cáñamo tiende nuevamente hacia un crecimiento (periodo C). Crecimiento que continúa durante la década de los 90 (periodo D). Actualmente, los cultivos han quedado casi reducidos a los que se realizan en Cataluña. Estos cultivos no pueden abastecer la demanda, y esta se está cubriendo mayoritariamente con importaciones. (M.A.P.A, 2002)



**Figura 1.4** Etapas del consumo de fibras de cáñamo en España



## 1.2 Objetivos de la tesis



## **1.2 Objetivos de la tesis**

Todo lo dicho influye en el deseo de profundizar en el conocimiento de la evolución de las propiedades de los materiales compuestos de base polimérica reforzados con fibras naturales al ser reciclados de una forma repetitiva.

### **1.2.1 Objetivo genérico**

Conocer la influencia que ejerce un proceso de reciclado sobre las propiedades mecánicas de cuatro materiales fabricados a partir de una misma matriz polimérica y diferentes tipos de refuerzos.

#### **1.2.1.1 Formulación de las hipótesis del trabajo**

En el grupo Lepamap se investiga sobre materiales poliméricos y fibras naturales. A lo largo de los últimos años se ha intensificado la investigación con materiales compuestos de base polimérica termoplástica. Cuando se planteó este trabajo, se formularon como hipótesis cuestiones que por elementales que parezcan, aplicadas a unos materiales muy concretos, no se tenía la certeza de su contestación.

- 1. Con los materiales obtenidos por inyección del PS reforzado con fibras celulósicas o minerales, se logra mejorar sensiblemente las propiedades mecánicas del PS.*
- 2. La mejora de las propiedades alcanzadas es proporcional a las características de las fibras de refuerzo.*
- 3. Si se usan fibras de cáñamo como refuerzo del PS se logra un material con mejores propiedades. Estas propiedades son mejores si las fibras han sido tratadas con AKD.*

4. *Si se refuerza el PS con fibras de vidrio, se logra un material con mejores propiedades que si se refuerza con fibras de cáñamo.*
5. *Si el PS, o los materiales de PS reforzados con cualquiera de los tres tipos de fibras, se recicla mediante un proceso de recuperación del material (tratamiento mecánico y nueva inyección) las propiedades mecánicas iniciales disminuyen.*
6. *Al reciclar los materiales de PS reforzados con fibras de cáñamo (para ser nuevamente inyectados) las fibras se destruirán progresivamente por acción del calor.*
7. *Al reciclar el material de PS reforzado con fibras de vidrio (para ser nuevamente inyectado) las fibras no se destruirán por acción del calor.*
8. *Las propiedades de los materiales reforzados con fibras de vidrio comparados con los reforzados con fibras de cáñamo tienen mayores probabilidades de estabilidad ante los ciclos de reciclado.*
9. *Las propiedades de los materiales de PS y de PS reforzado con fibras no se mantendrán más allá de 5 o 6 ciclos de reciclado.*

#### **1.2.1.2 Proceso general para la verificación de las hipótesis**

1. Preparar las fibras de cáñamo para ser difundidas en la matriz de PS.
2. Fabricar tres materiales compuestos, empleando en cada uno de ellos la misma matriz de PS y reforzando uno, con fibras de cáñamo tratadas con AKD, otro con fibras de cáñamo sin tratar y el tercero con fibras de vidrio.

3. Obtener probetas por inyección del PS y de los tres materiales reforzados. Realizar los ensayos de tracción, flexión, impacto y dureza con los cuatro materiales.
4. Reciclar los cuatro materiales para obtener nuevas probetas por inyección que permitan valorar el efecto del reciclado sobre sus propiedades mecánicas.
5. Efectuar análisis complementarios de la matriz de PS y de las fibras de refuerzo en cada ciclo para valorar el efecto del reciclaje.
6. Repetir el proceso de reciclado durante un número de ciclos que permita contrastar las hipótesis del trabajo.

### **1.2.2 Marco teórico sobre el que se desarrolla la Tesis**

El marco teórico de la tesis se desarrolla alrededor de la temática que se cita:

1. Los materiales poliméricos termoplásticos.
2. Los materiales compuestos formados por matriz termoplástica reforzada con fibras.
3. Las fibras naturales procedentes de plantas de ciclo anual: cáñamo.
4. Las fibras minerales: vidrio tipo E.
5. Los procesos de conformación por inyección.
6. Los ensayos mecánicos para la caracterización de los materiales.
7. El análisis morfológico de las fibras de refuerzo.
8. El uso de herramientas analíticas de caracterización de los materiales.
9. El análisis de imagen para las mediciones microscópicas.
10. El reciclado de materiales.

### **1.2.3 Diseño general de la investigación y del trabajo experimental**

Se parte de una revisión de la bibliografía sobre los materiales utilizados, y sobre los materiales compuestos, que nos permita conocer el Estado del Arte.

Los trabajos experimentales se han realizado en los siguientes laboratorios de la Universitat de Girona (UdG):

**1.** La parte experimental relativa a la preparación de las fibras, la fabricación de la grana del material compuesto, la inyección para obtener las piezas a ensayar y las de análisis de fluidez de los materiales se han realizado en los laboratorios de investigación industrial del grupo GR34 Lepamap de la UdG, que cuenta con el equipamiento que se relaciona en el capítulo 3. Los trabajos realizados fueron los siguientes:

**1.a.** Fabricar los cuatro materiales enunciados, producir piezas por inyección destinadas a ensayos mecánicos de tracción, flexión, impacto y dureza.

**1.b.** Uno de los materiales se formó con poliestireno sin refuerzos.

**1.c.** El segundo se fabricó con una matriz de poliestireno al 70% en peso, reforzada con fibras de cáñamo al 30% en peso.

**1.d.** El tercer material se fabricó con una matriz de poliestireno al 70% en peso, reforzada con fibras de cáñamo al 30% en peso. Las fibras fueron tratadas químicamente con AKD.

**1.e.** El cuarto material se fabricó con una matriz de poliestireno al 70% en peso, reforzado con 30% en peso de fibras de vidrio E.

**2.** Los ensayos físicos de materiales, se realizaron con el equipo de ensayos universales que el Grupo Lepamap tiene instalado en los Servicios Centrales de Investigación de la UdG en el edificio PII.

3. Los análisis con cromatografía líquida se realizaron con el equipo del laboratorio que el Departamento de Ingeniería Química de la UdG tiene en edificio PI.

4. Los análisis termográficos con DSC se realizaron en el laboratorio de Análisis Térmico del departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica que la UdG tiene en el edificio PII.

5. Los análisis de microscopía óptica y de electrónica de rastreo se realizaron con los equipos del Servicio Central de Investigación de la UdG en el edificio PII.

6. Los análisis FTIR, se realizaron en el laboratorio de Química Instrumental de la Facultad de Ciencias de la UdG.

Todos los ensayos se realizaron conforme a lo indicado en la normativa específica según ASTM y EN.

Se han utilizado las probetas para conocer sus características mecánicas y otros factores de caracterización química y microscópica del material.

Fueron recuperadas todas las probetas inyectadas y ensayadas para producir granza reciclada que nuevamente inyectamos para obtener probetas con las que volver a repetir el ciclo.

Repetimos el procedimiento las veces necesarias hasta lograr unos resultados que nos permitieran conocer o predecir el comportamiento del compuesto.

En cada operación de reciclado sometimos el material a agresiones de esfuerzos mecánicos al ser triturado y a agresiones térmicas derivadas del proceso de inyección.

## Capítulo 1

---

Por comparación de los resultados analíticos de los materiales antes y después de cada ciclo pudimos valorar el efecto producido por el reciclado en el material.

Como aclaración del proceso seguido se puede ver en la figura 1.5 un diagrama de bloques donde se especifican las operaciones y las secuencias seguidas con cada uno de los materiales producidos. La diferencia entre los cuatro materiales radica, como hemos dicho anteriormente, en que uno no tiene refuerzos, y los otros tres diferentes fibras.

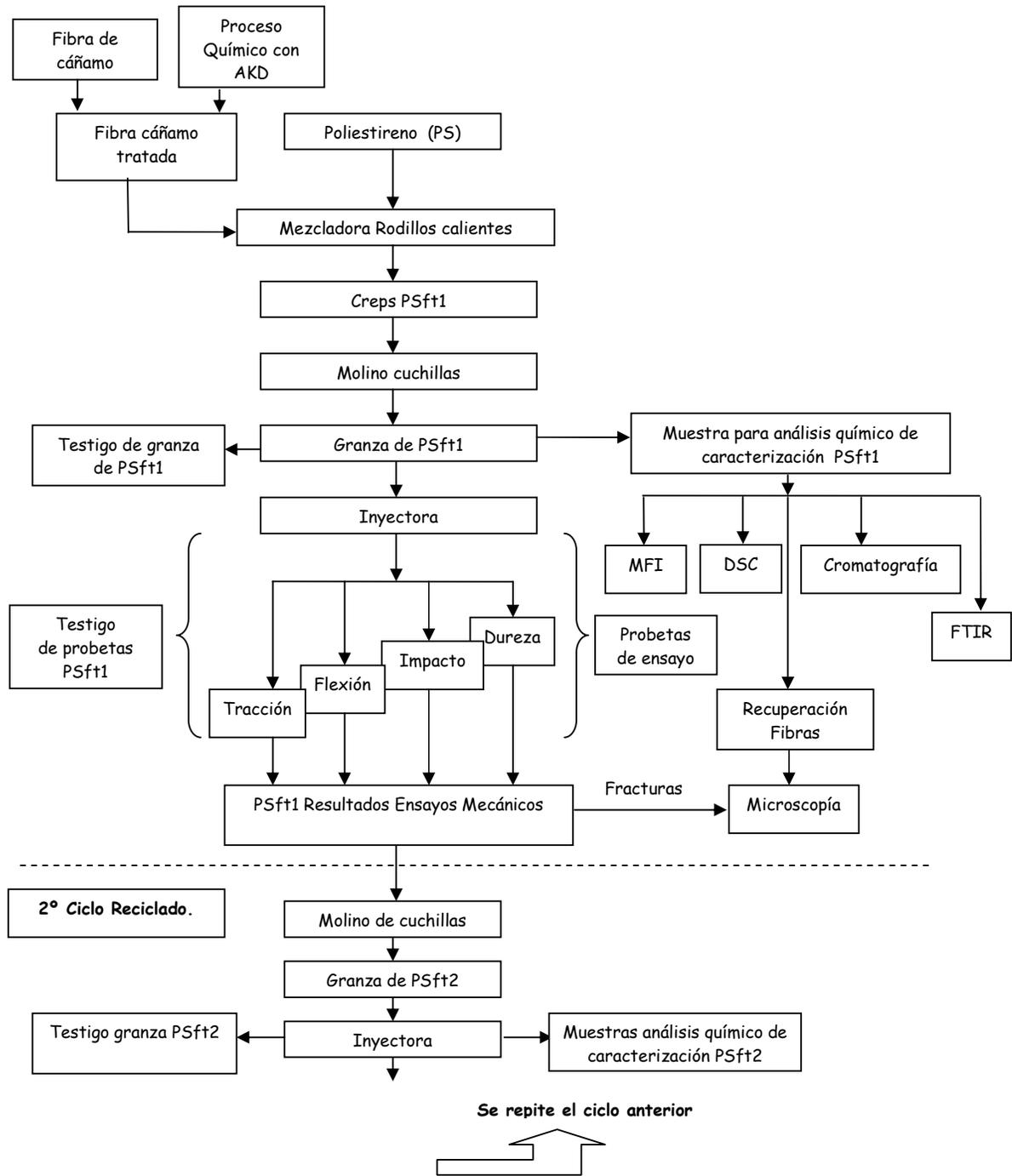


Figura 1.5 Diagrama de bloques del proceso a seguir con el PSft

**1.2.4 Estructuración de la Tesis**

**Capítulo 1º Introducción y Objetivos de la Tesis**

**Capítulo 2º Fundamentos teóricos y Estado del Arte**

- 2.1 Materiales compuestos.
- 2.2 Fibras de refuerzo.
- 2.3 Materiales poliméricos.
- 2.4 Agentes de acoplamiento

**Capítulo 3º Fase experimental: Materiales, equipos y procedimientos**

**Capítulo 4º Resultados y discusión**

- 4.1 Caracterización de los materiales empleados.
- 4.2 Propiedades de los cuatro materiales fabricados.
- 4.3 Evolución de las propiedades del PS en 24 ciclos de reciclado.
- 4.4 Efecto de reciclado sobre las fibras de refuerzo
- 4.5 Evolución de la propiedades de los tres materiales de matriz polimérica de PS reforzado con fibras, durante los 24 ciclos de reciclado.

**Capítulo 5º Resultados de la verificación de hipótesis y Conclusiones**

**Capítulo 6º Referencias**

### 1.3 Referencias del capítulo por orden de mención en el texto

- C.E.P. 2001** “El sector de los plásticos, estadísticas, situación, perspectivas Edición 2001. Centro Español del plástico”
- Doménech X. 1995** “Química ambiental. El impacto de los residuos sólidos” 3ªEd. Miraguano Ediciones Madrid.
- Weir, A. 1982** “Photo-oxidative reactions of polystyrene and of ring substituted polystyrenes. Grassie N, editor. Developments in polymer degradation—4. London: Applied Science Publishers; 1982. p. 143 (Chapter 5).”
- Rabek, J.F. 1993** “Polymer photodegradation—mechanisms and experimental methods”. London: Chapman & Hall.
- Allen, N.S. 1995** “Current trends in polymer photochemistry”. New York: Ellis Horwood.
- Rabek, J.F. 1996** “Photodegradation of polymers. Physical characteristics and applications”. Berlin: Springer Verlag.
- Balart et al. 2002** “Problemes resolts d’enginyeria dels materials polimèrics i compostos”. Monografies de la UPV.
- Watson 1985** “Polystyrene and Styrene”. AChS. Polymer Science Applied.
- Bledzki, A.K. 1991** Progress in Polymer Science 999;24:221–74.
- Fink, H.P. et al, 1994** “Azko-Nobel viskose chemistry seminar

- challenge in cellulosic man-made fiber”, Estocolmo.
- Nabi, D. et al. 1999** Avances in Polymer Technology. Vol.18.4. 351-363.
- Nevel, T.P. et al. 1985** “Cellulose chemistry and its applications”. New Cork. Wiley.
- Denes F. 1997** “Lignocellulosic-Plastics Composites”. Ed. Unesp Publisher. Botucatu.Brasil.
- Bataille, P. et al 1989** Polym. Compos. 10,103.
- Bigg, D.M. et al. 1988** J.Thermoplastic Compo. Material, 1,146.
- Jacobson, R.E. 1985** ”US base agricultural ‘waste products’ as fillers in a polypropylene homopolymer”. Proceedings, biomass conference of the Americas: Energy, environment, Agriculture and Industry. August, Potland.
- Klason, C. 1986** “Cellulose in Polymer Composites”. Compositesystems from natural and synthetic polymers. Elsevier science, Amsterdam.
- Sanadi, A.R. 1985** J.Material Science, 21 4299.
- FAO. 1999a** “Food and Agriculture Organization of the United Nation”. Intergovernmental Group on Hard Fibres / Interbovermental Group on Jute, Kenaf and Allied Fibres. Intersessional note FAO.
- FAO. 1999b** “Agriculture statistical database at. <http://apps.fao.org/default.htm>.

- 
- Agopyan V. 1997** "Uso de materiales de fibras vegetales en la construcción civil". Seminario Iberoamericano 1997 de materiales compuestos fibrorreforzados. Universidad del Valle/ Cytel
- Michaeli /W/C 1987** "Tecnología de los composites". Ed. Hanser.
- Gañán, P. 2000** "Desarrollo de materiales poliméricos reforzados con fibras de fique". Tesis doctoral. UPV.
- Sanadi, A.R. 1993** "Interphase modification in lignocellulosic fiber-thermoplastic composites". Engineering for sustainable development: AICHE summer national meeting, paper 24f.
- Bisanda E. 1991** "Efectos del tratamiento con silanos sobre las propiedades mecánicas y físicas de los composites de sisal-epoxi". Composites Science and Technology. Oxford. Vol. 41.
- Snijeder, M.H.B.1999** "Polyolefins and engineering plastics reinforced with annual plant fibers", 4th Int. Conf. Woodfiber-plastic Composites, Madison (Wisconsin), USA, p. 181-191.
- Sanadi, A.R. et al 1994a** "Reinforcing polypropylene with agricultural fiber.Proceedings": International Jute and allied fiber symposium on biocomposites and blends, New Dehli, India, 163.
- Sanadi, A.R. et al 1994b** Plastic Engineering,vol L(4):27.

- Pogorzelsky J. 2000** “Propiedades térmicas de los composites de cáñamo usados en los componentes de construcción”. Tirad International Symposium on Natural polymers and Composites. S.Pedro. Brasil.
- M.A.P.A. 2002** “Estadísticas de producciones agrarias 2002”. Ministerio de agricultura, pesca y alimentación de España.

## **Capítulo 2**

### **Fundamentos teóricos y Estado del arte**



## ÍNDICE

|  |           |
|--|-----------|
| <b>2.1 Materiales Compuestos</b>   | <b>35</b> |
| 2.1.1 Regla de las mezclas   | 42        |
| 2.1.2 Esfuerzos que soporta un material compuesto formado por fibras cortas        | 44        |
| 2.1.3 Fracción de volumen crítico  | 47        |
| 2.1.4 Predicción del comportamiento de los materiales reforzados con fibras cortas | 49        |
| <b>2.2 Las fibras de refuerzo</b>  | <b>51</b> |
| 2.2.1 Fibras naturales   | 54        |
| 2.2.2 El cáñamo  | 58        |
| 2.2.2.1 La fibra de Cáñamo   | 59        |
| 2.2.2.2 Caracterización de las fibras para su aplicación industrial                | 62        |
| 2.2.2.3 Características mecánicas de las fibras de Cáñamo                          | 63        |
| 2.2.2.3.1 Resistencia mecánica de las fibras de diferentes especies                | 63        |
| 2.2.2.3.2 Resistencia a la tracción en seco y en húmedo de las fibras textiles     | 64        |
| 2.2.2.3.3 Alargamiento relativo de las fibras hasta la rotura                      | 65        |
| <b>2.3 Los materiales poliméricos</b>  | <b>66</b> |
| 2.3.1 La temperatura de transición vítrea de los polímeros amorfos                 | 68        |
| 2.3.2 Comportamiento mecánico de los materiales plásticos                          | 69        |
| 2.3.2.1 La influencia de los enlaces atómicos                                      | 73        |
| 2.3.3 Modelos de comportamiento viscoelástico de los materiales poliméricos        | 74        |
| 2.3.3.1 Modelo de Maxwell  | 74        |
| 2.3.3.2 Modelo de Kelvin – Voingt  | 76        |
| 2.3.3.3 Modelo de Maxwell y Kelvin – Voingt  | 78        |
| 2.3.3.4 Modelo de Reichter – Weinther  | 79        |
| 2.3.4 El Poliestireno  | 80        |
| 2.3.4.1 Usos iniciales del PS  | 81        |
| 2.3.4.1.1 Espuma de Poliestireno obtenida por extrusión                            | 82        |
| 2.3.4.1.2 Poliestireno expandible  | 82        |
| 2.3.4.2 Propiedades térmicas del PS  | 83        |
| 2.3.4.3 Propiedades mecánicas del PS   | 84        |
| 2.3.4.4 Resistencia Química del PS   | 85        |
| 2.3.4.5 Contracción del PS   | 86        |
| 2.3.4.6 Aplicaciones del PS  | 86        |
| 2.3.4.7 Ventajas del PS  | 88        |
| 2.3.4.8 Desventajas del PS   | 89        |
| <b>2.4 Adhesión en la interfase formada por la matriz y las fibras</b>             | <b>91</b> |
| 2.4.1 Adhesión mecánica  | 91        |
| 2.4.2 Atracción electrostática   | 92        |
| 2.4.3 Interdifusión  | 92        |

|   |            |
|---|------------|
| 2.4.4 Enlace químico  | 93         |
| 2.4.5 Absorción y humectación   | 93         |
| <b>2.5 Agentes de acoplamiento</b>  | <b>94</b>  |
| 2.5.1 Métodos para la modificación superficial de fibras naturales                                | 95         |
| 2.5.1.1 Métodos físicos   | 95         |
| 2.5.1.2 Métodos químicos  | 96         |
| 2.5.2 Cambio en la tensión de la superficie   | 97         |
| 2.5.3 Impregnación de las fibras  | 98         |
| 2.5.4 Enlaces químicos  | 99         |
| 2.5.4.1 Copolimerización de injerto   | 99         |
| 2.5.4.2 Tratamiento con compuestos que contienen grupos metanol                                   | 100        |
| 2.5.4.3 Tratamiento con isocianatos   | 101        |
| 2.5.4.4 Agentes de acoplamiento triazina  | 102        |
| 2.5.4.5 Organosilanos como agentes de acoplamientos   | 103        |
| 2.5.5 Influencia de los agentes de acoplamiento sobre las propiedades mecánicas de los composites | 105        |
| 2.5.6 En colado con Dimero de alquil cetona   | 105        |
| 2.5.6.1 Mecanismos de interacción   | 106        |
| <b>2.6 Reutilización de los plásticos</b>   | <b>109</b> |
| <b>2.7 Referencias por orden de mención en el texto</b>   | <b>112</b> |

## **2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS Y ESTADO DEL ARTE**

En este segundo capítulo se revisan los contenidos y el estado del arte de las materias a las que se hace referencia en el marco teórico del trabajo. Se comienza con los materiales compuestos de base polimérica reforzados con fibras, para después hacer una revisión de las fibras celulósicas en general y de las de cáñamo en particular.

En el siguiente apartado se realiza una revisión de conceptos sobre los materiales poliméricos, destacando la importancia del conocimiento de la temperatura de transición vítrea en los polímeros amorfos para su caracterización, y como herramienta para conocer su evolución ante los procesos de reciclado. Se finaliza este apartado repasando las propiedades del poliestireno.

Una vez contempladas las bases teóricas de las exigencias de los materiales compuestos y las propiedades de fibras y matriz, se repasan los mecanismos que regulan la interfase matriz-fibras, para después revisar la forma de actuación del AKD, producto empleado como factor para mejorar este acoplamiento.

Para finalizar con una breve referencia a la problemática del reciclado de los plásticos.

### **2.1 MATERIALES COMPUESTOS**

El desarrollo tecnológico de los materiales compuestos responde a la necesidad de mejorar las prestaciones de los materiales tradicionales y además de lograr una reducción de su peso.

Los materiales compuestos se fabrican con la aportación de dos o más materiales simples. Al conjunto se le denomina material multifase. En este

material destacan una o más propiedades características de las que aportan las fases constituyentes, de tal forma que del conjunto resulte la mejor combinación posible.

Lo más frecuente suele ser que esté formado por dos fases: la matriz que es continua y rodea a la otra fase que se denomina dispersa. Las propiedades resultantes dependen de las proporciones en las que participan la matriz y la fase dispersa, además de la morfología de esta última. (Hashin, Z. et al. 1964)

Los compuestos que utilizan fibras como fase dispersa pretenden conseguir, entre otras, mayor rigidez, carga elevada y bajo peso específico. Si estas características se expresan como el cociente respecto a su peso específico, se habla entonces de las características específicas del material. (Cox., H.L. 1952)

Los materiales plásticos permiten su transformación mediante diferentes procesos para la obtención de piezas logradas por inyección, o termo conformado. Estos materiales de naturaleza polimérica, permiten la dispersión de fibras en su masa dando lugar a materiales compuestos de matriz polimérica reforzados con fibras. Si la matriz pertenece al grupo de los termoplásticos darán lugar a materiales que pueden ser transformados varias veces con la ayuda de procesos térmicos. (Kerner, E.H. 1956)

Las fibras de refuerzo o fase dispersa en una matriz polimérica tienen como objeto soportar tanto como sea posible el esfuerzo aplicado al conjunto, mientras que a la matriz polimérica le corresponde transmitir de forma efectiva las solicitaciones al refuerzo. (Sato, Y. 1962) (Sato, Y. 1963)

Está ampliamente documentado que se alcanza el mejor resultado del refuerzo cuando se cumple este principio general. (Cox, H.L. 1952), (Paul, B.1960), (Nielsen, L.E. 1966), (Nielsen, L.E. 1972), (Krock, R.H. 1967), (Nielsen, L.E. et al. 1994)

Mientras que los principios generales son bien aceptados, es muy difícil efectuar un tratamiento teórico cuantitativo de las relaciones y mecanismos que

lo comprenden, por la complejidad de los sistemas físicos que representan los materiales termoplásticos reforzados.

Está generalmente aceptado que el principal efecto del refuerzo es aumentar la rigidez y la resistencia del polímero. (Lees, J.K. 1968)

Los principales factores a considerar en cualquier tratamiento teórico sobre la estructura y comportamiento de los materiales termoplásticos reforzados con fibras son (Titow, W.V. 1980):

1. Propiedades de la matriz
2. Características de las fibras
3. Contenido de matriz y fibras en el compuesto
4. Interfase entre la matriz y las fibras

El contenido de las fibras de refuerzo se expresa como fracción del volumen o del peso. Para un determinado grado de condiciones en la interfase, el contenido del refuerzo determina el grado según el cual se desplazan las propiedades del compuesto, desde las de la matriz hacia las del refuerzo.

(Aveston, J. et al. 1973)

Cuando las fibras son de una longitud “infinita” se acepta que el esfuerzo se transmite de la matriz a las fibras por un mecanismo de cizallamiento. (Narkis, M. et al. 1976)

De este planteamiento se llega al concepto de la mínima longitud que debe tener una fibra para que pueda aceptar que la carga en la fibra sea igual a la carga de rotura por tracción. (Nielsen, L.E. 1967). Una fibra “infinita” presenta una superficie “infinita” de anclaje con la matriz, en estas condiciones, difícilmente matriz y fibra se romperán antes de alcanzar la carga máxima de rotura de la fibra. Si la fibra no es “infinita”, se la denomina “corta”, la superficie de anclaje que ofrece es menor en esta situación, como la fibra soporta mayor carga que la matriz, casi siempre la matriz empieza a acusar los efectos de la

carga antes que la fibra. En este caso, primero se agrietará la matriz e, inmediatamente después, romperá la fibra.

A esta mínima longitud que siempre está relacionada con su propio diámetro se la conoce con el nombre de longitud crítica, y se la considera como la mínima longitud que debe tener la fibra para poder transmitir la carga desde la matriz. Si las fibras no pueden “anclarse de forma eficaz” a la matriz, ante las cargas se deslizarán y serán arrancadas de la matriz al romperse la pieza. (SPI, 1973)

La longitud crítica se puede calcular con la siguiente expresión:

$$L_{fc} = ( D_f \times T_f ) / 2 A$$

$T_f$  = resistencia a la rotura por tracción

$D_f$  = diámetro de la fibra

$A$  = resistencia de la unión entre la fibra y la matriz, o la resistencia de la matriz

En diferentes citas bibliográficas se sugiere que, en el caso de fibras de carbono y de vidrio, la longitud óptima se sitúa alrededor de 1 a 2 mm. (Hull, D. 1987)

Se acepta que la eficacia del aprovechamiento de la rigidez de las fibras de refuerzo crece con el aumento de la relación que existe entre el módulo de la fibra y el de la matriz.

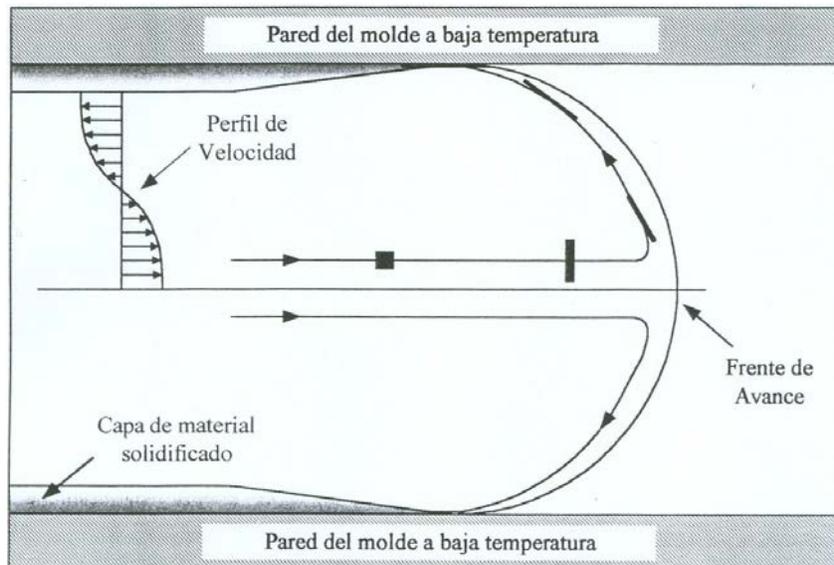
También se acepta que una relación 50:1 es la óptima entre los módulos de fibra / matriz. Se aconseja el uso de fibras de vidrio de unos 0,005 mm de diámetro para obtener la máxima resistencia del compuesto. (Lee, S.M. 1989). El rasgo más importante de la interfase es la adhesión del material de la matriz al refuerzo. (Plueddemann, E.P. 1974)

En ausencia de esta adhesión las fibras serán arrancadas de la matriz sin romperse, lo que anula el efecto del refuerzo. (Chamis, CC. 1974), (Ehrburge, P. et al 1980)

Una de las clasificaciones de los materiales compuestos se realiza en función de la longitud de las fibras empleada como refuerzo. No obstante, el desarrollo profundo de la teoría sobre materiales compuestos se basa en el empleo de las fibras largas con las que se pueden realizar proyectos de ingeniería considerando la totalidad de las exigencias del diseño (isotropía de condiciones, reducción del peso, alta carga y alto módulo).

La utilización de las fibras cortas como refuerzo tiene una limitación mayor, su aplicación más importante es para la fabricación de piezas por inyección. (Chishoim, B.J. et al. 1999), (Arenca, D. et al. 2002)

En este tipo de aplicación la orientación de las fibras es difícil de alcanzar con lo cual las piezas resultantes suelen presentar anisotropía de las propiedades, alcanzándose mejor resultado en la misma dirección que ha entrado el material en el molde, debido al cierto grado de orientación de las fibras al situarse en la masa de flujo del material, ya que tienden a situarse de forma que opongan la mínima resistencia al avance del flujo. (Darlington, M.V. 1976), (Hashin, Z. et al. 1979)

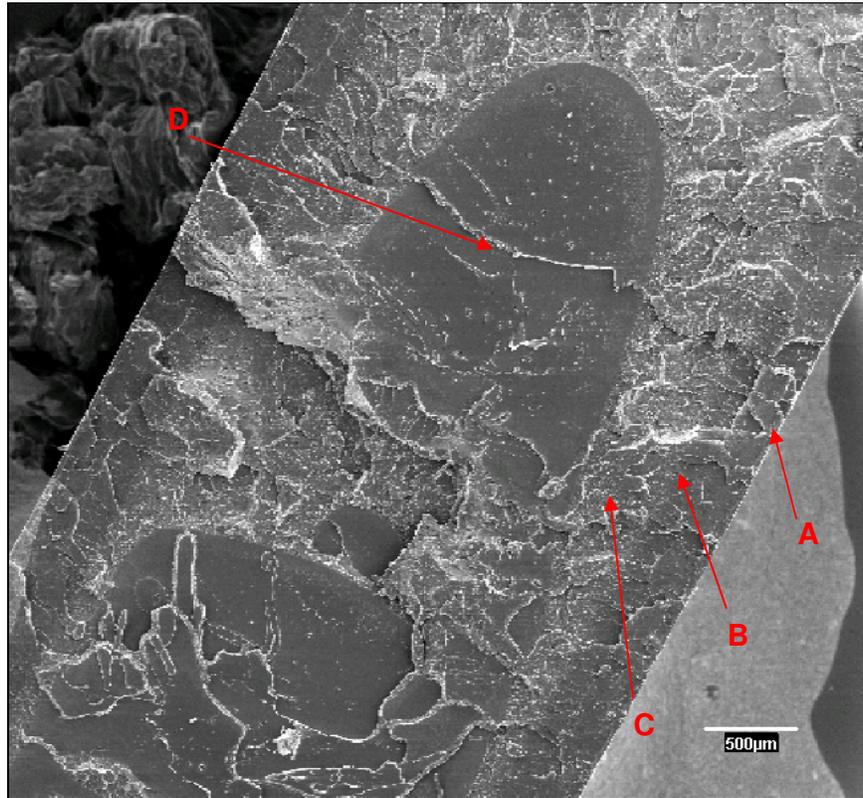


**Figura 2.1** Distribución del fluido en el frente de avance entre las dos paredes del molde.

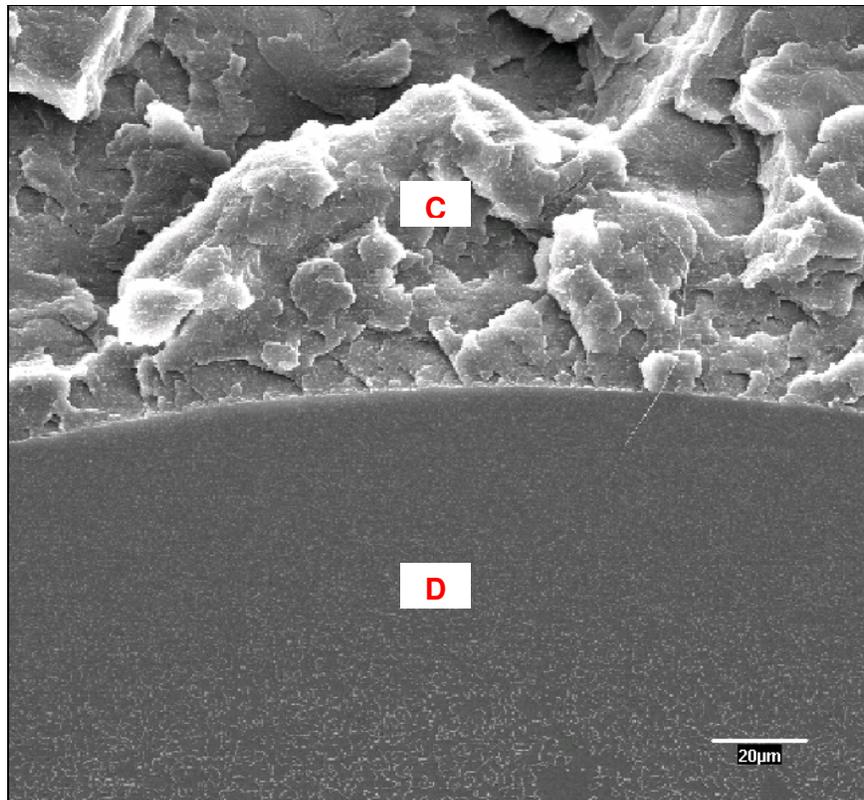
(Tadmor, Z. 1974)

En las piezas inyectadas, el material al entrar en la cavidad del molde experimenta campos de deformación a la compresión y de alargamiento. El material solidifica en contacto con la pared del molde formando una o más capas que a partir de ese instante se llena del material que fluye por la región central hacia el frente que avanza.

La solidificación del material al entrar en la cavidad del molde no es instantánea de manera que se forman distintas capas. Esas capas se van formando con un cierto paralelismo a las paredes del molde. Las figuras 2.2 y 2.3 corresponden a la sección de rotura por tracción vista con MER. Se puede observar las distintas capas paralelas a la pared del molde y la formación de un núcleo central. La capa A enfría antes que la B, ésta antes que la C y la C antes que el núcleo (D). (Lee, S.W. et al. 1999)



**Figura 2.2** Fotografía de una sección de rotura de PS. (Propia)



**Figura 2.3** Fotografía de una sección de rotura de PS. (Propia)

Diferentes autores avalan la teoría de que se produce una orientación preferencial de las fibras en el sentido de quedar paralelas a la dirección del flujo en las capas exteriores del moldeado y una distribución más arbitraria en el núcleo. (Mwok, K.W. et al. 1997), (Hashin, Z. 1964)

El grado de orientación de las fibras y la caracterización de las capas que se desarrollen dependerá de:

1. De las dimensiones y forma del molde.
2. De la temperatura del molde
3. De la temperatura del material inyectado
4. De la presión de inyección
5. De las dimensiones de las fibras

### 2.1.1 Regla de las mezclas

El tratamiento teórico más simple sobre las propiedades de los materiales compuestos está basado en la regla de las mezclas. (Timoshenko, S. 1948)

El compuesto formado por fibras continuas orientadas uniaxialmente dentro de la matriz de elasticidad uniforme, tendrá un módulo resistente a la tracción igual a la suma de los dos productos de los módulos por los volúmenes de los componentes:

$$M_C = (M_f \times V_f) + (M_m \times V_m) = (M_f \times V_f) + (M_m \times (1 - V_f))$$

La regla de las mezclas ha sido estudiada por cada investigador de materiales compuestos desde 1948 hasta la actualidad. Esta famosa ecuación permite predecir el comportamiento del módulo elástico y de la carga a la tracción de los materiales compuestos. Se basa en el módulo de las fases constituyentes del material y de sus porcentajes de aportación al compuesto expresado en volúmenes aunque también, de forma orientativa, se acepta la expresión en pesos.

Cuando la fase de refuerzo está formada por fibras, se demuestran como factores muy importantes la morfología de la fibra, el tamaño y la orientación.

En la ecuación anterior se puede introducir un factor de alineación de las fibras que representa los efectos combinados del grado de “desorientación” de las fibras y cualquier diferencia entre la dirección en que se ensaya el material y la orientación de las fibras. (Lee, N.J. et al. 1999)

De tal forma que en la ecuación original la fracción fibra se ve afectada por un coeficiente que engloba los factores anteriormente citados.

$$M_C = \eta(M_f \times V_f) + (M_m \times V_m) = \eta (M_f \times V_f) + (M_m \times (1 - V_f))$$

En este punto debe recordarse, la mecánica de acción de las fibras cortadas y difundidas en la matriz de poliestireno.

Prácticamente, todos los investigadores que se citan en este apartado sobre materiales compuestos, han tratado de alguna forma esta cuestión.

A partir del desarrollo de los equipos de inyección de materiales, se ha intentado añadir cargas y fibras a las matrices poliméricas, unas veces para mejorar las propiedades y otras para reducir el coste del producto final.

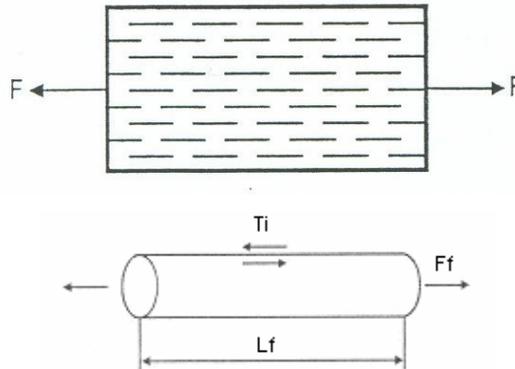
Cuando las cargas se basan en partículas de forma esférica, la ecuación básica de la regla de las mezclas se modifica en función de las dimensiones de esta esfera. De la misma forma, cuando el refuerzo está formado por fibras se ha desarrollado una teoría que se basa en la longitud de estas fibras. Tal como hemos dicho anteriormente, si las fibras son “infinitas”, la transmisión de fuerza de la matriz a la fibra no presenta problemas. En cambio, cuando la longitud de las fibras es “corta” aparece toda una casuística que trata de forma matemática la transmisión de fuerzas desde la matriz a la fibra.

En el próximo apartado se consideran los principios básicos de la transmisión de fuerzas desde la matriz a la fibra y también la influencia que tiene la longitud de las fibras sobre este proceso. (Adams, D.F. et al. 1967), (Chamis, C.C. 1974), (Parvizi, A. et al.1978), (Ha, K.C. et al. 1996), (Rosen, B.W. et al. 1987).

**2.1.2 Esfuerzos que soporta un material compuesto formado por fibras cortas**

Cuando el material compuesto está formado por fibras y estas se consideran uniformemente repartidas y alineadas de forma que su sección se encuentra perpendicular a los esfuerzos, el material compuesto ofrece unas condiciones favorables ya que permiten la transmisión del esfuerzo aplicado a la matriz de forma proporcional a cada una de las fibras que forman el refuerzo.

A partir de estas condiciones, se alcanza la definición de la longitud crítica de la fibra.



**Figura 2.4** Material compuesto formado por la matriz y fibras orientadas uniaxialmente de longitud  $L_f$ .

Si consideramos la fibra de la figura las fuerzas que actúan sobre ella son:

$F_i$  = fuerza transmitida por la matriz en la interfase

$F_f$  = fuerza soportada por la fibra

$$F_i = \tau_i \times \pi \times D \times L_f / 2$$

$$F_f = \sigma_f \times \pi \times D^2 / 4$$

En condiciones de equilibrio, la fuerza soportada por la fibra en la zona de transferencia es igual a la carga de corte en la zona interfase.

$$F_i = F_f$$

$$\tau_i \times \pi \times D \times L_f / 2 = \sigma_f \times \pi \times D^2 / 4$$

Donde se deduce la longitud de transferencia crítica  $L_c$

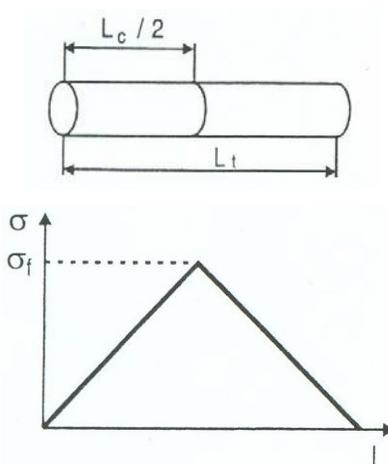
En la zona de inicio de rotura de un material compuesto, los elementos que mantienen unida la matriz son las fibras de refuerzo. Si la longitud de las fibras es lo suficientemente larga como para quedar unida a las dos zonas de la matriz separada por la grieta microscópica donde se inicia la rotura, podrán soportar la carga. En cambio, si la longitud de la fibra no permite el suficiente anclaje en las paredes de la fibra, ésta acabará arrancada.

El concepto de longitud crítica está relacionado con este fenómeno; la longitud crítica es la mínima longitud que puede tener la fibra a partir de la cual no tiene suficiente anclaje en la matriz, y ante esfuerzos pequeños será arrancada.

La longitud crítica de la fibra está relacionada con su diámetro, de tal forma que, para una misma longitud de fibra, cuanto mayor sea su diámetro más superficie de contacto ofrece y mayor es la posibilidad de anclaje que puede ofrecer a la matriz ante el esfuerzo de tracción y, consecuentemente, mayor será su longitud crítica. (Hull, D. 1987)

$$L_c = (\sigma_f \times D) / (2 \tau_i)$$

En las figuras 2.5 a la 2.7 se contemplan tres situaciones de anclaje de las fibras con la matriz y la distribución del esfuerzo en la fibra.



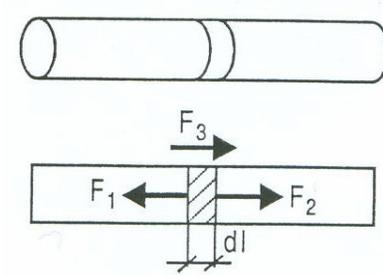
**Figura 2.5** Fibra que reparte por igual en ambas direcciones la fuerza que soporta.

Para un elemento diferencial de fibra se tiene la distribución de fuerzas siguiente:

$$F_1 = \sigma_f \times \pi \times D^2 / 4$$

$$F_2 = \sigma_f \times (\pi \times D^2 / 4) + (d \sigma_f / dl) \times dl \times \pi \times D^2 / 4 = (\sigma_f + d \sigma_f) (\pi \times D^2 / 4)$$

$$F_3 = \tau_i \times \pi \times D \times dl$$



**Figura 2.6** Reparto de esfuerzos en una sección infinitesimal equidistante de los extremos de una fibra

Si se establece un equilibrio de fuerzas se tiene:

$$F_1 = F_2 + F_3$$

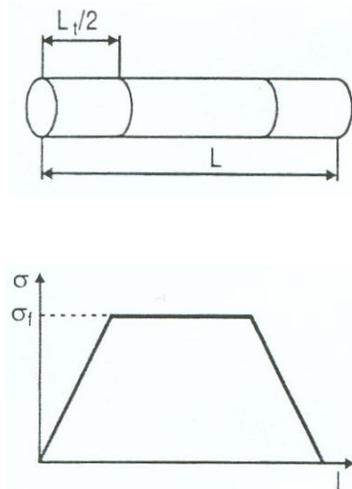
De donde se obtiene:

$$\tau_i \times dl = d\sigma_f \times (D / 4)$$

Si integramos esta expresión se obtiene el valor de la carga en función de la distancia:

$$\sigma_f = (4 \tau_i ( \frac{1}{2} L - l ) ) / d$$

Si la fibra es corta, unidireccional con  $L > 2l_c$ .



**Figura 2.7** Reparto de esfuerzos en una fibra corta con la concentración de esfuerzos en los extremos.

El valor medio de la carga en el tramo  $x = 0$ ;  $x = \frac{1}{2}$  se calcula dividiendo el área cerrada en la grafica de tensión entre la longitud total de la fibra

$$\bar{\sigma} = (4 \tau_i (\frac{1}{2} L - l_f)) / d$$

$$\bar{\sigma} = (\sigma_f (L - l_f) + \frac{1}{2} l_f \times \sigma_f) / L = \bar{\sigma} (1 - (l_f / 2L))$$

### 2.1.3 Fracción de volumen crítico

La influencia de las fibras largas lleva consigo la definición de la fracción de volumen crítico necesario para comenzar a mejorar la resistencia del material. Basado en el concepto de longitud crítica, se desarrolla el concepto de volumen crítico. El volumen crítico está directamente relacionado con la regla de las mezclas, y define el mínimo volumen de fibras que tiene que haber en el compuesto para que su efecto empiece a ser eficaz.

$$V_c = (\sigma_{mu} - \sigma_{mf}) / (\sigma_{fu} - \sigma_{mf})$$

$\sigma_{mu}$  = Carga máxima a rotura de la matriz

$\sigma_{mf}$  = Carga soportada por la matriz en el momento de rotura de la fibra

$\sigma_{fu}$  = Carga máxima de rotura de la fibra

La carga que se puede aplicar a un material compuesto según la regla de las mezclas está determinada por la expresión:

$$\sigma_{cu} = \sigma_{fu} \times V_f + \sigma_{mu} (1 - V_f)$$

Si se supone que las fibras soportan un porcentaje de la carga aplicada al material compuesto, se puede deducir que en el momento de la rotura de las fibras la matriz quedaba expuesta a un nivel de fuerza muy superior al que puede soportar, y en consecuencia se produce la rotura del material compuesto

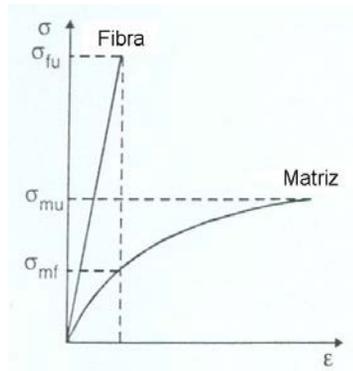


Figura 2.8 Diagramas conjunto de carga – alargamiento de la matriz y de la fibra

Por esta razón la expresión general de la regla de las mezclas ha de modificarse y sustituir el término  $\sigma_{mu}$  carga máxima de rotura de la matriz, por  $\sigma_{mf}$  carga máxima en la matriz en el momento de rotura de las fibras:

$$\sigma_{cu} = \sigma_{fu} \times V_f + \sigma_{mu} (1 - V_f)$$

$$\sigma_{cu} = \sigma_{fu} \times V_f + \sigma_{mf} (1 - V_f)$$

Si se define  $V_{cu}$  como la fracción de volumen necesaria para mejorar la resistencia de la matriz  $\sigma_{mu}$  mediante la incorporación de cierta cantidad de refuerzo, se puede establecer la siguiente relación:

$$\sigma_{mu} \leq \sigma_{mf} \times V_{c1} + \sigma_{mf} (1 - V_{c1})$$

Donde se obtiene  $V_{c1} \geq (\sigma_{mu} - \sigma_{mf}) / (\sigma_{fu} - \sigma_{mf})$

### **2.1.4 Predicción del comportamiento de los materiales reforzados con fibras cortas**

Los autores que citamos en las referencias, coinciden en la opinión sobre la eficacia del refuerzo por fibras cortas es menor que la del de fibras largas, y se afirma que el módulo elástico efectivo de los compuestos de fibra corta será también menor. (Hull, D. 1987)

Para un material orientado unidireccionalmente que contenga fibras de longitud  $l$ , la ecuación de la regla de mezclas puede modificarse por la inclusión de un factor de corrección de longitud  $\eta_l$ :

$$E = \eta_l E_f V_f + E_m (1 - V_f)$$

$$E (\text{cortas}) / E (\text{continuas}) = \eta_l$$

Se deduce que en caso de que haya una fuerte unión en la interfase la eficacia del refuerzo de las fibras cortas es cercana al 100% siempre que la longitud de la fibra esté por encima de 1mm. (Cox, H. 1952)

Con epoxi y fibra de carbono (Dingle, L.D. 1974), no se obtiene un incremento significativo en la eficacia incrementando la longitud de fibra de 1mm a 6mm. La orientación imperfecta de las fibras cortas explica el reducido rendimiento comparado con las fibras continuas.

(Halpin, J.C. 1969) desarrolla una ampliación de las ecuaciones de Halpin-Tsai expresando el módulo de Young longitudinalmente como:

$$E = E_m (1 + \xi \eta V_f) / (1 - \eta V_f)$$

$$\eta = ((C_f / C_m) - 1) / (C_f / C_m) + \xi$$

$$\xi = l/r$$

Cuando hay una distribución de orientación de fibra el rendimiento del refuerzo se reduce aún más. Posteriormente (Cox, H. 1952) incluyó un término adicional en la ecuación para tener este factor en cuenta siendo  $\eta_o$  el factor de rendimiento de la orientación y  $\eta_l$  el factor de longitud.

$$E = \eta_o \eta_l E_f V_f + E_m (1 - V_f)$$

Estos temas han sido desarrollados posteriormente por varios investigadores y es particularmente relevante para la predicción de las propiedades de productos moldeados por inyección en los que puede existir un margen de distribuciones de orientación de fibras y de longitudes de fibras. (Alberola, N. et al. 1994), (Krock, R.H. 1967), (Milewski, J.V. 1978)

## 2.2 LAS FIBRAS DE REFUERZO

La teoría clásica sobre el empleo de fibras cortas considera que cuando se aplica un esfuerzo de tracción, la unión fibra-matriz cesa en los extremos de la fibra y en la matriz se genera un patrón de deformación, en otras palabras, en los extremos de las fibras no hay transmisión de carga desde la matriz. (Cox, H. 1952)

La mayor parte de las propiedades de los materiales poliméricos reforzados con fibras, están muy ligadas a la morfología característica de la fibra. Entre las características morfológicas de las fibras se encuentran (Plueddeman, E. 1986).

1. La longitud
2. El diámetro
3. Las distribuciones de longitudes y de diámetros en la fracción en volumen
4. Orientación y ordenamiento de las fibras en la matriz

Las fibras de refuerzo se clasifican en función de su composición y de su tamaño, destacando por su importancia y aplicaciones industriales, las fibras de vidrio, las de carbono y las sintéticas. (Owens Corning, 2002), (Michaeli et al. 1992), (Bledzki et al. 1999).

Las fibras de vidrio, fueron las primeras en emplearse como materiales de refuerzo. Están constituidas, en su mayor parte, por óxidos de silicio aunque pueden incorporarse otros tipos de óxidos como los de aluminio o magnesio con los cuales se modifican sus propiedades globales. Estas fibras se producen por medio de un proceso de hilado bajo fusión.

Después de pasar por la hilera, el conjunto de los filamentos obtenidos se reúne formando una fibra. La más difundida es la fibra de vidrio E, desarrollada inicialmente para aplicaciones eléctricas. Los tipos R y S ofrecen sin embargo, mayores características estructurales, mientras que las del tipo C proporcionan

una buena resistencia ante el contacto con agentes químicos, en la tabla 2.1., se muestran las características mecánicas y precio para diferentes tipos de fibras de vidrio.

**Tabla 2.1** Características mecánicas y rango de precio, para diferentes tipos de fibras de vidrio.

| Material            | $\rho$               | $D_f$      | $C_T$ | $E_T$ | $\epsilon$ | Precio     |
|---------------------|----------------------|------------|-------|-------|------------|------------|
|                     | (g/cm <sup>3</sup> ) | ( $\mu$ m) | (MPa) | (GPa) | (%)        | (€/kg)     |
| <b>Vidrio C</b>     | 2,55                 | 8 ~20      | 3309  | 69    | 4,8        | 1,8 ~2,4   |
| <b>Vidrio E</b>     | 2,60                 | ~ 10       | 3447  | 76    | 4,8        | 1,8 ~2,4   |
| <b>Vidrio R o S</b> | 2,49                 | ~ 10       | 3826  | 97    | 5,2        | 14,5 ~19,3 |

Las fibras de carbono, se emplean en aquellas aplicaciones en las que la fibra de vidrio presenta una rigidez insuficiente. Se obtienen a partir de la fibra de poliacrilonitrilo (PAN) en las que a través de procesos de pirolisis van eliminando los átomos de nitrógeno e hidrógeno hasta alcanzar contenidos en C del 92 al 100%, según las propiedades a obtener. También se utilizan breas en sustitución del poliacrilonitrilo por ser más baratas.

Las primeras fibras de carbono que aparecieron en el mercado fueron las denominadas HT (alta resistencia). Sus cualidades mecánicas superan a las de los demás materiales aunque quedan por debajo de otras fibras de carbono de mayor rigidez empleada normalmente en aeronáutica. En la Tabla 2.2 se detallan las principales características mecánicas y rango de precios para diferentes tipos de fibras de carbono.

**Tabla 2.2** Características mecánicas y rango de precio, para diferentes tipos de fibras de carbono

| Material          | $\rho$               | $D_f$      | $C_T$ | $E_T$ | $\epsilon$ | Precio     |
|-------------------|----------------------|------------|-------|-------|------------|------------|
|                   | (g/cm <sup>3</sup> ) | ( $\mu$ m) | (MPa) | (GPa) | (%)        | (€/kg)     |
| <b>Carbono HT</b> | 1,74                 | 5-8        | 3620  | 228   | 1,6        | 21,7-29,0  |
| <b>Carbono MT</b> | 1,8                  | 5-8        | 510   | 241   | 2,1        | 36,2-48,3  |
| <b>Carbono LT</b> | 1,8                  | 5-8        | 6205  | 296   | 2,1        | 96,5-168,9 |

Entre las fibras sintéticas, destacan las fibras de aramida, por su buena resistencia al impacto y su alta capacidad de absorción de energía, haciéndolas singularmente interesantes para blindajes, para chalecos de protección balística, y para la fabricación de piezas que deben soportar impactos. Esta formada por grupos amida y anillos aromáticos que confieren a la fibra una elevada estabilidad térmica así como gran resistencia a muchos agentes químicos. Su temperatura de descomposición es superior a 420 °C.

También dentro de las fibras sintéticas se pueden citar las fibras de polietileno que poseen buenas propiedades de resistencia e impacto, aunque su bajo punto de fusión, 150°C, limita sus posibilidades frente a otras fibras.

Finalmente las fibras de poliéster poseen un elevado alargamiento y elevada rigidez por lo que no se pueden emplear habitualmente como refuerzo. En la tabla 2.3., se muestran las características mecánicas y rango de precios para diferentes tipos de fibras sintéticas.

**Tabla 2.3** Características mecánicas y rango de precio, para diferentes tipos de fibras sintéticas.

| Material                  | $\rho$               | $D_f$      | $C_T$     | $E_T$  | $\epsilon$ | Precio    |
|---------------------------|----------------------|------------|-----------|--------|------------|-----------|
|                           | (g/cm <sup>3</sup> ) | ( $\mu$ m) | (MPa)     | (GPa)  | (%)        | (€/kg)    |
| <b>Aramida<br/>Kev29</b>  | 1,44                 | 12         | 3620      | 41     | 8,8        | 29,0-33,8 |
| <b>Aramida<br/>Kev149</b> | 1,47                 | 12         | 3475      | 186    | 1,9        | 60,3-72,4 |
| <b>Polietileno</b>        | 0,97                 | 27-38      | 2600-3300 | 87-172 | 2,7-3,5    | 19,5-46,9 |
| <b>Poliéster</b>          |                      |            | 593       | 11     | 11,4       | -         |

En las aplicaciones industriales de fibras como refuerzo, la fibra de vidrio E es una de las más utilizadas, como se ha mencionado anteriormente, su estructura interna es tridimensional siendo amorfa e isotrópica, es decir, mantiene sus propiedades de resistencia en todas direcciones, se caracterizan por ser excelentes aislantes, incombustibles y muy estables dimensionalmente, ya que no son sensibles a las variaciones de temperatura y humedad. Las

fibras de vidrio permiten recibir diferentes tipos de ensimaje con lo cual se crean diferentes puntos de unión entre ellas y las matrices que la utilizan como refuerzo.

Desde mediados de los años 70 hay una preocupación generalizada por los temas energéticos y medioambientales que en el ámbito de los materiales compuestos de base polimérica se inicia una carrera para encontrar sustitutos a las fibras de vidrio, que venían empleándose casi de forma exclusiva como elementos de refuerzo, por una amplia variedad de fibras de procedencia vegetal. (Halpi, J.C. 1976), (Chon, C.T. et al. 1980), (Michell, A.J. 1989), (Toussant, A.F. et al.1988).

Como las fibras naturales de procedencia vegetal tienen una composición mayoritariamente constituida por celulosa y además existe una amplia trayectoria y experiencia en la utilización de este tipo de fibras en la fabricación de papel, este conocimiento deriva hacia la fabricación de materiales compuestos dando lugar a una amplia bibliografía sobre aplicaciones y estudios del uso de las fibras lignocelulósicas :

(Bledzki, A.K. 1999), (Sabe, D.N. 1999), (Wollerdorfert, M. et al. 1998), (Van Voorn, B. et al. 2001), (Saha, AK. Et al. 1999), (Gassan, J. et al. 1999), (Li, Y. et al. 2000), (Van Roekel. Et al. 1995).

### **2.2.1 Fibras naturales**

Como fibras naturales, se entienden los materiales fibrosos que pueden extraerse de la naturaleza, principalmente están constituidos por celulosa y lignina, además de otros componentes en menor cantidad, por esta razón las fibras naturales también reciben el nombre de fibras lignocelulósicas. Estas fibras pueden proceder de plantas anuales o bien de plantas arbóreas madereras.

En la tabla 2.4, se muestran las producciones mundiales de algunos materiales susceptibles de producir estas fibras naturales, expresadas en millones de toneladas métricas. (Young, RA, 1997)

**Tabla 2.4** Producción de materiales lignocelulósicos.

| <b>Material</b>    | <b>Producción (10<sup>6</sup> T)</b> |
|--------------------|--------------------------------------|
| Paja de cereales   | 1.250.000                            |
| Sorgo              | 252.000                              |
| Bagazo             | 102.200                              |
| Bambú              | 30.000                               |
| Lino               | 2.000                                |
| Yute               | 14.730                               |
| Cáñamo             | 526                                  |
| Abacá              | 80                                   |
| Ramio              | 335                                  |
| Sisal              | 500                                  |
| Linters de algodón | 68.000                               |
| Madera             | 1.069                                |

Como se puede apreciar, las fuentes de fibras lignocelulósicas son muy amplias y su producción puede decirse que se extiende por todas las esferas del globo, ya que, cada clima puede facilitar el cultivo de por lo menos alguna de ellas.

No obstante, las fibras naturales presentan una serie de ventajas y desventajas cuando se pretende aplicarlas como materiales de refuerzo en matrices termoplásticas, como se refleja en la tabla 2.5.

**Tabla 2.5** Ventajas y desventajas de las fibras lignocelulósicas

| <b>Ventajas</b>      | <b>Desventajas</b>                 |
|----------------------|------------------------------------|
| Renovables           | Baja estabilidad dimensional       |
| Resistentes          | Baja resistencia a microorganismos |
| Bajo peso específico | Poco termoplásticos                |
| Biodegradables       | Temperatura de procesado baja      |
| Económicas           | Naturaleza polar                   |

Las fibras naturales, pueden clasificarse por su origen en herbáceas y cañas, como paja de trigo, paja de arroz, bambú, bagazo de caña de azúcar; hojas fibrosas, como abacá, sisal, henequén; filamentos largos como por ejemplo: lino, cáñamo, ramio, yute, etc. y finalmente fibras procedentes de madera, como las coníferas como por ejemplo: abeto y pino y frondosas como: el abedul, eucalipto y haya.

En la tabla 2.6, se reflejan las dimensiones de los filamentos y fibras elementales del lino, yute y cáñamo que son algunos de los materiales lignocelulósicos más utilizados como refuerzo en matrices termoplásticos.

**Tabla 2.6** Dimensiones de filamentos y fibras elementales

| Material | Fibra elemental |                | Filamento      |                |
|----------|-----------------|----------------|----------------|----------------|
|          | L <sub>f</sub>  | D <sub>f</sub> | L <sub>f</sub> | D <sub>f</sub> |
|          | (mm)            | (µm)           | (mm)           | (µm)           |
| Lino     | 30              | 20             | 75             | 0,1            |
| Yute     | 2,5             | 20             | 250            | 3              |
| Cáñamo   | 15              | 22             | 250            | 2,5            |

Las fibras de celulosa, presentan contenidos variables en celulosa, hemicelulosas y lignina, en la tabla 2.7, se puede observar la composición química en porcentaje en peso de algunas fibras naturales.

**Tabla 2.7** Composición química de las fibras naturales en % en peso

| Material      | Celulosa | Hemicelulosa | Lignina |
|---------------|----------|--------------|---------|
| Paja de trigo | 52       | 27           | 17      |
| Bagazo        | 48       | 22           | 20      |
| Bambú         | 35       | 15           | 27      |
| Cañas         | 45       | 20           | 23      |
| Lino          | 60       | 16           | 4       |
| Yute          | 60       | 15           | 16      |
| Cáñamo        | 67       | 16           | 8       |
| Ramio         | 69       | 13           | 1       |

**Tabla 2.7 (continuación)** Composición química de las fibras naturales en % en peso

| Material | Celulosa | Hemicelulosa | Lignina |
|----------|----------|--------------|---------|
| Kenaf    | 57       | 19           | 10      |
| Abacá    | 63       | 20           | 6       |
| Sisal    | 60       | 12           | 10      |
| Madera   | 45       | 22           | 25      |

Como puede observarse, el contenido en celulosa y hemicelulosas, así como en lignina en los materiales lignocelulósicos es variable y es función del tipo de material del cual provienen las fibras naturales. No deben tomarse con exactitud los valores que figuran en la tabla 2.7, ya que, las proporciones en cada uno de sus componentes, varía además del tipo de planta de sus condiciones climatológicas, edafológicas y de crecimiento.

En la tabla 2.8, se muestran algunas propiedades típicas de estas fibras naturales

**Tabla 2.8** Características mecánicas y rango de precio, para diferentes tipos de fibras naturales.

| Material | $\rho$               | $D_f$      | $C_T$    | $E_T$ | $\epsilon$ | Precio  |
|----------|----------------------|------------|----------|-------|------------|---------|
|          | (g/cm <sup>3</sup> ) | ( $\mu$ m) | (MPa)    | (GPa) | (%)        | (€/kg)  |
| Lino     | 1,40                 | 5-38       | 800-1500 | 60-80 | 1,2-1,6    | 0,4-0,6 |
| Cáñamo   | 1,48                 | 10-51      | 550-900  | 70    | 1,6        | 0,4     |
| Sisal    | 1,33                 | 10-40      | 600-700  | 38    | 2-3        | 0,5-0,8 |
| Albahaca | 1,5                  | 16-32      | 980      | -     | -          | 0,9-1,6 |
| Yute     | 1,46                 | 10-25      | 400-800  | 10-30 | 1,5-1,8    | 0,5     |
| Ramio    | 1,50                 | 11-80      | 500      | 44    | 2          | 1,7-2,8 |
| Coco     | 1,25                 | -          | 220      | 6     | 15-25      | 0,3-0,6 |
| Algodón  | 1,51                 | 7-14       | 400      | 12    | 3-10       | 1,7-2,5 |

### 2.2.2 El cáñamo

Históricamente, las fibras de cáñamo se han empleado para la fabricación de cuerdas debido a su buen comportamiento a la tracción, en este sentido no es de extrañar que se vuelva la mirada hacia este antiguo recurso, pensando en utilizarlo como refuerzo de compuestos de matriz polimérica.

Las fibras de cáñamo se obtienen del tallo de la planta *Cannabis sativa*. El cáñamo es una planta anual, sus tallos pueden tener una altura de entre 1,5 y 3 metros. Para su cultivo se necesitan climas cálidos y húmedos, con pocos vientos para evitar el encamado de las plantas.

La característica más destacada de las fibras de cáñamo es su alta resistencia a los esfuerzos de tracción. De aquí que durante siglos se ha utilizado para la fabricación de cuerdas y cordeles.

Las fibras de cáñamo se incluyen en el grupo denominado como fibras de líber, botánicamente la palabra líber es sinónimo de floema, que es el tejido conductor del alimento en las plantas vasculares. El término "fibras de líber" se utiliza para indicar las fibras obtenidas de la corteza, del periciclo además del floema. Estas fibras de líber se obtienen de los tallos de la planta. Las fibras de líber se componen de células alargadas, de paredes gruesas "pegadas" unas a otras por sus extremos hilados formando manojos de filamentos de tallo largo (Davies, M.S.T.).

Desde un punto de vista textil el diámetro medio de la fibra oscila entre 10 y 15 mm que agrupa a las fibras elementales con un diámetro entre 50 y 150  $\mu\text{m}$  que, a su vez, están formadas por monofilamentos de entre 4 y 10  $\mu\text{m}$ . La fibra elemental tiene una longitud de entre 5 y 50 mm.

La composición de las fibras elementales es de: 60 a un 70 % de celulosa, de un 10 a un 18 % de hemicelulosa, de un 1 a un 3 % de pectina y de un 2 a un 3 % de lignina. (4.1.7)

Las características mecánicas de las fibras de cáñamo les dan una resistencia a la tracción de 0,75 a 0,9 GPa para un diámetro de 25  $\mu\text{m}$  (Garcen, J. 1991).

### 2.2.2.1 La fibra de Cáñamo

Generalmente se habla de fibras de cáñamo cuando en propiedad debera hablarse de filamentos de cáñamo ya que son estos filamentos de cáñamo los que están constituidos por fibras elementales, que son las que se utilizan en forma cruda o blanqueada en la industria papelera. En la figura 2.9, se puede observar un filamento de cáñamo que emerge de la caña en el cual está contenido. (Ranalli, P. 1998)

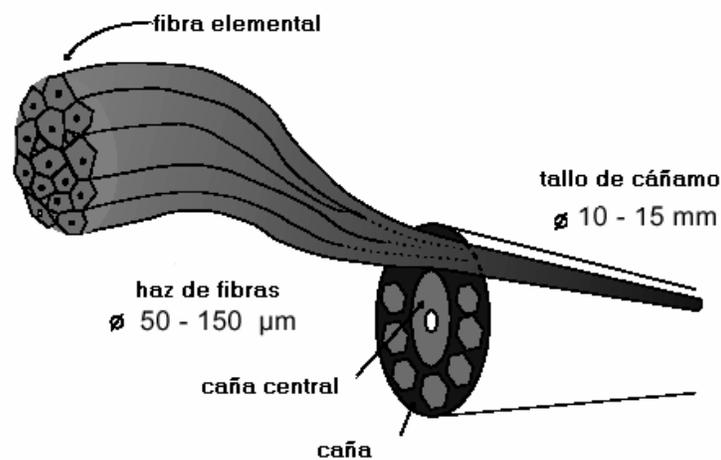
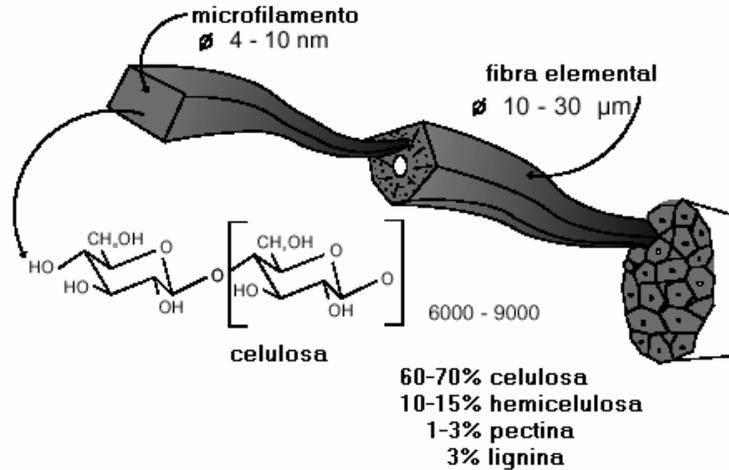


Figura 2.9 Constituci3n de un tallo de cáñamo (Westenbroeh, A.P.H, 2000)

También se puede apreciar en la figura 2.9, que suele contener varios filamentos, cuyo intervalo de diámetros se indica en la misma figura. A su vez los filamentos, están constituidos por fibras elementales como se indica en la figura 2.10. (Matthews, J.M. 1947).



**Figura 2.10** Microfilamento, fibra elemental y filamento de cáñamo (Westenbroeh, A.P.H, 2000)

Los microfilamentos están constituidos por cadenas de celulosa pura con un grado de polimerización entre 6.000 y 9.000 y un diámetro comprendido entre 4 y 10 nm. (Novell, T.P. et al.1985).

La celulosa es un polisacárido de condensación lineal con un peso molecular alto. La unidad fundamental de su macromolécula es la glucosa, que contiene tres grupos –OH. La presencia de este tipo de enlaces facilita la formación de puentes de hidrógeno tanto intramoleculares como intermoleculares. Estos grupos le conceden un alto carácter hidrófilo. (Gañán. P. 2000).

La unión de dos moléculas de glucosa da lugar a la unidad celobiosa. Se habla de un polímero no ramificado de la glucosa, unida por enlaces 1-4 β-glicocosidos. (Corrales, B.F. 2002).

La celulosa sólida forma una estructura microcristalina, con una estructura compuesta por parte cristalina y parte amorfa. (Corrales, B.F. 2002)

A la celulosa se la responsabiliza de muchas de las propiedades de las fibras. Las propiedades, de carácter mecánico dependen del tipo de celulosa que compone la fibra, y relacionan el módulo resistente a la tracción con el tipo de polimorfismo de la celulosa. De las cinco formas cristalinas en que se puede

presentar la celulosa, en las fibras de cáñamo solo se dan la I y la II, el resto de formas solo se presentan si hay una modificación de la celulosa a altas temperaturas o por acción química fuerte.

Las largas cadenas de la celulosa se agrupan en haces que se mantienen unidos por puentes de hidrogeno entre los grupos – OH cercanos, los cuales forman estructuras que constituyen fibras (Nevell TP et al. 1985 ). Además del tipo de celulosa, es importante valorar su grado de polimerización, la cantidad presente de fibra y su ángulo microfibrilar. Los valores del grado de polimerización de las diferentes fibras dependen del tipo de planta de la que proceden. (Eichhorn, S.J. 2003)

La hemicelulosa es uno de los componentes no cristalinos de la fibra. Es un polisacárido de cadena corta que forma parte de las células vegetales. Esta formado por cadenas de longitud menor y menos asociadas que las de la celulosa. Se diferencia de la celulosa por que contiene cadenas laterales de glucosa tipo pentosas D-xilosa con enlaces  $\beta$ <sup>1</sup> y otros azucares,

Se identifican como sustancias de reserva, que presentan menor resistencia química y mecánica que la celulosa (Corrales, B.F. 2002). La hemicelulosa normalmente tiene un grado de polimerización diez veces menor que las cadenas de celulosa, es la responsable de la biodegradación, absorción de humedad y degradación térmica de la fibra.

La lignina es un complejo de hidrocarburos poliméricos que presentan constituyentes alifáticos como aromáticos, muy ramificados, en los que predominan unidades de n-fenilpropano unidas mediante diversos enlaces éster y carbono-carbono. Los principales grupos funcionales que contiene son del tipo hidroxilo (fenólicos y alcohólicos), éster y carbonilo (Gañan, PF. 2000).

La lignina ocupa los espacios existentes entre las cadenas de celulosa. Es un polímero estructural en el que a diferencia de la celulosa tiene enlaces covalentes adicionales entre las unidades nomoméricas. Sus propiedades

mecánicas son menores que las de la celulosa. El contenido de lignina en las fibras afecta a su estructura, morfología y propiedades (Lewin et al, 1985)

La pectina es un polímero lineal de ácido galacturico que esta unido por enlaces 1,4- $\alpha$ -glicosidico. Es una macromolécula de naturaleza glúcida. Se forma como consecuencia de los procesos de modificación de las estructuras celulares debidas a la maduración y almacenamiento de materias.

### **2.2.2.2 Caracterización de las fibras para su aplicación industrial**

Las propiedades que caracterizan la aptitud de las fibras para soportar la manipulación y su inserción en tejidos o en otros materiales son: Una fibra se caracteriza por hilos elementales agrupados entre si normalmente con algún tipo de torsión.

La unidad de medida que se emplea para expresar el diámetro de un hilo, es su titulo, que se expresa en TEX y que representa el diámetro de un hilo de 1000 metros de longitud que pesa un gramo. No obstante la unidad más utilizada en el DECITEX que corresponde al diámetro de un hilo que pesa un gramo y tiene la longitud de 10.000 metros.

En un hilo continuo se expresa el titulo a condición de que se indique el número de hilos elementales que lo forman. Por ejemplo la identificación de un hilo se realiza de la siguiente forma: 167/30, significa que el hilo está constituido por la reunión de 30 hilos elementales. Y que 10.000 metros de este hilo tiene un peso de 167 gr.

La tenacidad se expresada como la fuerza que es necesaria aplicar a la fibra por tracción para provocar su rotura dividida por su tex, y se expresa en cN/tex (centi N /tex).

El módulo de elasticidad a la tracción o de Young, también se expresa en cN/tex (Antikow, P. 1994).

### 2.2.2.3 Características mecánicas de las fibras de Cáñamo

La tenacidad de las fibras elementales de cáñamo de 25  $\mu\text{m}$  de  $\varnothing$  es de 50 a 60 cN/tex o lo que es igual de 0,75 a 0,9 GPa. Su alargamiento es del 1,8%. El módulo resistente a la tracción inicial es de 2.000 cN/tex = 30 GPa. El peso específico 1,5 gr/cm<sup>3</sup>. (Garcen, J. 1991)

El mismo autor recomienda la utilización de las siguientes expresiones:

- Para el cálculo del título expresado en tex, de estas fibras:

$$\pi \rho d^2 / 4 \times 10^3$$

- Para el cálculo del diámetro expresado en ( $\mu\text{m}$ ) :

$$(4 \times 10^3 \times \text{tex} / \pi \rho)^{1/2}$$

- Para la superficie específica expresada en ( $\text{dm}^2 / \text{g}$ ) :

$$\pi d \times 10^{-1/\text{tex}} = 4\pi \times 10 / \rho \times \text{tex} )^{1/2}$$

$$\rho = \text{gr.} / \text{cm}^3 \quad d = \text{diámetro en } \mu\text{m}$$

También propone para los pasos de unidades de uso textil a las mecánicas la utilización de los conversores (Garcen. J. 1991):

Para pasar de cN / tex a GPa:  $\times 0,01\rho$ ,  $\rho = \text{gr.} / \text{cm}^3$   
 dN/tex a cN/tex :  $\times 10$

#### 2.2.2.3.1 Resistencia mecánica de las fibras de diferentes especies

Tal como se ha definido anteriormente la Tenacidad, entendiéndose como tal la fuerza máxima a rotura por tracción /tex, en los numerosos datos de la bibliografía sobre la fuerza máxima a la rotura por tracción, al no referirse a la

sección del material ensayado es del todo difícil aceptarlos. En la tabla 2.1 se presentan los datos de la tenacidad de algunas de las fibras, expresadas fuerza/tex.

**Tabla 2.9** Tenacidad en seco y en húmedo de las fibras textiles

| MATERIAL                     | En seco   | En húmedo | Porcentaje |
|------------------------------|-----------|-----------|------------|
|                              | [cN/dtex] | [cN/dtex] | %          |
| Algodón                      | 3,0-4,9   | 3,3-6,4   | 80         |
| Lana                         | 1,0-1,7   | 0,8-1,6   | 20         |
| Seda                         | 3,3-4,5   | 2,6-3,6   | 45         |
| Cáñamo                       | 3,6-6,4   | 3,6-6,5   | 81,25      |
| Poliamida 6 alta tenacidad   | 7,5-8,3   | 6,6-7,3   | 91,25      |
| Poliamida 6.6 alta tenacidad | 6,1-7,4   | 5,3-6,6   | 82,5       |
| Poliéster alta tenacidad     | 6,5-8     | 6,5-8,0   | 100        |
| Polipropileno                | 2,5-6,0   | 2,5-6,0   | 75         |
| Polietileno                  | 3,2-7,0   | 3,2-7,0   | 87,5       |

**2.2.2.3.2 Resistencia a la tracción en seco y en húmedo de las fibras textiles**

**Tabla 2.10** Resistencia a tracción en seco y húmedo de las fibras textiles en GPa

| MATERIAL      | En seco | En húmedo |
|---------------|---------|-----------|
| Cáñamo        | 90      | 115       |
| Algodón       | 30-70   | 100-105   |
| Lino          | 84      | 105       |
| Yute          | 80-85   | 100-105   |
| Poliestireno  | 5-8     | 100       |
| Polipropileno | 40-45   | 100       |

Factor de conversión: Kg./mm<sup>2</sup> X 0,0098 = GPa

Al alargar la fibra por tracción se produce simultáneamente, una contracción transversal regida, también, dentro de la zona de comportamiento elástico de la fibra, por la ley de Hooke.

La relación entre la contracción relativa de un diámetro transversal cualquiera de la fibra  $\Delta d/d$  y el alargamiento relativo  $\Delta l/l$  es una constante elástica característica de la fibra que recibe el nombre de “coeficiente de Poisson”

$$\mu = \Delta d/d / \Delta l/l$$

Las características elásticas de las fibras quedan completamente definidas conociendo estas magnitudes características **E** y  **$\mu$** .

### **2.2.2.3.3 Alargamiento relativo de las fibras hasta la rotura**

**Tabla 2.11** Alargamiento relativos hasta alcanzar la rotura (%) de diferentes fibras textiles.

| <b>MATERIAL</b>      | <b>En seco</b> | <b>En húmedo</b> |
|----------------------|----------------|------------------|
| <b>Cáñamo</b>        | 2              | 2,2              |
| <b>Algodón</b>       | 10             | 11               |
| <b>Lino</b>          | 1,8            | 2,2              |
| <b>Yute</b>          | 3              | 1,3              |
| <b>Posliestireno</b> | 2-4            | 2-4              |
| <b>Polipropileno</b> | 40-60          | 40-60            |

## **2.3 LOS MATERIALES POLIMÉRICOS**

Las características intrínsecas de los materiales poliméricos son más conocidas que las de los materiales fibrosos que terminamos de ver, es por esto que recordamos los solo aquellos aspectos característicos de interés en el tema que desarrollamos.

En muchas de las reacciones de polimerización, las unidades estructurales se colocan en forma de cadena totalmente lineal, es el caso del PS, PP, PVC, dado lugar a polímeros de amplio espectro (GPPS).

Los polímeros de estas características tipológicas son materiales termoplásticos, reblandecen o funden por la acción del calor, lo que permite darles forma mediante moldes, forma que posteriormente se estabiliza al enfriarlos. Es posible volverlos a reblandecer y volverlos a moldear con formas diferentes (se dice entonces que son reciclables).

Podemos encontrar tres tipos de polímeros que responden a una misma fórmula estructural pero que son básicamente distintos:

**Atácticos (sin orden),  
Sindiotácticos (orden alternante),  
Isotácticos (orden estricto)**

Esta estereo especificidad es consecuencia de la disposición que adoptan los monómeros a la hora de formar parte de la cadena. Estos tres tipos de polímeros tienen características, mecánicas, térmicas, o químicas totalmente diferentes.

La capacidad de una macromolécula de ovillarse o estirarse en un disolvente, depende de la capacidad que tienen los átomos que constituyen la cadena de girar alrededor de los enlaces que los unen.

En estado sólido los materiales se encuentran en una de las situaciones límites: Estado cristalino y estado amorfo. (Morawetz, H. 1985)

En el sistema cristalino, los átomos y las moléculas están dispuestos en redes cristalinas de formas y tamaños, al subir la temperatura se produce el proceso de fusión, en el que la estructura se desmorona por completo, y el material pasa al estado líquido a su temperatura de fusión.

Por el contrario, los sólidos amorfos no tienen ningún tipo de orden interno que se repita en todas las direcciones del espacio tal como ocurre con los cristalinos. Las moléculas están tan desordenadas como lo puedan estar en estado líquido pero, a diferencia de este, el material tiene estabilidad dimensional y la mantiene.

Al elevar la temperatura, el material se ablanda a partir de un cierto valor o temperatura de transición vítrea, pero sin eliminación de ninguna estructura ordenada.

Los estados amorfo y cristalino conllevan otras propiedades: El estado amorfo es Isótropo (presenta idénticas propiedades independientemente de la dirección en la cual se hace la medición).

El estado cristalino es en general anisótropo (presenta diferentes propiedades según se realice la medición en dirección paralela o perpendicular a algunos de los ejes del cristal).

En definitiva, un sólido amorfo queda caracterizado por la denominada temperatura de transición vítrea  $T_g$  a la que ocurre el reblandecimiento del material, dando lugar aun líquido muy viscoso.

Un sólido cristalino, por el contrario, se caracteriza por la temperatura de fusión  $T_m$  temperatura a la que la estructura cristalina se desmorona y el sólido cristalino funde dando lugar también a un líquido viscoso. Los polímeros, en

muchos casos, participan de ambos procesos y transiciones térmicas correspondientes.

### **2.3.1 La temperatura de transición vítrea de los polímeros amorfos**

Los polímeros en estado sólido también pueden presentarse como amorfos y cristalinos. Estructuralmente y también en primera aproximación, un sólido polimérico en estado amorfo puede verse como un conjunto de cadenas entremezcladas al azar, carentes de orden, mientras que un polímero en estado cristalino tiene las cadenas orientadas en direcciones preferentes o colocadas paralelas, en definitiva, ordenadas de alguna forma. (Mark, J.E. et al. 1993)

En los polímeros amorfos, el cambio más importante en las propiedades de los mismos ocurre en la denominada temperatura de transición vítrea  $T_g$ . Por debajo de esta temperatura los movimientos de los segmentos de la cadena están prácticamente “congelados” mientras que, al llegar a dicha temperatura, comienzan los movimientos moleculares de largo alcance, es decir, de un número amplio de segmentos de cadena, lo que tienen una gran influencia en las propiedades del material y en sus aplicaciones.

A La  $T_g$  también se la denomina  $\alpha$   $T_\alpha$ ; así  $T_\beta$   $T_\gamma$   $\beta$  en orden de temperatura decreciente. (Ferry, J.D. 1980)

Las propiedades de los polímeros amorfos en función de la temperatura, se observan que hay una temperatura, o una región relativamente estrecha de temperaturas en la que se observa un cambio de las propiedades físicas y mecánicas.

Por encima de esta región de temperatura el polímero es blando; se comporta como un líquido más o menos viscoso con propiedades elásticas semejantes a los de los cauchos mientras que por debajo de ella el polímero es duro, rígido y quebradizo con propiedades análogas a los vidrios.

La temperatura que separa estos dos comportamientos es la temperatura de transición vítrea.

Otras propiedades como el volumen, la capacidad calorífica, la viscosidad, el índice de refracción, etc. también cambian cuando el material pasa por la región de temperatura de la transición vítrea. El calor específico también sufre una discontinuidad al atravesar la temperatura de transición vítrea. El peso molecular y el grado de cristalinidad pueden influir en la Tg.

En la formación de sólidos amorfos, después de sobrepasar la temperatura de transición vítrea el volumen de la muestra disminuye con el paso del tiempo que dependen de la temperatura a la que se ha detenido el enfriamiento. La disminución de temperatura produce una cierta reducción en la movilidad molecular.

La Tg marca el comienzo de los movimientos coordinados de largos segmentos de la cadena polimérica. Por tanto, aquellos factores que incrementan la energía requerida para el comienzo de tales movimientos moleculares aumentan la Tg y aquellos que la hacen decrecer rebajan la Tg.

El carácter de las largas cadenas poliméricas, hace que los sólidos y los líquidos poliméricos tengan un comportamiento situado entre las dos situaciones que denominamos viscoelástico.

### **2.3.2 Comportamiento mecánico de los materiales plásticos**

Los polímeros a lo largo de su vida sufren todo tipo de agresiones mecánicas que implican esfuerzos sobre su estructura. En forma líquida cuando son fundidos para ser extruidos o inyectados se ven sometidos a esfuerzos de cizalla importantes y cuando pasan a ser objetos puede ser estirados, comprimidos, flexionados, torcidos etc.

La ley ideal que explica el comportamiento de los sólidos bajo un esfuerzo de debe a Hook, 1676 que establecida que la deformación es proporcional a la fuerza.

Las propiedades de los plásticos resultan de su propia estructura química y de la estructura física (cadenas moleculares lineales, ramificadas....)

La longitud de la cadena es determinante es determinante del comportamiento de la molécula (Hellerich, W. 1992)

Los termoplásticos amorfos constan de cadenas moleculares largas que, en el momento de formarse se enredan y embrollan entre sí.

Las moléculas liliformes están próximas entre si pero carecen de unión química, lo que permite la transformación de los termoplásticos amorfos por cualquiera de los procedimientos típicos "termoplásticos" como son la inyección, la extrusión o el termo conformado al vacío.

Las propiedades de los termoplásticos dependen de la estructura química de los eslabones básicos, de la longitud de cadena, de la cristalinidad y de las fuerzas entre las cadenas moleculares (valencias secundarias).

En los diferentes grupos de plásticos las fuerzas siguientes son las que deciden las propiedades, que en los termoplásticos son:

- Fuerzas de Van der Waals, muy importantes en plásticos unipolares.
- Fuerzas polares
- Enlaces de puente de hidrógeno (PA6)
- Longitud de la macromolécula (ovillamiento)

Los enlaces de valencia principal son los que más contribuyen a la resistencia mecánica de los plásticos. Su actuación más energética se da en los termoestables.

Todos los procesos de transformación los enlaces de valencia principal permanecen inalterables, a menos de que ocurra un deterioro.

Los enlaces de valencia principal no se destruyen hasta que se inicia la descomposición del plástico.

El grado de polimerización es una magnitud característica de los termoplásticos.

Si se aumenta el grado de polimerización, aumentan también: la viscosidad del material fundido, la resistencia a la tracción, la dureza, el alargamiento a la rotura y la resistencia al impacto. (Hellerich, W. 1992)

En cambio disminuirán: la tendencia a la cristalización, el hinchamiento y las fisuras por tensión.

Estructura de los termoplásticos: El estado normal de las moléculas lineales de los termoplásticos amorfos es un estado desordenado, ovillado PS.

Durante la transformación, los termoplásticos pueden verse sometidos a un fuerte esfuerzo de cizalla y convertirse en una masa fundida viscosa, en la que las macromoléculas se hallan orientadas.

Mediante un enfriamiento brusco (entrada al molde) esta orientación puede quedar fijada. (Pagano, N.J. 1968)

Estas orientaciones dependen de la temperatura de masa, de la velocidad de inyección y de la temperatura del molde. Las orientaciones pueden ser más o menos acusadas en las distintas secciones de una pieza inyectada. Donde más se acusa es en la entrada y en la capa más externa de la pieza.

Las orientaciones repercuten en las propiedades sensibles a la orientación (anisotropía), de forma que se ocasiona una mayor resistencia a la tracción y al impacto en el sentido de la orientación.

Con el aumento de la cristalinidad aumenta también la densidad, la resistencia a la tracción y la rigidez, pero disminuyen la transparencia y la capacidad de deformación. (Nielsen, L.E. 1994)

Los esferulitos se originan en el seno de la masa termoplástico fundida a partir de núcleos cristalinos por enfriamiento lento.

La estructura de una pieza de inyección normalmente no es uniforme debido a un enfriamiento desigual (figuras 2.2 y 2.3). En la periferia, según las condiciones de enfriamiento, no hay esferulitos o son muy pequeños, mientras que en el centro se encuentran esferulitos mayores. (Folkes, M.J. 1980)

Las características de los materiales, de forma general, dependen de su estructura, en los Plásticos dependen de la estructura molecular y en los Metales dependen de su estructura atómica. (Vicent, M. et al. 1984)

Los termoplásticos se vuelven quebradizos a bajas temperaturas. Si las temperaturas se aumentan, se produce inicialmente un descenso constante del módulo de elasticidad (disminuye la rigidez).

Con el calor los termoplásticos amorfos sufren un reblandecimiento, es decir, la transición a un estado termoelástico (viscoelástico). En esta zona bastan pequeñas fuerzas para provocar grandes deformaciones que, al enfriar, quedan congeladas (termoconformado). Si se sigue calentando, la movilidad térmica de las moléculas se hace tan grande que las cadenas en estado termoplástico pueden deslizarse unas frente a otras (Askeland, D. 2001)

### **2.3.2.1 La influencia de los enlaces atómicos**

El enlace covalente es un enlace direccional, los electrones de enlace se encuentran localizados a diferencia del enlace metálico que no es direccional y cuyos electrones de enlace se encuentran deslocalizados.

Aunque los enlaces son muy fuertes, los materiales enlazados de esta manera tienen pobre ductilidad y mala conductividad eléctrica y térmica.

Para que se mueva un electrón y pueda transportar corriente, debe romperse el enlace covalente, lo que requiere altas temperaturas o voltajes.

Los enlaces de Van der Waals unen moléculas o grupos de átomos mediante una atracción electrostática débil.

La atracción electrostática entre regiones de carga positiva de la molécula y regiones de carga negativa de una segunda molécula unen de manera débil ambas moléculas.

Cuando una de las regiones polarizadas está formada de átomos de hidrogeno se denomina enlace o puentes de hidrogeno.

El enlace Van der Waals es un enlace secundario, que puede modificar de manera notable las propiedades de los materiales.

En los polímeros, las cadenas individuales se unen unas con otras debidos a los enlaces de Van der Waals, si se rompen estos enlaces las cadenas se pueden deslizar unas respecto a las otras.

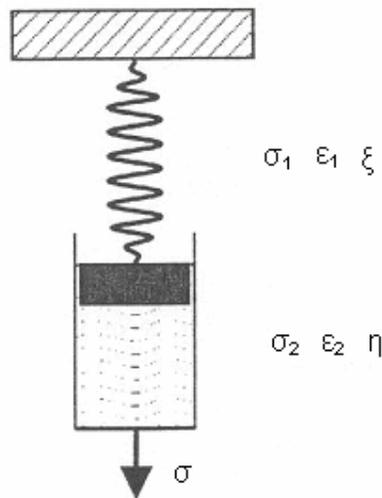
La energía de enlace es la requerida para crear o romper un enlace. Esta energía en un material, está relacionada con su resistencia mecánica y su temperatura de fusión.

### **2.3.3 Modelos de comportamiento viscoelástico de los materiales poliméricos**

Los modelos de comportamiento viscoelástico, simulan los diferentes comportamientos viscoelásticos observados con polímeros. En el diseño de estos modelos, se parte de modelos mecánicos simples que se combinan entre si para obtener resultados similares a los experimentales (Aklonis, J.J. et al 1983)

#### **2.3.3.1 Modelo de Maxwell**

El modelo de Maxwell se utiliza para simular el comportamiento reológico de los plásticos. En este modelo se emplea un resorte para simular el comportamiento elástico en serie con un embolo que simula el comportamiento viscoso.



**Figura 2.11** Simplificación utilizada por el modelo de Maxwell para simular el comportamiento reológico de los materiales

**El elemento elástico**

$\sigma_1$  Carga soportada por el resorte

$\varepsilon_1$  Deformación sufrida por el resorte al someterlo a la fuerza  $\sigma_1$

$\xi$  Constante de proporcionalidad del resorte

**El elemento viscoso**

$\sigma_2$  Carga soportada por el embolo

$\varepsilon_2$  Deformación sufrida por el embolo al someterlo a la fuerza  $\sigma_2$

$\eta$  Constante de proporcionalidad del embolo

El modelo se basa en la aceptación de las siguientes premisas:

$$\sigma = \sigma_1 = \sigma_2 \text{ (Igualdad de cargas)}$$

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 \text{ (Suma de deformaciones)}$$

La ecuación básica que rige el comportamiento elástico del resorte es la ley Hooke que establece la proporcionalidad entre las cargas aplicadas y las deformaciones producidas:

$$\sigma_1 = \xi \times \varepsilon_1$$

$$d \sigma_1 / dt = (1 / \xi) \times (d \varepsilon_1 / dt)$$

Por otro lado la ecuación básica que rige el comportamiento del embolo es la ley de Newton que establece la proporcionalidad entre la carga aplicada y la velocidad de deformación:

$$\sigma_2 = \eta (d \varepsilon_2 / dt)$$

$$d \sigma_2 / dt = (1 / \eta) \times \sigma_2$$

Teniendo en cuenta la suma de las deformaciones se llega a la expresión siguiente:

$$d \varepsilon / dt = d \varepsilon_1 / dt + d \varepsilon_2 / dt$$

$$d \varepsilon / dt = (1 / \xi) \times d \sigma_1 / dt + (1 / \eta) \times \sigma_2$$

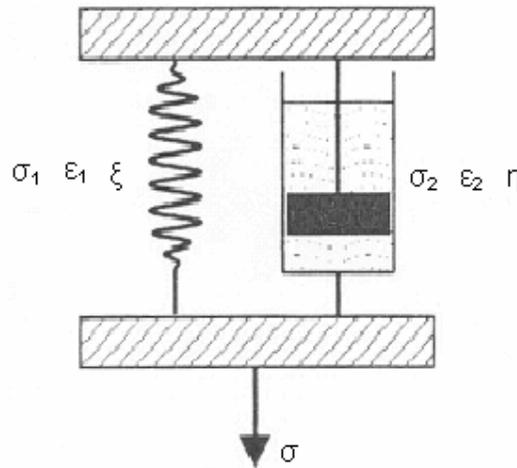
Como en el planteamiento de partida se ha supuesto que las cargas eran iguales la expresión anterior queda como:

$$d \epsilon / dt = (1/ \xi ) \times d \sigma / dt + (1/ \eta ) \times \sigma$$

Esta ecuación se conoce como la expresión general de la ley de Maxwell desde donde se puede deducir el comportamiento geológico a fluencia, la relajación y recuperación de los materiales plásticos.

### 2.3.3.2 Modelo de Kelvin - Voingt

El modelo de Kelvin-Voingt también permite predecir el comportamiento reológico de los plásticos. Este modelo considera el elemento elástico (resorte) en paralelo con el elemento viscoso (el embolo):



**Figura 2.12** Simplificación utilizada por el modelo de Kelvin-Voingt para simular el comportamiento reológico de los materiales

#### El elemento elástico

$\sigma_1$  Carga soportada por el resorte

$\epsilon_1$  Deformación sufrida por el resorte al someterlo a la fuerza  $\sigma_1$

$\xi$  Constante de proporcionalidad del resorte

**El elemento viscoso**

$\sigma_2$  Carga soportada por el embolo

$\varepsilon_2$  Deformación sufrida por el embolo al someterlo a la fuerza  $\sigma_2$

$\eta$  Constante de proporcionalidad del embolo

Se establecen las siguientes premisas de partida:

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 \text{ (Suma de cargas)}$$

$$\varepsilon = \varepsilon_1 = \varepsilon_2 \text{ (Igualdad de deformaciones)}$$

La ley de Hooke rige el comportamiento elástico del resorte:

$$\sigma_1 = \xi \times \varepsilon_1$$

Ley de Newton la proporcionalidad entre la carga aplicada y la velocidad de las deformaciones:

$$\sigma_2 = \eta \left( d \varepsilon_2 / dt \right)$$

Si tenemos en cuenta la adición de las cargas se puede establecer:

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 = \left( \xi \times \varepsilon_1 \right) + \eta \left( d \varepsilon_2 / dt \right)$$

Y teniendo en cuenta que se ha considerado anteriormente que:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 = \varepsilon_2$$

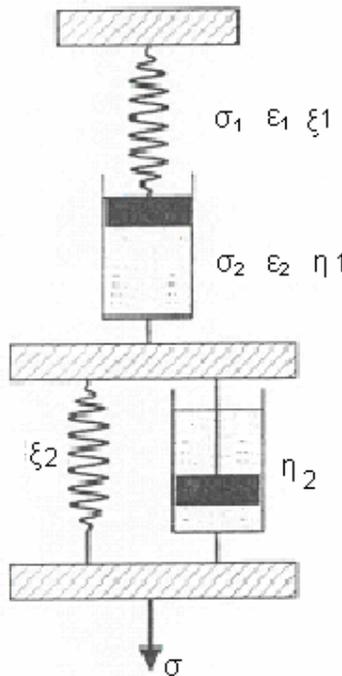
La expresión anterior se reduce a la expresión general del modelo de Kelvin-Voigt:

$$\sigma = \left( \xi \times \varepsilon \right) + \eta \left( d \varepsilon / dt \right)$$

El modelo del Kelvin-Voigt permite predecir el comportamiento a la fluencia, la relajación y el comportamiento a recuperación de los materiales plásticos.

### 2.3.3.3 Modelo de Maxwell y Kelvin - Voigt

Los dos modelos anteriores permiten una aproximación al comportamiento reológico de los materiales plásticos, pero con algunas lagunas. Un modelo posterior, más complejo que los anteriores pero que permite aproximarse de una manera más certera al comportamiento de los plásticos en situación de fluencia es el formado por la combinación de los dos anteriores, de aquí que se le conozca como modelo de Maxwell y Kelvin - Voigt.



**Figura 2.13** Simplificación utilizada por el modelo de Maxwell y Kelvin-Voigt para simular el comportamiento reológico de los materiales.

En este modelo el alargamiento se considera como la suma de los alargamientos de los modelos supuestos por Maxwell y por Kelvin – Voigt:

$$\epsilon = \epsilon_M + \epsilon_{K-V}$$

De la operación de los modelos de Maxwell y de Kelvin – Voigt se puede deducir las expresiones del alargamiento según cada modelo, que antes omitimos, pero que presentamos a continuación:

Modelo de Maxwell:

$$\epsilon_M(t) = (\sigma_0 / \xi) + (\sigma_0 / \eta_1) \times t$$

Modelo de Kelvin – Voigt

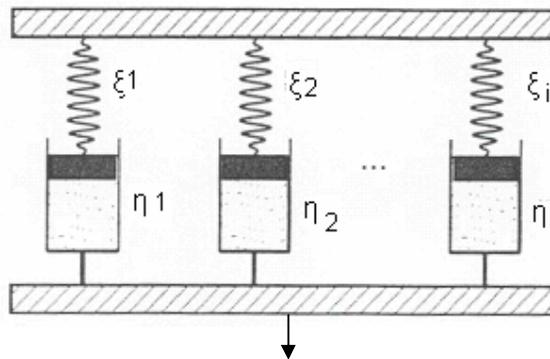
$$\epsilon_{K-V}(t) = (\sigma_0 / \xi_2) \times [1 - e^{-(\xi_2 / \eta_2) \times t}]$$

De donde el modelo conjunto de Maxwell y Kelvin – Voigt predice el alargamiento como:

$$\epsilon_{K-V}(t) = (\sigma_0 / \xi) + (\sigma_0 / \eta_1) \times t + (\sigma_0 / \xi_2) [1 - e^{-(\xi_2 / \eta_2) \times t}]$$

#### 2.3.3.4 Modelo de Reichter - Weinther

No obstante el modelo reológico más real es el de Reichter –Weinther, el cual consta de diversos elementos del modelo de Maxwell colocados en paralelo, tal como aparecen en la figura 2.14.



**Figura 2.14** Simplificación utilizada por el modelo de Reichter - Weinther para simular el comportamiento reológico de los materiales.

$$\varepsilon_i(t) = \sigma_0 \times e^{-(\xi_i/\eta_i) \times t} = \varepsilon_0 \times \xi_i \times e^{-t/\tau_i}$$

Siendo  $\tau_i = \eta_i / \xi_i =$  la constante de tiempo del sistema

Como la fuerza total se reparte entre los tres elementos en paralelo, la carga total será la suma de la carga soportada por cada uno de los tres elementos

$$\sigma(t) = \sum \varepsilon_0 \times \xi_i \times e^{-t/\tau_i} = \varepsilon_0 \sum \xi_i \times e^{-t/\tau_i}$$

Por analogía con la expresión general de la ley de Hooke ( $\sigma = \varepsilon \times E$ ) se pueden identificar términos en la ecuación anterior, y de esta forma se puede obtener el valor del módulo de plastodeformación :

$$E_{\text{plas}}(t) = \sum \xi_i \times e^{-t/\tau_i}$$

### 2.3.4 El Poliestireno

El Estireno, junto con el etileno, propileno y cloruro de vinilo, es uno de los “cuatro grandes” elementos de inicio de la industria de los plásticos (Barron, H. 1949).

El monómero de estireno es un líquido transparente de baja viscosidad que tiene la siguiente estructura química (figura 2.15):

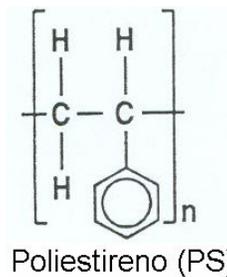


Figura 2.15 Estructura química del poliestireno

La polimerización se realiza a través del enlace  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  formando moléculas no cristalinas, con decenas de centenas de unidades estructurales y pesos moleculares de varios cientos de miles (Boundy, R.H. 1977).

La polimerización del estireno produce un termoplástico transparente, incoloro, duro y rígido llamado Poliestireno para uso general (GPPS) (Brown, W.E. 1963).

Las propiedades físicas que distinguen al Poliestireno PS oscilan entre unos valores mínimos y máximos que indicamos (Polimeri Europa, 2003) y (Berry, J.P. 1961).

**Tabla 2.12** Propiedades físicas del poliestireno

|  | <i>Mínimo</i> | <i>Máximo</i> |
|--|---------------|---------------|
| Densidad relativa [g/cm <sup>3</sup> ] | 1,04          | 1,05          |
| Carga a la tracción [MPa]              | 17            | 56            |
| Alargamiento a la ruptura (%)          | 1             | 65            |
| Módulo resistente a la tracción [MPa]  | 1.655         | 3.275         |
| Resistencia al impacto [J/m]           | 10,7          | 214           |
| Temperatura de transición vítrea [°C]  | 100           |               |

#### **2.3.4.1 Usos iniciales del PS**

En los primeros usos del PS se aprovechaban sus excelentes propiedades ópticas y dieléctricas, aunque también en la fabricación bienes de consumo como contenedores de alimentos, partes pequeñas de para aparatos electrodomésticos, juguetes. El Poliestireno tiene excepcionales propiedades de resistencia eléctrica y por ello se extendió rápidamente su aplicación en aparatos eléctricos.

La producción de estireno se dedicó a la producción de caucho sintético durante la segunda guerra mundial para completar los limitados suministros de

caucho natural. Los años de la recuperación 1946 a 1950, se caracterizaron por un rápido cambio en el uso del estireno que pasó de ser un precursor del caucho o hule sintético a la materia prima básica para una nueva familia de plásticos.

La facilidad con que se moldea el PS a conducido a su adopción como patrón con el que se evalúan otros plásticos en los diferentes procesos de moldeo, especialmente en el moldeo por inyección.

### **2.3.4.1.1 Espuma de Poliestireno obtenida por extrusión**

Esta espuma se obtuvo en Suiza en los años treinta y fue muy apreciada durante la segunda guerra mundial como material de flotación. Después se modificó para aislamiento térmico y creció rápidamente como producto de Dow Chemical. Las espumas aislantes típicas de PS tienen conductividades térmicas de 0,26 a 0,11 W/m<sup>2</sup>K, densidades de 0,016 a 0,032 gr/cm<sup>3</sup> con una resistencia a la compresión de 0,69 a 2,8 Mpa (Brown, W.E. 1965).

### **2.3.4.1.2 Poliestireno expandible**

Dow y otros crearon el Poliestireno expandible el EPS a principios de los años 50. Este consistía en gránulos de PS fabricados mediante polimerización por suspensión impregnados con una sustancia gaseosa como el pentano, los gránulos de EPS se moldean en forma acabadas encerrado gránulos parcialmente expandidos en un molde dentro del cual se introduce vapor. Se usan también formas especiales de gránulos expandibles, como relleno suelto para empaquetar objetos frágiles.

El PS de uso general es un sólido amorfo, duro y transparente a las temperaturas normales de utilización. Se reblandece a la temperatura que ocurre su transición vítrea  $T_g$  100°C. A una temperatura superior al someterlo a esfuerzos se comporta como líquido viscoso, es un plástico fácilmente

moldeable, caracterizado por flujo newtoniano a bajos esfuerzos de corte y flujo no newtoniano si los esfuerzos son grandes (Polimeri Europa, 2003).

#### **2.3.4.2 Propiedades térmicas del PS**

El homopolímero de estireno es uno de los plásticos más rígidos, con módulos de flexión de hasta 3.450 MPa a temperatura ambiente. Para los GPPS, esta propiedad, oscilan entre 1.655 MPa para los modificados con hules y los 3.275 MPa para los resistentes a la combustión.

El Poliestireno mantiene su rigidez hasta una temperatura de 20 -25 °C por debajo de su temperatura de transición vítrea. Al aumentar todavía más la temperatura, el PS adquiere propiedades similares a las del caucho y se vuelve muy elástico, hasta alcanzar 100% de alargamiento justo debajo de la temperatura de transición vítrea. Al eliminar la tensión, el material puede regresar a sus dimensiones originales, si se mantiene la temperatura.

Retiene su deformación si se enfría rápidamente, pero regresa a la forma original debido a su “memoria elástica” si se recalienta a la temperatura de deformación. (Kerner, E.H. 1956)

Superando la temperatura de transición vítrea, el PS se vuelve cada vez más fluido a medida que la temperatura aumenta, hasta que alrededor de 140 -150 °C se vuelve fácilmente moldeable por compresión, inyección, extrusión, transferencia y formación en lámina.

El calentamiento del PS para el proceso primario de piezas terminadas se facilita considerablemente aplicando esfuerzos mecánicos en los tornillos de extrusoras o/y inyectoras.

Al ser calentado, el PS se dilata un poco más que los metales y el vidrio (tabla 2.13). Cuando se utiliza con materiales compuestos donde se combina con

estos materiales, debe considerarse estas diferencias de dilatación en el diseño (Baer. E. 1972).

**Tabla 2.13** Coeficientes de dilatación térmica de diversos materiales ( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )

| $\Delta/l$      |          |
|-----------------|----------|
| <b>PS</b>       | 0,00005  |
| <b>Vidrio</b>   | 0,00001  |
| <b>Acero</b>    | 0,000011 |
| <b>Aluminio</b> | 0,000022 |

### 2.3.4.3 Propiedades mecánicas del PS

Las propiedades mecánicas dependen de la naturaleza misma del PS y algunas de ellas, del tratamiento que recibe durante el proceso.

Sin modificar y vaciado en forma de placas, el PS permite una carga de 28 MPa; el módulo de tensión es, en estas condiciones, de 2.760 MPa y un alargamiento a la ruptura de 1%. No presenta un punto de cedencia claro, dependiendo de los aditivos con que se fabrica. La curva de esfuerzo-deformación es, de hecho, una línea “casi” recta hasta el punto de ruptura.

Durante es estiramiento hay algunas fisuraciones (aparecen finas grietas que finalmente se extienden a través de la pieza en planos perpendiculares a la dirección del esfuerzo). Las grietas pueden apreciarse a simple vista. (Hull, D. 1970)

El PS se vuelve significativamente más dúctil y tenaz al incluir en el, ya sea por copolimerización o mediante mezclas, materiales elastoméricos como el polibutadieno. Las curvas de esfuerzo-deformación del PS modificados muestran inicialmente un comportamiento muy semejante a los GPPS, pero después tienen un punto de cedencia y gran alargamiento. El caucho puede

también reducir la rigidez del PS y por eso la curva tiene menor pendiente. (Strella, S. 1959)

EL GPPS sin modificar y sin orientar, cuando se prueba su resistencia al impacto, medida con Izod o Charpy, es susceptible a la ruptura frágil entre 13,3 a 26,7 J/m con muesca. En cambio los HIPS tienen una resistencia al impacto de 43 a 213,5 J/m. Se puede señalar que los HIPS se vuelven más rígidos y con menor resistencia al impacto al disminuir la temperatura. (Frados, J. 1986).

#### **2.3.4.4 Resistencia Química del PS**

El PS resiste el ataque químico de varias sustancias y no reacciona ni absorbe de manera significativa esas sustancias ni el agua.

Estas sustancias son:

- Ácidos inorgánicos (con excepción de los ácidos oxidantes fuertes), ácidos orgánicos, aminas alifáticas, bases, sales inorgánicas.
- Alimentos, condimentos, aceites vegetales, bebidas.
- Productos farmacéuticos, jabones, detergente.

El PS es atacado por algunos materiales que se mencionan después, el ataque puede manifestarse en forma de corrosión en la superficie o fisuración cuando hay tensiones internas o solvatación o combinaciones de estos efectos. Estos materiales son (Watson, W.D. et al 1985):

- Hidrocarburos, aminas aromáticas, aldehídos, ésteres y cetonas.
- Aceites esenciales e insecticidas

#### **2.3.4.5 Contracción del PS**

La contracción es la diferencia en dimensiones entre la pieza y la cavidad del molde. La “contracción en el molde” se mide cuando la pieza ya está en equilibrio térmico, generalmente 0,1 horas después del desmoldeo. La “contracción por edad” se mide con la pieza fría y la “contracción total” es la suma de las dos.

Las resinas de PS se contraen muy poco después de ser procesadas por fusión y están entre las que mejor retienen su forma y tamaño.

La contracción total del PS GPPS y HIPS varían entre valores bajos en piezas moldeadas por compresión hasta valores altos de 0,01 en placas, desde el momento de la extrusión hasta que cesa la contracción después de 1.000 a 10.000 horas a temperatura ambiente.

Las piezas de PS moldeadas por inyección se contraen 0,3 a 0,5% después de 0,1 hora de haber sido moldeadas y 0,002 después, en un periodo hasta de un año. Elevando la presión sobre la requerida para apenas llenar el molde se minimiza la contracción. Este es el factor más importante para reducir la contracción en el moldeo por inyección.

#### **2.3.4.6 Aplicaciones del PS**

Al usar el PS, se aprovecha su fácil y rápida moldeabilidad, su resistencia y rigidez, su repelencia al agua, su resistividad eléctrica y su bajo precio. Por su elevada transmisión de la luz visible y escasa nebulosidad de los GPPS son apreciados en usos que requieren gran transparencia. Una de las primeras aplicaciones fue la de fabricar lentes ópticos. El PS se usa ampliamente como envoltura de alimentos, en aparatos electrodomésticos, muebles, máquinas de oficina y equipos de comunicaciones (Polimeri Europa FT, 2002).

Cuando se comenzó a comercializar el PS, se aprovecharon sus propiedades dieléctricas, tan poco usuales en compuestos orgánicos, y por ello encontró rápidamente aplicaciones en dispositivos eléctricos. Su baja constante dieléctrica y bajo factor de potencia, propiedades que varían muy poco con la frecuencia, desde valores de 50 Hz de la corriente alterna, hasta niveles de miles de millones de Hz, así como su resistencia a la temperatura de uso de 80 a 90°C y su resistencia a diferentes voltajes, han sido determinantes para su empleo en sus múltiples usos en equipos eléctricos y de comunicaciones.

Las piezas internas para electrodomésticos, particularmente refrigeradores, le dieron acceso inicial al PS a los mercados de gran volumen y en la década de los cincuenta, había comenzado a reemplazar materiales tradicionales. Se prefería a los GPPS y HIPS porque daban el mismo resultado a menor costo, especialmente porque resulta más económico el moldeado de plásticos por inyección que la producción de artículos de vidrio o de metal.

La facilidad con que se logran piezas moldeadas complejas, que tengan salientes superficiales o agarradores, representa una ventaja importante para los diseñadores (Dow, Ch. 1965).

Otros usos eran recipientes, artículos para el hogar, losetas y paneles obtenidos por extrusión para muros, juguetes y artículos desechables como cuchillería y platos (Bakker, M. 1995).

Para aprovechar la resistencia, la rigidez y la procesabilidad de los poliestirenos, se les mezcla con otros polímeros.

A menudo se necesita agregar un tercer componente para hacer compatible el PS con un polímero "X", porque el PS no es compatible a nivel molecular con la mayoría de los otros polímeros si no hay un "compatibilizador", las mezclas tienen malas propiedades.

El PS, a diferencia de los polímeros cristalinos, no sufre un cambio brusco en su viscosidad al ser fundido y por eso se le puede procesar en un amplio

intervalo de temperaturas. En lugar de convertirse súbitamente en un líquido muy fluido, el PS se ablanda poco a poco al ser calentado y luego se endurece también gradualmente por enfriamiento. Adquiere resistencia muy pronto en el molde o al salir de la boquilla de extrusión. Además, el PS se separa fácilmente de las superficies metálicas al enfriarlo, aunque se usan desmoldeantes (generalmente siliconas) para facilitar el proceso en el caso de moldes muy complejos, con ángulos de eyección pequeños y para algunas formulaciones (Bajjal, M.D. 1982), (Schwartz, S.S. et al. 1992), (Brown, W.E. 1968).

### **2.3.4.7 Ventajas del PS**

La primera ventaja es su baja densidad (Tabla 2.12 y apartado 4.1.1.5) ligeramente superior a la del agua y comparada con el acero 14% menor, si lo hacemos con el vidrio un 40% menos. Combinado esto con su bajo precio, resulta muy económico por unidad de volumen. Entre los plásticos de alto consumo, únicamente las poliolefinas son más baratas por unidad de volumen. La baja densidad del PS facilita y reduce el costo del manejo y transporte de él y sus productos, en comparación con otros materiales.

Su alta transparencia, similar a la del vidrio, ha permitido a los GPPS ganar mercados de productos como botellas, jarras, cajas para cintas de video y audio y en productos desechables como vasos para bebidas, bandejas para alimentos y recipientes para carnes frías. La transparencia es importante en usos médicos y embalaje, en material de laboratorio y en ciertas aplicaciones de electrónica.

El carácter hidrofóbico del PS elimina la necesidad de desecación de las resinas, que consume tiempo y vuelve costosas la inyección y la extrusión de otros termoplásticos. Además, el PS no se hincha en ambientes húmedos y mantiene sus dimensiones a pesar de estar expuesto a ellos.

La resistencia química del PS permite usarlo en contacto con materiales corrosivos, como algunos alimentos, sustancias químicas y farmacéuticas, limpiadores domésticos y cosméticos.

#### **2.3.4.8 Desventajas del PS**

El PS tiene limitaciones cuando se trata de llenado en caliente y de uso a temperaturas altas ya que su temperatura de transición vítrea es apenas superior a la de agua en ebullición. Por esto el PS no puede usarse a temperaturas superiores a los 80-90°C porque se deformaría, tampoco puede usarse en los envases para alimentos esterilizados que deben procesarse a 121°C ni en los sistemas de esterilización con vapor, ni cerca de los motores de automóvil, ni en contacto con grasa caliente (hornos de microondas). Sin embargo, puede usarse PS sólido y espumado para calentar alimentos con agua.

La luz ultravioleta degrada al PS, reduciendo su peso molecular y formando productos de degradación amarillos.

El PS arde si se le acerca una llama, pero con aditivos retardadores de la combustión (piroretardadores) se reduce la tendencia del material a seguir ardiendo al retirar la llama. Esto tiene un costo y además afecta adversamente las propiedades mecánicas.

Los hidrocarburos, las aminas aromáticas, los insecticidas, los aldehídos y las cetonas atacan al PS, haciendo lo vulnerable a la fisuración por tensiones internas, corrosión y ablandamiento. Si no fuera por estas limitaciones, el PS podría ser el “recipiente universal”.

La capacidad de aislante eléctrico del PS, cuya resistividad superficial y volumétrica está entre las más altas de todos los materiales, explica su tendencia a retener fuertemente el polvo. Esto se debe a que conserva cargas estáticas y para disiparlas se rocía la superficie con sustancias giroscópicas como aminas, sales cuaternarias de amonio o aniones. Estos antiestáticos son baratos pero representan un inconveniente para el moldeador.

El PS tiene una superficie sólida pero que se puede rayar y si el material va a ser sometido a desgaste en forma repetida, debe ser protegido con un revestimiento apropiado, como PVDC o acrílico depositados mediante látex, o aplicando un lubricante de silicona. Otra opción es incorporar salientes superficiales en la pieza para reducir el frotamiento con otros artículos.

El PS sin rellenos, tiene propiedades acústicas ideales para ser soplado por ultrasonido produciendo uniones fuertes y lisas. Los poliestirenos reforzados con fibras se pueden soldar con ultrasonidos si tiene un máximo de 30% de fibras de vidrio.

Los poliestirenos tienden a ser brillantes y su brillo se puede controlar dentro de los límites impuestos por la constitución química y las características reológicas de cada resina.

El color y la uniformidad superficial puede ser afectadas por calentamiento excesivo del plástico, lo que produce amarillamiento y rayas plateadas. Además si se combinan temperaturas y presiones altas, parte del plástico puede escapar entre las dos placas del molde, dejando rebabas en las piezas. La presión alta hace que las piezas se pequen al molde, lo cual afecta la producción, es un peligro y produce piezas dañadas.

A temperaturas muy bajas (es decir, tan bajas que provoquen la solidificación prematura al tocar las superficies del molde), se reduce la resistencia térmica del moldeo por inyección. Esta temperatura se puede determinar experimentalmente. Suele ocurrir a temperaturas cercanas a los 60°C.

## **2.4 ADHESIÓN EN LA INTERFASE FORMADA POR LA MATRIZ Y LAS FIBRAS**

Un concepto fundamental a la hora de plantearse el empleo de las fibras naturales como refuerzo de un material polimérico es la compatibilidad existente entre estos dos materiales. Esta compatibilidad normalmente se caracterizan por tener un cierto grado de antagonismo, ya que las fibras tiene un marcado carácter hidrofílico , mientras que los polímeros lo tiene de carácter antagonista como hidrófobo.

Esta situación hace que una parte importante de las investigaciones de los materiales compuestos a las que nos estamos refiriendo se centre en como mejorar esta compatibilidad por la vía de modificar el carácter hidrofilito de las fibras para lograr la mejor unión fibras- matriz en su zona de interfase ya que si queremos aprovechar la gran resistencia y rigidez de la fibras, esta deben estar fuertemente unidas a la matriz. ([Plueddemann, E.P.1974], [Scolar, D.A. 1974], [Wakev, W.C. 1978], [Adamson, A.W. 1982], [Kinloch, A.J. et al. 1992], [Willians. J.G. et al. 1990]).

La adhesión entre las fibras de refuerzo y la matriz polimérica puede ser atribuida a una serie de mecanismos que se pueden dar en la interfase, como fenómenos aislados o por interacción entre ellos (Wake, W.C 1978). Estos mecanismos se relacionan en los apartados que siguen.

### **2.4.1 Adhesión mecánica**

Diversos autores estudiaron la adhesión mecánica de las fibras de refuerzo hacía la matriz polimérica entre ellos destacan: ([Adamson, A.W. 1982], [Berger, E.J. 1984], [Caroll, B.J. 1976], [Gutowski, W. 1990]).

Debido a las formas irregulares de la superficie de una fibra y de la matriz polimérica en estado viscoelástico, se puede lograr la difusión de las fibras en

el polímero si su grado de fluidez y de mojabilidad es elevado, de tal forma que pueda alcanzar a la mayor parte de la superficie de la fibra y se llegue a establecer un buen grado de unión de caracteres mecánico entre ambas.

La limpieza exterior de las fibras, la eliminación de residuos vegetales, de tierra y polvo, junto con la temperatura del polímero, y su mejor estado visco elástico, contribuirán notablemente a mejorar el grado de la adhesión mecánica.

### **2.4.2 Atracción electrostática**

Estas fuerzas aparecen como consecuencia de la posible carga eléctrica entre ambas superficies. La fuerza de la interfase dependerá de la densidad de carga iónica. Aunque la atracción electrostática no haga una contribución principal a la resistencia final de la unión si que puede afectar al proceso inicial facilitando la operación de difusión de las fibras en la matriz.

### **2.4.3 Interdifusión**

La fuerza de la unión entre fibras y polímero, dependerá del grado de enmarañamiento molecular y del nº de moléculas implicadas. La interdifusión puede ser promovida por la presencia de agentes plastificantes y disolventes, dependiendo el grado de difusión de la concentración molecular, de los constituyentes que intervengan y en la facilidad de movimiento molecular.

El proceso de la interdifusión puede explicar la razón por la cual las fibras previamente recubiertas de polímero se adhieren a la matriz de polímero.

#### 2.4.4 Enlace químico

Se forma un enlace químico entre un grupo químico de la superficie de la fibra y un grupo químico compatible de la matriz. La fuerza de la unión dependerá del número y tipo de enlaces. Un fallo en las superficies de contacto, implica la rotura de los enlaces.

#### 2.4.5 Absorción y humectación

Si dos superficies eléctricamente neutras se ponen una junto a otra, se da una cierta fuerza de atracción entre ellas. Si además entre las dos superficies hay una cierto grado de humedad, se entiende mejor esta fuerza de atracción. Aunque de ambas superficie se halla eliminado la contaminación y suciedad se puede lograr un grado de unión entre las dos superficies solo en algunos puntos de contacto, no obstante la adhesión lograda será de carácter débil. (Gilbert, A.H. et al. 1990).

Para la humectación efectiva de la superficie de una fibra, la matriz en estado "líquido" debe cubrir cada resalte de la superficie para desplazar todo el aire. La humectación puede ser entendida con la ecuación de Dupré para el trabajo termodinámico de adhesión  $W_A$ .

$$W_A = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}$$

Donde  $\gamma_1$   $\gamma_2$  son las energías libres de superficie del líquido y el sólido y  $\gamma_{12}$  es la energía libre de la interfase líquido-sólido. (Broutman, L.J. 1969)

Y por el concepto de tensión superficial crítica de mojado  $\gamma_c$ , de forma que solo los líquidos con  $\gamma_{LC} < \gamma_c$  se extenderán espontáneamente sobre el sólido. Este es un parámetro útil al considerar el mojado de las fibras por el polímero.

## 2.5 AGENTES DE ACOPLAMIENTO

La misión de los agentes de acoplamiento es la de servir de enlace entre la fibra y la matriz. Se han propuesto muchas teorías para explicar el papel del agente de acoplamiento, que han sido revisadas por (Plueddemann en 1974), (Miller, J.D. et al. 1986).

Una de las misiones que se le atribuyen es la de incrementar la energía de superficie, para asegurar una buena humectación.

Se intenta explicar el fenómeno atribuyendo propiedades específicas a la interfase: Se supone que hay una zona modificada de matriz alrededor de la fibra que tiene unas propiedades mecánicas intermedias entre las de la fibra y las de la matriz. (Ericsson, P.W. et al 1974)

O también que el agente modifica el comportamiento de la matriz en la región de la superficie de la fibra o el agente adhesivo que contenga grupos R grandes, los cuales, proporcionan una capa de polímero diferente entre la fibra y el resto del polímero. (Erickson, P.W. et al 1974)

No se conoce bien las propiedades de estas zonas aunque se acepta que el fenómeno de la modificación puede tener un efecto pronunciado sobre la mayor parte de las propiedades.

(Plueddemann, E.P., 1974) propuso que el movimiento o los desplazamientos en la interfase podrían relajar los esfuerzos locales y mantener la unión química si se seguía un mecanismo reversible de la unión. En presencia del agua molecular, que se puede difundir a través de la matriz hacia la interfase, el enlace covalente M-O se hidroliza. Al ser este proceso reversible, el enlace covalente puede formarse de nuevo cuando el agua se difunda hacia el exterior. Así, en presencia de un esfuerzo cortante sencillo paralelo a la interfase, las superficies pueden deslizarse unas sobre otras sin rotura permanente del enlace.

Se ha obtenido una evidencia experimental directa de este proceso de unión reversible por espectroscopia infrarroja no dispersa con transformada de Fourier (Ishida, H., Koenig, J.L. 1980).

### **2.5.1 Métodos para la modificación superficial de fibras naturales**

La calidad de la interfase fibra-matriz es significativa para la aplicación de fibras naturales como refuerzo de matrices poliméricas. Los métodos físicos y químicos de modificación de la interfase, son de diferentes eficiencias para la adhesión entre la matriz y la fibra (Bledzki, A.K. et al. 1996).

#### **2.5.1.1 Métodos físicos**

Las fibras de refuerzo pueden ser modificadas por métodos físicos y químicos, los métodos físicos como el de alargamiento (Zeronian, S.H. et al. 1990), calandrado (Semsarzadeh, M.A. et al. 1984), (Semsarzadeh, M.A. et al. 1986), termotratamiento (Ray, P.K.1976), y la producción de hilos híbridos (Shan, A.N. et al.1981), (Wulfhorst, B. et al. 1992) no cambian la composición química de las fibras. Los tratamientos físicos cambian las propiedades estructurales y superficiales de las fibras y de este modo influye en los enlaces mecánicos de los polímeros.

Las descargas eléctricas (Corona y plasma frío) es otro modo de tratamiento físico. El tratamiento Corona es una de las técnicas más interesantes para la activación de la superficie de oxidación. Este proceso cambia la energía superficial de las fibras de celulosa (Belgacem, M.N. et al. 1994) y en el caso de la activación de la superficie de madera incrementa la cantidad de grupos aldehídos (Sakata, I. et al. 1993).

El mismo efecto es alcanzado por el tratamiento de plasma frío. Dependiendo del tipo y naturaleza de los gases utilizados, se puede alcanzar una variedad

de modificación superficial ya que puede ser introducido el entrecruzamiento superficial, se puede incrementar o disminuir la energía superficial y también se pueden producir grupos y radicales libres reactivos (Belgacem, M.N. et al. 1994). (Wang, Q. et al. 1993).

Los métodos de descarga eléctrica se saben (Goa. S. et al. 1993) que son muy efectivos para sustratos poliméricos “no activos” tales como poliestireno, polietileno, polipileno, etc. Se han utilizado satisfactoriamente para la modificación de fibras de celulosa, para disminuir la viscosidad de fusión de composites de celulosa-polietileno (Dong, S. et al. 1992) y para mejorar las propiedades mecánicas de los composites celulosa-polipropileno (Belgacem, M.N. et al. 1994).

Un método antiguo de modificación de fibras de celulosa es la mercerización (Ugbolue, S.C.O. et al. 1990), (Zeronian, S.H. et al. 1991), (Safonov, V.V. et al. 1991), (Mieck, K.P. et al. 1994), ha sido ampliamente utilizado en textiles de algodón. La mercerización es un tratamiento alcalino de las fibras de celulosa, que depende del tipo y de la concentración de la solución alcalina, su temperatura, tiempo del tratamiento, la tensión del material, igual que los aditivos (Safonov, V.V. et al. 1991), (Mieck, K.P. et al. 1994).

Actualmente también hay una tendencia a utilizar la mercerización con fibras naturales. Las condiciones óptimas de la mercerización asegura el incremento de las propiedades de tracción (Novell, T.P. et al. 1985), (Ugbolue, S.C.O. 1990), (Kroschwitz, J.I. 1990) y características de absorción que son importantes en el proceso de formación.

### **2.5.1.2 Métodos químicos**

Las fibras de celulosa (Novell, T.P. et al. 1985) fuertemente polarizadas son incompatibles con polímeros hidrofóbicos (Belgacem, M.N. et al. 1994), (Maldas, D. et al. 1989<sup>a</sup>), (Schick, M.J. 1977).

Cuando dos materiales son incompatibles, se puede actuar introduciendo un tercer material, donde este tiene propiedades intermedias entre los otros dos, y de esta forma crear un grado de compatibilidad. Hay varios mecanismos (Mittal, K.L. 1992) de acoplamientos de materiales:

- Capas débiles divisorias → Los agentes de acoplamiento eliminan las capas débiles divisorias,
- Capas deformables → Los agentes de acoplamiento producen una capa flexible y resistente,
- Capas serenas → Los agentes de acoplamiento desarrollan una región con una interfase altamente entrecruzada, con un módulo intermedio entre el de la fibra y el de la matriz polimérica ,
- Humectabilidad → Los agentes de acoplamiento incrementan la humedad entre el polímero y la fibra (factor de tensión superficial crítico).
- Enlaces químicos → los agentes de acoplamiento forman enlaces covalentes con ambos materiales.
- Efecto ácido- base → los agentes de acoplamiento alteran la acidez de la superficie de la fibra.

El desarrollo de una teoría definitiva sobre el mecanismo de enlace de los agentes de acoplamiento en materiales compuestos es un problema complejo. La teoría principal del enlace químico sola no es suficiente. Por eso, la consideración de otros conceptos parecen ser necesarios, donde se incluyen la morfología de la interfase, las reacciones ácido-base en la interfaz, la energía de la interfaz y el fenómeno de la humectabilidad.

### **2.5.2 Cambio en la tensión de la superficie**

La energía superficial de las fibras está estrechamente relacionada con la hidrofiliidad de la fibra (Novell, T.P. et al. 1985). Algunas investigaciones tienen interés en métodos para disminuir la hidrofiliidad. La modificación de fibras celulósicas de madera con ácido esteárico (Raj, R.G. et al. 1989) hidrofobiza estas fibras incrementando su dispersión en polipropileno. En materiales

compuestos de poliéster con refuerzos de yute el tratamiento con polivinilacetato incrementa las propiedades mecánicas (Semsarzadeh, M.A. 1984) y la repulsión a la humedad.

Los silanos como agentes de acoplamiento pueden contribuir a propiedades hidrofílicas de la interfaz. Especialmente cuando los silanos aminofuncionales, como los epoxi y los silanos uretanos, son utilizados para polímeros reactivos.

La primera solución ha de suministrar mucha más funcionalidad amina que la que posiblemente pueda reaccionar con la resina superficial. Estas aminas que no pueden reaccionar, son hidrofílicas y por lo tanto son responsables de la pobre resistencia de los enlaces al agua. Una manera efectiva de utilizar silanos hidrofílicos es mezclarlos con silanos hidrofóbicos como la feniltrimetoxisilano. Los primeros de siloxano mezclado también tienen un aumento de la estabilidad térmica, que es típica para siliconas aromáticas (Mittal, K.L. 1992).

.

### **2.5.3 Impregnación de las fibras**

Una mejor combinación de fibra y polímero puede ser alcanzada mediante la impregnación (Geßner, W. 1989) de telas reforzadas con matrices poliméricas compatibles con el polímero. Para este trabajo son utilizada las soluciones poliméricas (Khazanchi, A.C. et al. 1990), (Felix, J.M. et al. 1991) o dispersiones (Gatenholm, P. et al. 1993) de baja viscosidad.

Para un número interesante de polímeros, la falta de solvente limita el uso del método de impregnación (Geßner, W. 1989). Cuando las fibras de celulosa son impregnadas con ftalato de bencilo butilo, plastifica una dispersión de polivinilcloruro (PVC), excelentes particiones pueden ser alcanzadas con poliestireno (PS). Esta significativa viscosidad más baja del compuesto y del plastificador resulta en la acción del co-solvente para ambos el PS y el PVC (Gatenholm, P. et al. 1993).

#### **2.5.4 Enlaces químicos**

Un importante método de modificación química radica en el hecho de que actúa sobre el enlace químico, incrementado la adhesión superficial. La superficie de la fibra es tratada con un compuesto, que actúa formando un puente de enlaces químicos entre la fibra y la matriz.

##### **2.5.4.1 Copolimerización de injerto**

Un método efectivo de modificación química de fibras naturales es la copolimerización (Ugbolue, S.C.O. 1990), (Kroschwitz, J.I. 1990), (Pavlock, M.A. 1992) de injerto. Esta reacción es inicializada por radicales libres de moléculas de celulosa. La celulosa es tratada con una solución acuosa con iones seleccionados y luego es expuesta a una alta energía de radiación.

Después la molécula de celulosa se rompe y los radicales se forman. Después de que los radicales de la celulosa son tratados con la correcta solución (compatible con la matriz polimérica), por ejemplo monómeros de vinilo (Kroschwitz, J.I. 1990.), acrilonitrilo (Ugbolue, S.C.O. 1990), metacrilato de metilo (Pavlock, M.A. 1992), poliestireno (Maldas, D. et al.1989a). El copolímero resultante procesa propiedades características de los dos, la celulosa fibrosa y el polímero injertado.

Por ejemplo, el tratamiento de las fibras de celulosa con copolímeros de anhídrido maleico – polipropileno calientes (MAH-PP), suministra enlaces covalentes a través de superficie (Felix, J.M. et al. 1991). El mecanismo de reacción puede ser dividida en dos pasos:

- Activación del copolímero por temperatura,  $T=170\text{ }^{\circ}\text{C}$  (antes del tratamiento de la fibra).

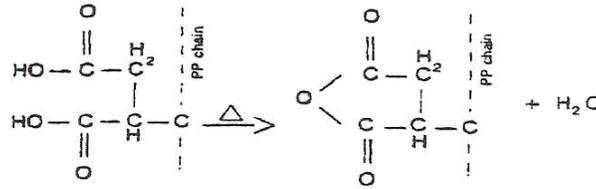


Figura 2.16 Activación del polímero por temperatura

- Esterificación de la celulosa.

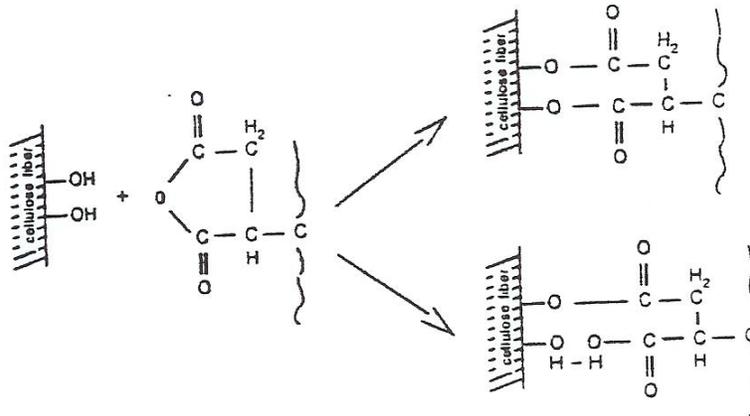


Figura 2.17 Esterificación de la celulosa

Después de este tratamiento la energía superficial de las fibras es incrementada hasta un nivel más cercano de la energía superficial de la matriz. Este proceso produce una mejor humectabilidad y así se obtiene una mejor adhesión interfacial. La cadena de polipropileno (PP) permite cristalización segmentaria y enlaces cohesivos entre la fibra modificada y la matriz de PP. El método de copolimerización de injerto es efectivo, pero complejo.

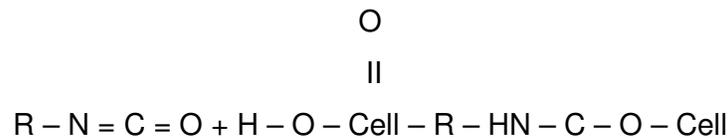
#### 2.5.4.2 Tratamiento con compuestos que contienen grupos metanol

Los compuestos químicos que contienen grupos metanol (-CH<sub>2</sub>OH) forman estables enlaces covalentes con las fibras de celulosa. Estos componentes son bien conocidos y ampliamente utilizados en la química textil. Los enlaces de hidrogeno de la celulosa, pueden también ser formados en esta reacción.

El tratamiento de la celulosa con compuestos metanolmelamina antes de formar los compuestos de poliéster (UP) insaturados con celulosa, disminuye la recogida de humedad, y aumenta la fuerza de humedad de la matriz polimérica reforzada. (Hua, L. et al. 1987<sup>a</sup>); (Hua, L. et al. 1987b).

### 2.5.4.3 Tratamiento con isocianatos

Las propiedades mecánicas de los materiales compuestos reforzados con fibras de madera y PVC o PS como matriz pueden ser mejoradas con un tratamiento con isocianato de las fibras de celulosa (Maldas, D. et al. 1989<sup>a</sup>), (Maldas, D. et al. 1989b) o de la matriz polimérica (Maldas, D. et al. 1989b). El Isocianato – polifenilo- polimetileno (PMPPIC) en estado puro o en solución “in plasticizer” puede ser utilizado. El PMPPIC está químicamente unido a la matriz celulósica mediante fuertes enlaces covalentes:



Ambos PMPPIC y PS contienen anillos bencénicos, y sus electrones  $\pi$  deslocalizados suministran interacciones fuertes, tal que haya una adhesión entre el PMPPIC y el PS.

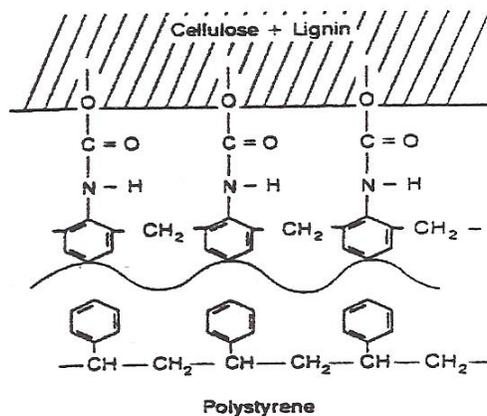
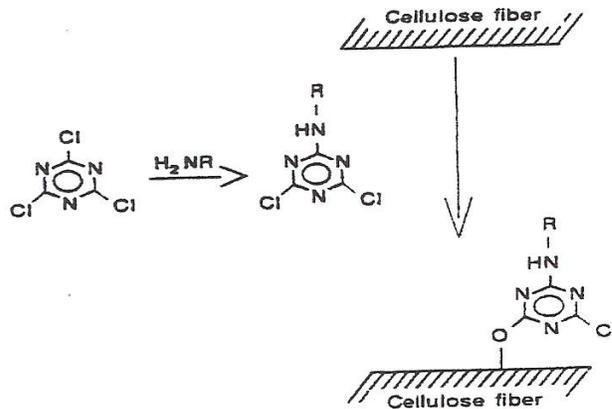


Figura 2.18 Anclaje de la molécula de poliestireno con una fibra de celulosa

Comparando los dos métodos, tratamiento con silanos y tratamiento con isocianatos, el tratamiento con isocianato es más efectivo que el tratamiento con silano. Iguales resultados son obtenidos, cuando el PMPPIC es usado para la modificación de las fibras o matriz polimérica (Maldas, D. et al. 1989a).

#### 2.5.4.4 Agentes de acoplamiento triazina

Los derivados de triazina forman enlaces covalentes con la fibra celulósica esquemáticamente:



**Figura 2.19** Enlaces covalentes entre los derivados de triazina y la celulosa

La reducción de la absorción de humedad de las fibras de celulosa y en los materiales compuestos de los que forma parte, tratados con derivados de triazina es explicado por (Zadorecki, P. et al. 1986<sup>a</sup>), (Zadorecki, P. et al. 1986b):

- Reducción del número de grupos hidroxilo de la celulosa, los que están disponibles para tomar humedad.
- Reducción de la hidrofiliidad de la superficie fibrosa.
- Restringir el hinchamiento de la fibra, por incremento de la red de enlaces transversales debido a enlaces covalentes entre la matriz y la fibra.

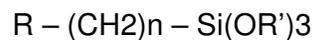
### 2.5.4.5 Organosilanos como agentes de acoplamiento

Los organosilanos son el principal grupo de agentes de acoplamiento para polímeros reforzados con fibra de vidrio. Han sido desarrollados para acoplar cualquier polímero a las fibras minerales en la fabricación de materiales compuestos (Mittal, K.L. 1992), (Plueddemann, E.P. 1974).

**Tabla 2.14** Influencia de los agentes de acoplamiento sobre las propiedades mecánicas de plásticos reforzados con fibras naturales.

| Fibre/matrix          | Coupling agent               | Increase in properties (%) |                 |                      |               |
|-----------------------|------------------------------|----------------------------|-----------------|----------------------|---------------|
|                       |                              | Tensile strength           | Young's modulus | Compression strength | Impact energy |
| <i>Thermosets</i>     |                              |                            |                 |                      |               |
| Jute/EP               | Acrylic acid                 | Constant                   | —               | —                    | 100           |
| Jute/UP and EP        | Polyesteramid Polyol         | 10                         | 10              | —                    | —             |
| Sisal/EP              | Silane                       | 25                         | —               | 30                   | —             |
| Cellulose/UP          | Dimethanolmelamine           | Constant                   | —               | —                    | 100           |
| <i>Thermoplastics</i> |                              |                            |                 |                      |               |
| Cellulose/PS          | Isocyanate                   | 30                         | Constant        | —                    | 50            |
| Cellulose/PP          | Stearinic acid               | 30                         | 15              | —                    | 50            |
|                       | Maleinanhydride-PP-copolymer | 100                        | Constant        | —                    | —             |
| Flax/PP               | Silane                       | Constant                   | 50              | —                    | —             |
|                       | Maleinanhydrid               | 50                         | 100             | —                    | —             |

Los agentes de acoplamiento partiendo de los silano, pueden ser representados de la siguiente formula:



Donde  $n = 0 - 3$ ,  $OR'$  es el grupo alcoxi hidrolizable, y  $R$  es el grupo orgánico funcional.

El grupo funcional orgánico ( $R$ ) en el agente de acoplamiento que produce la reacción con el polímero. Actúa como agente de copolimerización y/o para la formación de una red de interpenetración. También se conoce que la reacción de curado de fibras tratadas con silano realza la humectabilidad de la resina.

El mecanismo general de como los alcalosilanos forman enlaces con la superficie de la fibra que contiene grupos hidroxilos es como sigue:

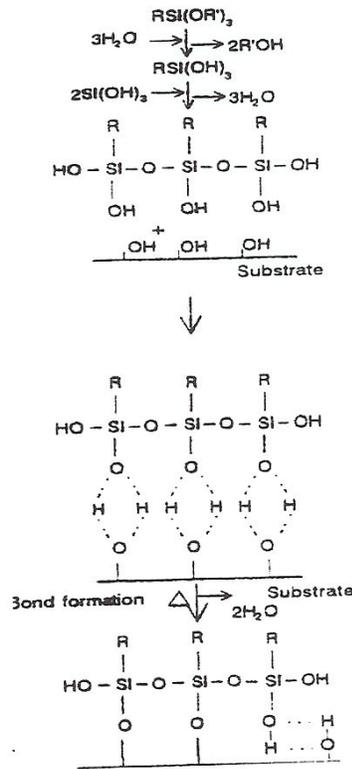
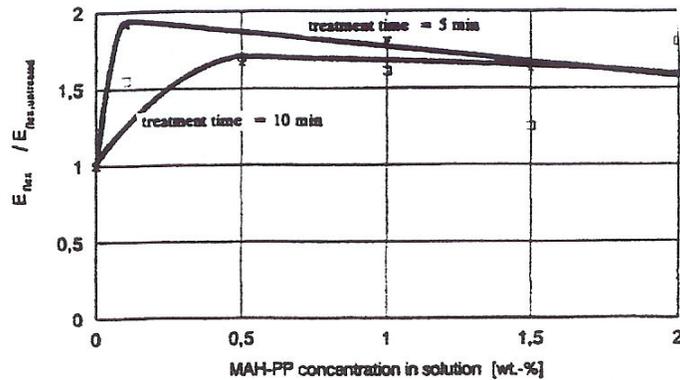


Figura 2.20 Mecanismo general de enlace de los alcalosilanos con la superficie de las fibras

Los alcalosilanos sufren hidrólisis, en la etapa de formación de enlaces que se puede realizar tanto en medio ácido como en medio básico. Estas reacciones de silanoles con los hidroxilos de la superficie de la fibra, pueden dar lugar a la formación de estructuras polisiloxanos.

Análogamente como sucede con las fibras de vidrio, los silanos son utilizados como agentes de acoplamiento para materiales compuestos de fibras naturales – polímero. Por ejemplo, el tratamiento de fibras de madera con metacrilato mejora la estabilidad dimensional de la madera (Gassan, J. et al. 1996). En contraste, también se ha observado una disminución de las propiedades en el compuesto formado por “coir” - poliéster insaturado después de haber sido modificados con diclorometilvinil silano (Schneider, M.H. et al. 1985).

El tratamiento por mercerizado de fibra de sisal con aminosilanos (Varma, S.D. et al. 1985) antes de la formación de composites de sisal-epoxi, mejora marcadamente la repelencia a la humedad del compuesto. Estos ejemplos muestran que las teorías utilizadas para el tratamiento de fibras naturales con silanos son contradictorias, lo que nos debe llevar a seguir estudiando este tema.



**Figura 2.21** Influencia de las condiciones de tratamiento con MAH-PP en el módulo del polipropileno reforzado con fibra de yute (contenido de fibra = 30% vol.) (Bisanda, E.T.N. et al. 1991)

### **2.5.5 Influencia de los agentes de acoplamiento sobre las propiedades mecánicas de los composites**

Como muestra la tabla 2.14 la modificación superficial mediante el tratamiento con agentes de acoplamiento produce una mejora de las características de los materiales compuestos, para diferentes fibras y matrices poliméricas.

### **2.5.6 En colado con Dimero de alquil cetona**

Estructuralmente los dimeros de alquil ketone (AKD) son lactosas insaturadas. Los primeros AKD para la fabricación del papel están descritos en 1956, fue desarrollado en EEUU por Hercules Inc. ([Garnier, G. et al. 1998], [Shen, W. et al. 2001])

Los ácidos grasos saturados son utilizados en la síntesis de cera de AKD comercial para la industria del papel.

La materia prima del AKD para la aplicación en la fabricación de papel es la mezcla de homólogos del C<sub>14-22</sub> con preferencia para el ácido estearítico. La cera estearítica es un sólido insoluble en agua con un punto de fusión cercano a 51-52 °C. Se realiza una operación de emulsificación partiendo de la cera fundida con un estabilizador de almidón catiónico y una pequeña cantidad de surfactante.

El tamaño de las partículas de la dispersión producida es de 0,5 a 2 micrones, con un promedio cercano a 1 micrón. Las dispersiones que se encuentran en el mercado están entre el 20 y el 25% en sólidos. La generación actual del AKD puede contener como máximo entre 150 y 250 partes de agente protector relativo a la cera AKD. Los campos de aplicación recomendados son para la demanda de papeles copy multipropósito cargados con carbonato cálcico precipitado sintéticamente.

Las dispersiones que se pueden encontrar en el comercio tienen un rango de pH entre 2,5 a 3,5. Debido a la acidez, en su manipulación es necesario emplear equipos resistentes a la corrosión en las etapas de almacenamiento y de bombeo del AKD.

### **2.5.6.1 Mecanismos de interacción**

La interacción del AKD y la fibra celulósica comprende cuatro pasos:

- 1 La dispersión de partículas estabilizadas catiónicamente son absorbidas primeramente sobre la fibra por atracción electrostática.
- 2 El AKD actúa sobre las fibras a través del siguiente mecanismo: las ceras de AKD absorbidas con el calor comienzan a fundir y cubren la superficie

de la fibra en una fina capa. Este íntimo contacto con las fibras de celulosa puede eventualmente hacer alguna reacción química.

- 3 La reacción química con los hidroxilos de la celulosa no realiza ningún grado de fijación hasta que la mayor parte del agua se haya evaporado. El contenido de agua, el comienzo y el alcance de la reacción depende del pH, del grado de alcalinidad y de la temperatura.
- 4 La reacción química se realiza bajo la influencia del calor, ocurre un reagrupamiento energético de las moléculas ya que los radicales hidrofóbicos de las moléculas se vuelven a la superficie. Este proceso tiende a repeler el agua.

Aunque parece inexplicable que el AKD pueda extenderse sobre la superficie de las fibras antes de que ocurra alguna esterificación, tampoco hay ninguna razón fundamental que impida la interacción hidrolítica del AKD con el agua. La extensión, y alcance de la hidrólisis del AKD se ve favorecida por el pH y el calor y requiere como es lógico la presencia de agua.

Cuando la temperatura aumenta la hidrólisis aumenta progresivamente hasta alcanzar la esterificación.

La reacción lateral de formación de cetona, además de la pérdida de grupos reactivos de la celulosa puede ser causa de problemas de procedimiento no deseados. Por lo tanto, debe cuidarse que el perfil del secado sea de tal forma que se pueda eliminar el exceso de agua tan pronto como sea posible.

En el caso concreto de la fabricación de papel, una reacción química sola es insuficiente para lograr un buen encolado. Si el encolado superficial se realiza en máquina o a capa, el curado debe dar preferencia a realizarse bajo condiciones de un contenido en humedad antes del prensado entre el 3 y el 5 %, o inclusive con valores del 1 al 3 % cuando se trabaja con una máquina de carrera rápida.

En este proceso una considerable proporción de las dosis de AKD pueden quedar retenidas en las fibras en un estado no reactivo, esta proporción también contribuye al proceso de encolado aunque de una forma menos efectiva.

Menos de 0,005 % al 0,008 % del AKD reaccionado produce suficiente cobertura monomolecular, mientras que el alcance de la dosificación es considerablemente alto, varía entre 0,05 y 0,2 % en ceras de AKD sólido sobre las fibras.

Otra forma de acelerar el curado antes de la unidad convertidora es realizar el encolado de AKD en presencia de un auxiliar, la resina promotora.

Pueden ser resinas de epiclorohidrin poliamidas (PAE) o diferentes tipos de poliamidas catiónicas. La elevada carga catiónica de algunas dispersiones de AKD comerciales es probablemente debida a la resina promotora ya incorporada en el encolado por AKD manufacturado.

Desafortunadamente, los promotores como la resina PAE, además de incrementar la reactividad del AKD, pueden acelerar la hidrólisis de la cetona, proceso no deseado. A pH 8 y temperatura ambiente, el alcance de la hidrólisis del AKD es seis veces más rápida en presencia de PAE que sin ella. A 50 °C el alcance es dieciocho veces más rápido.

## 2.6 Reutilización de los plásticos

La recuperación de los materiales plásticos con la idea de fabricar nuevamente productos plásticos depende de una gran cantidad de dificultades que con frecuencia solo es solucionable por parte de los propios fabricantes de plásticos cuando reutilizan con una cierta facilidad los sobrantes y desechos de sus propias producciones.

Cuando se quiere reutilizar plásticos que proceden de uso doméstico son necesarias dos condiciones básicas: la limpieza meticulosa de los plásticos y una correcta y eficaz clasificación de cada tipo de plástico.

La primera no hay muchos países que hayan logrado aplicarla (Alemania). La segunda se ha basado en la flotabilidad de los plásticos en diferentes medios líquidos, basándose en este principio, unos plásticos flotan en función del empuje y otros se hunden al ser su peso mayor que el empuje.

Sometiendo a los plásticos a un recorrido en el que pasan por tanques donde el líquido que los llena es de diferente peso específico se logran diferentes empujes con lo cual, desde el punto de vista teórico, se podrían clasificar los plásticos. Ahora bien, si el plástico está cargado o tiene un grado de aditivos que modifica su peso específico característico, el sistema anterior de clasificación da lugar a fallos.

Actualmente el procedimiento más extendido de clasificación de los plásticos se basa en la elección manual, basándose principalmente en el tipo de recipiente, el color, la forma. Este procedimiento se aplica con éxito pero encarece el proceso de recuperación.

Reutilizar plásticos requiere una limpieza previa de estos materiales, ya que la promoción del curado que para la reacción con la fibra. Los rangos de curado fueron presencia de suciedad o materiales inadecuados puede perjudicar la

calidad final de los plásticos reciclados e, incluso, podría afectar a la maquinaria de procesado. (Massardier, V. 2002)

Se hace necesaria la separación de los diferentes tipos de plásticos para proceder a un reciclaje adecuado de los mismos. Es este el punto de mayor dificultad en el proceso de reciclaje de los plásticos, pues la mayoría de ellos son termodinámicamente incompatibles, y sus mezclas forman sistemas heterogéneos, con características y propiedades inferiores a las correspondientes a una mezcla de los componentes puros. Pueden separarse con los siguientes métodos teóricos:

- Extracción con disolventes.
- Humidificación selectiva basados en las diferencias de tensión superficial, con posterior separación por flotación.
- Espectroscópicos.
- Se funden y se inyectan para obtener, por extrusión, una materia fácilmente triturable que se utiliza como materia prima de un nuevo proceso de inyección y/o extrusión.

Los procesos a alta temperatura pueden afectar a la estructura de los plásticos. Puede reducirse el peso molecular por rotura de las cadenas poliméricas, aumentar por entrecruzamiento de cadenas, o formarse insaturaciones o compuestos cíclicos por reacción de las cadenas laterales.

Para algunas aplicaciones se pueden utilizar mezclas de plásticos, lo que abarata enormemente el proceso, pero en cualquier caso, para conseguir una rentabilidad óptima en el reciclaje de los plásticos es necesario el conocimiento preciso de su composición, morfología y comportamiento reológico.

El reciclaje de plásticos se justifica por razones económicas, pues a medida que aumenta el coste de las materias primas interesa más el uso de recicladas, por razones de ahorro de materia prima y energía, y por razones medioambientales, pues no se puede permitir que los residuos plásticos se vayan acumulando. (Villetti, M.A. et al. 2002; Buggy, M. et al. 1995)

También existe un tratamiento por pirolisis de los materiales plásticos, para la obtención de ceras, aceites, combustibles líquidos, etc.

## **2.7 REFERENCIAS POR ORDEN DE MENCIÓN EN EL TEXTO**

- Hashin, Z., Rosen, B.W. 1964** ASME J Appl Mech; 31:223-32.
- Cox, H.L. 1952** Br. J. appl.Phys. 3, 72-9.
- Kerner, E.H. 1956** Proc. Phys. Soc. 69B, 808.
- Sato, Y. 1962** Rubber Chem. Tech. 35, 857.
- Sato, Y. 1963** Rubber Chem. Tech. 36, 1081-1106.
- Paul, B.1960** Trans. Met. Soc. AIME 218, 36.
- Nielsen, L.E. 1966** Journal of Appl. Polym. Sci. Vol.10.97-103.
- Nielsen, L.E. 1972** Mechanical properties of polymers and composites. Vol. 2. Ed. Marcel Dekker, Nueva York.
- Krock, R.H. 1967** Modern Composite Materials. Ed. L.J. Broutman y R.H. Krock, Addison-Wesley. Massachusetts.
- Nielsen, L.E . Landel, R.F. 1994** Mechanical properties of polymers and composites. 2 Ed. Marcel Dekker, Nueva York.
- Lees, J.K. 1968** Polym. Enging. Sci. 8, 186-94.
- Titow, W.V. 1980** Termoplásticos reforzados. Ed. Hansen. Barcelona.
- Aveston, J. Nelly, A. 1973** J. Mater. Sci. 8, 352-62.

- Narkis, M., Nicolais, L., Joseph, E. 1976** Journal of Applied Polymer Science. Vol 20. 1597-1606.
- Nielsen, L.E. 1967** J. Appl. Phys., 41, 4626.
- SPI, 1973** Handbook of Technology and Engineering of Reinforced Plastics/composites. Ed. J.G. Mohr. Van. Nostrand. Reinhold. Nueva York.
- Hull, D. 1987** An Introduction to Composite Materials. Cambridge University Press. Cambridge.
- Lee, Sw., Joun, J.R. 1999** Characterization of short glass fiber filled polystyrene by fiber orientation and mechanical properties. Macromol. Symp. 148:211-28.
- Plueddemann, E.P. 1974** Composites Materials. Vol.6. E.P. Plueddemann, Ed. Academic Press. Nueva York.
- Chamis, C.C. 1974** Composites Materials. Vol.6. E.P. Plueddemann, Ed. Academic Press. Nueva York. 31-77.
- Ehrburge, P., Donet, J.B. 1980** Phil Trans R Soc. Londres. A294. 495-505.
- Chishoim, B.J., Fong, P.M., Zimmer, J.G., Hendrix, R. 1999** J. Appl. Polym. Sci. Vol.74. 889-99.
- Arencan, D., Velasco, J.I. 2002** J. Thermoplast Comp. Mater. 15:317-36.
- Darlington, M.V., McGinley, P.L., Smith. G.R. 1976** J Mater Sci. 877-86.
- Hashin, Z. 1979** J Appl Mech. 46:543-50.

- Lee, N.J., Jang, J. 1999** The effect of fibre content on the mechanical properties of glass fibre mat/polypropylene composites. Composites: Part A 1999.30:80.15-22.
- Hashin, Z., Rosen, Z. 1964** ASME J Appl Mech. 31:223-32.
- Timoshenko, S. 1948** Resistencia de materiales. Ed. Espasa-Calpe.
- Adams, D.F., Doner, D.R. 1967** J Comp. Mater.1.152-64.
- Parvizi, A., Bailey, J.E. 1978** J Mater Sci. 2131-6.
- Ha, K.C., Hwang, J.R., Doong, J.L. 1996** Polym. Polym. Compos. 4:563-76.
- Rosen, B.W., Hashin, Z. 1987** Analysis of materials properties. Engineered materials handbook. Vol.1: Composites. Material park (OH): ASM international. 185-205.
- Dingle, L.D. 1974** Journal of Materials Science. 5. 357-363.
- Halpin, J.C. 1969** Mater Comp J. 3. 732-4.
- Alberola, N., Bergeret, A. 1994** Polymer composites. Vol.15. N6.442-452.
- Krock, R.H. 1967** Modern Composite Material. Ed. L.J. Broutman y R.H. Krock. Addison-Wesley. Massachusetts.
- Milewski, J.V. 1978** Handbook of Fillers and Reinforced for plastics. Ed. H.S. Katz & J.V. Milewski. Van Nostrad Reinhold.68.

---

|   |   |
|---|---|
| <b>Owens Corning, 2002</b>  | Comunicación particular   |
| <b>Michaeli, W., Wegner, M. 1992</b>                              | Tecnología de los composites/plásticos reforzados. Ed. Hanser. Barcelona  |
| <b>Bledzki, A.K., Gassan, J. 1999</b>                             | Progress in Polymer Science. 24:221-74.   |
| <b>Halpi, J.C., Tasai, S.W. 1976</b>                              | Enviornmental factors in composite materials design. Air Force Materials Laboratory Technical Report. AFML-TR-67-423.   |
| <b>Chon, C.T., Sun, C.T. 1980</b>                                 | J Mater Sci. 15 :931.   |
| <b>Michell, A.J. 1989</b>   | Wood cellulosic-organic polymer composite. Composite Asia Pacific. Adelaide. Vol. 89. 19-21.  |
| <b>Toussant, A.F., Luner, P. 1988</b>                             | The wetting properties of hydrophobically modified cellulose surfaces. Proc. 10 <sup>th</sup> Cellulose Conf., Syraccruse, Nueva York. Vol. 29.5-29.6. 1515-1530. |
| <b>Saheb, D.N., Job, J.P. 1999</b>                                | Advanced in Polymer Technology. 18:351-63.  |
| <b>Wollerdorfert, M., Bader, H. 1998</b>                          | Crops and Products. 8:105-12.   |
| <b>Van Voorn, B., Smit, H.H.G., Sinke, R.J. de Klerk, B. 2001</b> | Natural fibre reinforced sheet moulting compound. Composites: Part A 2001. 32:1271-9.   |
| <b>Saha, AK., Das, S. Bhatta, D. Mitra, B.C. 1999</b>             | J Appl Polymer Sci. 71:1505-13.   |
| <b>Gassan, J., Bledski A.K. 1999</b>                              | Compos Sci Technol. 59:1303-9.  |
| <b>Li, Y., Mai, Y.W. 2000</b>                                     | Compos Sci Technol 60 :2037-55.   |
| <b>Van Roekel, G.J., Lips, S.J.J., Op</b>                         | Extrusion pulping of true hemp bast fibre   |

- den Kamp, R.G.M. , Baron, G. 1995** (Cannabis sativa L.) Tappi Conference. Chicago. USA. 477-485.
- Young, R.A. 1997** Lignocellulosic-Plastics Composites. Ed. Leao, A.L., Carvalho, F.X., Frolini, E. Sao Paulo. State University.
- Davies, MST. 1965** Identificación de fibras textiles. Ed. Blume de la 5a edición inglesa Ed. CEM. Londres.
- Garcen. J. 1991** Fibras textiles. Ed. UPC. IITT.Terrasa.
- Ranalli, P, 1998** Advances in hemp research. Ed. Food Products Press. Impreso de Haworth Press. Nueva York. 61-84.
- Westenbroek, A.P.H. 2000** Tesis doctoral por la Universidad de Twente.
- Matthews, J.M. 1947** Textile fibres physical, microscopical and chemical properties. Ed. John Willey & Sons. Nueva York.
- Novell, T.P., Zeronian, S.H. 1985** Cellulose chemistry and its applications. New York: Wiley.
- Gañán, P. 2000** Tesis doctoral por la Universidad del País Vasco.
- Corrales, B.F. 2002** Tesis doctoral por la Universidad de Girona.
- Eichhorn, S.J. 2003 )** Composites Science and Technology. 63 :1225-1230.
- Lewin, M.L., Pearce, E.M. 1985** Handbook of fiber science and technology. Ed. Marcel Dekker, Nueva York. Vol.4.

- Antikow, P. 1994** Fills et fibres synthétiques au usages textiles. Rhône Poulenc Fibres France. Documento interno para formación de Cadres.
- Koslowski, H.J. 2000** Dictionary of man-made fibers. Special edition 2000. Sachtleben Chemie GmgH.
- Martínez, M. 1976** Química y física de las fibras textiles. Ed. Alambra. Pag. 168.
- Morawetz, H. 1985** The origin of growth of science. Ed. Willey. Nueva York.
- Mark, H.I. 1993** A century of progress. AChS. Washington.
- Ferry, J.D. 1980** Viscoelastic Properties of Polymers. 3a Ed. John Willey. Nueva York.
- Hellerich, W. 1992** Materiales Plásticos. Ed. Hanser. Barcelona.
- Cagano, N.J., Halpin J.C. 1968** J Compos Mater. 2:18-31.
- Nielsen, L.E., Landel, R.F. 1994** Mechanical properties of polymers and composites. 2a Ed. Marcel Dekker. Nueva York.
- Folkes, M.J., Russel, D.M.A. 1980** Polymer 21. 1252-8.
- Vincent, M., Agassant, J.F. 1984** Interrelations between processing structure and properties of polymeric materials. J.C. Sefirs and P.S. Theocaris. Ed. Elsevier Science Pulp. BV, Amserdam. 241-248.
- Askeland, D. 2001** Science and engineering of materials. Ed. Paraninfo. Madrid.

- Aklonis, J.J., MacKinight, W.J. 1983** Introduction to Polymer Viscoelasticity. 2a Ed. Wiley Interscience. Nueva York.
- Barron, H. 1949** Modern Plastics. Chapman and may, Ltd. Londres. 460-484.
- Boudny, R.H. 1977** Styrene: Its Polymers, copolymer and derivatives. AChS, monograph series. Reinholds Publishing. Nueva York.
- Brown, W.E. 1963** Desing and Engineering criteria for plastics. Publication 1004. Building Research Institute.
- Polimeri Europa, 2003** Hoja de características de Polystyrène Existir N1841. División Elastomeri e Stirenici. Milano.
- Berry, J.P. 1961** Journal of Polymer Science.50.313.
- Brown, W.E. 1965** Structural design criteria for plastics materials. Technical report N93. Reimpreso de Western plastics.
- Kerner, E.H. 1956** The elastic and termo-elastic of composites media. Proc. Phys. Soc. 69B. 808.
- Baer. E. 1972** Engineering design for plastics. PE Polymer Science and Engineering series. Ed. Reinhold publishing. Nueva York.
- Hull, D. 1970** Journal of Materials Science, 5, 357-363.
- Strella, S. 1959** ASTM Bulletin. 59-60 Feb.
- Frados, J. 1986** Plastics engineering handbook. 4a Ed. Van

- Watson, W.D., Wallace, T. 1985** Nostrand Reinhold. Nueva York.  
Applied Polymer Science. ACHS. 364-382.
- Dow Chemical Co. 1965** Trouble shooting injection molding  
technology. Boletín. Midland.
- Bakker, M. 1995** The Wiley encyclopedia of packaging  
technology. Willey-Interscience. Nueva York.
- Baijal, M.D. 1982** Plastics polymer science and technology.  
Wiley-Interscience. Nueva York.
- Schwartz, S.S. 1992** Plastics materials and processes. Ed. Van  
Nostrand Reinhold, N.Y.
- Brown, W.E. 1968** Direct process glass reinforcement of thermo-  
plastics. Society of automotive engineers  
paper nº 680059.
- Scolar, D.A. 1974** Composites materials. Vol.6. E.P.  
Plueddemann Ed. Academic Press. Nueva  
York. 217-284.
- Wake, W.C 1978** Polymer. 19. 291-308.
- Adamson, A.W. 1982** In Physical Chemistry of Surfaces. 4a Ed.  
John Wiley and Sons. Nueva York. 294-318.  
332-368.
- Kinloch, A.J., Kodokian, G.K.A.,  
Watts, J.F. 1992** Phil Trans Roy Soc. Londres. A338.83-112.
- Williams, J.G., Donnellan, M.E.,  
James. M.R., Morris, W.L. 1990** Mater. Sci. Eng. A126. 305-312.
- Berger, E.J., Eckstein, Y. 1984** Adhesive Joints. Ed. Mittal, K.L. Plenum

- Press. Nueva York. 51.
- Caroll, B.J. 1976** J colloid. Interface Sci. 57. 488-495.
- Gutowski, W. 1990** Controlled Interfaces in Composite Materials. Proc. ICCI-III. Ed. Ishida, I. Elsevier. Nueva York. 505-520.
- Gilbert, A.H., Goldstein, B. Marom, G. 1990** Composites. 408-414.
- Broutman, L.J. 1969** Interfase in Composite Materials. ASTM Special Technical Publication. 452. American Society for Testing and Materials.
- Miller, J.D., Ishida, H. 1986** Chimically Modified Surfaces. Vol.1. Silane. Surfaces and Interfases. Ed. K. Leyden. Gordon and Breach. Nueva York. 525.
- Ericsson, P.W., Plueddemann, E.P. 1974** Composites Materials, Vol.6. Ed. E.P. Plueddemann. Academic Press. 1-29.
- Ishida, H., Koenig, J.L. 1980** Proceedings of the 35<sup>th</sup> SPI/RP. Annual Technology Conference. Society of Plastics Industry. Nueva York.
- Bledzki, A.K., Reihmane, S., Gassan, J.J. 1996** J Appl Polym Sci. 59:1329-1336
- Zeronian, S.H., Kawabata, H., Alger, K.W. 1990** Text Res Inst; 60(3):179-183.
- Semsarzadeh, M.A. 1986** Polym Comp; 7(2):23-25.
- Semsarzadeh, M.A., Lotfali, A.R., Mirzadeh, H. 1984** Polym Comp; 5(2):2141-2142.

- Ray, P.K., Chakravarty, A.C., Bandyopadhyay S.B. 1976.** J Appl Polym Sci; 20:1765-1766.
- Shan, A.N., Lakkard, S.C. 1981** Fibre Sci Technol; 15:41-46.
- Wulfhorst, B., Tetzlaff, G., Kaldenhoff, R. 1992** Techn Text; 35(3):10-11.
- Belgacem, M.N., Bataille, P., Sapieha, S. 1994** J Appl Polym Sci; 53:379-385.
- Ugbolue, S.C.O. 1990** Text Inst; 20(4):41-43.
- Safonov, V.V. 1991** Treatment of textile materials. Moscow: Legprombitizdat.
- Mieck, K.P., Nechwatal, A. Knobelsdorf, C. 1994** Melliand Textilberichte; 11:892-898.
- Sakata, I., Morita, M., Tsuruta, N., Morita, K. 1993** J Appl Polym Sci ; 49:1251-1258.
- Wang, Q., Kaliaguine, S., Ait-Kadi, A. 1993** J Appl Polym Sci ; 1993; 48: 121-136.
- Goa, S., Zeng, Y. 1993** J Appl Polym Sci; 47:2065-2071.
- Dong, S., Sapieha, S., Schreiber, H.P. 1992** Polym Engng Sci; 32: 1734-1739.
- Kroschwitz, J.I. 1990** Polymers: fibres and textiles. New York: Wiley.
- Felix, J.M., Gatenholm, P. 1991** J. Appl Polym Sci; 42:609-620.

- Maldas, D., Kokta, B.V., Daneaulf, C. 1989a** J Appl Polym Sci; 37: 751-775.
- Schick, M.J. 1977** Surface characteristics of fibres and textiles. Part II. New York: Marcel Dekker.
- Mittal, K.L. 1992** Silanes and other coupling agents. Netherlands: VSP BV.
- Raj, R.G., Kokta, B.V., Dembele, F., Sanschagrain, B. 1989** J Appl Polym Sci; 38: 1987-1996
- Geßner, W. 1989** Chemiefasern / Textilind (Ind-Text);39, 91(7/8):185-187.
- Khazanchi, A.C., Saxena, M., Rao, T.C. 1990** Text Comp Build Constr; 69-76.
- Gatenholm, P., Bertilsson, H., Mathiasson, A. 1993** J Appl Polym Sci; 49: 197-208.
- Pavlock, M.A. 1992** ANTEC '92, 2146.
- Ghosh, P., Biswas, S., Datta. C. 1989** J Mater Sci; 24:205-212.
- Hua, L., Flodin, P., Rönnhult, T. 1987a** Polym Comp; 8(3):203-207.
- Hua, L., Zadorecki, P., Flodin, P. 1987b** Polym Comp; 8(3):199-202.
- Maldas, D., Kokta, B.V., Daneault, C. 1989b** J Vinyl Techn; 11(2): 90-99.
- Zadorecki, P., Rönnhult, T. 1986a** J Polym Sci Part A Polym Chem; 24: 737-745.
- Zadorecki, P., Flodin, P., 1986b** J Appl Polym Sci; 31: 1699-1707.

- Plueddemann, E.P. 1974** Interfaces in polymer matrix composites. New York: Academic press.
- Gassan, J., Bledzki, A.K. 1996** Die Angew Makromol Chem; 236: 129-138.
- Schneider, M.H., Brebner, K.I. 1985** Wood Sci Techol; 19:67-73.
- Varma, S.D., Varma, M., Varma, I.K. 1985** J Reinf Plast Comp; 4: 419-431.
- Bisanda, E.T.N., Ansell, M.P. 1991** Comp Sci Techn; 165-178.
- Garnier, J., Wright, L., Godbout, L., Yu, L. 1998** Colloids and Surfaces. 145. 153-165.
- Shen, W., Parker, I.H. 2001** Journal of colloid and Interface Science. 240. 172-181.
- Massardier, V. 2002** C.R.Chimie 5. 507-512.
- Villetti, M.A., Crespo, J.S., Soldi, M.S., Pires, A.T.N., Borsali, R., Soldi, V. 2002** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol. 67. 295-303.
- Buggy, M., Farragher, L., Madden, W. 1995** Journal of Materials Processing Technology 55. 448-456



## **Capítulo 3**

### **MATERIALES, EQUIPOS y TÉCNICAS EMPLEADAS**



## ÍNDICE

|            |   |            |
|------------|---|------------|
| <b>3.1</b> | <b>Materiales</b>   | <b>129</b> |
| 3.1.1      | Poliestireno  | 129        |
| 3.1.2      | Fibras de cáñamo  | 129        |
| 3.1.3      | Dimero de alquil ketona (AKD)                                   | 130        |
| 3.1.4      | Fibras de vidrio E  | 130        |
| 3.1.5      | Tetrahidrofurano  | 131        |
| 3.1.6      | Tolueno   | 131        |
| <b>3.2</b> | <b>Equipos utilizados</b>                                       | <b>132</b> |
| 3.2.1      | Molino de cuchillas   | 132        |
| 3.2.2      | Lavador de fibras   | 132        |
| 3.2.3      | Equipo para el tratamiento de fibras                            | 133        |
| 3.2.3.1    | Reactor encamisado  | 133        |
| 3.2.3.2    | pHmetro   | 134        |
| 3.2.3.3    | Espectrofotómetro de infrarrojos                                | 134        |
| 3.2.4      | Estufa para el secado de las fibras                             | 134        |
| 3.2.5      | Molino mezclador de rodillos calientes                          | 135        |
| 3.2.6      | Máquina de inyección  | 137        |
| 3.2.6.1    | Características técnicas de la máquina de inyección             | 137        |
| 3.2.6.1.1  | Grupo de inyección  | 137        |
| 3.2.6.1.2  | Grupo de cierre   | 137        |
| 3.2.6.1.3  | Otros   | 138        |
| 3.2.6.2    | Descripción de la máquina de inyección                          | 138        |
| 3.2.6.2.1  | Unidad de plastificación e inyección                            | 138        |
| 3.2.6.2.2  | Tolva de alimentación   | 139        |
| 3.2.6.2.3  | Cilindro  | 139        |
| 3.2.6.2.4  | Tornillo sinfín   | 139        |
| 3.2.6.2.5  | Sistema de calefacción del cilindro                             | 140        |
| 3.2.6.2.6  | Boquilla de inyección   | 140        |
| 3.2.6.2.7  | Rotámetros de control del agua                                  | 140        |
| 3.2.6.2.8  | Control de carga y descompresión del material                   | 140        |
| 3.2.6.2.9  | Graduación del recorrido de la segunda presión                  | 141        |
| 3.2.6.2.10 | Control de la segunda presión                                   | 141        |
| 3.2.6.2.11 | Mandos de accionamiento de la inyectora                         | 141        |
| 3.2.6.2.12 | Control de la velocidad de inyección y de la carga del material | 141        |
| 3.2.6.2.13 | Unidad de cierre  | 141        |
| 3.2.6.2.14 | Equipo de mando y control                                       | 142        |
| 3.2.6.2.15 | Molde de inyección  | 142        |
| 3.2.7      | Báscula para el control de probetas                             | 143        |
| 3.2.8      | Máquina universal para ensayos de tracción y flexión            | 143        |
| 3.2.8.1    | Ensayo a tracción   | 143        |
| 3.2.8.2    | Ensayo a flexión  | 144        |
| 3.2.9      | Péndulo de impacto Charpy                                       | 144        |

|   |            |
|---|------------|
| 3.2.10 Durómetro Rockwell   | 144        |
| 3.2.11 Plastómetro Melt Flow Quick Index modelo P/N 7021.000                  | 145        |
| 3.2.12 Cromatógrafo de permeación en gel (GPC)                                | 145        |
| 3.2.13 Microscopio electrónico de rastreo (SEM)                               | 146        |
| 3.2.14 Microscopio óptico   | 146        |
| 3.2.15 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)                              | 146        |
| 3.2.16 Técnica de titulación coloidal   | 147        |
| <b>3.3 Técnicas y determinaciones. Procedimientos operatorios</b>             | <b>150</b> |
| 3.3.1 Esquema general del trabajo a realizar                                  | 150        |
| 3.3.1.1 Codificación de los materiales fabricados                             | 150        |
| 3.3.1.2 Codificación de los materiales en cada ciclo de reciclado             | 150        |
| 3.3.1.3 Método empleado con los ensayos                                       | 151        |
| 3.3.2 Procedimientos operatorios empleados                                    | 156        |
| 3.3.2.1 Corte de las fibras con molino  | 156        |
| 3.3.2.2 Lavado de fibras y separación de cañas y gruesos                      | 156        |
| 3.3.2.3 Secado de las fibras que no reciben tratamiento                       | 156        |
| 3.3.2.4 Tratamiento de las fibras con AKD                                     | 156        |
| 3.3.2.5 Preparación del material compuesto en el molino de rodillos calientes | 157        |
| 3.3.2.6 Obtención de la granza para ser inyectada                             | 159        |
| 3.3.2.7 Proceso de inyección  | 159        |
| 3.3.2.8 Condiciones de inyección  | 160        |
| 3.3.2.9 Ensayos de tracción   | 161        |
| 3.3.2.10 Propiedades elásticas obtenidas por el ensayo de tracción            | 161        |
| 3.3.2.11 Ensayo de flexión  | 164        |
| 3.3.2.12 Método operatorio  | 165        |
| 3.3.2.13 Dureza   | 166        |
| 3.3.2.14 Impacto  | 167        |
| 3.3.2.15 Determinación de los pesos específicos de los compuestos             | 168        |
| 3.3.2.16 Determinación de los pesos específicos de los componentes            | 169        |
| 3.3.2.17 Técnica de recuperación de las fibras                                | 170        |
| 3.3.2.18 Medición del índice de fluidez                                       | 172        |
| 3.3.2.19 Determinación de la polaridad  | 173        |
| 3.3.2.19.1 Cálculos   | 174        |
| 3.3.2.20 Método operatorio para cromatografía líquida de permeación de gel    | 175        |
| 3.3.2.21 Cálculo de las longitudes críticas de las fibras                     | 176        |
| 3.3.2.22 Medida del ángulo de contacto de las fibras                          | 177        |
| 3.3.2.23 Test de flotabilidad   | 177        |
| 3.3.2.24 Test de la adsorción de humedad                                      | 178        |
| 3.3.2.24 Material de ensayo empleado  | 178        |
| <b>3.4 Referencias del capítulo por orden de mención en el texto</b>          | <b>179</b> |

### **3 MATERIALES, EQUIPOS y TÉCNICAS EMPLEADAS**

En este apartado se describen: los materiales utilizados como materia prima en el desarrollo experimental del trabajo, los equipos utilizados y sus características técnicas, para pasar posteriormente a describir los procedimientos operatorios que han sido definidos y empleados en el desarrollo del trabajo.

#### **3.1 MATERIALES**

##### **3.1.1 Poliestireno**

El poliestireno utilizado ha sido el Edistir N1841 de Polimeri Europa suministrado por Plàstics del Terri, Cornella de Terri (Girona). Este grado de poliestireno presenta una excelente procesabilidad en moldeo por inyección y puede ser empleado para propósitos que requieran buena fluidez a temperaturas de transformación moderadas. Sus principales aplicaciones son recipientes para comida, cosméticos, artículos médicos o vasos de bebidas. Su procesado no requiere ningún pretratamiento de secado y el rango de temperaturas de fluidificación es de 180 – 250°C. Esta calidad cumple por su composición con los requerimientos de aplicaciones para plástico para el contacto alimentario, entre ellas la directiva de la Unión Europea 90/128 y siguientes modificaciones.

##### **3.1.2 Fibras de cáñamo**

Las fibras de cáñamo empleadas para el refuerzo del poliestireno han sido suministradas por Celesa (Tortosa), pertenecen a una calidad llamada cáñamo verde. Este cáñamo sólo ha recibido un pretratamiento mecánico para separar gran parte de los filamentos de la caña, aceptándose un contenido de paja de caña de hasta un 25% en peso. Las plantas de este cáñamo se habían cosechado en la región francesa de La Champagne. Se presentan en forma de filamentos que en promedio suelen tener una longitud de unos 25 cm. y un diámetro, también aproximado, de 0,2 mm

### 3.1.3 Dimero de alquil ketona (AKD)

Para la modificación de las fibras de cáñamo se ha utilizado un dímero de alquil ketona denominado Keydime C-221 de Eka Chemicals Ibérica S.A. (Barcelona) suministrado por Aconda Paper (Flaçà, Girona). El Keydime C-221 es una emulsión fluida de color blanco de dímero de alquil ketona basada en un polímero anfotérico de reciente desarrollo. El pequeño tamaño de partícula de esta emulsión la hace apta para el encolado interno del papel o cartón a pH neutro o ligeramente alcalino. Con la adición de este AKD, el grado de encolado obtenido en la parte húmeda depende de los parámetros asociados con otros tipos de encolado, tales como la clase de pasta, la presencia de otros aditivos, el tipo de máquina, las condiciones de secado y particularmente de la retención. La fluidez del AKD facilita su dosificación en el sistema sin necesidad de dilución previa. La dosificación del producto oscila entre 0,5 y 2%, dependiendo del grado de encolado deseado y de las condiciones particulares del sistema. El pH debe estar entre 6,8 y 8,0.

El Keydime C-221 utilizado posee un contenido en sólidos totales de 12,5 – 13,2 % y una viscosidad < 100 cP a 20°C. Para preservar su reactividad, los contenedores de AKD se conservan a pH de 3,5 – 4,5.

### 3.1.4 Fibras de vidrio E

Las fibras de vidrio utilizadas para el refuerzo del poliestireno son del tipo E suministradas por Plásticos del Terri en Cornellà del Terri (Girona). Las propiedades mecánicas iniciales de estas fibras de vidrio son:

- Resistencia a tracción: 3,4 - 3,5 GPa.
- Módulo elástico a tracción: 72 - 73 GPa.
- Alargamiento a la ruptura: 3,3 - 4,8 %.
- Peso específico: 2,4471 g/cm<sup>3</sup>.

Estas propiedades sólo son aplicables a las fibras recién producidas. Debido a menoscabos sufridos durante los procesos de transformación las resistencias pueden caer desde 2/3 hasta 1/3 de sus valores primitivos. (Michaeli, W. 1989)

### **3.1.5 Tetrahidrofurano**

Se ha empleado Tetrahidrofurano como disolvente del poliestireno para su caracterización cromatográfica. El Tetrahidrofurano utilizado fue suministrado por Panreac. Sus características físicas son:

- Fórmula empírica:  $C_4H_8O$
- Masa molecular: 72 g/mol
- Riqueza: 99,9%
- Densidad: 0,888 a 0,892 g/cm<sup>3</sup>

### **3.1.6 Tolueno**

Se ha empleado como disolvente la matriz de poliestireno en el proceso de recuperación de las fibras de refuerzo.

Fórmula empírica:  $C_6H_5CH_3$

Masa molecular: 92,14 g/mol

## **3.2 EQUIPOS UTILIZADOS**

En este apartado se describen los equipos utilizados para la realización experimental del trabajo: equipos para el acondicionamiento y tratamiento de las fibras, para la fabricación del compuesto, para la obtención de probetas de ensayos, equipos de ensayos mecánicos universales, equipos auxiliares de laboratorio y los equipos específicos de caracterización de los materiales.

### **3.2.1 Molino de cuchillas**

La operación de cortado de la fibra es necesaria para disminuir la longitud de las fibras de cáñamo, ya que estas fibras se presentan inicialmente en forma de filamentos largos.

El molino está fabricado por AGRIMSA de Sant Adrià del Besós. La función básica del molino es cortar la fibra de cáñamo para adecuarla a una determinada longitud media que permita su difusión en la matriz plástica de poliestireno.

Este molino también se utiliza para triturar los materiales reciclados y dejar su tamaño en forma adecuada para obtener granza inyectable.

El molino está constituido por un sistema de cuchillas cortantes giratorias con su eje de giro perpendicular a la entrada de las fibras. En la parte inferior de la cámara donde giran las cuchillas hay una rejilla a partir de la cual se obtiene el material a diferentes tamaños de corte.

Las rejillas que hemos utilizado para cortar las fibras tienen un diámetro de luz de 10 mm. La alimentación del molino se realiza a mano por la tolva superior que conduce a la cámara de corte donde giran las cuchillas.

### **3.2.2 Lavador de fibras**

Una vez cortadas las fibras en la operación de molino, se sumergen en un reactor abierto que se alimenta con agua sometida a una ligera agitación, con

objeto de separar las fibras cortadas de los trozos de paja y otros elementos gruesos; esta separación se hace por flotación. La duración de esta operación es de 10 minutos. Una vez separadas las fibras de los elementos gruesos, se extraen las fibras. Las fibras que no van a ser tratadas con AKD se someten a una operación de secado.

Las fibras que van a ser tratadas con AKD se introducen en un reactor encamisado donde se realizará la operación de tratamiento.

### **3.2.3 Equipo para el tratamiento de las fibras**

El tratamiento químico de la fibra consiste en la acción de la resina de encolado AKD en medio acuoso sobre las fibras de cáñamo. Con esta operación se pretende disminuir el carácter polar de las fibras de cáñamo para aumentar la afinidad de la fibra con la matriz polimérica.

Para llevar a término la reacción se utiliza un reactor encamisado, un pHmetro, y para verificar el grado de tratamiento, un espectrofotómetro de infrarrojo de Transformada de Fourier.

#### **3.2.3.1 Reactor encamisado**

El reactor, tal como hemos dicho anteriormente, se utiliza para poner en contacto la fibra en medio acuoso con el AKD.

El reactor tiene un volumen de 50 litros. Está equipado con un sistema de calentamiento mediante agua caliente que se controla mediante un PID y una termosonda Pt100. La energía para calentar el agua se obtiene mediante resistencias eléctricas y el fluido caliente se hace recircular por la cámara del encamisado del reactor mediante una bomba de recirculación.

El control de la temperatura se le encomienda a un controlador ASCON que permite optimizar el ajuste mediante algoritmos PID autoajustables.

### 3.2.3.2 pH metro

Para controlar el pH la disolución tampón del AKD se utiliza un pH metro de la marca Crisol, modelo microph 2002, de Crison Instrument (Alella, Barcelona).

### 3.2.3.3 Espectrofotómetro de infrarrojos

La evaluación del grado de modificación de las fibras se determina mediante la técnica de espectrofotometría de infrarrojo, analizando la aparición de bandas de absorción características a la incorporación del dímero de alquilcetena en la superficie de las fibras de cáñamo.

El equipo utilizado es de la casa Matson modelo Satellite FTIR equipado con un cabezal de análisis rápido tipo Specac. El equipo está conectado a un PC que utiliza el programa de análisis WinFIRSTlite. Este espectrofotómetro utiliza la transformada de Fourier para el tratamiento de los datos, tiene una resolución del número de onda de 128 a  $0,75\text{ cm}^{-1}$ . Está equipado con un detector DTGS o MTC y preparado para cubrir todo el espectro de infrarrojos medio, esto quiere decir desde los  $6000\text{ cm}^{-1}$  hasta los  $400\text{ cm}^{-1}$ .

### 3.2.4 Estufa para el secado de las fibras

Después del tratamiento de limpieza de las fibras y separación de cañas y gruesos y del tratamiento químico con AKD, los dos grupos de fibras se someten, por separado, a una operación de secado a una temperatura de  $105^{\circ}\text{C}$ .

La operación de secado se realiza en una estufa Dicometal modelo AFA 288. La estufa está equipada con un controlador programador de temperatura de la casa EUROTHERM que permite programar las rampas de calentamiento deseadas. La estufa está equipada por un sistema de aire caliente por recirculación forzada que tiene una vía al exterior de forma que pueda evacuar el aire saturado de humedad.

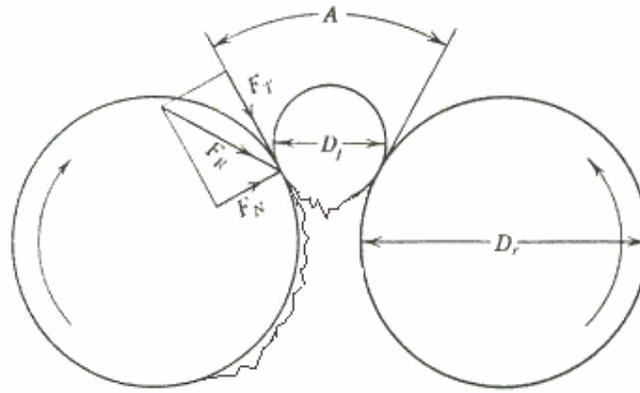
### **3.2.5 Molino mezclador de rodillos calientes**

Para realizar la operación de difusión de las fibras en la matriz polimérica de poliestireno se utiliza un molino de rodillos calientes fabricado por IQAP LAB S.L. de Roda de Ter (Girona).

Está formado por dos cilindros, con superficie cromada, que giran en sentido opuesto. Los dos rodillos del molino permiten el desplazamiento de sus ejes de tal forma que los rodillos pueden pasar de una situación de tangencia física a una separación entre ellos de 10 mm. Los rodillos además están calefactados por resistencias eléctricas. El control de la temperatura se realiza con termosondas Pt100 y con un controlador PID con salida todo-nada. La transmisión de la energía eléctrica a las resistencias y la conexión de las termosondas con el equipo de control se realiza mediante cuatro anillos colectores situados concéntricamente con el eje de giro de cada uno de los rodillos, sobre los que frotan 2 escobillas por rodillo que conectan los elementos alojados en el interior del rodillo con los equipos exteriores. El molino está equipado con dos tornillos de accionamiento manual que permiten ajustar la distancia entre la zona de tangencia de ambos.

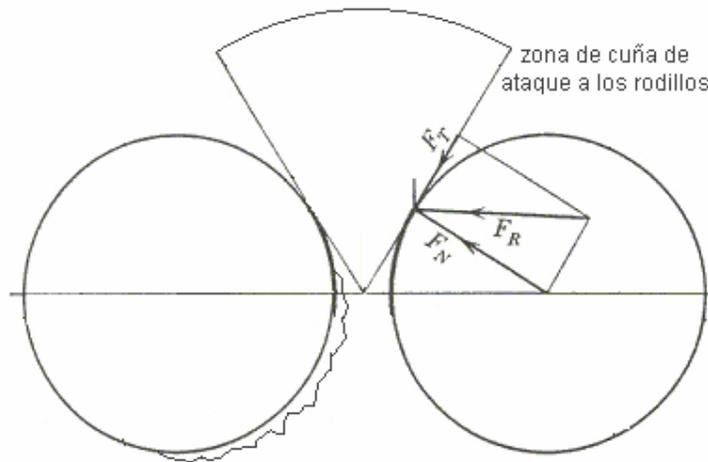
Los productos que se desean mezclar, se añaden entre los dos rodillos que giran, y en estos por el efecto de la acción combinada de calor y fuerza cizallamiento, lleva al material a un estado viscoelástico. La distancia entre los ejes de giro de los rodillos se puede variar a voluntad, de forma que se logre un efecto de cizalla variable sobre el material.

El efecto mecánico teórico que el molino ejerce sobre la grana de poliestireno se puede ver en la figura 3.1. En esta figura se representa el contorno de una partícula esférica en posición de ser triturada entre el par de rodillos. Los vectores  $F_T$  y  $F_N$  representan las fuerzas que actúan sobre la partícula en el punto de contacto con el rodillo; la fuerza resultante se representa por el vector  $F_R$ .



**Figura 3.1** Acción de los rodillos del molino sobre una esfera de PS

En la figura 3.2 se puede observar el efecto que ejercen los rodillos sobre una lámina entrante. Esta segunda representación es más próxima al trabajo que hemos realizado para la difusión de las fibras en la matriz de PS que se puede ver en las figuras 3.9 y 3.10.



**Figura 3.2** Fuerzas ejercidas por los rodillos sobre el material en la cuña de ataque

La capacidad teórica de los rodillos es igual al peso de una cinta de la misma anchura que el largo de los rodillos, de espesor igual a la distancia entre estos y de una longitud igual a la velocidad periférica de los rodillos, expresada en iguales unidades de longitud por unidad de tiempo. (Brown, G. 1965)

Al efecto de cizalla que producen los rodillos se añade el efecto térmico de los rodillos calientes. En lugar de reducir el tamaño se logra la fusión del material que se deposita en los rodillos y que en cada vuelta vuelve a la zona de presión entre los rodillos.

### **3.2.6 Máquina de inyección**

Para la conformación de los materiales estudiados se emplea la operación de moldeo por inyección. La máquina de inyección utilizada es el modelo Meteor-40 fabricada por Construcciones Mateu&Soler S.A. (Barcelona).

#### **3.2.6.1 Características técnicas de la máquina de inyección**

##### **3.2.6.1.1 Grupo de inyección**

- Diámetro del tornillo: 26 mm
- Presión de inyección máxima: 1300 kp/cm<sup>2</sup>
- Velocidad de inyección máxima: 45 cm<sup>3</sup>/s
- Carrera máxima del tornillo: 85 mm
- Gama de velocidad del tornillo: 0 a 300 r.p.m
- Potencia de calefacción: 2,2 Kw.
- Capacidad de la tolva de alimentación: 20 Kg.
- Fuerza de cierre de la boquilla: 5300 kp.
- Peso máximo inyectable: 41g

##### **3.2.6.1.2 Grupo de cierre**

- Fuerza de cierre: 35 MPa
- Carrera de abertura: 200 mm

- Grueso máximo del molde: 240 mm
- Grueso mínimo del molde: 70 mm

### **3.2.6.1.3 Otros**

- Peso de la máquina sin aceite: 1300 kg
- Dimensiones de la máquina: 3,5x0,7x1,6 m
- Potencia del motor: 7,5 kW

### **3.2.6.2 Descripción de la máquina de inyección**

La función principal de la máquina de inyección es obtener de forma discontinua piezas a partir de masas de moldeo de elevado peso molecular, con la ayuda de presiones elevadas (DIN 24450).

La máquina de inyección tiene la capacidad de proporcionar al material plástico granulado un aporte calorífico que permite transformar el material de alimentación en una situación viscoelástica con una fluidez que permite ser inyectada en el molde cerrado y así poder obtener la forma deseada de una pieza.

Para lograr lo anteriormente dicho la máquina se subdivide en las siguientes partes:

#### **3.2.6.2.1 Unidad de plastificación e inyección**

Esta unidad tiene por función preparar el material plástico para ser fundido, homogeneizado, y finalmente inyectado. Está formada por los diferentes componentes que se describen a continuación.

#### **3.2.6.2.2 Tolva de alimentación**

Es el recipiente de alimentación del material a la inyectora. La tolva conecta con la cámara interior de forma que el producto entra a la zona de plastificación por gravedad y con la ayuda de un tornillo sinfín.

#### **3.2.6.2.3 Cilindro**

Es un cuerpo cilíndrico metálico por el interior del cual se sitúa el tornillo sinfín de inyección. Dispone de un sistema triple de calefacción situado en tres zonas para calentar y llevar al estado viscoelástico el material para permitir ser fundido.

#### **3.2.6.2.4 Tornillo sinfín**

Este elemento tiene dos sistemas de actuación. En el primero permite la carga del material y lo transporta desde la zona donde está situada la tolva hasta la cámara de inyección mediante un movimiento giratorio a una velocidad ajustable que permite la homogeneización y plastificación del material como consecuencia de la temperatura en las zonas de calefacción y también por la fricción que el tornillo produce.

Una vez cargado y plastificado el material, puede actuar como un émbolo empujando el material fundido a la cámara de inyección desde donde llegará al molde a través de una boquilla. El tornillo de la inyectora se divide en tres zonas: alimentación, plastificación y dosificación.

La zona de alimentación ocupa la mitad de la longitud total. En esta zona los filetes del tornillo están muy pronunciados. La zona de plastificación ocupa, aproximadamente, una cuarta parte de la longitud. En ella el material plastifica por la acción conjunta de la fricción y compresión que produce el movimiento del tornillo. En la zona de dosificación, el material termina de fundirse y pasa a

la cámara de inyección de forma adecuada para ser inyectado, en este tramo los filetes del tornillo son menores.

#### **3.2.6.2.5 Sistema de calefacción del cilindro**

El cilindro que, como hemos dicho, se divide en tres zonas (alimentación, plastificación y dosificación) está equipado con un sistema de calefacción eléctrica mediante resistencias. Además de un último aporte de calor que se le da a la zona de la boquilla para mantenerla caliente.

Este aporte de calor individual permite mantener diferentes temperaturas ajustables en cada una de las zonas. El control de estas temperaturas se efectúa mediante termosondas y controladores PID con salida todo-nada.

#### **3.2.6.2.6 Boquilla de inyección**

Es la última unidad del cilindro de inyección, su misión es conducir el material plastificado hacia la entrada del molde.

#### **3.2.6.2.7 Rotámetros de control del agua**

Mediante los rotámetros se consigue el doble efecto de controlar el caudal del agua de refrigeración y la temperatura del molde y de la zona de alimentación del material y del fluido oleohidráulico.

#### **3.2.6.2.8 Control de carga y descompresión del material**

Este mando se utiliza para graduar la cantidad del material que se desea inyectar y el volumen que este material ocupa dentro del cilindro. El peso máximo inyectable es de 41 gramos de poliestireno utilizado como valor de

referencia. La unidad que se utiliza en este control es el recorrido del tornillo expresado en milímetros.

### **3.2.6.2.9 Graduación del recorrido de la segunda presión**

Este control permite ajustar el recorrido deseado a partir del cual se aplicará la segunda presión sobre el material.

### **3.2.6.2.10 Control de la segunda presión**

Se utiliza para ajustar el valor de la segunda presión que se quiere aplicar al material una vez inyectado.

### **3.2.6.2.11 Mandos de accionamiento de la inyectora**

Consta de un panel de pulsadores con autorretención después de ser presionados. Con ellos se ajusta el régimen manual o el régimen semiautomático. Con el primero cada fase del ciclo de inyección debe ser ordenada manualmente. Con el segundo, la máquina realiza automáticamente todo el ciclo de inyección.

### **3.2.6.2.12 Control de la velocidad de inyección y de la carga del material**

Este control se utiliza para fijar la velocidad deseada de desplazamiento de dosificación del material al molde y también la velocidad del tornillo cuando efectúa la carga del material desde la tolva.

### **3.2.6.2.13 Unidad de cierre**

Es la zona de la máquina donde se aloja el molde que permite obtener las piezas inyectadas. Su misión consiste en cerrar, abrir el molde y expulsar las piezas inyectadas después de haber solidificado y enfriado.

La máquina dispone de un sistema de cierre hidráulico que se encarga de realizar los movimientos de cierre y abertura. Este sistema tiene que ser capaz de soportar las altas presiones a que se somete durante el proceso de inyección.

#### **3.2.6.2.14 Equipo de mando y control**

Está compuesto por los controladores de temperatura y aquellos elementos de ajuste que permiten lograr la velocidad de inyección, la carga del material, la presión de inyección, la segunda presión, la cantidad de material a inyectar, y los tiempos de las diferentes fases del proceso de inyección. Además, también se alojan en esta unidad los elementos de protección y corte de la alimentación eléctrica.

#### **3.2.6.2.15 Molde de inyección**

En el molde se distinguen las siguientes partes:

- **Cavidades:** Son las formas que adoptará el material plástico inyectado.
- **Colada:** Son los conductos por donde circula el material plástico desde la boquilla hasta las zonas de cavidad.
- **Sistema de expulsión de piezas:** Este sistema está formado por tres varillas expulsoras que lanzan a la pieza inyectora fuera de las cavidades.
- **Canales de refrigeración y/o calefacción:** Son los conductos por el interior del molde que permiten la circulación del fluido refrigerante o calefactor y que sirven para enfriar el material plástico alojado en la cavidad antes de ser expulsado.

### **3.2.7 Báscula para el control de probetas**

La optimización del ajuste de la máquina de inyección se realiza con un control del peso de las piezas inyectadas, su estabilidad dimensional, peso y aspecto. La báscula utilizada para la primera de estas operaciones es: Marca Chyo. Modelo YMC peso máximo 3100 gr. Nº de serie 106720 Fabricante YMC Co.Ltd. Japon.

### **3.2.8 Máquina universal para ensayos de tracción y flexión**

Los ensayos físicos de resistencia a tracción y flexión se han realizado en una máquina de ensayos Instron modelo 1122.

En esta máquina se pueden realizar toda la gama de ensayos universales utilizando probetas adecuadas de tracción y de flexión que se pueden mantener en la zona de ensayo mediante un dispositivo de mordazas accionado mecánicamente o por presión de aire comprimido.

La máquina dispone de un sistema informático con tratamiento integrado de los datos. Los datos proporcionados en cada ensayo son recogidos de forma automática y tratados con el programa informático Geslab Hawk.

Las características más destacables del equipo son:

- Capacidad de 5 kN
- Potencia de 500 W
- Potencia del sistema informático de 500 W
- Dimensiones de 740 x 1760 x 740 mm.

#### **3.2.8.1 Ensayo a tracción**

El sistema dispone de un juego de mordazas de accionamiento manual donde se sitúa la probeta de ensayo que debe de ser sometida a esfuerzos de tracción.

### **3.2.8.2 Ensayo a flexión**

Se substituyen las mordazas por un puente de flexión que permite ajustar la distancia entre apoyos que es sobre la que debe situarse la pieza a ensayar. Esta pieza permanece fija en la parte inferior de la zona de ensayo. En la parte superior se aloja el punzón de forma piramidal con un vértice en forma de cuchilla. Este punzón se sitúa sobre la pieza a ensayar que, como hemos dicho anteriormente, se apoya en el puente de flexión.

### **3.2.9 Péndulo de impacto Charpy**

La medida de resistencia a impacto se ha realizado con un péndulo Charpy. Entre las características de este equipo se destacan que el martillo golpeador tiene una masa de 2,074 kg con una longitud del brazo que lo soporta de 380 mm. Como elemento medidor hay un sistema mecánico analógico formado por escala graduada y aguja indicadora.

### **3.2.10 Durómetro Rockwell**

Las características principales del durómetro empleado en la medida de la dureza superficial de las probetas correspondientes a los cuatro materiales ensayados son las siguientes:

- Marca Hoytom. Tipo Minor 69
- Las cargas de ensayo utilizadas han sido: B1 = 31,25 kg + B2 = 62,5 kg + B3 = 100 Kg.
- Escala de 0-100.
- La punta empleada fue la de: 1/8" E.

### **3.2.11 Plastómetro Melt Flow Quick Index modelo P/N 7021.000**

El plastómetro está formado por una unidad de calefacción eléctrica que controla la temperatura en la zona de salida del material y en la zona de alimentación e intermedia. El control de temperatura es todo-nada con un sistema de medición de termosondas Pt100 que informa a dos controladores PID autoajustables.

En el interior del cilindro calefactor se aloja un canal cilíndrico por el que se introduce el material a fundir. El eje virtual de este canal es perpendicular a la base del aparato. En la parte inferior de este canal cilíndrico se aloja una tobera, desmontable, de acero tratado por la que debe fluir el material fundido. En el interior del canal se aloja un émbolo desmontable, que empuja al material fundido en el interior del canal. Sobre el émbolo se pueden colocar pesos de valor estándar para ejercer una presión determinada sobre el material fundido que debe salir por la tobera que está en la parte baja.

El control del índice de fluidez, consiste en el peso del producto que sale por la tobera en un tiempo de 10 minutos.

### **3.2.12 Cromatógrafo de permeación en gel (GPC)**

Para la determinación de los pesos moleculares del poliestireno se ha utilizado la técnica de cromatografía de permeación en gel (GPC Gel Permeation Chromatography). El cromatógrafo empleado es de la casa Waters y está equipado con una columna Styragel HR5E: 7,8x300 mm columna WATERS. ParNº Wat 044228.

Las unidades que componen el cromatógrafo son:

- Sistema de dosificación y separación de la casa Millipore modelo Waster 600 E System Controller.
- Detector modelo Waster 484 Turable absorbance detector
- Detector refractómetro modelo Waster 410 Diferencial refractómetro

### **3.2.13 Microscopio electrónico de rastreo (SEM)**

El microscopio electrónico de rastreo (SEM) para el análisis morfológico superficial de las fibras de refuerzo es de la marca Zeiss modelo DMS 960, con las siguientes características técnicas:

- Voltaje de aceleración de 30 a 49 kV
- Aumentos de 4x a 300000x
- Resolución de 25 a 4 nm
- Formato fotográfico de 6 x 7 cm. y Polaroid 4 x 5 “

### **3.2.14 Microscopio óptico**

Se ha utilizado un microscopio óptico para la obtención de fotografías de las fibras recuperadas de los materiales inyectados. Leica, modelo DMR-XA

Iluminación Hal epicópia / diascópia y Epi FI. Aumentos de 50 a 1.600. Resolución 0,2 $\mu$ . Registro de imagen con cámara Sony y equipo Trinitron. Las imágenes obtenidas con microscopía óptica han sido sometidas al software de análisis de imagen SigmaScan Pro.

### **3.2.15 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)**

Esta técnica es útil para evaluar los procesos térmicos que puede experimentar los materiales cuando se somete a pruebas isotérmicas a una velocidad constante de calentamiento.

Para el estudio se empleó un calorímetro DSC 822 Mettler Toledo, con una célula equipada con sensor cerámico Modelo ME 27811.

Se empleó para conocer el grado de estabilidad térmica de los productos empleados y de los materiales fabricados.

El calorímetro está conectado al sistema informático Star que permite el tratamiento de los datos obtenidos en los ensayos.

El programa de temperatura seguido con las fibras fue de 50 a 200 °C a una velocidad de 10°C/min. mediante una rampa que permitió realizar sucesivamente 24 ciclos de calor y frío sobre el mismo material.

El programa seguido con la matriz polimérica y los tres materiales compuestos fue de 30 a 350 °C a una velocidad de 10 °C/min.

En todos los ensayos se utilizaron crisoles de aluminio de 160 mL con pin en atmósfera inerte de argón y se utilizó una balanza PRECISA tipo 262 SMA-FR, para pesar los contenedores y las materias de ensayo.

El programa informático Star permite el tratamiento integrado de las medidas efectuadas con el calorímetro y un tratamiento posterior para determinar las temperaturas de transición vítrea y la existencia o no de porcentajes de cristalinidad en los materiales a lo largo de los sucesivos ciclos de reciclaje.

### **3.2.16 Técnica de titulación coloidal**

Para la determinación de la polaridad se ha utilizado la técnica de titulación coloidal (Mutjé, P. 1989). La técnica de la titulación coloidal es un método cuantitativo para la evaluación de la polaridad de suspensiones.

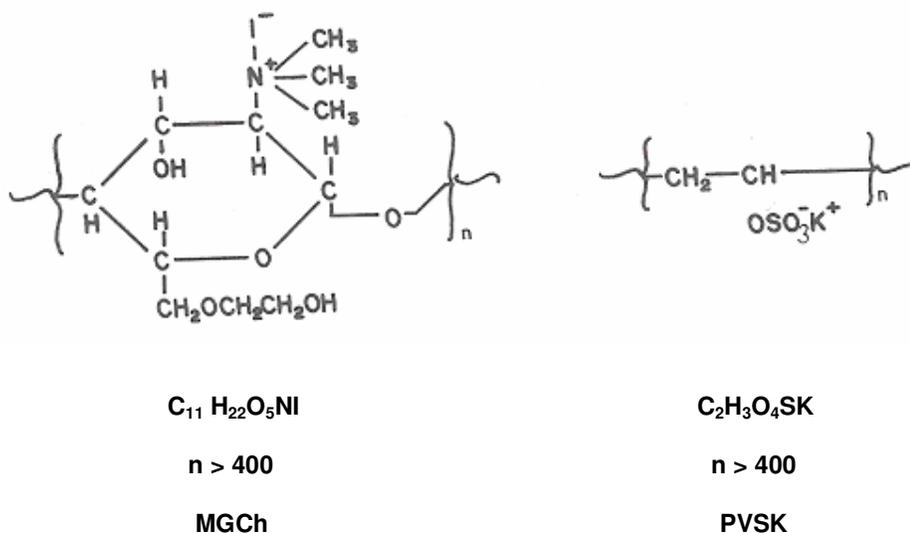
Esta técnica fue estudiada por primera vez por el japonés Tereyama en 1948 y posteriormente modificada y perfeccionada por Senju y Sakata en 1953. El método ha sido aplicado con éxito para la caracterización de aguas residuales y en general en dispersiones coloidales; sin embargo, su aplicación a la fabricación del papel, como un medio para la caracterización de la carga superficial de las suspensiones fibrosas y productos auxiliares, es relativamente reciente.

La técnica de la titulación coloidal se fundamenta en que la carga de una determinada dispersión puede ser neutralizada mediante la adición de una cantidad equivalente de un coloide de carga opuesta.

Para la neutralización de la carga superficial de la suspensión se utilizan polímeros perfectamente caracterizados, de carga positiva o negativa según el carácter de la misma (catiónica o aniónica).

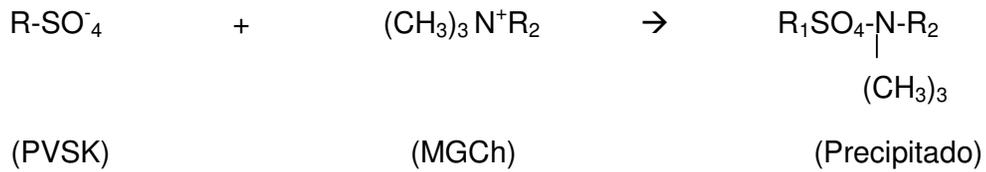
La titulación puede llevarse a cabo de la misma manera que las de ácido-base utilizando un indicador para conocer el punto de equivalencia o bien, la aparición de precipitado, como veremos posteriormente. Como polímeros estándar perfectamente caracterizados hemos escogido el metil-glicol-chitosan (MGCh) catiónico en forma de ioduro y polivinil sulfato potásico (PVSK) cuyas estructuras quedan reflejadas en la figura 3.3. Existen en el mercado otros productos como el glicol chitosan o el polivinil (sulfato sódico) que son perfectamente válidos para estas caracterizaciones.

Para algunos autores estos dos polímeros interactúan estequiométricamente o casi estequiométricamente, mientras que para otros es generalmente no estequiométrica, sin embargo, el punto de equivalencia entre los dos polímeros es reproducible.



**Figura 3.3** Estructura de los polímeros metil-glicol-chitosan (MGCh) y del polivinil sulfato potásico (PVSK)

La interacción de los dos polímeros da lugar a un precipitado insoluble, no iónico, cerca del punto isoelectrico, según:



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

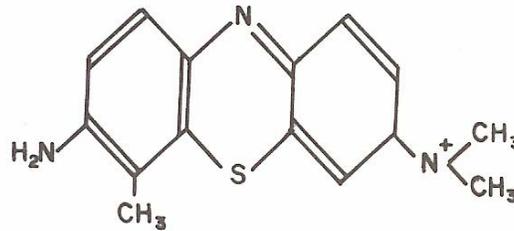
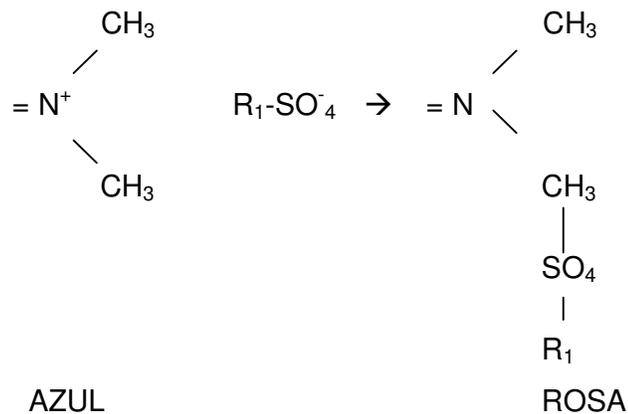


Figura 3.4 Estructura del indicador azul de o-toluidina

Este indicador tiene la propiedad de que, en presencia del polímero aniónico cambia de color azul a rosa. En presencia del polímero catiónico permanece azul. Inicialmente este indicador no cambia de color ya que el polímero aniónico interacciona rápidamente con el catiónico.

Cuando todo el polímero catiónico ha precipitado totalmente cualquier cantidad de polímero aniónico interacciona con el indicador produciéndose el cambio de color según:



### **3.3 TÉCNICAS Y DETERMINACIONES. PROCEDIMIENTOS OPERATORIOS**

#### **3.3.1 Esquema general del trabajo a realizar**

Se fabrican y ensayan 4 materiales que se van reciclado sucesivamente durante 24 ciclos. El esquema del proceso operatorio se puede observar en las figuras 3.5, 3.6, 3.7 y 3.8.

##### **3.3.1.1 Codificación de los materiales fabricados**

Para la identificación de los materiales se utiliza las iniciales de la matriz polimérica, en nuestro caso la abreviatura de poliestireno **PS**, seguida de la inicial o iniciales del material de refuerzo: para las fibras de cáñamo sin tratar **f**, para fibras de cáñamo tratadas con AKD **ft** y para las fibras de vidrio **fv**.

De tal forma que la identificación de los cuatro materiales es:

\***PS** = Poliestireno amorfo sin reforzar

\***PSf** = Compuesto de Poliestireno amorfo (como matriz), reforzado con fibras cáñamo cortadas que no han recibido tratamiento para mejorar la unión entre la matriz y las fibras.

\***PSft** = Compuesto de Poliestireno amorfo (como matriz) reforzado con fibras de cáñamo cortadas y tratadas para mejorar la unión entre la matriz y las fibras.

\***PSfv** = Compuesto de Poliestireno amorfo (como matriz) reforzado con fibras de vidrio E.

##### **3.3.1.2 Codificación de los materiales en cada ciclo de reciclado**

A las claves de identificación de cada material que hemos visto en el apartado anterior, se le añade la cifra correspondiente al ciclo de reciclado:

|                 | CICLO |       |        |        |        |
|-----------------|-------|-------|--------|--------|--------|
| <b>MATERIAL</b> | PS1   | PS7   | PS12   | PS18   | PS24   |
|                 | PSf1  | PSf7  | PSf12  | PSf18  | PSf24  |
|                 | PSft1 | PSft7 | PSft12 | PSft18 | PSft24 |
|                 | PSfv1 | PSfv7 | PSfv12 | PSfv18 | PSfv24 |

### 3.3.1.3 Método empleado con los ensayos

En el proceso de reciclado seguido, se partió de piezas de PS inyectadas, unas procedentes de probetas de ensayos mecánicos realizados y otras sin ensayar. Estas probetas se trituraban en molino de cuchillas equipado con un tamiz de luz 10mm, el producto de la molienda se homogenizaba y se utilizaba como granza para una nueva inyección.

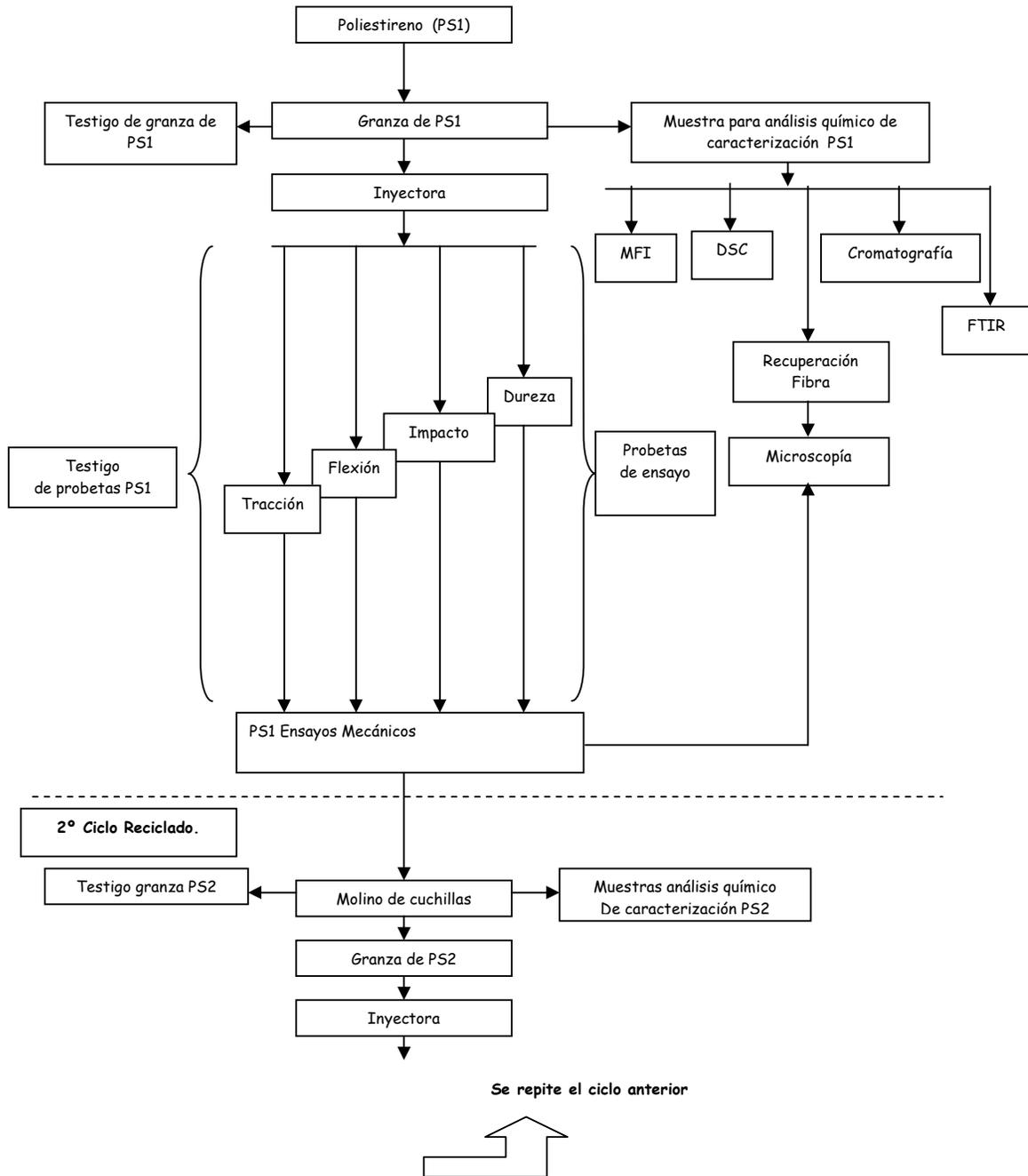
A cada inyección la identificamos con un número correlativo pospuesto a las iniciales del material (tal y como hemos indicado en el apartado 3.3.1.2). En el caso de Poliestireno sin refuerzo, al ciclo inicial se le denomina PS1 al siguiente PS2 y así sucesivamente hasta alcanzar el ciclo final PS24.

La metodología inicial consistió en valorar las propiedades mecánicas después de cada uno de los 7 primeros ciclos, al no observarse variaciones significativas, proseguimos los ciclos pero valorando las propiedades solamente en los ciclos 12, 18 y 24.

Los ensayos realizados en cada ciclo fueron: tracción, flexión, impacto Charpy y dureza Rockwell, MFI, espectros cromatográficos, espectros FTIR, ciclos repetitivos con el DSC, y un análisis para el ciclo inicial y final del PS con RMN.

De las figuras 3.5 a 3.8 se representan los diagramas de bloques del proceso operatorio empleado para el estudio de cada material.

**MATERIAL FORMADO POR POLIESTIRENO SIN REFUERZO (PS)**



**Figura 3.5** Diagrama de bloques de las operaciones realizadas con el material PS

**MATERIAL COMPUESTO FORMADO POR PS+FIBRAS DE CÁÑAMO SIN TRATAR (PSf)**

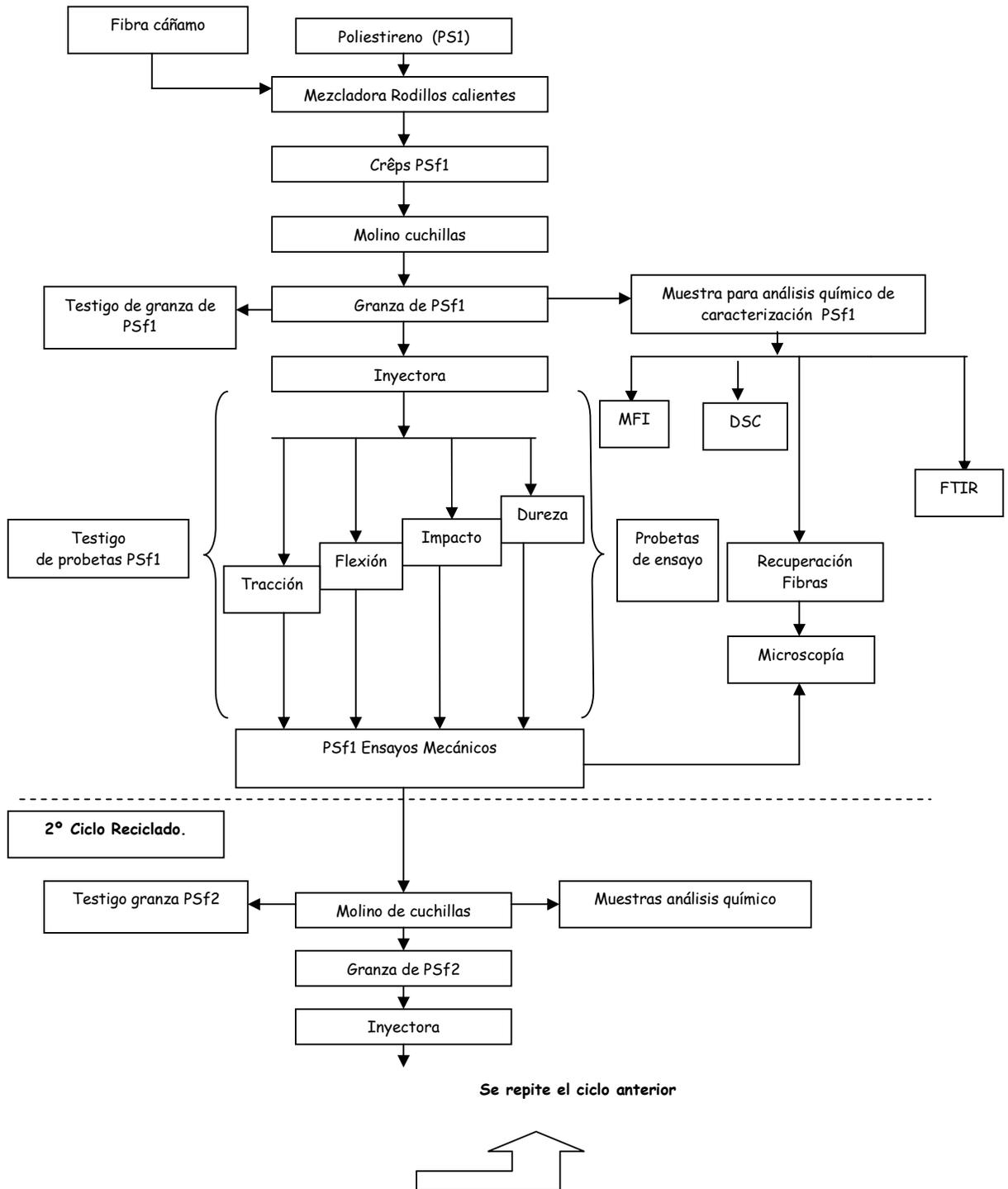


Figura 3.6 Diagrama de bloques de las operaciones realizadas con el material PSf.

**MATERIAL COMPUESTO FORMADO POR PS + FIBRAS DE CÁÑAMO TRATADAS (PSft)**

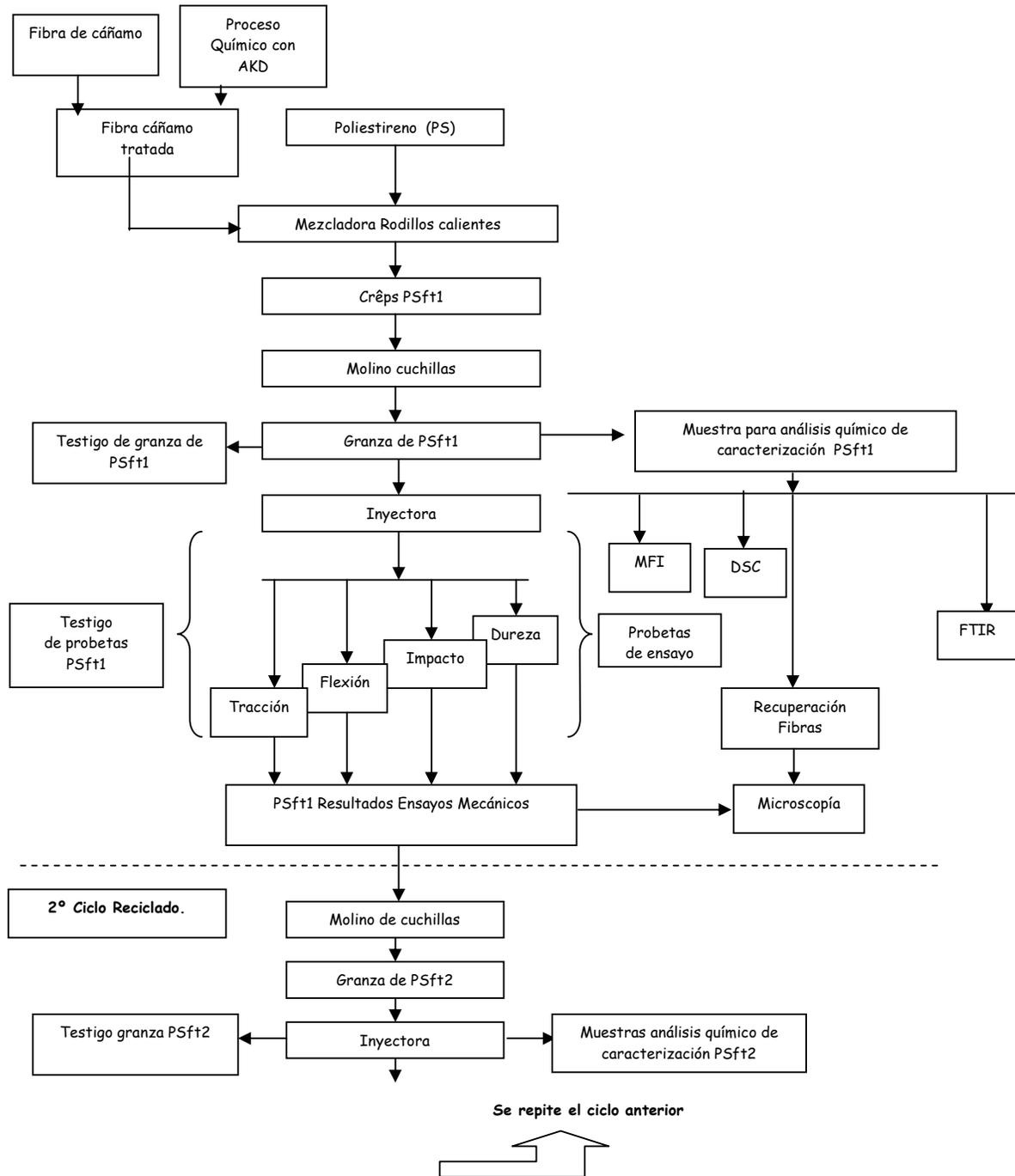


Figura 3.7 Diagrama de bloques de las operaciones realizadas con el material PSft

**MATERIAL COMPUESTO FORMADO POR PS + FIBRAS DE VIDRIO E (PSv)**

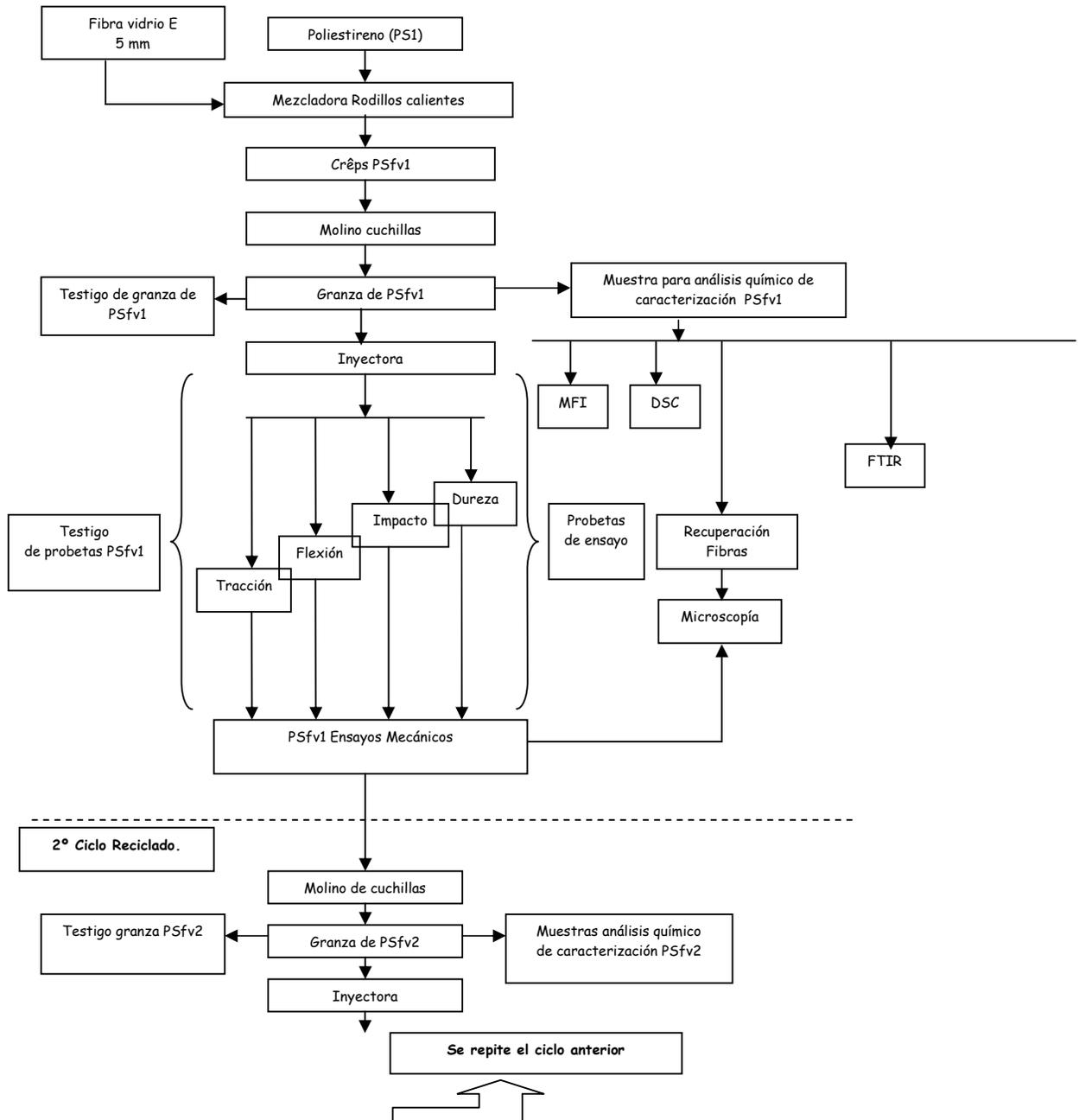


Figura 3.8 Diagrama de bloques de las operaciones realizadas con el material PSfv

### **3.3.2 Procedimientos operatorios empleados**

#### **3.3.2.1 Corte de las fibras con molino**

El cáñamo de partida sólo se había manipulado para eliminar la caña exterior por procedimientos mecánicos. La longitud media de los haces de fibras es de 25 cm. Estas fibras se sometieron a un proceso de corte en un molino de cuchillas equipado con un tamiz de 10 mm de luz. La distribución de longitudes y la longitud media de las fibras después del corte se determinó por análisis de imagen con el software SigmaScan Pro.

#### **3.3.2.2 Lavado de fibras y separación de cañas y gruesos**

La operación se efectuó en depósito de 50 litros lleno de agua a temperatura ambiente donde se introducían durante 10 minutos las fibras procedentes del corte con molino. Se somete a una ligera agitación con objeto de separar los trozos de mayor volumen, preferentemente cañas, que por efecto del empuje quedaban en la parte superior del depósito y se eliminaban por flotación y salida por rebosadero.

#### **3.3.2.3 Secado de las fibras que no reciben tratamiento**

Las fibras procedentes de la operación de separación de gruesos, una vez extraídas del depósito de lavado, se sometían a un proceso de secado a 105 °C de temperatura en la estufa Dicometal.

#### **3.3.2.4 Tratamiento de las fibras con AKD**

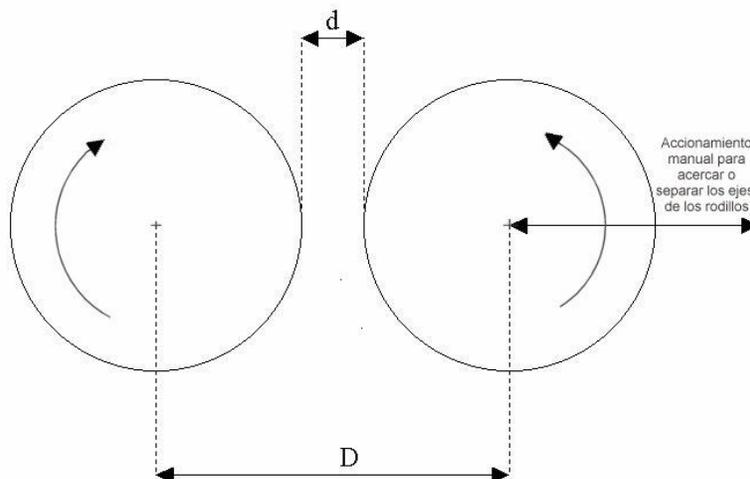
Se utiliza el reactor encamisado. La temperatura se controlada a 70 °C. Se añade la dispersión acuosa, preparada con AKD al 1,8 % de materia activa sobre peso de fibra. El pH de la disolución se ajusta a un valor de 9 mediante una solución tampón de carbonato sódico.

Una vez logradas las condiciones de temperatura y pH de la disolución de AKD se introducen las fibras en una proporción de 10g/L de disolución. Una vez lograda nuevamente la temperatura de los productos que contiene el reactor en su interior durante un tiempo de 10 minutos. Después de este tiempo se vacía el reactor por la válvula inferior, con la que está equipado, colocando un tamiz de 0,5 mm de luz para retener las fibras que salen del reactor. Las fibras así recuperadas se someten a proceso de secado a 105 °C de temperatura durante 5 horas.

### **3.3.2.5 Preparación del material compuesto en el molino de rodillos calientes**

La preparación de los materiales compuestos en el molino de rodillos calientes es la que sigue:

- Todos los compuestos se realizaron con el aporte de fibras del 30 % en peso.
- Los crêps de material compuesto se realizaron de 60 g cada uno, con la aportación de 42 g de poliestireno y 18 g de fibras.
- Estando los rodillos a una temperatura estable de 185 °C, se comienza la operación de fundido del PS operando de la siguiente forma:



**Figura 3.9** Movimientos de los rodillos calientes del molino de rodillos

Se sitúan los rodillos con la zona de tangencia separada a 2 mm ( $d = 2$  mm, ver figura 3.9 y 3.10). Se ponen en marcha con giro opuesto. Se añade el PS en la zona de cuña de los dos rodillos. Por efecto de la presión y la temperatura el PS se va transformando en una masa pastosa, que se deposita sobre uno de los rodillos formando una película continua.

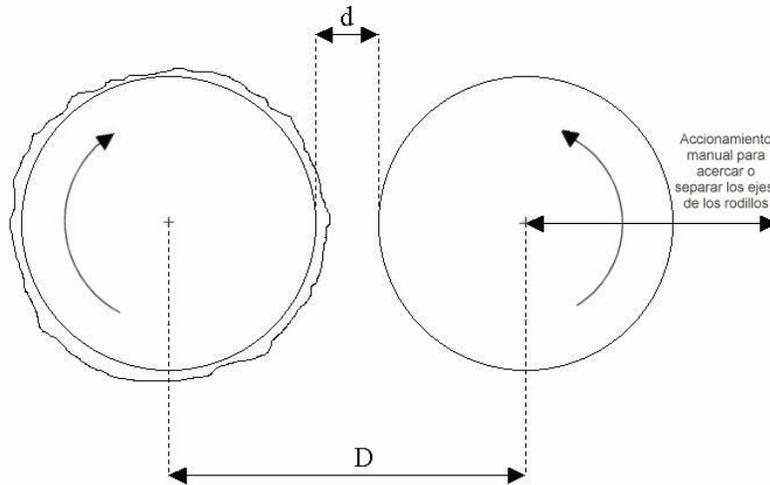


Figura 3.10 Detalle de funcionamiento del molino de rodillos calientes

Cuando se observa el material en estado plástico (viscoelástico), se añaden las fibras en la zona de cuña formada entre los dos rodillos. El tiempo total de la operación es fundamental para obtener la mejor difusión de las fibras en la matriz de poliestireno, normalmente este tiempo nunca sobrepasa los 6 minutos.

Una vez visualizada la difusión de las fibras en la masa de poliestireno se paran los rodillos, se hace un corte sobre la lámina fabricada con un sentido paralelo al eje del rodillo, para permitir retirar la lámina formada de la superficie del rodillo. A esta lámina la denominamos crêp.

El crêp se tritura en el molino de cuchillas giratorias para obtener la granza que se va a transformar en un proceso de inyección.

La operación de dilución de los tres tipos de fibras en la matriz de PS, se efectúa de idéntica manera.

### **3.3.2.6 Obtención de la granza para ser inyectada**

La preparación del crêp procedente de la operación de dilución en el molino de rodillos calientes se transformó en granza para ser inyectada con una operación intermedia de corte en el molino de cuchillas equipado con un tamiz de 10 mm de luz. Como es lógico, esta operación se realiza para cada uno de los tres materiales compuestos fabricados PSf, PSft, y PSfv por separado para evitar la contaminación de cualquiera de los tres.

Entre las operaciones que se efectúan con el molino de cuchillas se efectuó una exhaustiva limpieza del molino finalizándola con un proceso de aspiración para eliminar todos los restos del material anterior.

Después del proceso de triturado de cada uno de los materiales se sometían a una operación de homogeneizado con el objeto de uniformizar el producto procedente de los crêp de cada material.

### **3.3.2.7 Proceso de inyección**

Con los ajustes de la máquina iguales para los cuatro materiales producidos (PS, PSf, PSft, y PSfv) y equipada la máquina con el molde para obtener las probetas de tracción-impacto o las de dureza-flexión. El control de la inyección se basó, principalmente en el control del peso de cada juego de probetas inyectado. La máquina no se consideraba a régimen hasta lograr el peso uniforme de los juegos de probetas y sin deformación por la contracción térmica.

Cada juego de probetas pesado inmediatamente después de ser inyectadas se numeraba. Las probetas fabricadas se mantenían en reposo 48 horas antes de someterlas a los ensayos de tracción, flexión, impacto y dureza.

### **3.3.2.8 Condiciones de inyección**

Los circuitos de refrigeración se han mantenido con la circulación de los caudales necesarios para mantener las temperaturas del molde y de la zona de carga a una temperatura máxima de 20°C.

El ajuste de las temperaturas de las zonas de fusión e inyección se han mantenido a:

- 1ª zona del cilindro: 140°C
- 2ª zona del cilindro: 150°C
- 3ª zona del cilindro: 160°C
- Calefacción de la boquilla: el 20%
- Velocidad de inyección a 2,5 ml/seg
- Velocidad del tornillo a 100 rpm.

Las probetas se inyectaron por etapas: Tracción + Impacto o Flexión + Dureza, para casa serie la máquina se ajustaba para obtener las mejores condiciones, que se lograban controlando los pesos de cada conjunto inmediatamente después de ser expulsada de la cámara de inyección.

#### **A. Condiciones para la inyección de las probetas Tracción + Impacto**

Carga: 28ml (54-55 mm)

Descarga del material: 30 ml (56 -57 mm)

Segunda presión: 430 Kp/cm<sup>2</sup> sobre el material

#### **B. Condiciones para la inyección de las probetas Flexión- Dureza**

Carga: 43 ml (85 mm)

Descarga del material: 45 ml

Segunda presión: 325 Kp/cm<sup>2</sup> sobre el material

Las probetas obtenidas se han realizado sobre un molde normalizado según la norma ASTM D-647

### **3.3.2.9 Ensayos de tracción**

Tensión o carga ingenieril =  $\sigma = F / A_0$

*Donde  $A_0$  es el área de la pieza ensayada.*

Deformación o alargamiento ingenieril =  $\epsilon = (L - L_0) / L_0$

*$L_0$  es la longitud original de la pieza sometida a tracción,  $L$  la longitud después de aplicar la fuerza  $F$ .*

La unidad de tensión o carga es el MPa ( $1 \text{ MPa} = \text{MN/m}^2 = \text{N/mm}^2$ ).

La unidad de deformación alargamiento, el cm/cm o el mm/mm.

### **3.3.2.10 Propiedades elásticas obtenidas por el ensayo de tracción**

A partir del ensayo de tracción se obtiene información relacionada con la resistencia, rigidez y ductilidad del material.

El límite elástico (o tensión de cedencia) es el valor de la tensión para el cual la deformación plástica se hace importante. El límite elástico es el valor de la tensión que separa los comportamientos elástico y plástico del material.

Si al estudiar la curva esfuerzo deformación, no se distingue bien el punto de separación entre los límites elástico y plástico, se determina un límite elástico convencional, trazando una paralela a la porción inicial de la curva, pero desplazada a 0,002 (0,2%) del origen. El límite elástico convencional de 0,2%, es el límite a la cual dicha línea corta la curva tensión – deformación.

El valor máximo de la tensión o carga en la curva tensión-deformación ingenieriles se denomina resistencia a la tracción.

El módulo de elasticidad o módulo de Young E, es la pendiente de la curva de tensión deformación en su región elástica. Esta relación es la ley de Hooke.

$$E = \sigma/\epsilon$$

Este módulo está íntimamente relacionado con la energía del enlace de los átomos.

La energía de enlace es la requerida para crear o romper el enlace. Los materiales que tengan una energía de enlace elevada, también tendrán gran resistencia y una temperatura de fusión elevada.

Energías de unión para los cuatro mecanismos de enlace es la siguiente:

|               |         |          |
|---------------|---------|----------|
| Iónico        | 150-375 | Kcal/mol |
| Covalente     | 125-300 | Kcal/mol |
| Metálico      | 25-200  | Kcal/mol |
| Van der Waals | <10     | Kcal/mol |

Las fuerzas del enlace y el módulo de elasticidad por lo general, son mayores en los materiales de punto de fusión alto.

El módulo de elasticidad es una medida de la rigidez del material. Un material rígido con un alto módulo de elasticidad, conserva su tamaño y su forma incluso al ser sometido a una carga en la región elástica.

El módulo de resiliencia  $E_r$  es el área que aparece bajo la porción elástica de la curva tensión deformación, se define como la energía elástica que un material absorbe o libera durante la aplicación y liberación de la carga aplicada respectivamente, se determina con:

$$E_r = (1/2) \times (\text{límite elástico}) \times (\text{deformación correspondiente al límite elástico})$$

El módulo o coeficiente de Poisson  $\nu$  relaciona la deformación elástica longitudinal producida por una tensión simple de tracción con la deformación que se produce simultáneamente en dirección perpendicular a la aplicación de la fuerza:

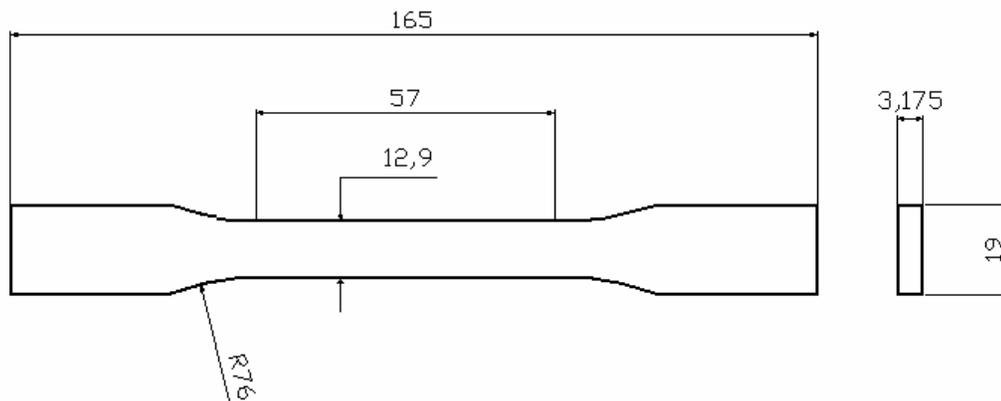
$$\nu = \varepsilon \text{ lateral} / \varepsilon \text{ longitudinal}$$

En general, el módulo de Poisson toma valores aproximados a 0,3.

La ductilidad mide el grado de deformación que puede soportar un material sin romperse. El % de alargamiento represente la distancia que la pieza se alarga antes de la fractura.

$$\% \text{ alargamiento} = ((L_f - L_0) / L_0) \times 100$$

$L_f$  = longitud de la pieza después de la ruptura del material



**Figura 3.11** Dimensiones de la probeta utilizada para realizar los ensayos a tracción.

En los materiales dúctiles, la curva tensión-deformación ingenieriles generalmente pasa por un valor máximo; esta tensión máxima es la resistencia del material a la tracción. En materiales con poca ductilidad la rotura se

produce a la carga máxima, resultando entonces coincidentes la resistencia a la tracción y la carga de rotura. En materiales muy frágiles (cerámicos, vidrios) el límite elástico, la resistencia a la tracción y la carga a la rotura tienen un mismo valor.

En muchos materiales frágiles no se puede realizar con facilidad el ensayo a tracción. Para estos materiales se pueden ensayar su respuesta a la flexión.

### 3.3.2.11 Ensayo de flexión

La resistencia a la flexión o módulo de rotura, describe la resistencia del material y se expresa como:

$$Resistencia\ a\ la\ flexión = \frac{3FL}{2wh^2}$$

- Donde;
- F Carga a la rotura
  - L Distancia entre puntos de apoyo
  - W Ancho de la probeta (ancho)
  - H Altura de la probeta (grosor)

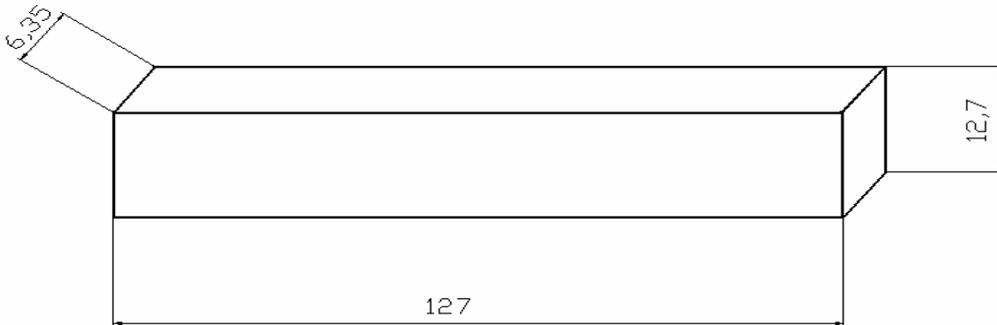
Los resultados del ensayo a flexión son similares a las curvas tensión-deformación, sin embargo, la tensión se expresa en función de deflexiones, en lugar de en función de deformaciones.

El módulo de elasticidad a la flexión se calcula en la región elástica:

$$Módulo\ flexión = \frac{L^3 F}{4wh^3 \delta}$$

Donde;  $\delta$  Deflexión o flecha de la probeta al aplicarse una fuerza F.  
La mitad superior de la probeta trabaja a compresión y la mitad inferior a tracción. Los valores de los módulos a tracción y a flexión no tienen porque ser

iguales, es más, los módulos a la flexión suelen ser mayores que los de tracción.



**Figura 3.12** Dimensiones de la probeta utilizada para realizar los ensayos a flexión.

### **3.3.2.12 Método operatorio**

Los ensayos de tracción y de flexión se realizan en la máquina de ensayos universales INSTRON. La máquina está conectada a un ordenador equipado con el programa GESLAB. El programa solicita el ensayo a realizar. El sistema de mordazas y apoyos para ensayos de tracción y flexión son diferentes, en el de tracción son mordazas que permiten coger la probeta por sus dos extremos y en cambio las de flexión constan de una base fija con puntos de apoyo regulables a voluntad sobre los que se apoya la probeta. A una distancia equidistante entre los dos apoyos, una cuña móvil se sitúa sobre la probeta y el ensayo consiste en aumentar progresivamente el valor de la fuerza sobre la cuña móvil hasta provocar la rotura del material.

Antes de iniciarse los ensayos es condición imprescindible medir las dimensiones de la probeta e introducirlas en una de las pantallas del GESLAB. Además de estas variables, debe indicarse la velocidad en que se quiere realizar el ensayo que en nuestro caso es 2 mm/min. en las de tracción y 10 mm/min. en las de flexión.

Después de introducir estos valores, se da orden para iniciar el ensayo. Mientras que se realiza aparece en la pantalla del ordenador la evolución de la curva fuerza-deformación.

Una vez finalizado el ensayo, el programa suministra además de la curva el valor de la fuerza, alargamiento, la carga y la energía a la rotura.

La distancia entre apoyos de las pruebas de flexión se han hecho coincidir con las de la prueba de impacto Charpy, ya que después hemos intentado buscar una correlación entre estos dos parámetros, debido a que la diferencia entre los dos ensayos radica en la velocidad de aplicación la fuerza (Gordillo, A. 2000a).

Los ensayos de tracción se han ajustado a las exigencias de la norma UNE-EN-ISO 527-1 (1996).

#### **3.3.2.13 Dureza**

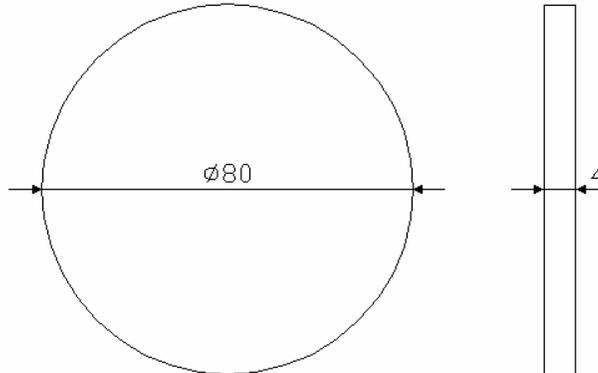
El ensayo de dureza se utiliza para obtener una medida de la resistencia de la superficie de un material a la penetración por un objeto duro. La dureza se relaciona con la resistencia al desgaste.

En general se encuentra que los materiales poliméricos son excepcionalmente blandos, los metales son de dureza intermedia y los cerámicos son excepcionalmente duros.

El ensayo de dureza Rockwell utiliza una pequeña bola de acero para materiales blandos y un cono de diamante para materiales duros. La profundidad de la penetración se convierte a un índice de dureza Rockwell (HR).

Los índices de dureza se utilizan principalmente como base de comparación de materiales y para efectuar correlaciones con otras propiedades.

Los materiales poliméricos son excepcionalmente blandos, los metales son de dureza intermedia y los cerámicos son excepcionalmente duros.



**Figura 3.13** Dimensiones de la probeta utilizada para realizar los ensayos de dureza

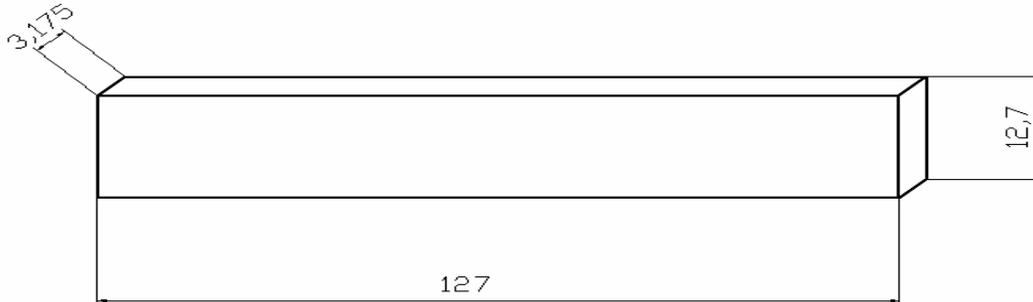
Debido al bajo valor de la dureza de estos materiales, los ensayos se realizaron con la punta de menor dureza que normalmente se emplea para la calibración de este instrumento. Como en nuestro caso, la característica más importante del estudio es conocer la evolución de las propiedades de los materiales estudiados en función de los ciclos de reciclado. Adecuamos la exigencia del ensayo al objetivo que pretendíamos evaluar: si la medida variaba a lo largo de los ciclos de reciclado. Se utilizó la punta tipo E y con una carga de 100 Kg. Realizándose el ensayo en dos etapas primero la precarga y después la carga durante el tiempo que especifica la norma.

### **3.3.2.14 Impacto**

El ensayo de impacto se utiliza para evaluar la fragilidad de un material ante una aplicación de la carga a una velocidad extremadamente grande.

En el ensayo Charpy el péndulo inicia su movimiento desde una altura  $h_0$  describe un arco y posteriormente golpea y rompe la probeta, llegando a una altura final  $h_1$  menor. Conociendo las alturas inicial y final del péndulo se calculan las diferencias de energía potencial. Esta diferencia es la energía de

impacto absorbida durante la rotura de la probeta. En el ensayo con péndulo Charpy, la energía se expresa en Julios. En el ensayo Izod se expresa en J/m.



**Figura 3.14** Dimensiones de la probeta utilizada para realizar los ensayos de impacto.

Los ensayos se realizaron con probeta no entallada, expresándose la energía absorbida por el impacto referida a la sección transversal de la probeta. La unidad empleada es el J/m<sup>2</sup>. El peso del martillo es 2,074 Kg. y la longitud del brazo 380 mm. Este ensayo se basa en la normativa UNE-EN-ISO 179-1 (2001).

### **3.3.2.15 Determinación de los pesos específicos de los compuestos**

Se determinaron los pesos específicos de los compuestos por el procedimiento de doble pesada con balanza hidrostática, realizando un peso sumergido en agua destilada de 1g/cm<sup>3</sup> y, la segunda pesada al aire (Gordillo, A. 2000b).

$$\rho_c = \frac{m_1 \cdot \rho_{.liq.}}{m_1 - m_2}$$

Donde;  $m_1$  Peso al aire [g]

$m_2$  Peso sumergido [g]

$\rho_c$  Peso específico del compuesto [g/cm<sup>3</sup>]

### 3.3.2.16 Determinación de los pesos específicos de los componentes

Partiendo del peso específico del PS determinado según el procedimiento descrito en el apartado 3.3.2.15, calculamos los pesos específicos de los componentes empleados en la producción de los compuestos: fibras de cáñamo, fibras de cáñamo tratadas y fibras de vidrio E.

Partiendo de la ley de mezclas y suponiendo una compactación perfecta del material y una densidad homogénea del material, se determinaron los pesos específicos como sigue (Kleiber-Karsten, P. 1930):

El peso de la matriz y el peso de la fibra se mantienen siempre constantes ya que el material se fabrica con un contenido del 30% en peso de fibra como se especifica en el apartado 3.3.2.5.

- Se pesa al aire una muestra del material compuesto.
- Se calcula su volumen a partir del peso específico determinado en el punto anterior.

$$Volumen = \frac{\text{Peso de la muestra}}{\text{Peso}_{\text{específico}} \text{ de la muestra}}$$

- Se calcula el peso de la fibra contenido en la muestra. Como sabemos que en 60 g del material compuesto hay 18 g de fibras. Mediante una proporción se determina el peso de la fibra contenido en la muestra.
- Se calcula el volumen de la matriz en la muestra.

$$Volumen = \frac{\text{Peso de la muestra} - \text{Peso de la fibra}}{\text{Peso}_{\text{específico}} \text{ de la matriz}}$$

- Se determina el volumen de las fibras contenidas en la muestra.

$$Volumen \text{ de la muestra} = Volumen \text{ de la matriz} + Volumen \text{ de la fibra}$$

- De la anterior ecuación se deduce el volumen de la fibra. Una vez conocido el volumen de la fibra, su peso específico será:

$$\text{Peso específico fibra} = \frac{\text{Peso fibra}}{\text{Volumen fibra}}$$

- Se determina el peso específico de la fibra, de la manera que sigue:

$$\rho = \frac{m_f \cdot \rho_m}{\left[ \frac{\rho_m \cdot (m_m + m_f)}{\rho_c} \right] - m_m}$$

- Donde;
- $m_c$     Peso del compuesto [g]
  - $m_m$     Peso de la matriz [g]
  - $m_f$     Peso de la fibra [g]
  - $\rho_m$     Peso específico de la matriz [g/cm<sup>3</sup>]
  - $\rho_c$     Peso específico del compuesto [g/cm<sup>3</sup>]
  - $\rho_f$     Peso específico de la fibra [g/cm<sup>3</sup>]

### 3.3.2.17 Técnica de recuperación de las fibras

Las fibras han sido diluidas en la matriz siguiendo el procedimiento operatorio del apartado 3.3.2.5.

Para conocer el efecto que cada operación del proceso sobre las dimensiones de las fibras se procede a recuperar las fibras de las probetas ensayadas o de muestras de granzas antes y después de cada operación y también de cada ciclo de reciclado.

El procedimiento empleado para recuperar estas fibras consiste en la disolución de la matriz de PS en un disolvente orgánico sin que afecte a las fibras y posteriormente separar las fibras del disolvente por decantación, filtración y secado.

El disolvente empleado fue tolueno y, el procedimiento consistió en introducir una muestra pesada del material compuesto del que queríamos recuperar las fibras, en un recipiente al que se añadía tolueno. Se sometió a una ligera

agitación a mano para no afectar a la dimensión de las fibras hasta lograr la completa disolución de la muestra.

La separación de fracción líquida PS + tolueno se filtró al vacío. Filtro y fibras se secaron en estufa a una temperatura de 50 °C.

Se calculó el % en peso de fibras recuperadas, con objeto de verificar si había diferencias con los porcentajes iniciales, de forma que nos permitiera apreciar si había pérdida en el proceso de recuperación.

El análisis de las fibras en su estado inicial y las procedentes de recuperación de los materiales compuestos, se realizó en dos etapas separadas en el tiempo.

Se inicia por una clasificación del tamaño suponiendo que una muestra de fibras sometidas a un proceso de tamizado efectuaría una separación en función de la longitud. En base a esta clasificación por longitudes, se trataba de medir los diámetros de cada una de estas poblaciones.

La medida de diámetros se realizó con microfotografías obtenidas con microscopio y la ayuda de un programa de análisis de imágenes.

Los resultados de las siete primeras series analizadas demostró que el procedimiento era impreciso, las fibras de una determinada longitud podían ser retenidas por tamices con dimensiones de malla muy diferentes.

La operación se realizó igual para los tres tipos de fibras: f, ft y fv.

En una segunda fase, se optó por partir de la muestra sin tamizar, se utilizó un equipo microscópico que permitiera ampliar el campo de visión de la muestra, de forma que se pudiera ver toda la fibra y así efectuar la medida de longitud y diámetro de cada fibra de forma simultánea. Partiendo del equipo microscópico, se obtuvieron fotografías digitalizadas que posteriormente empleamos para ser tratadas con el programa de análisis de imagen Sigma Scan Pro.

El número de fibras analizadas fue el requerido para tener un intervalo de confianza del 95%.

Los valores medios correspondientes a las series de datos obtenidos tenían una dispersión que superaba los valores normales. Se optó por calcular la media geométrica, normalizando todos los datos logarítmicamente.

#### **3.3.2.18 Medición del índice de fluidez**

El equipo utilizado es el plastómetro descrito en este mismo capítulo en el apartado 3.2.11. La determinación consiste en la introducción de una muestra del material del cual se quiere conocer el índice de fluidez en la cámara sometida a 200°C haciéndola extruir por la tobera con la ayuda del pisón y de la pesa adecuada según la norma para una matriz polimérica de PS.

De los dos procedimientos descritos en la norma ASTM de 1238 se determinó el índice de fluidez gravimétrico MFI. El índice de fluidez es una medida relacionada con la viscosidad del fluida a bajas velocidades de deformación y a su densidad (Gordillo, A. 2000c). De cada muestra se realizaron 6 mediciones. Si se encontraba una diferencia superior al valor medio, la medición se desechaba.

#### **Procedimiento:**

- Lograr la temperatura estabilizada 15 minutos antes de realizar el ensayo.
- Tapar el agujero de la tobera mediante el punzón articulado.
- Colocar una muestra de peso de 6 g.
- Efectuar presión manual con el émbolo.
- Con el vástago y la pesa de 5 Kg. colocada, se esperan 4 minutos con el agujero de la tobera tapado.
- Transcurrido este tiempo, retirar el punzón de la tobera permitiendo la fluidez del material.

- Cuando la marca inicial que hay en el émbolo coincide con el índice de marcación que hay en el cilindro, conectar el cronómetro, al mismo tiempo cortar el monofilamento que fluye por la tobera. En esta situación, recoger el monofilamento que sale de la tobera hasta que el índice final del émbolo coincide con el índice del cilindro. En ese instante parar el cronómetro y cortar el monofilamento.
- Aplicar la fórmula siguiente para calcular el índice de fluidez:

$$\text{MFI (}^{\circ}\text{C, Peso)} = (600 \text{ s} \times g_{\text{extraídos}}) / \text{tiempo de la colada}$$

El índice de fluidez se expresa en gramos extraídos por la tobera en un tiempo de diez minutos.

### **3.3.2.19 Determinación de la polaridad**

El procedimiento operatorio es el que se indica a continuación:

- Se prepara la suspensión a una consistencia del 1%.
- Mediante una pipeta especial de boca ancha se toman 25 ml de la suspensión del apartado anterior y se le añaden 4 ml de metilglicolchilosan. Se agita un minuto mediante un agitador magnético lentamente para que se produzca la absorción del polímero por la pasta. A continuación se centrifuga durante 15 minutos a 3000 rev/min. Finalizada la centrifugación se toman exactamente 10 ml de sobrenadante y se valoran con PVSK N/400 siendo  $v_c$  el volumen de PVSK consumido.

Terminada la valoración se determina el peso seco de la pasta,  $w_c$ .

- A 25 ml de agua utilizada en la dilución de la suspensión se añaden 4 ml de metil-glicol-chitosan se titula con PVSK N/400 siendo  $B_c$  el volumen de PVSK consumido en la valoración.

Si en el apartado segundo se toman 5 ml de sobrenadante,  $v_c$  será el doble del volumen de equivalencia. En las valoraciones puede determinarse por aparición de precipitado o bien mediante indicador.

Si se utiliza una gota de indicador el cambio de color se produce con un incremento de volumen de 0,03 centímetros cúbicos después de la aparición de precipitado.

### 3.3.2.19.1 Cálculos

- a) Eq. g. de MGCh presentes antes de la adsorción por la pasta.

$$\text{Eq. g de MGCH} = (1/400) \times (B_c / 1000) f_A$$

Siendo  $f_A$ , el factor de actividad de la disolución de PVSK.

- b) Eq. g de MGCh después de la absorción por la pasta.

$$\text{Eq. g de MGCh que no han sido absorbidos} = (29/10) \times (1/400) \times (v_c / 1000) f_A$$

El término  $(29/100)$  es el factor de corrección ya que hemos tomado 10 ml de un total de 29 ml.

- c) Eq. g de MGCH adsorbidos.

Serán los eq. G de MGCh añadidos menos los eq. g de MCGh no absorbidos.

$$\begin{aligned} \text{Eq. g de MGCH} &= [(1/400) \times (B_c / 1000) f_A - (29/10) \times (1/400) \times (v_c / 1000) f_A] = \\ &= (1/400) \times (1/1000) \times f_A \times (B_c - 2,9 V_C) \end{aligned}$$

d) Eq. G de MGCh adsorbidos por g de pasta.

Si es  $w_c$  el peso de pasta seco utilizada en el ensayo tendremos que:

$$\text{Eq. g de MGCh adsorbidos / g pasta} = 1/400.000 \times f_A/w_c \times (B_c - 2,9v_c).$$

### **3.3.2.20 Método operatorio para cromatografía líquida de permeación de gel**

En la técnica se han empleado dos columnas Styragel HR5E conectadas en serie para que hagan la función de un tamiz molecular, separando las moléculas de poliestireno por tamaño de molécula o peso molecular. Las moléculas más grandes serán las primeras en salir debido a que no podrán pasar por los poros más pequeños del relleno de la columna. Las moléculas más pequeñas tardarán más en salir porque tendrán tendencia a pasar por los poros más pequeños del relleno aumentando el recorrido de estas por la columna y consecuentemente, aumentando el tiempo de retención.

Las condiciones de ajuste del cromatógrafo fueron:

- Fase móvil: Tetrahidrofurano para cromatografía líquida.
- Caudal: 0,7 l/min.
- Volumen de inyección: 20  $\mu$ L
- Modo isocrático: 100%.

Las condiciones preestablecidas para el detector se lograron ajustando la sensibilidad a 32.

Las condiciones del integrador se lograron con una atenuación de 64 y una velocidad del papel de 0,5 cm/min.

La preparación de patrones y muestras de poliestireno se realizaron de la forma siguiente:

- Se pesaron los patrones de poliestireno de 5 pesos moleculares patrón.

- Estos pesos del orden de 25 mg fueron disueltos en el tetrahidrofurano hasta alcanzar un volumen de 50 ml de matraz aforado. Las preparaciones figuran en la tabla 3.1.

**Tabla 3.1** Cantidades características para el proceso en cromatografía.

| <b>Pm</b> | <b>PS (mg)</b> | <b>THF (ml)</b> | <b>ppm</b> |
|-----------|----------------|-----------------|------------|
| 13000     | 25,1           | 50              | 502        |
| 28500     | 25,4           | 50              | 508        |
| 65500     | 25,6           | 50              | 512        |
| 86000     | 25,5           | 50              | 510        |
| 630000    | 25,2           | 50              | 504        |

La mezcla de los patrones tiene una concentración de 2536 ppm. De los resultados del proceso con cromatografía se obtuvieron unos tiempos de retención que sirvieron para calcular el peso molecular de las diferentes muestras de PS inyectadas.

### **3.3.2.21 Cálculo de las longitudes críticas de las fibras**

Nos basamos para realizar esta determinación en lo propuesto por (Askeland, R.D 2001) según la siguiente ecuación:

$L_c = \text{Resistencia de la fibra} \times \text{diámetro} / 2 \times \text{Tensión a la que comienza a deformarse la matriz.}$

Se considera que la matriz comienza a deformarse al llegar a su límite elástico, y este como veremos en el apartado 4.2.11 se puede situar en el 50% del valor a ruptura.

Como resistencia de la fibra de cáñamo tomamos el valor encontrado en el (Garcen, J. 1991) del I.I.T.T que la estima para una fibra de 25 micras de diámetro en 0,75 GPa.

El procedimiento empleado parte de aceptar como carga a la ruptura de la matriz 42,5 MPa (Tabla 4.2.2), Como carga a la que comienza la deformación de la matriz 42,5 x 0,5 y que la carga a rotura de la fibras es inversamente proporcional al cuadrado del diámetro de la fibra a partir del valor encontrado por (Garcen, J. 1991).

**Tabla 3.2** Cargas a rotura calculadas para cada fibra a partir datos Garcen, J. (1991) expresadas en MPa.

| <b>Operación</b> | <b>Fibra de cáñamo</b> | <b>Fibra tratada</b> | <b>Fibra de vidrio</b> |
|------------------|------------------------|----------------------|------------------------|
| 1ª inyección     | 359,148                | 612,912              | 600                    |
| 7ª inyección     | 355                    | 334,66               | 600                    |
| 12ª Inyección    | 277,24                 | 277,24               | 600                    |
| 24ª Inyección    | 190,51                 | 231,85               | 600                    |

Los valores de las longitudes críticas pueden verse en A.4.4.2

### **3.3.2.22 Medida del ángulo de contacto de las fibras**

Se utiliza con las fibras de cáñamo tanto si han sido tratados o sino, se evalúa el valor del ángulo de contacto con un equipo Cruz, modelo 100, suministrado por Instrumentación Analítica S.A., Barcelona.

La medición se realiza de forma automática y solo se requiere la introducción de una pequeña porción de las fibras en el habitáculo de medición, el equipo suministra la información digital con salida RS232 que permite la exportación a un ordenador para el estudio y manipulación de la información.

### **3.3.2.23 Test de flotabilidad**

Se utiliza un recipiente de cristal con agua destilada y un cronómetro. Las fibras a estudiar se cogen con pinzas y se llevan al fondo del recipiente en el instante de abrir las pinzas para dejar las fibras en libertad se conecta el cronómetro. La mayor parte de las fibras de cáñamo se mantienen en el fondo del recipiente, un mínimo porcentaje sube a la superficie del agua, con el transcurso del

tiempo estas fibras absorben agua, aumentan su peso y cuando este es superior al empuje se precipitan hacia el fondo. Este proceso como máximo puede durar unas horas.

Si se repite el procedimiento operatorio con fibras tratadas con AKD, todas suben a la superficie y allí permanecen como mínimo una semana, después algunas por el mismo fenómeno descrito anteriormente, se precipitan progresivamente hacia el fondo del recipiente.

#### **3.3.2.24 Test de la adsorción de humedad**

Se pesa la muestra de fibras, se depositan sobre un porta muestras y se someten a un proceso de secado a 105 °C durante 3 horas. La operación se realiza en una estufa con circulación interior de aire modelo Dicometal.

Después de este tiempo de estancia, se retira la muestra, se vuelve a pesar y por comparación con la medida anterior se determina en contenido de agua.

#### **3.3.2.25 Material de ensayo empleado**

Los ensayos se programaron de forma que de cada inyección se pudieran separar 10 probetas de cada ensayo, otras 10 para mantenerlas como testigos y mas una muestra del material para análisis de MFI, IR, DSC . Se inicio el proceso inyectando una media de 270 probetas para cada ensayo, y finalizamos con una media de 20 probetas.

Lo que supuso inyectar  $((270 +20) /2) 4$  ensayos x 24 ciclos x 4 materiales = 55.000 probetas, más las muestras para recuperación de las fibras y las dedicadas a los análisis.

### **3.4 REFERENCIAS DEL CAPÍTULO POR ORDEN DE MENCIÓN EN EL TEXTO**

- Michaeli, W. y Wegener, N. 1989** Tecnología de los composites / plásticos reforzados. Ed. Hanser. Barcelona.
- Brown, G. 1965** “Operaciones básicas de la ingeniería química” Ed. Marin. Barcelona. 1965.
- Mutjé, P. 1989** Tesis doctoral por la UPC. 1989.
- Senju, R. y Sakata, I., 1953** Journal Japan Tappi. 1953.
- Gordillo, A. 2000a** “Influencia de la inyección sobre el comportamiento mecánico de compuestos de polipropileno” Ensayos mecánicos. Tesis doctoral por la UPC. 2000.
- Gordillo, A. 2000b** “Influencia de la inyección sobre el comportamiento mecánico de compuestos de polipropileno” Caracterización de los materiales. Tesis doctoral por la UPC. 2000.
- Kleiber-Karsten, P. 1930** “Tratado de física” Doceava edición de la 27 alemana. Ed. G.G. 1930.
- Askeland, D. 2001** Science and engineering of materials. Ed. Paraninfo. Madrid.
- Garcen. J. 1991** Fibras textiles. Ed. UPC. IITT. Terrasa.



## **Capítulo 4**

### **4.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES**



## ÍNDICE

|  |            |
|--|------------|
| <b>4.1.0. Introducción</b>   | <b>185</b> |
| <b>4.1.1. Caracterización del PS</b>                                   | <b>185</b> |
| 4.1.1.1 Espectroscopia de infrarrojo del PS (FTIR)                     | 185        |
| 4.1.1.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)                      | 187        |
| 4.1.1.3 Peso molecular del PS (GPC)                                    | 189        |
| 4.1.1.4 Índice de fluidez (MFI)  | 193        |
| 4.1.1.5 Peso específico del PS   | 194        |
| 4.1.1.6 Propiedades mecánicas  | 194        |
| <b>4.1.2 Caracterización de las fibras de cáñamo</b>                   | <b>196</b> |
| 4.1.2.1 Operación de cortado de fibras                                 | 196        |
| 4.1.2.2 Composición elemental  | 197        |
| 4.1.2.3 Composición porcentual de las fibras de cáñamo                 | 198        |
| 4.1.2.4 Espectroscopia de infrarrojo de las fibras (FTIR)              | 198        |
| 4.1.2.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)                      | 199        |
| 4.1.2.6 Peso específico de las fibras de cáñamo                        | 201        |
| 4.1.2.7 Microscopia de las fibras de cáñamo                            | 201        |
| 4.1.2.8 Polaridad de las fibras  | 202        |
| <b>4.1.3 Caracterización de las fibras de vidrio</b>                   | <b>204</b> |
| 4.1.3.1 Espectroscopia de infrarrojo de las fibras de vidrio (FTIR)    | 204        |
| 4.1.3.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)                      | 205        |
| 4.1.3.3 Peso específico  | 206        |
| <b>4.1.4 Caracterización del AKD</b>                                   | <b>207</b> |
| <b>4.1.5 Modificación de las fibras de cáñamo</b>                      | <b>208</b> |
| 4.1.5.1 Espectroscopia de infrarrojo de la fibra modificada (FTIR)     | 208        |
| 4.1.5.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)                      | 210        |
| 4.1.5.3 Peso específico  | 211        |
| 4.1.5.4 Microscopia SEM del cáñamo tratado                             | 211        |
| <b>4.1.6 Referencias del capítulo por orden de mención en el texto</b> | <b>213</b> |



#### **4.1.0 INTRODUCCIÓN**

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la caracterización de los materiales utilizados como materias primas del desarrollo experimental del trabajo. Se describen el poliestireno, las fibras de cáñamo, el AKD, las fibras de cáñamo tratadas y las fibras de vidrio. La base de la caracterización de cada material se basa en las propiedades según el fabricante y en las propiedades las obtenidas experimentalmente como parte del trabajo de investigación realizado. Entre estas últimas está la determinación del peso específico de los materiales, su respuesta al análisis térmico diferencial DSC y a la espectroscopia de infrarrojo FTIR, el análisis elemental cuantitativo y las microfotográficas obtenidas con el microscopio electrónico de rastreo MER.

#### **4.1.1 CARACTERIZACIÓN DEL PS**

El poliestireno utilizado para este trabajo es el poliestireno EDISTIR N1841 de la casa Polimery Europe. Después de su recepción, la caracterización del poliestireno contempla el análisis de su constitución molecular a partir de las bandas de absorción características por espectroscopia de infrarrojos con Transformada de Fourier (FTIR), su comportamiento frente al calor por análisis térmico diferencial (DSC), la determinación de su peso molecular promedio mediante cromatografía de exclusión molecular (GPC) y la medida del grado de fluidez mediante plastometría (MFI). También se determina el peso específico del poliestireno así como las propiedades mecánicas a partir de los resultados experimentales de los ensayos a tracción, flexión, impacto y dureza, verificando así los datos suministrados por el fabricante.

##### **4.1.1.1 Espectroscopia de infrarrojo del PS (FTIR)**

La espectroscopia de infrarrojo constituye una técnica de amplio uso que se basa en la excitación de los modos de vibración de las moléculas por la absorción de la radiación infrarroja. Aunque ésta comprende longitudes de

onda ( $\lambda$ ) entre el visible y el microondas, la región de infrarrojo medio entre 4000-500  $\text{cm}^{-1}$  es la más empleada desde un punto de vista práctico. Durante la excitación es necesaria una variación del momento dipolar de la molécula para que se produzca una absorción en el IR que puede asociarse a vibraciones de tensión (simétrica o asimétrica) o de deformación. La detección de los grupos funcionales presentes es la principal aplicación técnica.

Se realiza un espectro FTIR a la grana de poliestireno comercial. El resultado del espectro se muestra la figura 4.1.1 donde se aprecian las bandas de absorción características.

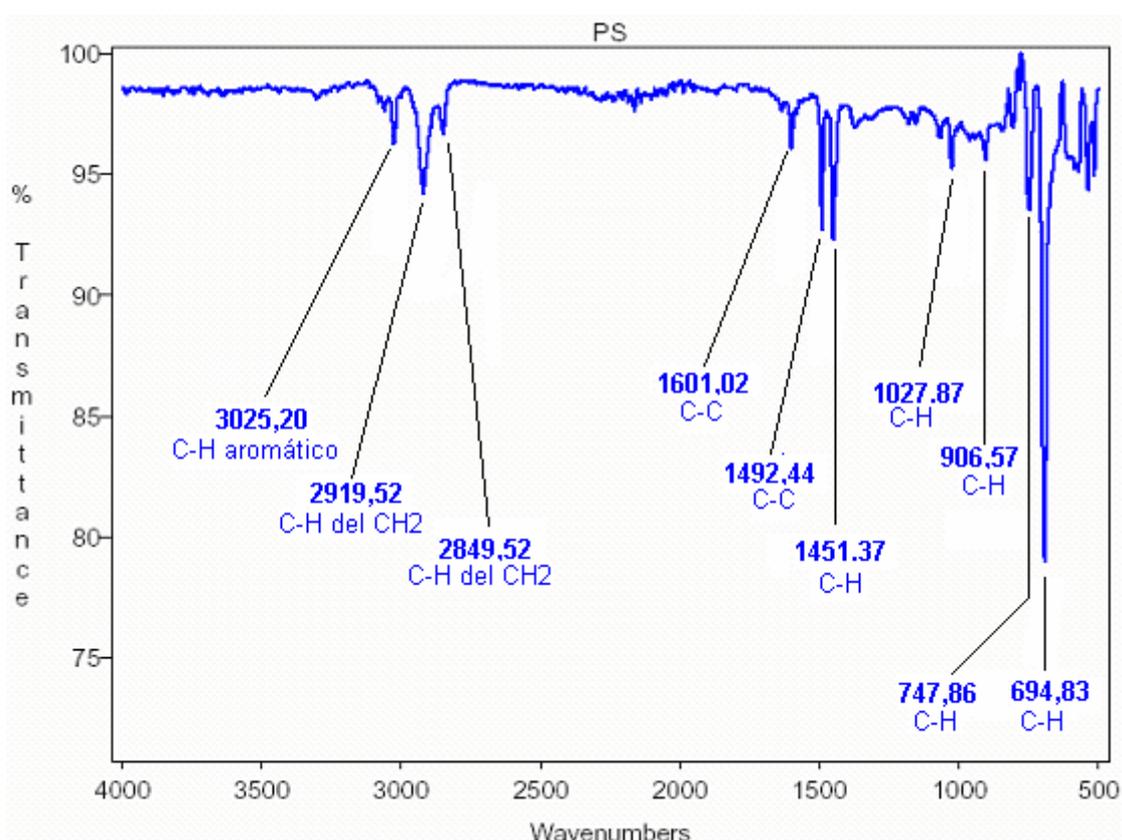


Figura 4.1.1 Espectro del Poliestireno al FTIR

Como bandas características destacan la banda de absorción a 3025  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración "stretching" los a los enlaces C-H aromáticos. Las bandas de absorción a 2919 y 2849  $\text{cm}^{-1}$  se deben a la vibración asimétrica "stretching" C-H del los CH<sub>2</sub> de la cadena central del poliestireno. A 1601  $\text{cm}^{-1}$  y 1492  $\text{cm}^{-1}$  aparece la banda de absorción "stretching" del enlace C-C de anillo.

Asimismo, las vibraciones “stretching” y “bending” de los C-H del anillo corresponden respectivamente a las bandas a 1451 y 1027  $\text{cm}^{-1}$ . Finalmente, las bandas características de vibración “bending” de los C-H del anillo aromático fuera del plano aparecen a 906, 747 y 694  $\text{cm}^{-1}$ .

La tabla 4.1.1 resume la asignación de las bandas de absorción del poliestireno.

**Tabla 4.1.1** Asignación de las bandas de absorción de FTIR del poliestireno.

| Longitud de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Identificación  |
|---------------------------------------|---|
| 3025                                  | C-H aromático vibración “stretching”                    |
| 2919                                  | C-H del $\text{CH}_2$ vibración asimétrica “stretching” |
| 2849                                  | C-H del $\text{CH}_2$ vibración simétrica “stretching”  |
| 1601                                  | C-C “stretching” del anillo en el plano                 |
| 1492                                  | C-C “stretching” del anillo en el plano                 |
| 1451                                  | C-H “stretching” del anillo en el plano                 |
| 1027                                  | C-H frecuencia “bending” del anillo en el plano         |
| 906                                   | C-H vibración “bending” fuera del plano                 |
| 747                                   | C-H vibración “bending” fuera del plano                 |
| 694                                   | C-H vibración “bending” fuera del plano                 |

#### 4.1.1.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La respuesta de los materiales frente al calor depende de las características y propiedades intrínsecas de cada material. En el trabajo que se desarrolla, el comportamiento del poliestireno a los sucesivos procesos de calentamiento y enfriamiento, derivados de las operaciones de transformación a las que se somete, tiene una gran trascendencia. Si en estas operaciones la cantidad de energía que admite el material se altera con el tiempo, sería lo mismo que decir que se altera el calor específico del material, con lo cual en cada operación variarían las cantidades de calor para llevarlo al estado de plasticidad necesario para su transformación. (Madras, G. 1997)

En la figura 4.1.2 se representa el gráfico obtenido por DSC de una muestra de poliestireno sometida a un ciclo de calentamiento enfriamiento en un intervalo de 50 a 200 °C a una velocidad de 20 K/ minuto, en una atmósfera inerte de Argón.

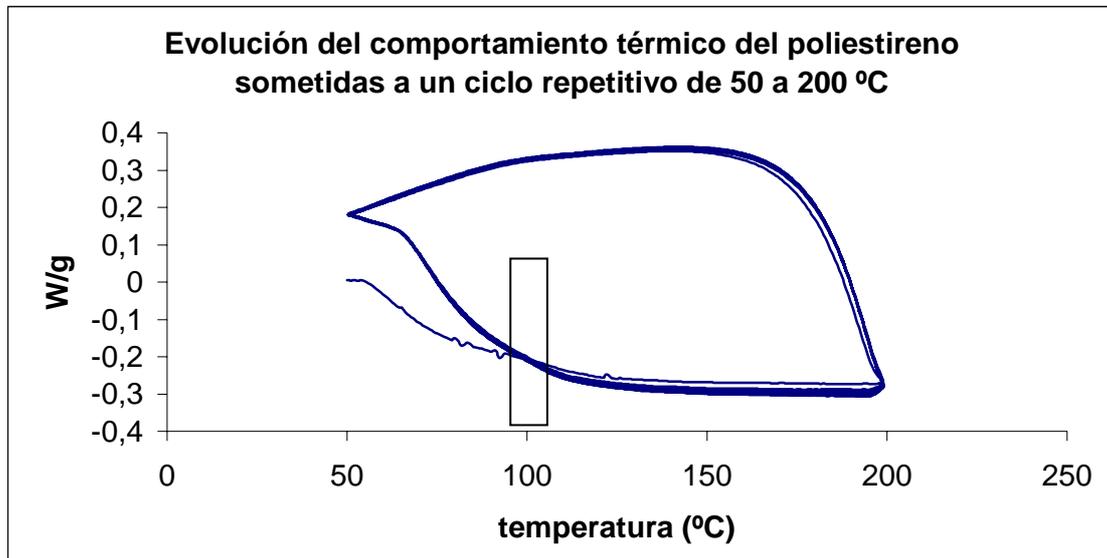


Figura 4.1.2 Termogramas de 20 ciclos sobre una misma muestra de poliestireno

Del ensayo de caracterización se deduce que el poliestireno es un producto estable dentro del intervalo de temperaturas al que se somete, y además que su zona de transición vítrea se mantiene constante.

Además de conocer su estabilidad térmica, para identificar un polímero termoplástico amorfo como el poliestireno, es necesario conocer la curva de respuesta que permita su diferenciación del resto de polímeros y la identificación de su zona de transición vítrea. (Coskun, M. et al. 1995)

En el gráfico de la figura 4.1.3 se destaca la zona de transición vítrea típica del poliestireno alrededor de los 100°C. (Riesen, R. 2003)

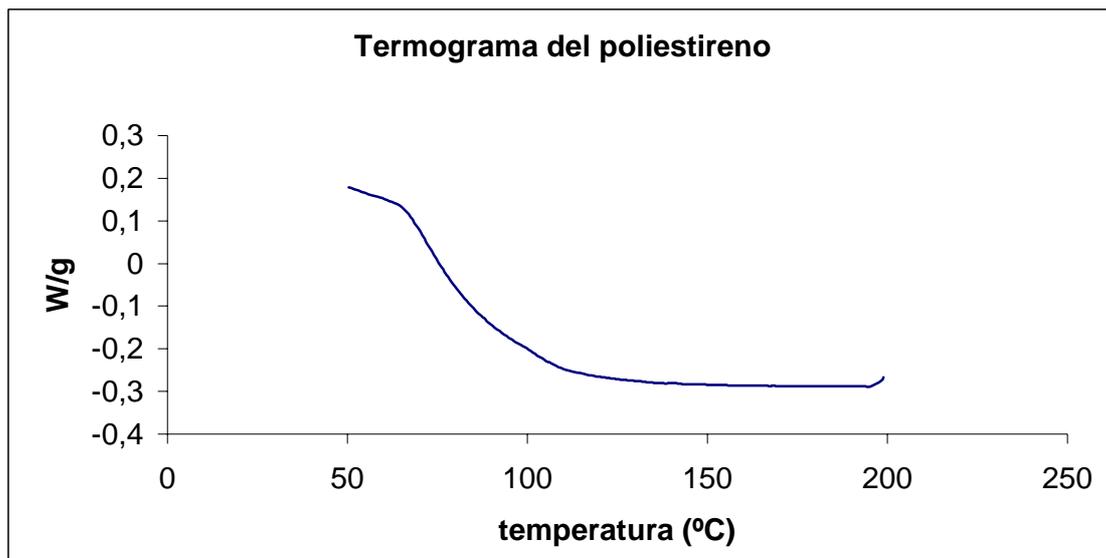


Figura 4.1.3 Termograma característico del poliestireno amorfo (20°C a 200°C)

#### 4.1.1.3 Peso molecular del PS (GPC)

Los polímeros no son especies químicas puras, porque no tienen un peso molecular, punto de fusión, etc. definidos. Son mezclas de especies, cada una con un peso molecular determinado ( $M_i$ ) y por lo tanto, para caracterizar una muestra de polímero no podemos determinar su peso molecular, sino su distribución de pesos moleculares: la proporción (generalmente en peso,  $w_i$ ) de cadenas de cada  $M_i$  que forma la mezcla. La distribución de pesos moleculares se obtiene por medio de la técnica GPC (gel permeation chromatography). Otras técnicas de caracterización proporcionan valores promedio del peso molecular, como resume la tabla 4.1.2.

**Tabla 4.1.2** Técnicas para determinar el peso molecular.

| PROMEDIO             | SÍMBOLO   | TÉCNICA                             | DEFINICIÓN   |
|----------------------|-----------|-------------------------------------|--|
| En número            | $M_n$     | Osmometría                          | $M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$                                |
| Viscoso              | $M_v$     | Viscosimetría Capilar               | $M_v = \left[ \frac{\sum_i N_i M_i^{1+a}}{\sum_i N_i M_i} \right]^{1/a}$ |
| En peso              | $M_w$     | Difusión de luz                     | $M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$                          |
| z, Tercer promedio   | $M_z$     | Ultracentrifugación y Difusión      | $M_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2}$                        |
| z+1, Cuarto promedio | $M_{z+1}$ | Ultracentrifugación y Sedimentación | $M_{z+1} = \frac{\sum_i N_i M_i^4}{\sum_i N_i M_i^3}$                    |

Siendo  $N_i$  el número de macromoléculas de peso molecular  $M_i$ . Teniendo en cuenta que la fracción en peso de cada macromolécula es:

$$w_i = \frac{N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

Los promedios en número y en peso se pueden calcular con las expresiones:

$$M_n = \frac{1}{\sum_i w_i / M_i}$$

$$M_w = \sum_i w_i M_i$$

Los promedios z y z+1 son los que menos se usan. El promedio viscoso se aproxima al promedio en número o al promedio en peso dependiendo del exponente a, que es el parámetro de la ecuación viscosimétrica de Mark-Houwink. La relación de valores de los distintos promedios es:

$$M_n < M_v < M_w < M_z < M_{z+1}$$

El cociente entre el peso molecular promedio en peso y el promedio en número se conoce como Índice de polidispersidad:

$$IP = \frac{M_w}{M_n}$$

Es siempre mayor que 1 y caracteriza la anchura de la distribución de pesos moleculares. Cuando toma valores próximos a 1 ( $1 < IP < 1,3$ ), se dice que la muestra de polímero es monodispersa.

El grado de polimerización es el número de veces que se repite la unidad monomérica en una cadena. Como en el caso del peso molecular no es un valor exacto sino un promedio:  $x_n$ ,  $x_v$ ,  $x_w$ ,  $x_z$  o  $x_{z+1}$ . Se calcula dividiendo el correspondiente promedio del peso molecular por el peso de la unidad monomérica ( $M_0$ ) que, conociendo la fórmula del polímero, se calcula como se explica en el apartado siguiente. El índice de polidispersidad se calcula con los promedios del grado de polimerización:

$$IP = x_w / x_n.$$

La cromatografía de permeación en gel es una técnica potente de separación que encontró gran aplicación en el campo de los polímeros después de su desarrollo en 1961. Actualmente es la técnica más utilizada para la separación de las moléculas de una muestra polimérica en función del tamaño molecular. Se produce como consecuencia de la diferente penetración de las macromoléculas a través de los poros de un gel dispuesto en el interior de una columna cromatográfica. Los materiales de relleno son principalmente poliestireno poroso (entrecruzado e hinchado) y vidrio poroso. Los cromatógrafos obtenidos son similares a los de HPLC, siendo la columna u el detector las partes más importantes del instrumento.

Cuando una disolución polimérica con diferentes tamaños moleculares es introducida en el interior de la columna cromatográfica tiene lugar un fraccionamiento en función de su tamaño molecular y de la distribución de

tamaño de poro del gel polimérico. Las moléculas de mayor tamaño se arrastran con el disolvente, tardan menos tiempo en atravesar la columna y son las primeras en abandonarla, mientras que las de tamaño menor son retenidas durante un tiempo superior. A la salida de la columna se registra la variación entre el índice de refracción del disolvente puro y la fracción recogida. Para conocer los valores de los pesos moleculares se requiere un calibrado de patrones.

En el presente trabajo el calibrado se realizó con muestras de poliestireno (Polysciences) de baja dispersidad. El eluyente utilizado fue tetrahidrofurano con una velocidad de flujo de 0.5 ml/min. El volumen inyectado fue de 100 ml y la concentración de las muestras fue de 2.5 mg/ml.

Conocer el peso molecular del poliestireno comercial utilizado permite conocer su evolución a lo largo de los ciclos de reciclaje. De modo que se determina el peso molecular promedio del poliestireno por cromatografía de exclusión molecular, de acuerdo con el procedimiento descrito en el capítulo anterior. El peso molecular promedio calculado del poliestireno de partida es de 241.000 g/mol, equivalente a un tiempo de retención de 21.99 minutos, tal como muestra la tabla 4.1.3.

**Tabla 4.1.3** Resultados de la cromatografía HPLC.

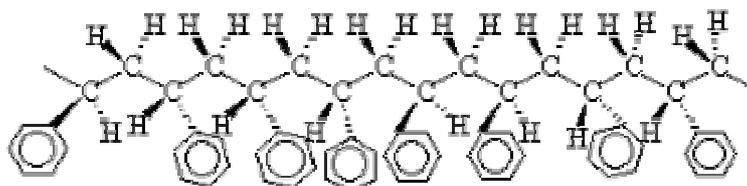
| Material | TR (min) | Ln (Pm) | Pm (g/mol) |
|----------|----------|---------|------------|
| PS       | 21,99    | 12,3944 | 241.000    |

Conociendo la fórmula del poliestireno (figura 4.1.4), el peso de la unidad monomérica del poliestireno = suma de las masas atómicas de todos los átomos que la componen =  $(8 \times 12,01) + (8 \times 1,01) = 104,16$  g/mol.

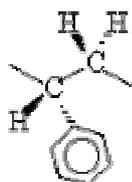
Por lo tanto, el grado de polimerización promedio en peso de nuestra muestra de PS es:

$$M_w = 241.000 \text{ g/mol} \quad \rightarrow \quad x_w = 241.000 / 104 = 2300$$

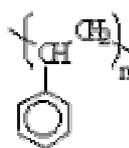
La figura 4.1.4 muestra una representación de la molécula de PS.



Parte de una cadena de poliestireno



Unidad monomérica del poliestireno



Representación de una cadena de poliestireno de grado de polimerización n.

Figura 4.1.4 Representaciones de la molécula de PS

#### 4.1.1.4 Índice de fluidez (MFI)

El índice de fluidez se define como la tasa de flujo másico de polímero que pasa a través de un capilar en condiciones de temperatura y presión controladas, y se determina a partir de la masa de termoplástico fundido que se escurre por el capilar durante un determinado período de tiempo.

Esta propiedad se utiliza particularmente para indicar la uniformidad de la tasa de flujo del polímero en un proceso de transformación, y por lo tanto es un dato indicativo de otras propiedades físicas del polímero. Así, el índice de fluidez es una medida indirecta de la masa molecular y de la procesabilidad de los termoplásticos.

El índice de fluidez no es una propiedad intrínseca del polímero sino un parámetro empírico que depende de las propiedades físicas y de la estructura molecular del polímero. La medida del índice de fluidez es inversamente proporcional a la viscosidad del material en estado fundido, y ésta también lo es al peso molecular del polímero.

El índice de fluidez del poliestireno comercial se determina en las condiciones de ensayo y según el procedimiento operatorio de acuerdo con las especificaciones contenidas en la norma ASTM 1238.

**Tabla 4.1.4** Índice de fluidez del poliestireno

| Material | Índice fluidez (g/10 min.) |
|----------|----------------------------|
| PS       | 4,17 <sub>(200, 5)</sub>   |

#### 4.1.1.5 Peso específico del PS

El peso específico del PS comercial se calcula experimentalmente a partir del método descrito en el capítulo de materiales y métodos.

$$\rho_c = \frac{m_1 \cdot \rho_{.liq.}}{m_1 - m_2} = 1,044035 \text{ g/cm}^3$$

- Donde;
- $m_1$     Peso al aire
  - $m_2$     Peso sumergido
  - $\rho_c$     Peso específico del compuesto

#### 4.1.1.6 Propiedades mecánicas

Los ensayos de tracción-deformación permiten evaluar la capacidad del material para soportar cargas y deformarse cuando se le somete a una tensión. En los materiales viscoelásticos, como los polímeros, la resistencia a la deformación a una velocidad constante posee una componente elástica que corresponde a una deformación lineal y recuperable ante el esfuerzo (ley de Hooke,  $\sigma = E \cdot \xi$ ). A medida que aumenta el esfuerzo, el material responde con

una componente plástica que produce a una deformación no recuperable. En estos ensayos se determina el módulo elástico, la carga máxima alcanzada y la deformación a rotura.

A su vez, el ensayo a flexión es una medida de la resistencia del material cuando se le aplica un esfuerzo perpendicular a su eje longitudinal. Cuando el material es sometido a la acción de la carga, la línea neutra se irá flexionando, denominándose flecha a la distancia vertical entre la posición inicial de dicha línea y las posiciones instantáneas que tome, medidas en el lugar de mayor deformación de la muestra de ensayo.

Otros ensayos destructivos permiten evaluar la resistencia del material frente, por ejemplo, al impacto. El ensayo Charpy permite calcular la energía que absorbe una probeta para romper, al ser golpeada por un péndulo en caída libre.

La tabla muestra las propiedades mecánicas del poliestireno de partida obtenidas según los procedimientos operatorios de cada uno de los ensayos.

**Tabla 4.1.5** Propiedades mecánicas del poliestireno

| Propiedad                             | Condiciones de ensayo          | Unidades         | Valor |
|---------------------------------------|--------------------------------|------------------|-------|
| Resistencia a la ruptura por tracción | 2 mm/min.                      | MPa              | 42.50 |
| Deformación a la ruptura por tracción | 2 mm/min.                      | %                | 2.29  |
| Módulo elástico a la tracción         | 2 mm/min.                      | MPa              | 2324  |
| Carga máxima a la flexión             | 10 mm/min.                     | MPa              | 57.19 |
| Módulo elástico a flexión             | 10 mm/min.                     | MPa              | 2421  |
| Resistencia al choque por Charpy      | M = 2,074 kg<br>Brazo = 380 mm | J/m <sup>2</sup> | 26.16 |
| Dureza Rockwell                       | Escala E                       |                  | 90.95 |

#### **4.1.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS FIBRAS DE CÁÑAMO**

Análogamente se realiza caracterización de las fibras de cáñamo para conocer su composición, su estructura interna, su caracterización superficial y la media de sus dimensiones unitarias en longitud y diámetro.

Siguiendo las especificaciones de la norma Tappi T-204 os-76, apartado 3.3.2.19 sobre técnicas experimentales, se ha determinado el contenido de sustancias solubles en una mezcla de etanol y acetona. El contenido total de resinas, ceras y ácidos grasos se ha determinado en 0,6 %.

Para determinar el contenido de lignina se ha seguido las recomendaciones de la norma Tappi T13 os- 54 // T22 om-83, encontrándose un valor de 2,64%.

##### **4.1.2.1 Operación de cortado de fibras**

Las dimensiones de las fibras, después de la operación de corte previa a las operaciones de lavado y tratado con AKD, se ajustan a la distribución normalizada media que se presenta en la figura 4.1.5. El histograma de la izquierda hace relación a las longitudes de las fibras y el de la izquierda a los diámetros de esas mismas fibras.

La determinación de las dimensiones de las fibras se ha realizado mediante dos operaciones: Obtención de fotografías microscópicas y posterior tratamiento de estas fotografías digitalizadas mediante el programa de análisis de imagen (SigmaScan Pro).

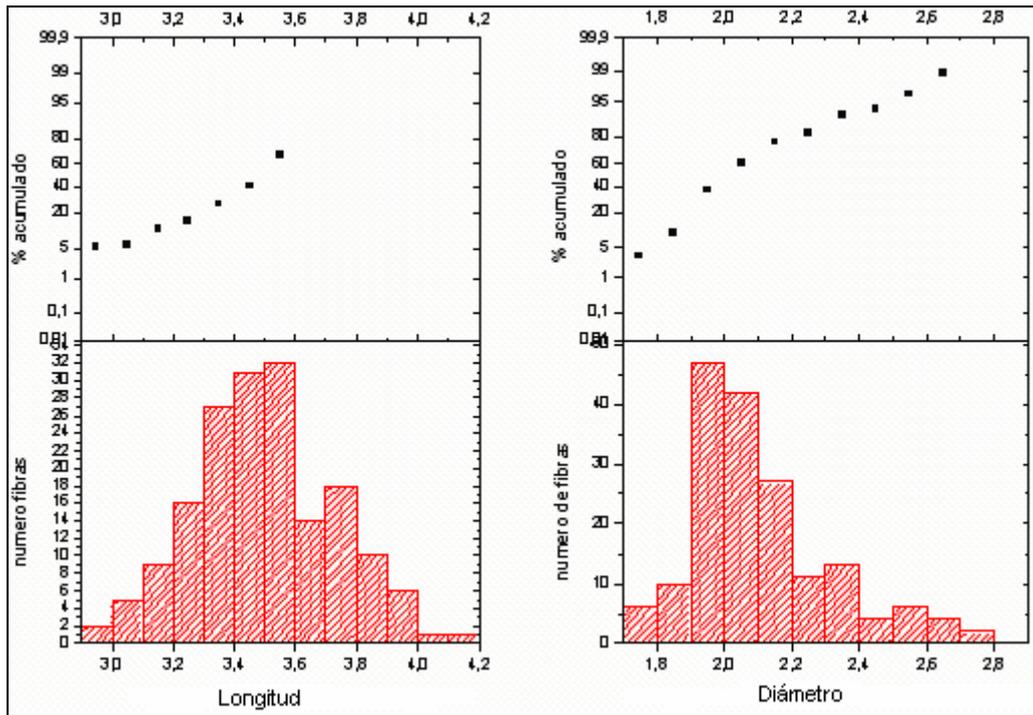


Figura 4.1.5 Distribución de las dimensiones normalizadas de las fibras después de la operación de corte con molino

#### 4.1.2.2 Composición elemental

Los resultados obtenidos por análisis elemental se recogen en la tabla 4.1.6

Tabla 4.1.6 Composición elemental de las fibras de cáñamo

|                        | % N     | % C      | % H     | % O      |
|------------------------|---------|----------|---------|----------|
| <b>Fibra de cáñamo</b> | 0,66386 | 42,53236 | 7,43473 | 50,03292 |
| <b>Celulosa</b>        | 0       | 44,44444 | 7,40740 | 49,38271 |

Las diferencias que se observan en este análisis entre las fibras de cáñamo y la celulosa pura se deben a que las fibras de cáñamo no están constituidas solo por celulosa pura, sino que contienen además hemicelulosa, pectina y lignina.

#### 4.1.2.3 Composición porcentual de las fibras de cáñamo

Tal como decimos en el apartado anterior, las fibras de cáñamo, de partida presentaban el siguiente contenido en celulosa, hemicelulosa, lignina y pectina:

**Tabla 4.1.7** Composición porcentual de las fibras de cáñamo.

| Material     | Composición centesimal |
|--------------|------------------------|
| Celulosa     | 68,36%                 |
| Hemicelulosa | 16, 25 %               |
| Lignina      | 2,18%                  |
| Pectina      | 1,3 %                  |

#### 4.1.2.4 Espectroscopia de infrarrojo de las fibras (FTIR)

El espectro de infrarrojo de las fibras de cáñamo de partida era el que se muestra en la figura 4.1.6. Las bandas de absorción características se resumen en la tabla 4.1.8.

**Tabla 4.1.8** Asignación de las bandas de absorción de FTIR de las fibras de cáñamo.

| Longitud de onda (cm <sup>-1</sup> ) | Identificación                                   |
|--------------------------------------|--|
| 3332                                 | Absorción de los grupo –OH de la celulosa        |
| 2917                                 | C-H alifáticos vibración asimétrica “stretching” |
| 2851                                 | C-H alifáticos vibración simétrica “stretching”  |
| 1610                                 | C-C alifático                                    |
| 1155                                 | C-O-C vibración “stretching”                     |
| 1027                                 | C-O vibración “stretching”                       |

Como bandas de absorción características destaca la banda ancha a  $3332\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la vibración “stretching” de las funciones  $-\text{OH}$  de las moléculas de celulosa. Se distinguen las bandas de vibración “stretching” simétrica y asimétrica de los enlaces C-H alifáticos de los grupos  $-\text{CH}_2$  y  $-\text{CH}_3$ , situadas a  $2917$  y  $2851\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. A su vez, absorción los enlaces éter C-O-C aparecen centradas a  $1155$  y  $1027\text{ cm}^{-1}$ .

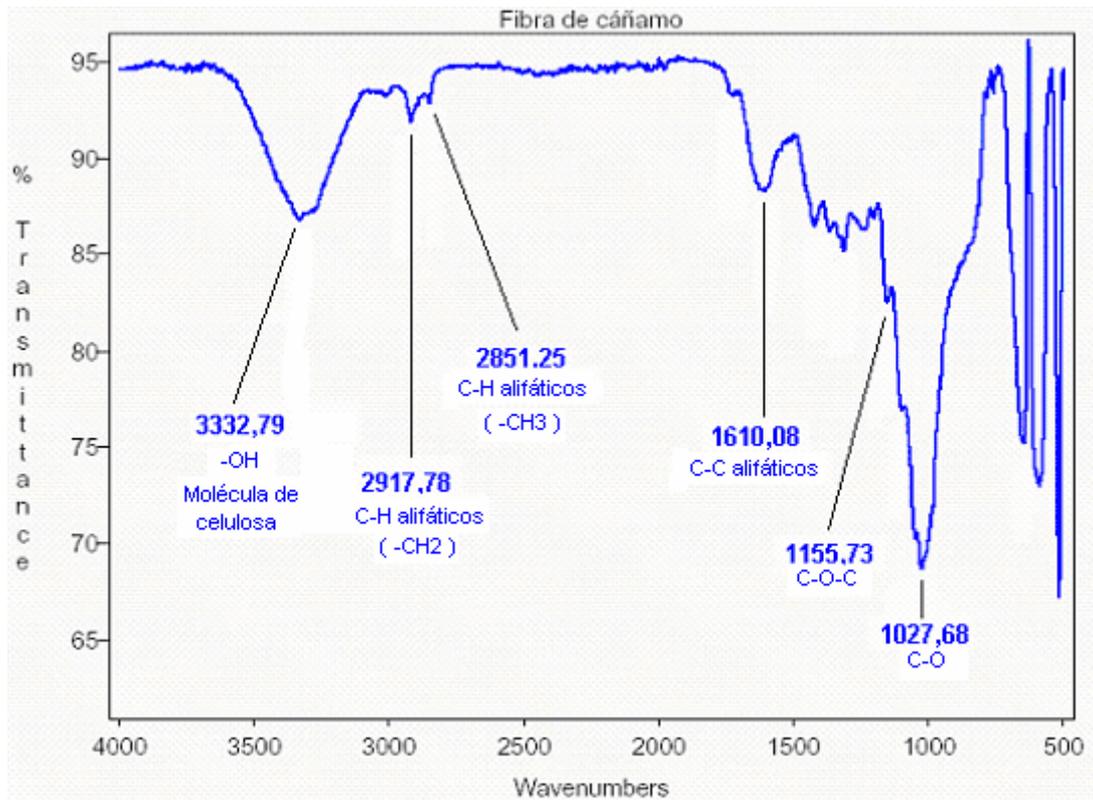


Figura 4.1.6 Espectro de las fibras de cáñamo al FTIR

#### 4.1.2.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Todos los materiales se comportan frente al calor de una manera determinada que está ligada a las características y propiedades del material. En el presente trabajo, la respuesta de las fibras de cáñamo ante los repetidos procesos de calentamiento y enfriamiento derivados de las operaciones de transformación a las que se someten (mezcladas con una masa de PS), es de suma importancia, ya que si las fibras se deterioran o se destruyen por efecto del calor y de los esfuerzos de cortadura, el material que las contenga quedará resentido. (Tian, C.M. et al. 1999)

Para evaluar la posible degradación de las fibras de cáñamo con la temperatura, se han sometido a un análisis térmico por calorimetría diferencial de barrido. En la figura 4.1.7 se muestran 20 ciclos repetitivos de calentamiento-enfriamiento sucesivos de 50 a 200°C a una velocidad de 20k/min aplicados a una muestra de fibras de cáñamo, lavadas y sin paja, mantenida en una atmósfera inerte de argón. (Gañán, P. et al. 2003)

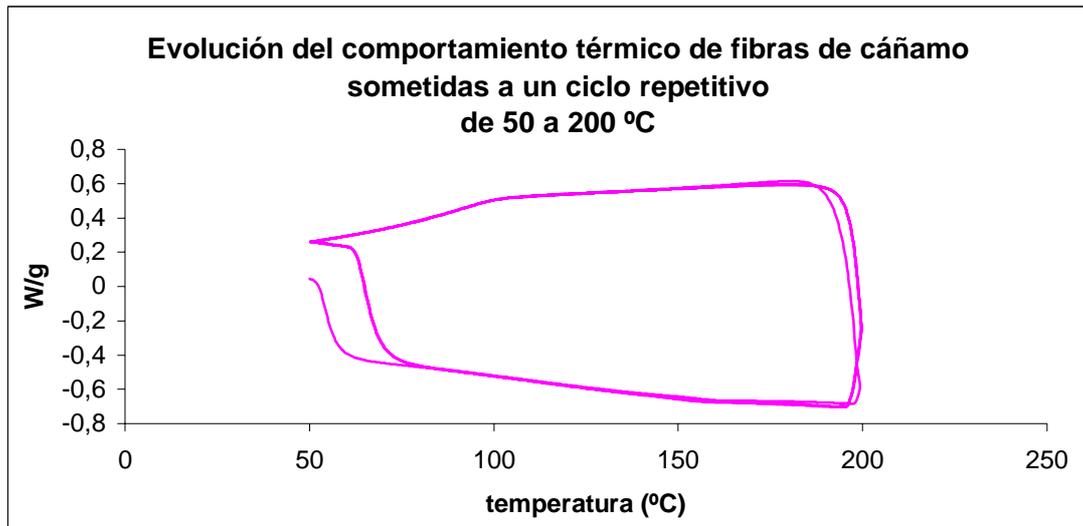


Figura 4.1.7 Termograma cíclico de las fibras de cáñamo

El termograma de ciclos muestra que las fibras se comportan como un material con alta estabilidad térmica dentro del intervalo de temperaturas de trabajo al que va a ser sometido. El termograma característico de las fibras de cáñamo aparece en la figura 4.1.8.

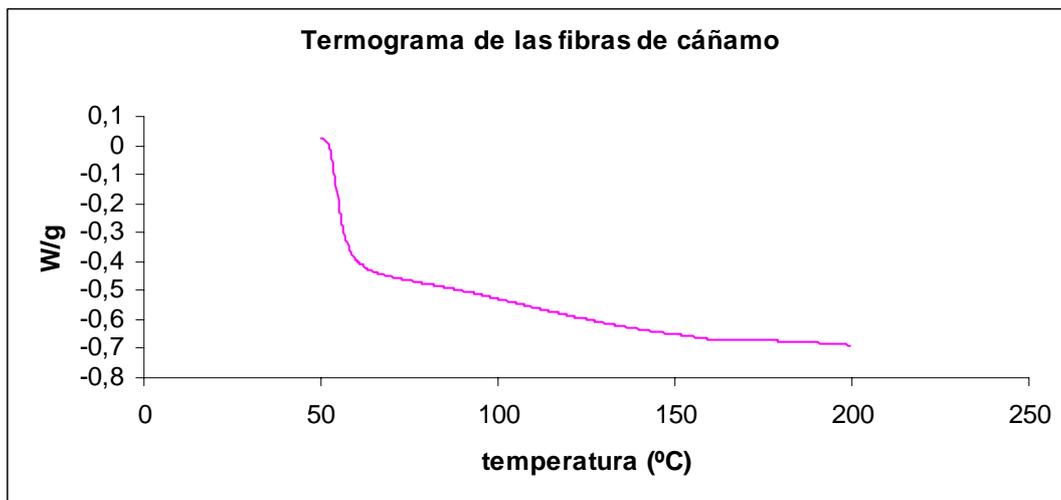


Figura 4.1.8 Termograma característico de las fibras de cáñamo

#### 4.1.2.6 Peso específico de la fibra de cáñamo

Siguiendo la metodología descrita, se determina el peso específico de las fibras de cáñamo, que alcanza un valor de 1.481602 g/cm<sup>3</sup>.

$$\rho_{fc} = \frac{m_f \cdot \rho_m}{\left[ \frac{\rho_m \cdot (m_m + m_f)}{\rho_c} \right] - m_m} = 1,481602 \text{ g/cm}^3$$

Donde;  $m_m$  Peso de la matriz [g]

$m_f$  Peso de la fibra [g]

$\rho_m$  Peso específico de la matriz [g/cm<sup>3</sup>]

$\rho_c$  Peso específico del compuesto [g/cm<sup>3</sup>]

$\rho_{fc}$  Peso específico de la fibra de cáñamo [g/cm<sup>3</sup>]

#### 4.1.2.7 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La microscopia electrónica de barrido (SEM) permite la caracterización estructural y micro morfológica de los materiales. El microscopio electrónico forma la imagen con los electrones secundarios que se generan en la interacción de la radiación electrónica con una capa superficial y fina de la muestra mediante un proceso de rastreo. Los electrones reflejados son atraídos por un detector que proporciona las imágenes topográficas. En una micrografía SEM las áreas oscuras corresponden a las zonas de baja reflectividad y las áreas blancas a las zonas rugosas y relieves superficiales. En el SEM, el metalizado de la muestra es indispensable para conseguir la conductividad de la superficie, eliminar la electricidad estática y aumentar la reflectividad electrónica.

Además, el hecho de que la observación de la muestra se haga punto a punto, permite la utilización de muestras de cualquier tamaño y forma, y da lugar a una gran profundidad de campo. Con ello, es posible examinar las fibras de

cáñamo y verificar la irregularidad de la superficie, tal como muestran las microfotografías de la figura 4.1.9.

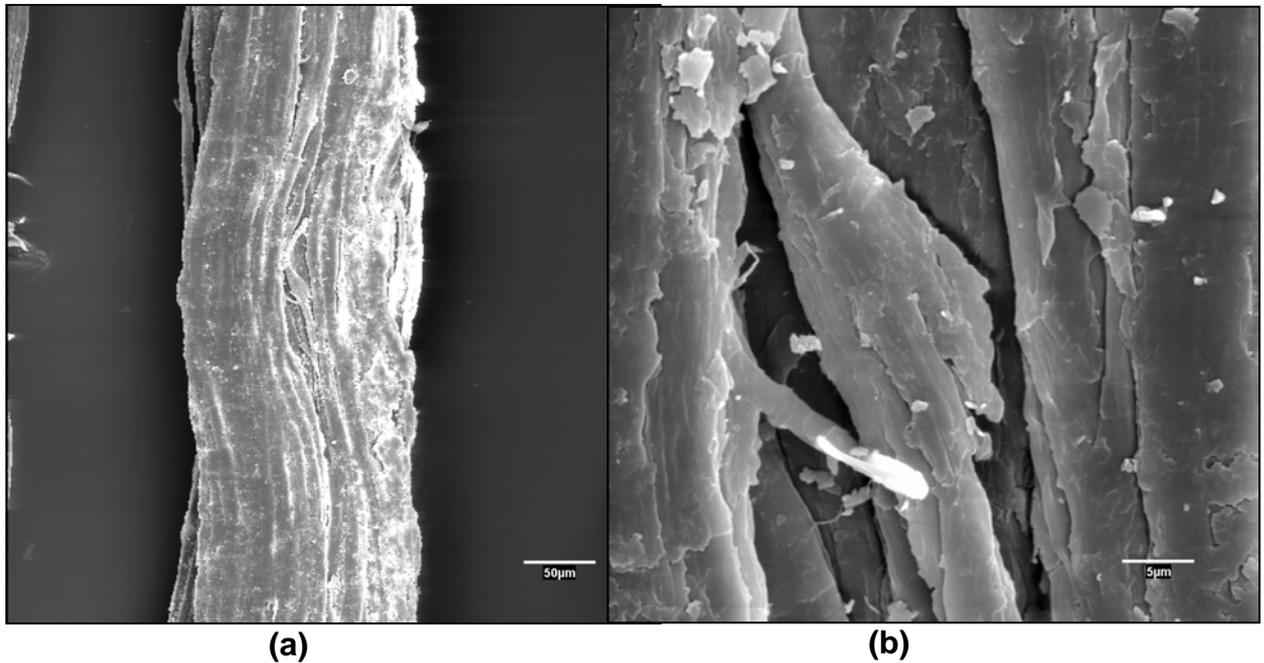


Figura 4.1.9 Microfotográficas de fibras de cáñamo sin tratar. A) Escala 50 µm. B) Escala 5 µm.

#### 4.1.2.8 Polaridad de las fibras

En la tabla 4.1.9 se reflejan las polaridades de los materiales utilizados, se han incluido, a efectos de comparación, las polaridades del polipropileno y de la caña de cáñamo.

Tabla 4.1.9 Polaridades de los materiales.

| MATERIAL                | POLARIDAD (Meq/g de MGCh absorbidos) |
|-------------------------|--------------------------------------|
| Fibra de cáñamo         | 114,7                                |
| Paja de cáñamo          | 179,2                                |
| Fibra de cáñamo tratada | 93,5                                 |
| Fibra de vidrio tratada | 11,3                                 |
| Poliestireno            | 6,9                                  |
| Polipropileno           | 3,7                                  |

Como puede observarse en los resultados de la tabla 4.1.9 la técnica de titulación coloidal pone de manifiesto las diferentes polaridades de los materiales utilizados.

Es muy significativa la diferencia de polaridad entre los materiales lignocelulósicos y la matriz de poliestireno.

Comparativamente las fibras de cáñamo sin tratar presentan una polaridad bien diferenciada con la paja de cáñamo. Ello puede ser debido a que la paja de cáñamo es un material que en su composición tiene un mayor contenido de lignina y pectinas respecto a la fibra de cáñamo.

Otra circunstancia que merece la atención es la disminución de la polaridad que sufre la fibra de cáñamo al ser tratada con AKD. La disminución de su polaridad no es elevada, ya que, como se ha expuesto anteriormente, no se ha podido demostrar la existencia de reacción entre los grupos hidroxilo de los materiales lignocelulósicos y el AKD. Mientras que las fibras de vidrio, con el ensimaje que se les aplica, muestran una polaridad prácticamente al mismo nivel de las matrices de poliestireno y polietileno, que se ha utilizado como referencia comparativa para el poliestireno.

Los resultados obtenidos también ponen de manifiesto la capacidad que tiene el metil-glicol-chitosan de ser absorbido superficialmente mediante puentes de hidrógeno y fuerzas de London-Van der Waals dado que es muy poco probada la existencia de grupos iónicos en los materiales estudiados para que tenga lugar una absorción por intercambio iónico (Mutjé, P. 1989).

Por tanto, la superficie específica que presentan los materiales debe ser un factor clave en la cantidad de polímero catiónico absorbido. Esto ha provocado que la evaluación de la polaridad se haya efectuado con los materiales con un tamaño de partícula similar (superficie específica). De esta forma, han quedado minimizados los efectos de superficie en la diferencia de absorción que representan los materiales estudiados. (Ver el apartado 3.3.2.19 muestra como determinar la polaridad)

### 4.1.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS FIBRAS DE VIDRIO

La caña de vidrio es una fibra mineral obtenida por extrusión del material, estando a una temperatura de 1250°C, seguido de un proceso de estirado a una velocidad comprendida entre 10 y 60 metros minuto. El diámetro medio del monofilamento es de 10,38  $\mu\text{m}$ .

Del análisis elemental se conoce su composición:

Óxido de silicio 53%, alúmina 14,56%, óxido de calcio 11%, óxido de magnesio 14,39 %, óxido de bario 6,40% y flúor 0,6%.

#### 4.1.3.1 Espectroscopia de infrarrojo de las fibras de vidrio (FTIR)

El espectro de infrarrojo realizado a las fibras de vidrio E muestra la banda de absorción característica de los grupos Si-O-Si propias del vidrio mineral. La banda más representativa se sitúa a 892  $\text{cm}^{-1}$  y se distinguen también dos bandas menos intensas a 1412 y 687  $\text{cm}^{-1}$ .

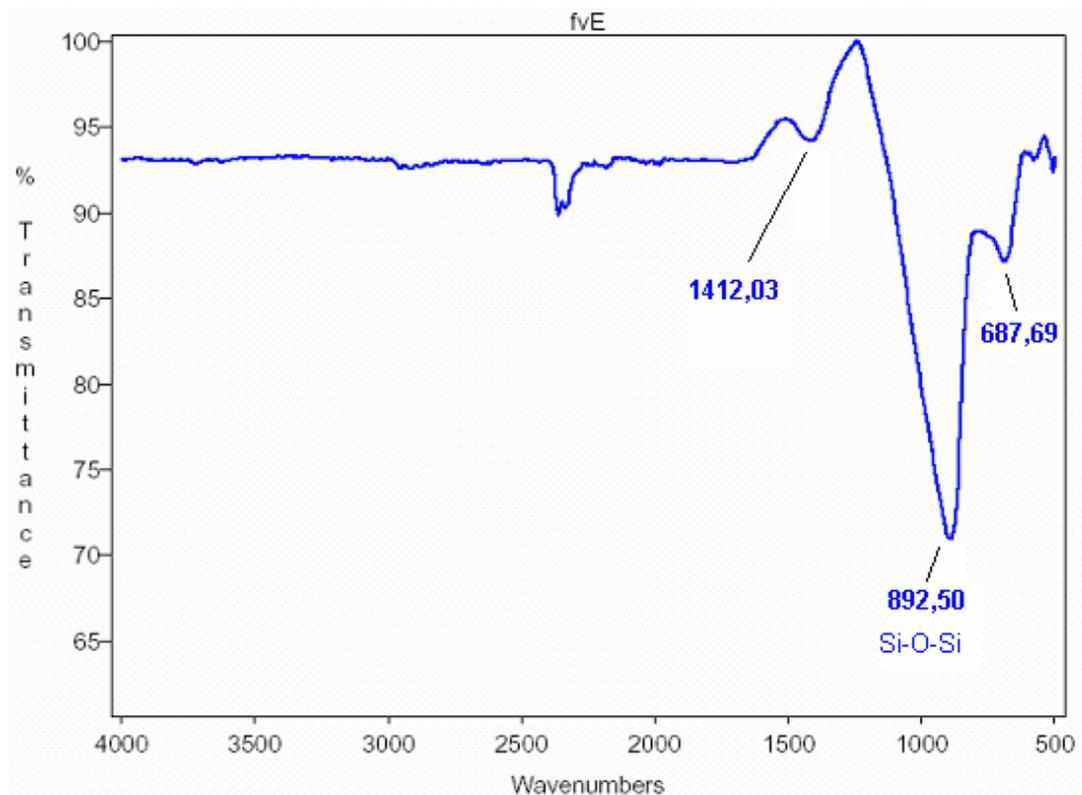


Figura 4.1.10 Espectro de la fibra de vidrio E

#### 4.1.3.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

En la figura 4.1.11 se muestran 20 ciclos repetitivos de calentamiento-enfriamiento sucesivos de 50 a 200°C a una velocidad de 20k/min. aplicados a una muestra de fibra de vidrio tipo E.

El resultado muestra que se trata de un material de alta estabilidad térmica dentro del intervalo de trabajo al que va a ser sometido.

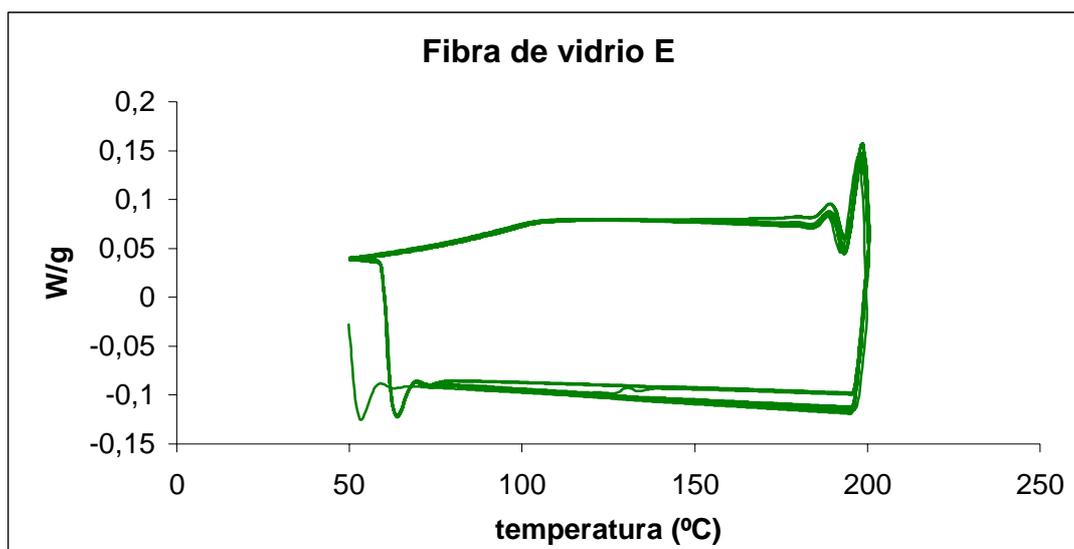


Figura 4.1.11 Termograma cíclico de fibras de vidrio E

Siendo su termograma característico el que aparece en la figura 4.1.12

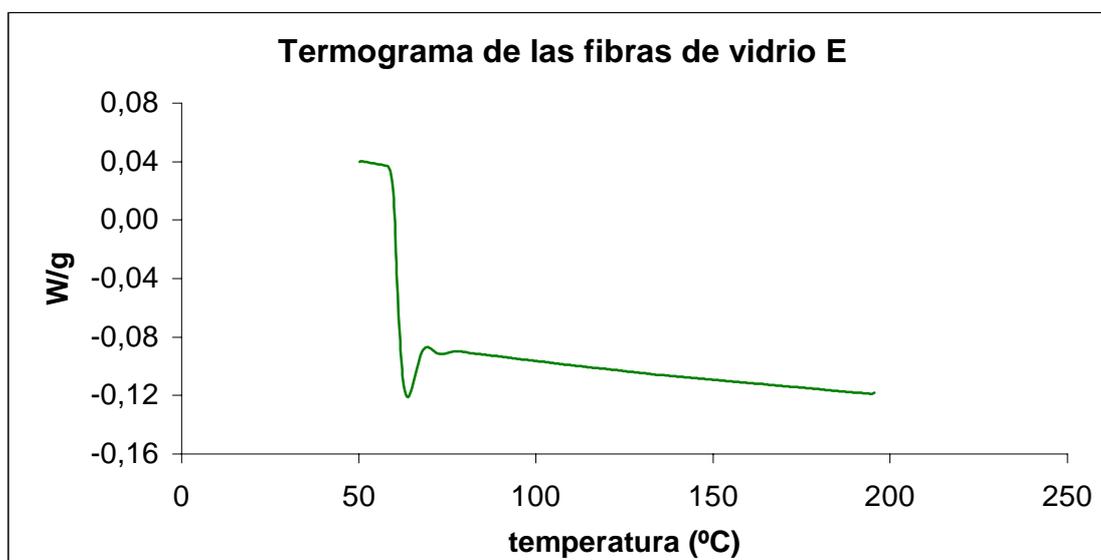


Figura 4.1.12 Termograma característico de fibras de vidrio E

### 4.1.3.3 Peso específico

Análogamente a las anteriores determinaciones, (ver 3.3.2.16) se calcula el peso específico de fibras de vidrio como:

$$\rho_{fv} = \frac{m_f \cdot \rho_m}{\left[ \frac{\rho_m \cdot (m_m + m_f)}{\rho_c} \right] - m_m} = 2,447132 \text{ g / cm}^3$$

Donde;  $m_m$  Peso de la matriz [g]

$m_f$  Peso de la fibra [g]

$\rho_m$  Peso específico de la matriz [g/cm<sup>3</sup>]

$\rho_c$  Peso específico del compuesto [g/cm<sup>3</sup>]

$\rho_{fv}$  Peso específico de la fibra de vidrio [g/cm<sup>3</sup>]

#### 4.1.4 CARACTERIZACIÓN DEL AKD

Para evaluar la estabilidad térmica del AKD, se realiza un ensayo de calorimetría diferencial de rastreo. En la figura 4.1.13 se muestran 20 ciclos repetitivos de calentamiento-enfriamiento sucesivos de 50 a 200°C a una velocidad de 20 K/min aplicados a una muestra de AKD, a la que se le evaporó el agua de disolución.

El resultado muestra que se trata de un material de alta estabilidad térmica dentro del intervalo de trabajo al que va a ser sometido.

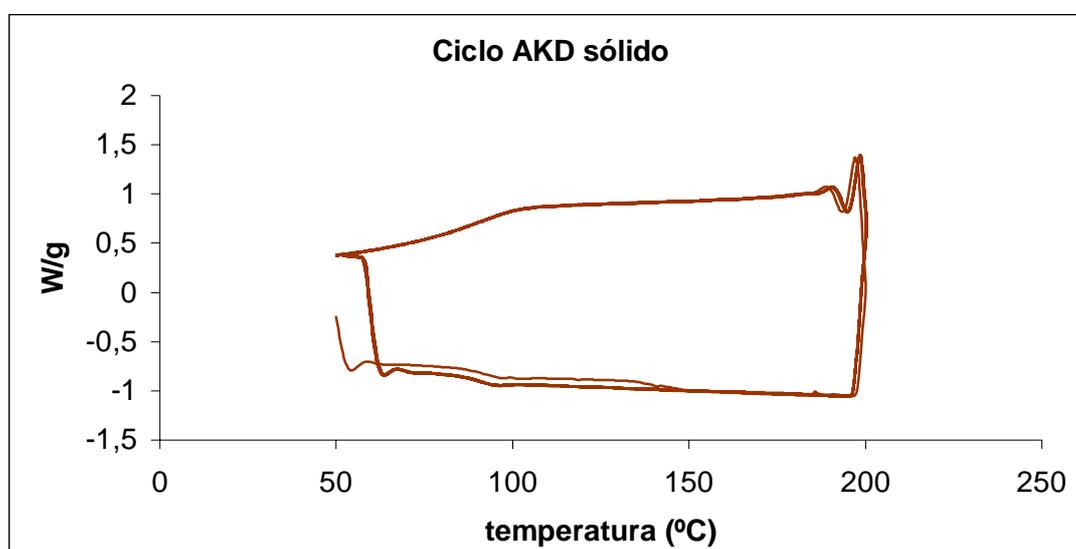


Figura 4.1.13 Termograma cíclico del AKD

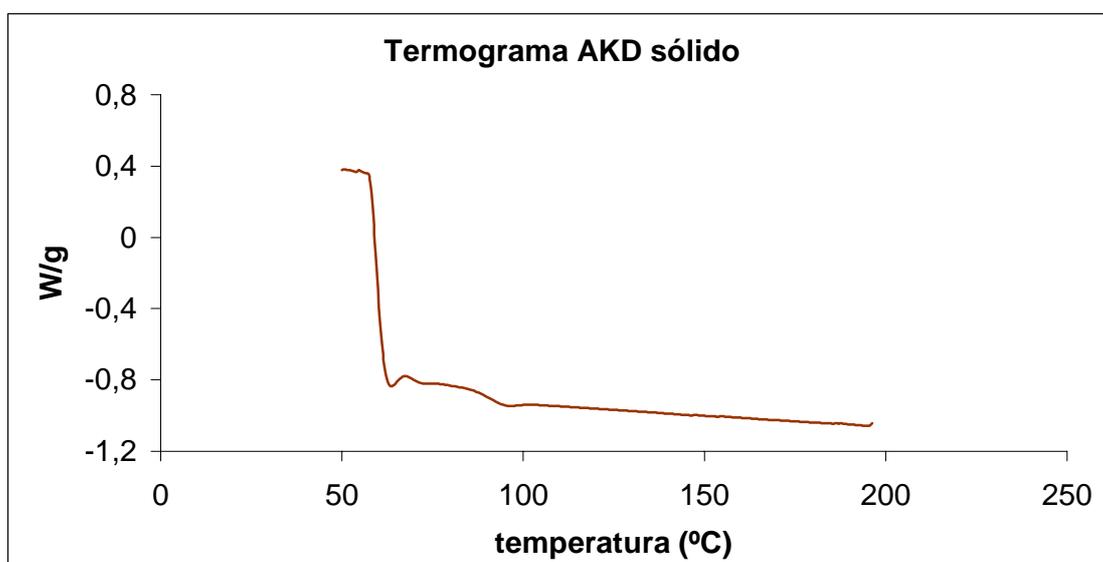


Figura 4.1.14 Termograma característico del AKD

#### **4.1.5 MODIFICACIÓN DE LAS FIBRAS DE CÁÑAMO**

De acuerdo con el procedimiento operatorio descrito (ver 3.3.2.4), las fibras de cáñamo se someten a un tratamiento con AKD. Se escogió este agente de tratamiento por las buenas propiedades encolantes que posee. La industria papelera lo utiliza para hidrofobizar y encolar las fibras celulósicas, consiguiéndose en ese caso unos resultados muy satisfactorios en lo que se refiere a conferir resistencia a la penetración de agua.

Por sus propiedades, el AKD puede causar la hidrofobización de las fibras celulósicas a partir de dos mecanismos aceptados. Por una parte, existe el fenómeno de interacción física entre el AKD, o los productos cetónicos derivados de su hidrólisis en medio alcalino, y los grupos hidroxilo de las fibras celulósicas. Según algunos autores (Isogay, 2000), si se analiza por microscopía SEM muestras de papel encolado con AKD, se observan los productos procedentes de la hidrólisis del AKD presentes como partículas individuales en la superficie del papel. De modo que, por este fenómeno de interacción física, es posible conseguir la hidrofobización de fibras celulósicas.

El otro mecanismo de hidrofobización aceptado se refiere a la modificación química de los grupos hidroxilo de las fibras celulósicas y el grupo lactona del AKD produciéndose un enlace  $\beta$ -cetoéster. Si tiene lugar la reacción de esterificación, los grupos hidroxilo superficiales de las fibras de cáñamo quedarán bloqueados y la superficie de las fibras quedará cubierta por las cadenas alifáticas de 13 y 15 carbonos del AKD, consiguiéndose así el objetivo de disminuir el carácter hidrofílico de las fibras de cáñamo.

##### **4.1.5.1 Espectroscopia de infrarrojo de la fibra modificada (FTIR)**

Se utiliza la espectroscopia de infrarrojo para comprobar si ha tenido lugar una modificación química del AKD sobre las fibras de cáñamo. La modificación química debe conducir a la formación de enlaces  $\beta$ -cetoéster con la aparición de su banda característica en la región de  $1700\text{ cm}^{-1}$ . El espectro de infrarrojo de las fibras tratadas con AKD se muestra en la figura 4.1.15, y en la figura

4.1.16, se presenta comparado con el de la fibra de cáñamo sin tratar. De la observación del espectro no se puede afirmar que la modificación química de las fibras haya existido en un grado significativo para que pueda ser detectado por esta técnica.

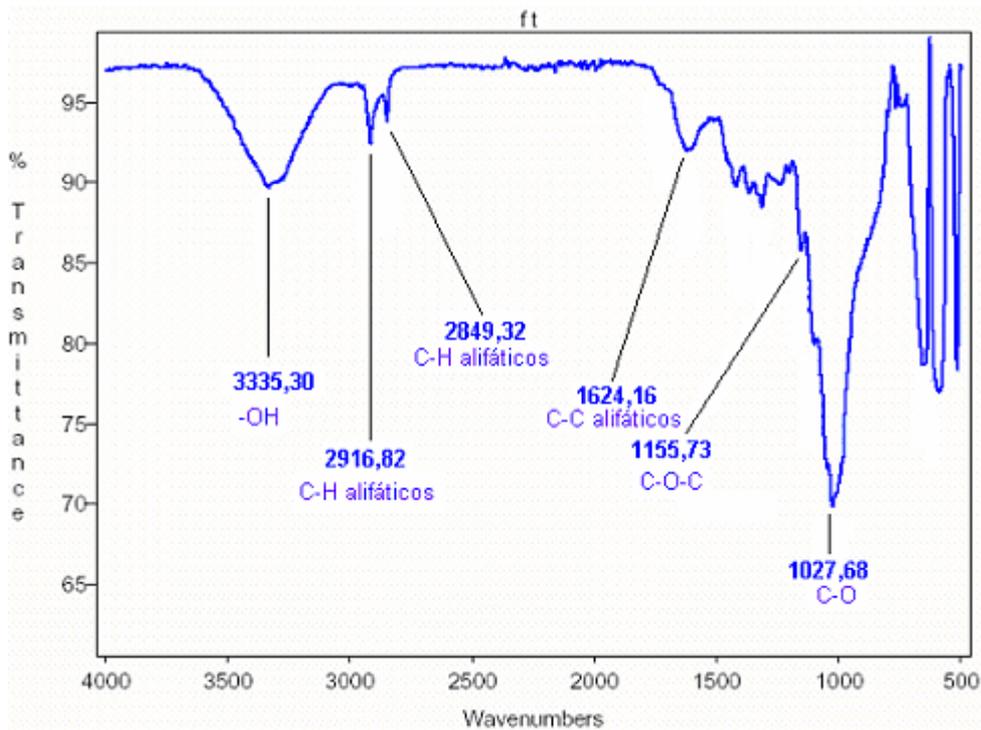


Figura 4.1.15 Espectro FTIR de la fibra de cáñamo tratada con AKD

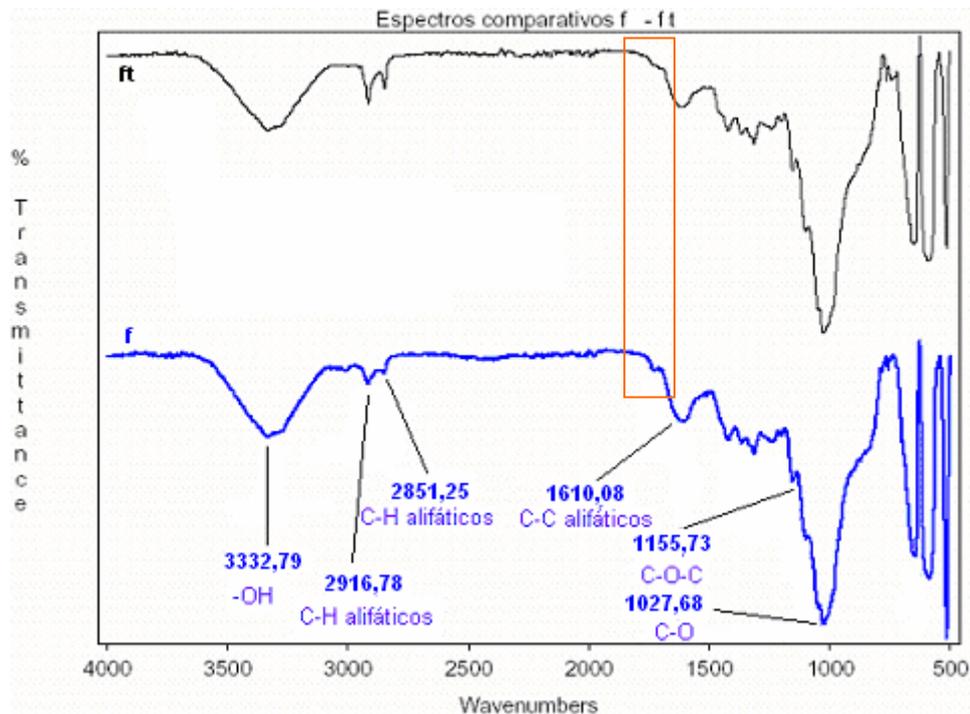


Figura 4.1.16 Espectros FTIR comparativos de la fibra de cáñamo tratada y sin tratada.

#### 4.1.5.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Las figuras 4.1.17 y 4.1.18 muestran los termogramas resultantes de someter las fibras tratadas a 20 ciclos repetitivos de calentamiento-enfriamiento sucesivos de 50 a 200°C a una velocidad de 20k/min. y el termograma característico de las fibras de cáñamo tratadas con AKD.

Nuevamente, el resultado muestra que se trata de un material de alta estabilidad térmica dentro del intervalo de trabajo al que va a ser sometido.

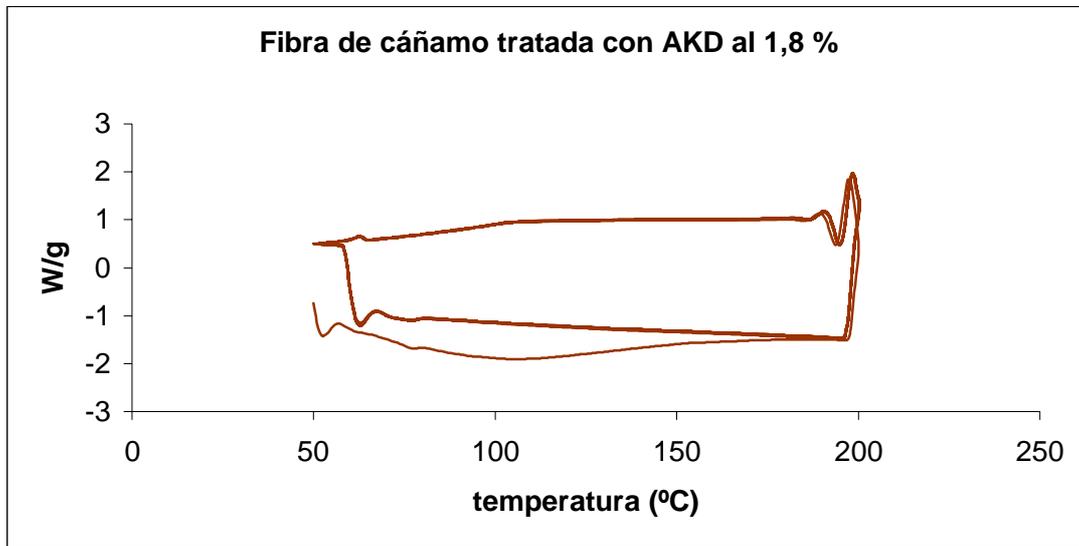


Figura 4.1.17 Termograma de fibra de cáñamo tratada con AKD

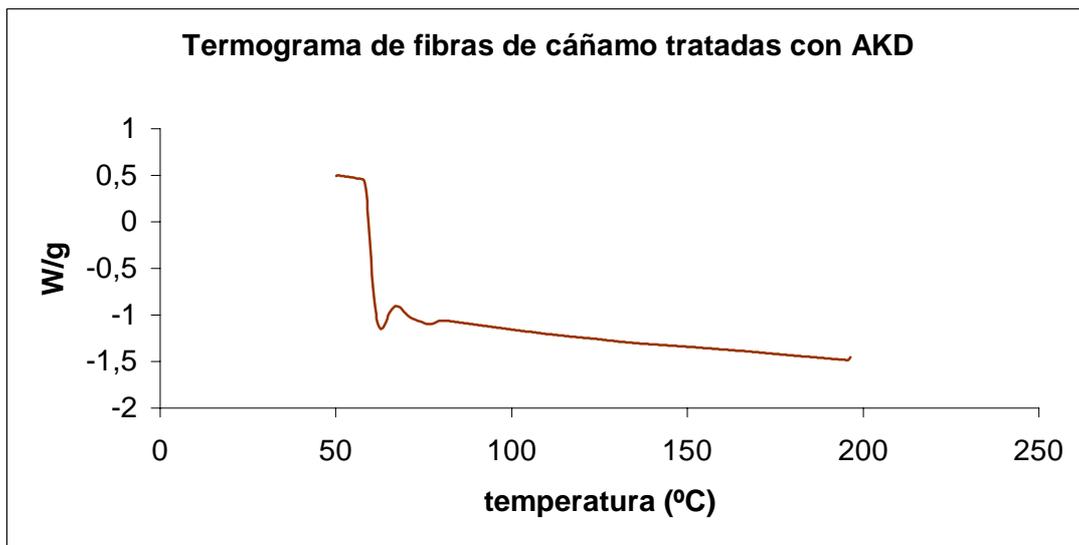


Figura 4.1.18 Termograma característico de la fibra de cáñamo tratada con AKD

#### 4.1.5.3 Peso específico

El peso específico de las fibras de cáñamo tratadas es de  $1,467866 \text{ g/cm}^3$ . (Ver procedimiento del apartado 3.3.2.16)

$$\rho_{fct} = \frac{m_f \cdot \rho_m}{\left[ \frac{\rho_m \cdot (m_m + m_f)}{\rho_c} \right] - m_m} = 1,467866 \text{ g/cm}^3$$

Donde;  $m_m$  Peso de la matriz [g]

$m_f$  Peso de la fibra [g]

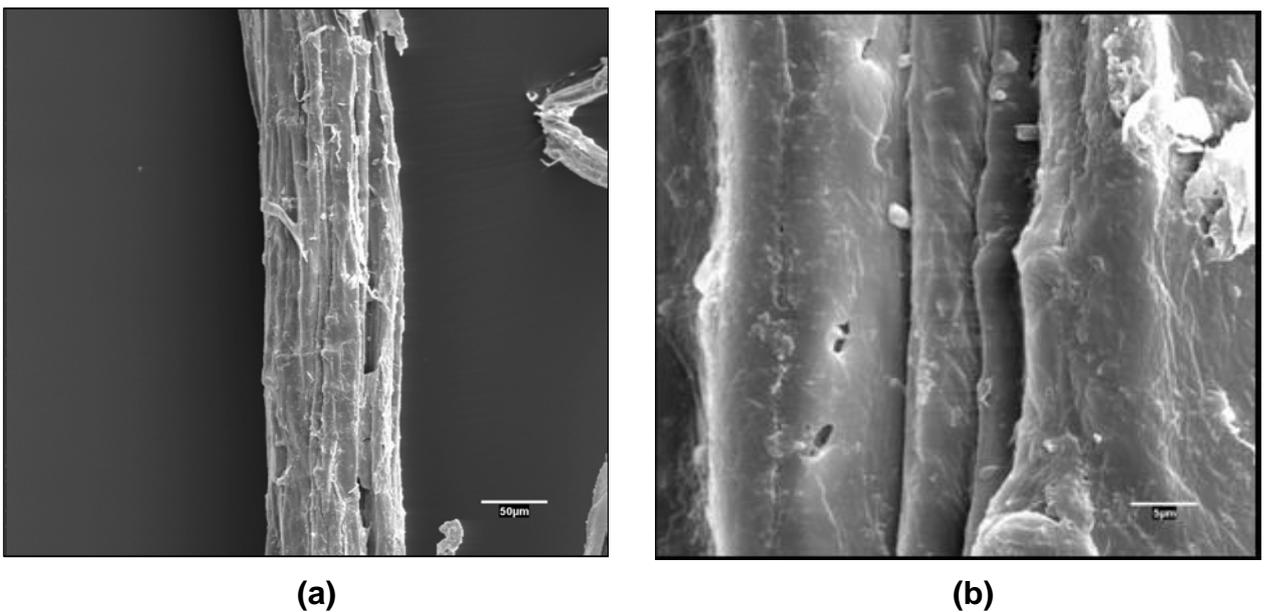
$\rho_m$  Peso específico de la matriz [ $\text{g/cm}^3$ ]

$\rho_c$  Peso específico del compuesto [ $\text{g/cm}^3$ ]

$\rho_{fct}$  Peso específico de la fibra de cáñamo tratada [ $\text{g/cm}^3$ ]

#### 4.1.5.4 Microscopia SEM del cáñamo tratado

Si se observan las fibras tratadas con AKD por el microscopio electrónico de rastreo se obtienen las microfotografías de la figuras 4.1.19.



**Figura 4.1.19** Microfotográficas de fibras de cáñamo tratada. A) Escala 50 µm. B) Escala 5 µm.

De la observación de las microfotografías se deduce que el tratamiento con AKD reduce visiblemente el agrietamiento de la superficie de las fibras de cáñamo, ofreciendo un aspecto lacado más homogéneo que el observado en las microfotografías de las fibras no tratadas de la figura 4.1.9. Este fenómeno se aprecia sobretodo en las microfotografías tomadas a 5  $\mu\text{m}$ .

#### **4.1.6 REFERENCIAS DEL CAPÍTULO POR ORDEN DE MENCIÓN EN EL TEXTO**

- Madras, G., McCoy, J.** Chemical Engineering Science. Vol.52. 2707-1997  
2713
- Coskun, M., Demirelli, K.** Polymer Degradation and Stability. 51. 173-178  
1996
- Riesen, R., Schawe, J.** The glass transition temperature measured by  
2003 different Ta techniques (Mettler Toledo thermal  
analysis systems)
- Tian, C.M., Shi, Z.H., Zhang, H.Y., Xu, J.Z., Shi, J.R., Guo, H.Z.** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.  
1999 Vol.55. 93-98
- Gañán, P., Mondragon, I.** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.  
2003 Vol.73. 783-795
- Mutjé, P.** 1989 Tesis doctoral Universitat Politècnica de  
Catalunya
- Isogay, A.** 2000 Journal of pulp and paper science. Vol.26. nº 9.



**Capítulo 4**

**Apartado 4.2**

**PROPIEDADES DE LOS MATERIALES FABRICADOS**



## ÍNDICE

|  |            |
|--|------------|
| <b>4.2. Propiedades de los materiales fabricados</b>                                   | <b>219</b> |
| <b>4.2.0 Introducción</b>  | <b>222</b> |
| <b>4.2.1 Respuesta a la tracción</b>   | <b>222</b> |
| 4.2.1.1 Elasticidad de los materiales a tracción                                       | 222        |
| 4.2.1.2 Módulo y Carga a tracción  | 224        |
| 4.2.1.3. Energía consumida en la rotura del material por tracción                      | 239        |
| 4.2.1.4 Características específicas a tracción   | 242        |
| <b>4.2.2 Respuesta a la flexión</b>  | <b>245</b> |
| 4.2.2.1 Módulo y Carga   | 245        |
| 4.2.2.2 Características específicas a flexión  | 247        |
| <b>4.2.3 Respuesta al impacto</b>  | <b>249</b> |
| <b>4.2.4 Dureza de los materiales</b>  | <b>251</b> |
| <b>4.2.5 Factores de eficacia entre la matriz y las fibras de refuerzo</b>             | <b>252</b> |
| <b>4.2.6 Las fibras de refuerzo</b>  | <b>257</b> |
| 4.2.6.1 Propiedades de las fibras recicladas   | 257        |
| 4.2.6.2 Efecto producido por la operación básica de corte con molino                   | 258        |
| 4.2.6.3 Efecto producido por la operación de difusión de las fibras en la matriz de PS | 260        |
| 4.2.6.4 Efecto de la primera inyección del compuesto PS + Fibras                       | 263        |
| <b>4.2.7 El índice de fluidez de los materiales poliméricos con y sin refuerzo</b>     | <b>266</b> |
| <b>4.2.8 Conclusiones</b>  | <b>268</b> |
| 4.2.8.1 Ecuaciones de regresión de los factores relacionados estudiados en el capítulo | 268        |
| <b>4.2.9 Referencias del capítulo por orden de mención en el texto</b>                 | <b>271</b> |
| <b><u>ANEXO</u></b>  |            |
| <b>A4.2.1 Datos experimentales</b>   | <b>273</b> |
| A4.2.1.1 Pesos específicos   | 275        |
| A4.2.1.2 Fracciones de volumen   | 276        |
| A4.2.1.2.1 Determinación de la fracciones en volumen del PSf de cáñamo al 30%          | 276        |
| A4.2.1.2.2 Determinación de la fracciones en volumen del PSft de cáñamo tratada al 30% | 276        |
| A4.2.1.2.3 Determinación de la fracciones en volumen del PSfv de vidrio al 30%         | 276        |



## **4.2 PROPIEDADES DE LOS MATERIALES FABRICADOS**

En el diagrama de bloques de figura 4.2.0 se presenta una visión global de los temas abordados en el capítulo. Se inicia con la fabricación de piezas inyectadas de los cuatro materiales a partir de las cuales se realizan los ensayos de caracterización de las propiedades mecánicas, es decir los ensayos de tracción, flexión, impacto por Charpy y dureza.

Como herramienta de caracterización además se utiliza el plastómetro, con el que se determinan las características reológica de los materiales a través del índice de fluidez (MFI).

Los ensayos de caracterización mecánica y reológica se complementan con el análisis morfológico de las fibras de refuerzo para conocer en que medida han sido afectadas por las operaciones previas a la inyección y por la propia inyección.

Para desarrollar el trabajo abordado en este capítulo se han seguido tres itinerarios que conforme se ha progresado se han ido relacionando entre si: en el **primer itinerario** se realizan los ensayos clásicos de caracterización mecánica de Tracción, flexión, impacto y dureza. Pero aportado además de los valores a rotura los valores correspondientes en la zona elástica del material. Se determina los pesos específicos de los cuatro materiales y a partir de ellos los de las componentes: PS y fibras de refuerzo. Partiendo de estos últimos datos se ha calculado las características mecánicas específicas. También a partir de los pesos específicos se determinan las fracciones de volumen en la que participan las fibras en cada uno de los materiales reforzados.

En el **segundo itinerario**, se realiza una aproximación al conocimiento de los factores de eficacia en la interfase matriz-fibras, factores que se volverán a tratar para conocer su evolución en el proceso de reciclado de cada material como veremos en el apartado 4.5 6.3.

En un **tercer itinerario**, se inicia el seguimiento de las fibras de refuerzo, para conocer la forma en como son afectadas por las primeras operaciones del

trabajo, es decir en la operación de corte, en la de dilución en la matriz polimérica y en la primera inyección para obtener las piezas de ensayo.

Partiendo de estos datos se presentan en forma de diagramas relacionados la comparación entre las variables principales de cada material tales como Carga en función del modulo y otras propiedades absolutas y específicas.

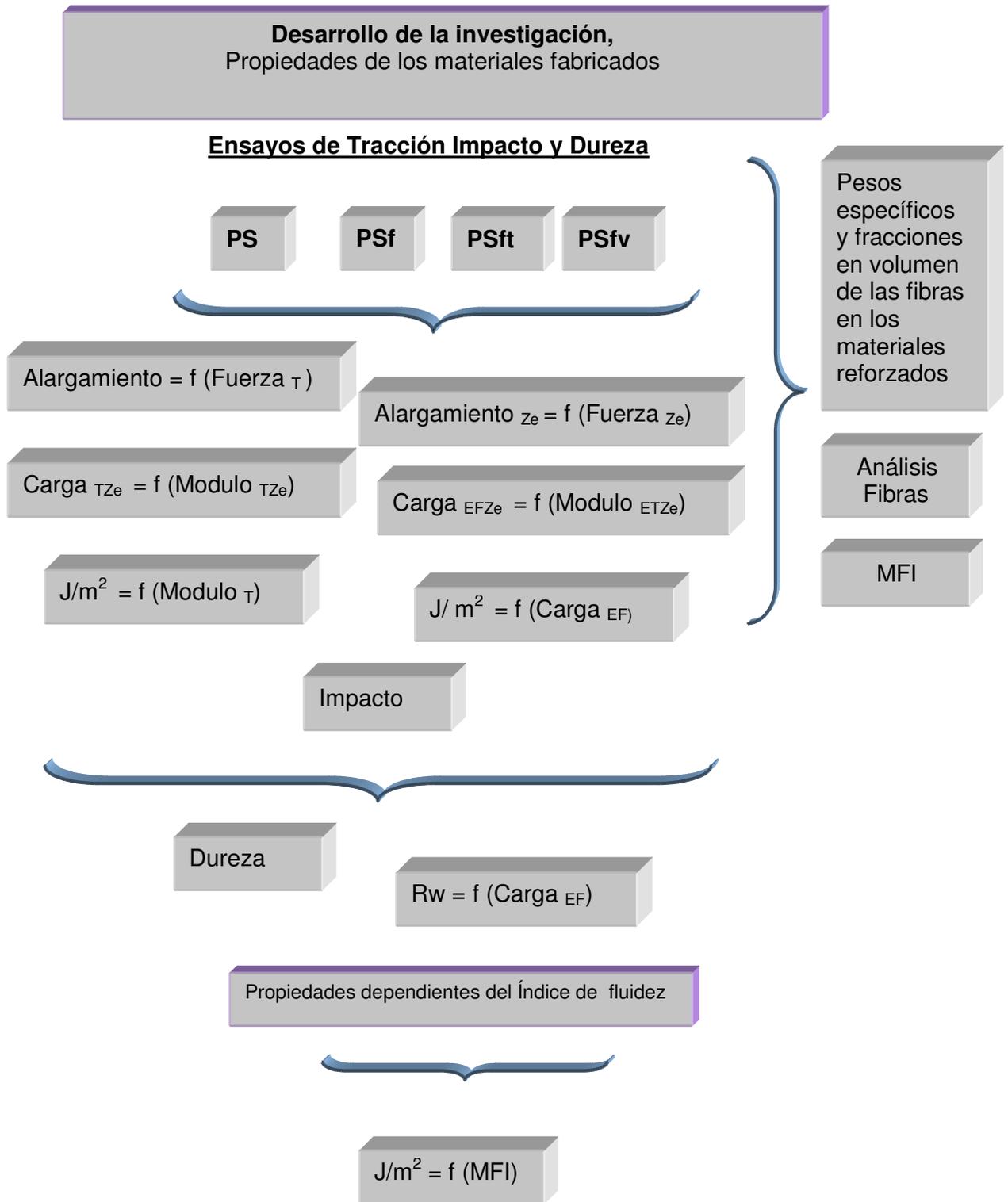


Figura 4.2.0 Diagrama de bloques que muestra el esquema de trabajo del este capítulo

### **4.2.0 INTRODUCCIÓN**

Se estudian los cuatro materiales inyectados en los que se ha empleado la misma matriz de poliestireno (PS). El material denominado PS corresponde a piezas de poliestireno sin refuerzo. El reforzado con fibras de cáñamo PSf, el reforzado con fibras de cáñamo tratadas con AKD lo denominamos PSft y al reforzado con fibras de vidrio PSfv. Los tres materiales reforzados se han fabricado con un 30% en peso de los respectivos refuerzos.

La discusión se centra en conocer el comportamiento de los reforzados con cáñamo y dentro de estos conocer la eficacia del tratamiento con el agente hidrofobizante, AKD. El reforzado con fibras de vidrio se toma como elemento de comparación respecto a los resultados que se obtengan con los reforzados de cáñamo. Y los tres materiales para comparar con la matriz de poliestireno sin reforzar.

### **4.2.1 RESPUESTA A LA TRACCIÓN**

#### **4.2.1.1 Elasticidad de los materiales a tracción**

De las curvas de esfuerzo – deformación obtenidas ensayando estos materiales a tracción, se deduce que se trata de materiales con un comportamiento cercano a los dúctiles, ya que se pueden distinguir una zona de comportamiento elástico, que una vez sobrepasado el límite elástico continúa de una zona de deformación plástica que finaliza con la rotura del material, como se refleja en la figura 4.2.1.

El efecto causado por las fibras de refuerzo en el poliestireno, se traduce en un aumento de su rigidez, que se pone de manifiesto en los ensayos a tracción aceptando mayores fuerzas aplicadas y reduciendo el alargamiento a la rotura. Como consecuencia estos dos efectos provocan aumento del módulo elástico a la tracción.

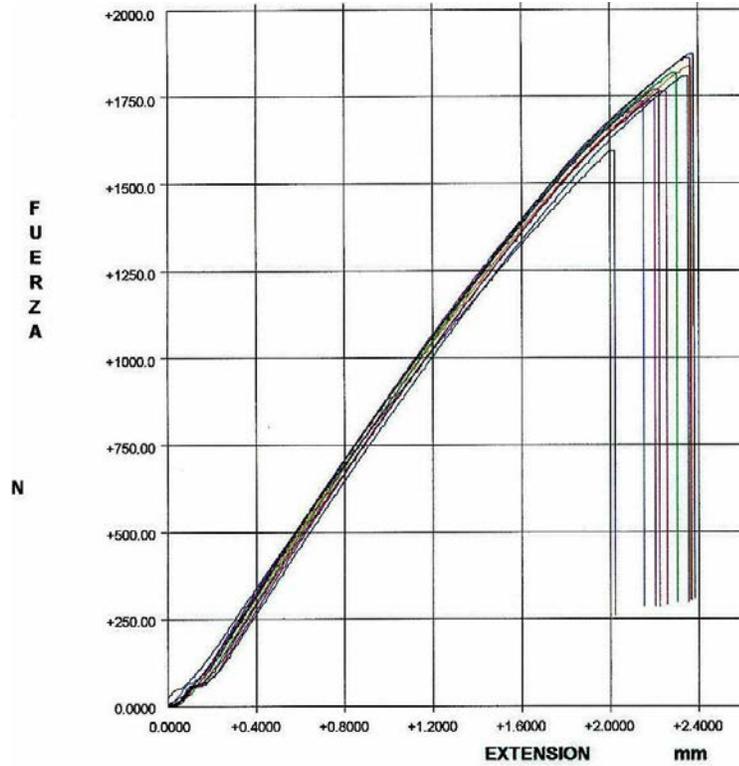


Figura 4.2.1 Gráfica fuerza-alargamiento a tracción

En la tabla 4.2.1 se pueden ver los resultados de los ensayos a tracción: fuerza máximas a rotura y alargamiento.

Tabla 4.2.1 Fuerzas - alargamientos de los ensayos a tracción

| Material | $f_{rT}^*$ |                |        | $\epsilon_{rT}^*$ |                |        |
|----------|------------|----------------|--------|-------------------|----------------|--------|
|          | N          | $\sigma_{\pm}$ | Índice | %                 | $\sigma_{\pm}$ | Índice |
| PS       | 1851,00    | 52,54          | 100,00 | 2,29              | 0,10           | 100,00 |
| PSf      | 1857,27    | 78,27          | 100,34 | 2,25              | 0,13           | 98,25  |
| PSft     | 1929,00    | 28,15          | 104,21 | 2,23              | 0,12           | 97,38  |
| PSfv     | 1930,98    | 37,79          | 104,32 | 2,12              | 0,08           | 92,58  |

\* $f_{rT}$  Fuerza de ruptura a tracción  
 \* $\epsilon_{rT}$  Alargamiento justo antes de la rotura por tracción

De los valores anteriores se puede comprobar que la fuerza aplicada a rotura se incrementa ligeramente hasta alcanzar 4,32% de aumento y en cambio el alargamiento se reduce, un 7,42%, en el PSfv con respecto al PS.

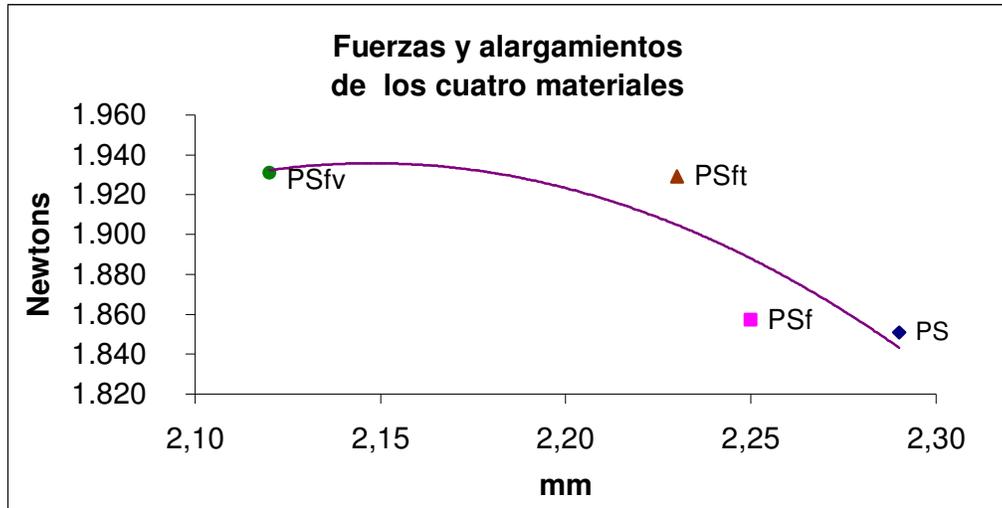


Figura 4.2.2 Fuerza – alargamiento en los materiales estudiados

En la figura 4.2.2 se puede apreciar la evolución de los parámetros fuerza – alargamiento para los diferentes materiales.

Un primer hecho sorprendente de los resultados obtenidos es el hecho de que la fuerza máxima a la rotura es prácticamente la misma en los 4 materiales, tanto si son reforzados como no. Este hecho se analizará con detalla en el apartado 4.2.1.2 al estudiar el comportamiento a tracción.

#### 4.2.1.2 Módulo y Carga a tracción

La carga máxima a rotura se obtiene al dividir la fuerza que provoca la rotura por la superficie del material que la soporta. A partir de los datos de la tabla 4.2.1, se han podido calcular analíticamente los módulos de Young de los diferentes materiales y teniendo en cuenta la sección de las probetas, se han obtenido los resultados a carga máxima a la rotura que se presentan en la tabla

4.2.2. En esta tabla, las columnas de índices corresponden a los valores del PS tomados como base 100 y refiriendo los otros valores a esta base.

**Tabla 4.2.2** Módulos elásticos y Cargas a rotura por tracción

| Material | $E_T^*$ |                |        | $C_T^*$ |                |        |
|----------|---------|----------------|--------|---------|----------------|--------|
|          | MPa     | $\sigma_{\pm}$ | Índice | MPa     | $\sigma_{\pm}$ | Índice |
| PS       | 2324,00 | 30,30          | 100,00 | 42,50   | 1,21           | 100,00 |
| PSf      | 3601,00 | 172,00         | 154,95 | 42,63   | 1,80           | 100,31 |
| PSft     | 3620,00 | 184,00         | 155,77 | 43,29   | 0,65           | 101,86 |
| PSfv     | 4291,00 | 204,00         | 184,64 | 43,66   | 0,87           | 102,73 |

\* $E_T$  Módulo elástico a tracción

\* $C_T$  Carga a tracción

En el mismo sentido que en el apartado anterior, se puede observar que la carga máxima a la rotura de los cuatro materiales es prácticamente constante. En una primera instancia, haría pensar que el papel del refuerzo es inexistente y que la sustitución de una parte del PS por refuerzo no merece la pena. No obstante, hay que pensar que este valor de la carga máxima a rotura se produce en la zona plástica que tiene escaso interés desde un punto de vista de aplicación industrial. Donde realmente tiene interés el comportamiento del material es en la zona elástica.

El análisis de las gráficas fuerza-alargamiento de los cuatro materiales que se reflejan en las figuras 4.2.3 muestra que el comportamiento a tracción de los materiales es distinto a un confluendo a unos valores de carga máxima a la rotura del mismo orden en la zona plástica.

En este sentido, se puede analizar el comportamiento de los materiales en el límite de la zona elástica o bien, en la zona de trabajo que se puede cifrar, con un coeficiente de seguridad del 50%, en el 50% de la carga en el límite de la zona elástica.

A partir de las gráficas fuerza o carga-alargamiento se puede obtener la carga máxima en el límite de la zona elástica y su correspondiente alargamiento.

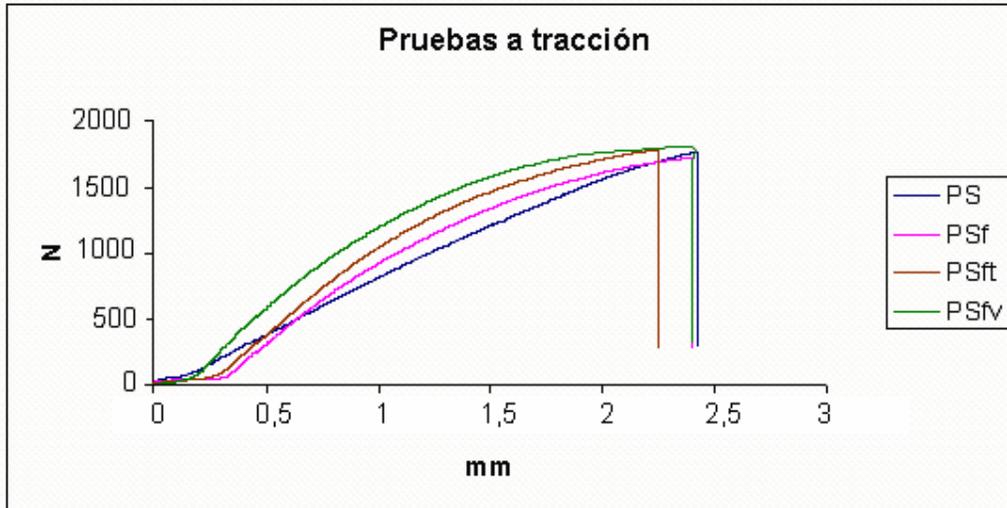


Figura 4.2.3 Curvas de fuerza – alargamiento a tracción

En el caso de los cuatro materiales estudiados se reflejan en la tabla 4.2.3

Tabla 4.2.3 Características de los materiales en el límite elástico a tracción

| Material | $f_{Tze}^*$ (N) | $\epsilon_{Tze}^*$ (%) | $C_{Tze}^*$ (MPa) | $f_{Tze}^{i*}$ | $\epsilon_{Tze}^{i*}$ | $C_{Tze}^{i*}$ |
|----------|-----------------|------------------------|-------------------|----------------|-----------------------|----------------|
| PS       | 730.76          | 0,75                   | 16,758            | 100            | 100                   | 100            |
| PSf      | 718             | 0,625                  | 17,929            | 106,98         | 83,3                  | 106,98         |
| PSft     | 820             | 0,6                    | 18,824            | 112,32         | 80                    | 112,32         |
| PSfv     | 919,35          | 0,5281                 | 21,105            | 125,94         | 70,41                 | 125,94         |

\* $f_{Tze}$  Fuerza a tracción en la zona elástica

\* $f_{Tze}^i$  Índice fuerza a tracción en la zona elástica (%)

\* $\epsilon_{Tze}$  Alargamiento a tracción zona elástica

\* $\epsilon_{Tze}^i$  Índice alargamiento a tracción zona elástica (%)

\* $C_{Tze}$  Carga a tracción en la zona elástica

\* $C_{Tze}^i$  Índice carga a tracción en la zona elástica (%)

Se puede observar que la fuerza y la carga en el límite elástico se van incrementando progresivamente desde el PS hasta el PSfv pasando por el PS reforzado con fibras de cáñamo tratado y no tratado. Mientras tanto el alargamiento disminuye, como cabía esperar, también progresivamente.

En la misma tabla se pueden observar los incrementos y disminuciones que se producen referidos a los valores del PS tomando como base.

Comparando el PS reforzado con fibra de vidrio y el PS reforzado con fibras de cáñamo tratado, se observa que la carga en el límite elástico del PS reforzado con fibra de vidrio se sitúa solamente un 12% por encima del PS reforzado con fibras de cáñamo tratado.

A parte de la absorción de humedad, está ampliamente referenciado que el mayor problema que presentan las fibras naturales en general y las de cáñamo en particular es su baja mojabilidad y pobre compatibilidad con las matrices derivadas del petróleo (Bledzki et al. 1999).

En nuestro caso, en que comparamos las propiedades de los biocompuestos con los compuestos de fibra de vidrio deberemos reflexionar sobre las propiedades intrínsecas.

La adhesión de los refuerzos a las materias plásticas es un aspecto importantísimo ya que si no hay buena adhesión los esfuerzos que soporta el material no se transmitirán correctamente en el refuerzo. Se admiten diferentes mecanismos de mojabilidad y por tanto de adhesión entre los refuerzos y la matriz polimérica (Felix, J. 1993), (Gañán, P.F. 2000)].

Entre los más importantes y conocidos se citan, la mojabilidad que se encuentra relacionada con la facilidad que tiene un material de adherirse a otro, y que en el caso de un material compuesto se refiere a la capacidad de un polímero a extenderse sobre la superficie del refuerzo.

La difusión que se asocia con la adhesión propia de los polímeros y es debida a la migración de las moléculas a través de la interfase, para lo cual las cadenas deben ser flexibles y debe existir solubilidad entre los componentes.

El anclaje mecánico que se atribuye a las irregularidades sobre la superficie de la fibra, favorecerá la adhesión se verá incrementada según lo haga la rugosidad de la fibra y la presión de inyección del material en el molde.

La atracción electrostática que se relaciona con la afinidad que presentan dos materiales con respecto a su estructura electrónica, y está asociada con la transmisión de electrones a través de la interfase y con la creación de cargas positivas y negativas que atraen un material hacia otro.

La adsorción que se refiere a la capacidad de atraer una molécula a un sitio específico de la superficie de un sólido, siendo en general promovida por fuerzas de van der Waals o por interacciones fuertes de tipo donador/receptor.

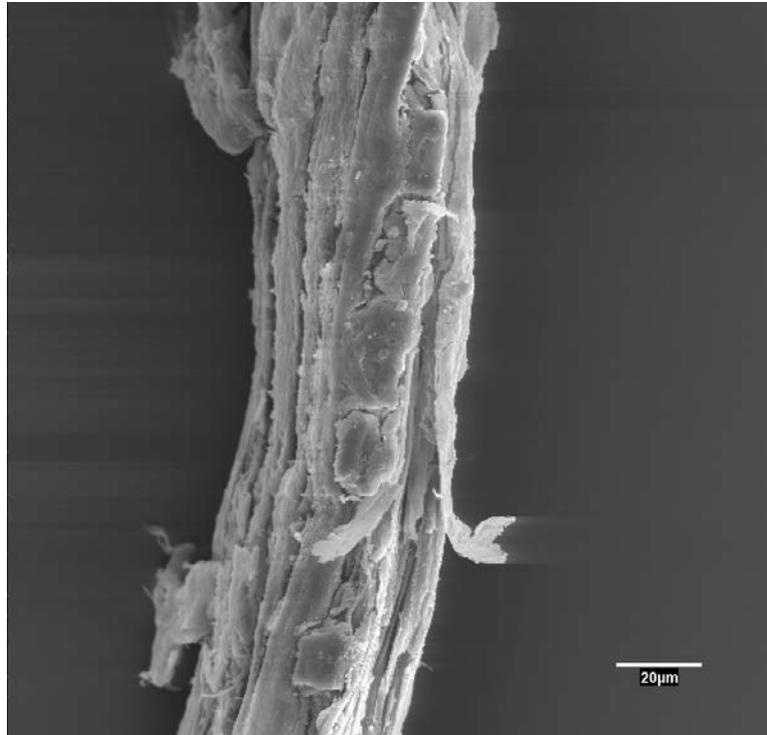
Y por último, la unión química que explica que es posible la formación de enlaces o uniones primarias a través de la interfase es un tipo de unión muy fuerte y de gran importancia en la interfase.

En este caso, de todos estos mecanismos, como más factibles se estudiarán los anclajes de tipo mecánico, la interdifusión de la matriz en las fibras y la compatibilidad química.

Al analizar la carga máxima en el límite elástico se observa que la matriz de PS reforzada con fibras de cáñamo sin tratar experimenta un incremento de prácticamente el 7% en esta propiedad. Por otra parte es bien conocida la baja mojabilidad y compatibilidad química que tiene una fibra lignocelulósica y el poliestireno.

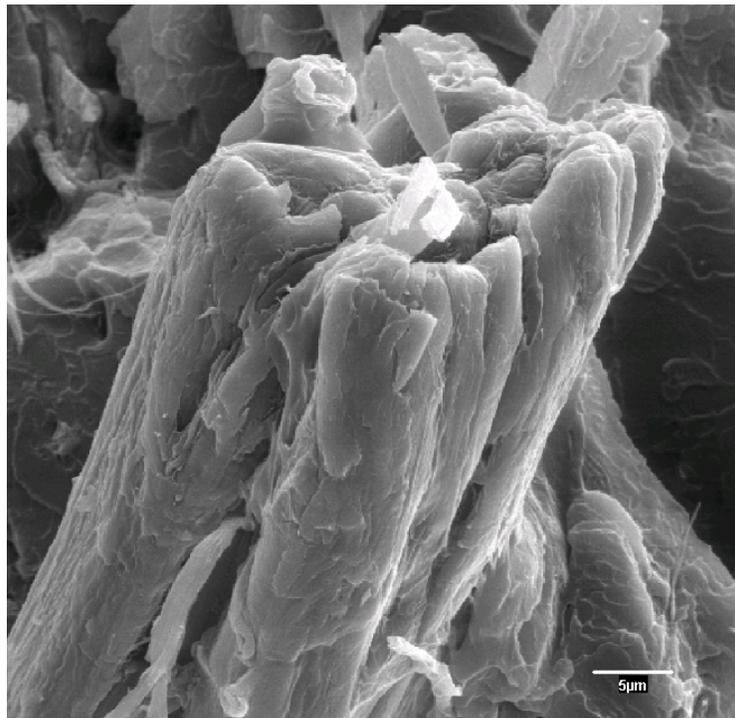
Si ello fuera absolutamente así no tendría sentido que estas fibras actuaran como refuerzo y si como una simple carga, que se manifestaría con una disminución de la propiedad. En el apartado de caracterización de materiales, medidas de polaridad 4.1.2.8, se han puesto de manifiesto las diferencias existentes derivadas de su diferente composición química.

Si aun así la fibra actuará como refuerzo, ello debe ser debido a que su estructura morfológica debe propiciar un cierto anclaje mecánico, como consecuencia de su superficie irregular. En la figura 4.2.4 puede observarse esta superficie para una fibra de cáñamo utilizado como refuerzo en este trabajo.



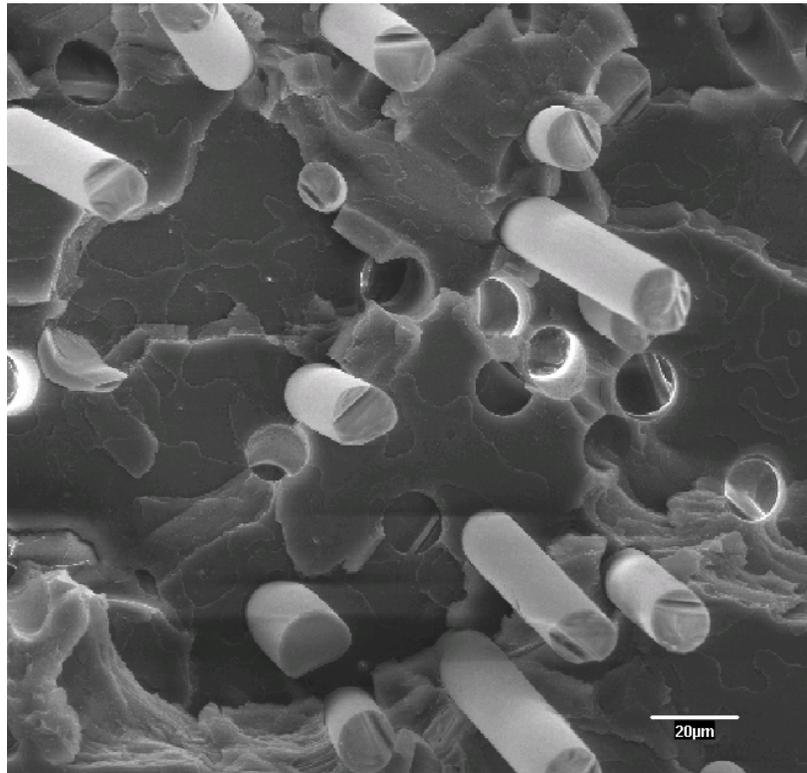
**Figura 4.2.4** Superficie de un filamento de cáñamo

También en la figura 4.2.5 se puede observar una fibra ubicada en la sección de la probeta ensayada a rotura.



**Figura 4.2.5** Fibra de cáñamo en la zona de rotura de una probeta de tracción

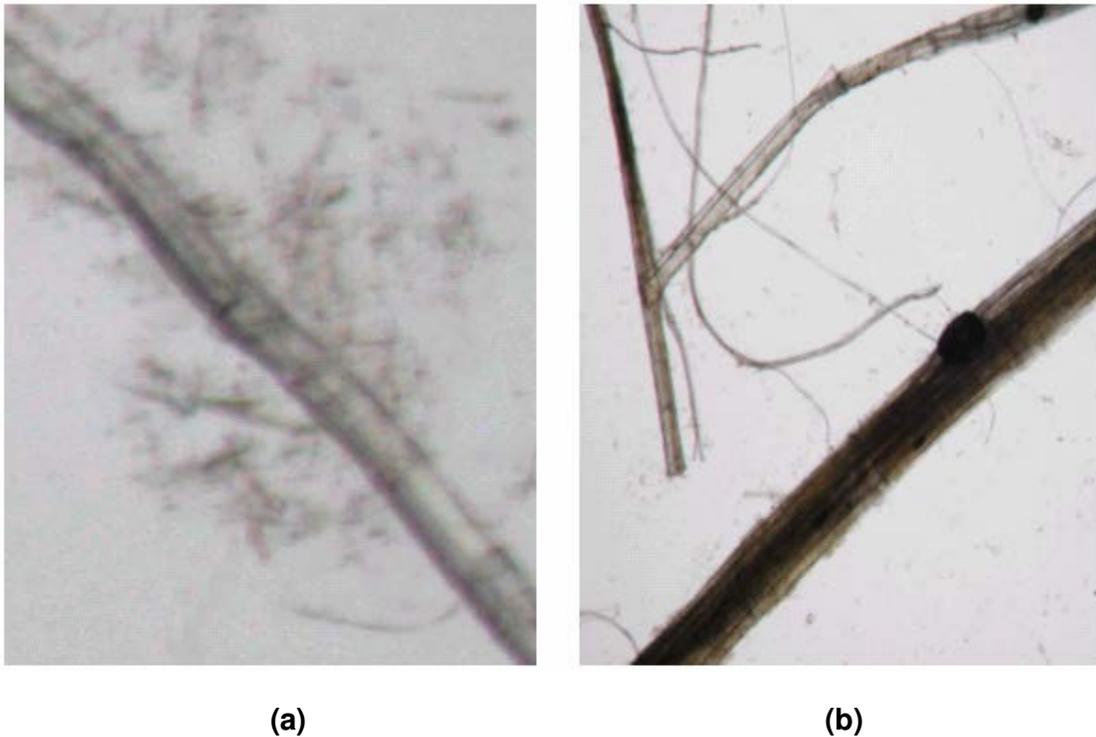
Se constata, con respecto a la fibra de vidrio, figura 4.2.6 una diferencia sustancial en la morfología superficial.



**Figura 4.2.6** Fibras de vidrio en la zona de rotura de una probeta de tracción

Por otra parte, las fibras, además de presentar esta superficie rugosa mostrada anteriormente son porosas. Ello debería permitir la difusión interna del polímero en los poros de la fibra y con ello también aumentar el anclaje físico de la matriz y el filamento. Estos mecanismos no deben ser menospreciados ya que como se ha dicho anteriormente, representan un incremento del orden del 7% respecto a la matriz.

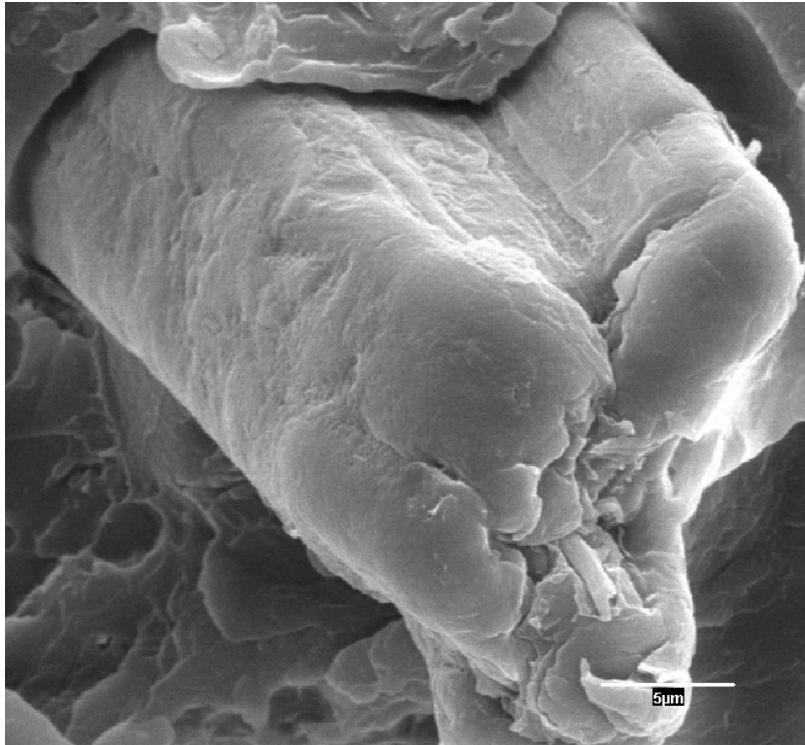
En otro estudio (López, P. 2002) se ha podido constatar la importancia de estos mecanismos, también con filamentos de cáñamo, en compuestos de polipropileno. Además se ha observado que un tratamiento ligero de refinado de los filamentos provoca fibrilación superficial, como puede observarse en la figura 4.2.7 que contribuye a un mayor grado de fijación mecánica y probablemente la capacidad de interdifusión al ser la superficie específica de los filamentos superior.



**Figura 4.2.7** Fibrilación superficial. a) Fibra refinada. b) fibra sin refinar.

En el orden químico y también comparativamente con composites de polipropileno reforzado con filamentos de cáñamo se observa una tendencia de “mayor compatibilidad” del filamento de cáñamo con PS respecto al PP. Este aspecto se puede atribuir, con las precauciones pertinentes, a la presencia de anillos bencénicos en el poliestireno y también en el filamento de cáñamo. Reacuérdesse que el filamento de cáñamo presenta en su composición un porcentaje no despreciable de lignina y que esta está constituida por unidades de fenil propano. El contacto de “semejante” con “semejante” puede contribuir a aumentar la mojabilidad y compatibilidad.

A pesar de todo ello no hay que llevarse a engaño, las fibras de cáñamo por si solas presentan déficit de mojabilidad que se manifiestan en la figura 4.2.8 donde se observa que las fibras no se adhieren a la matriz como sería de desear, al presentar huecos que denotan el arrancado con deslizamiento pero también rotura del filamento.



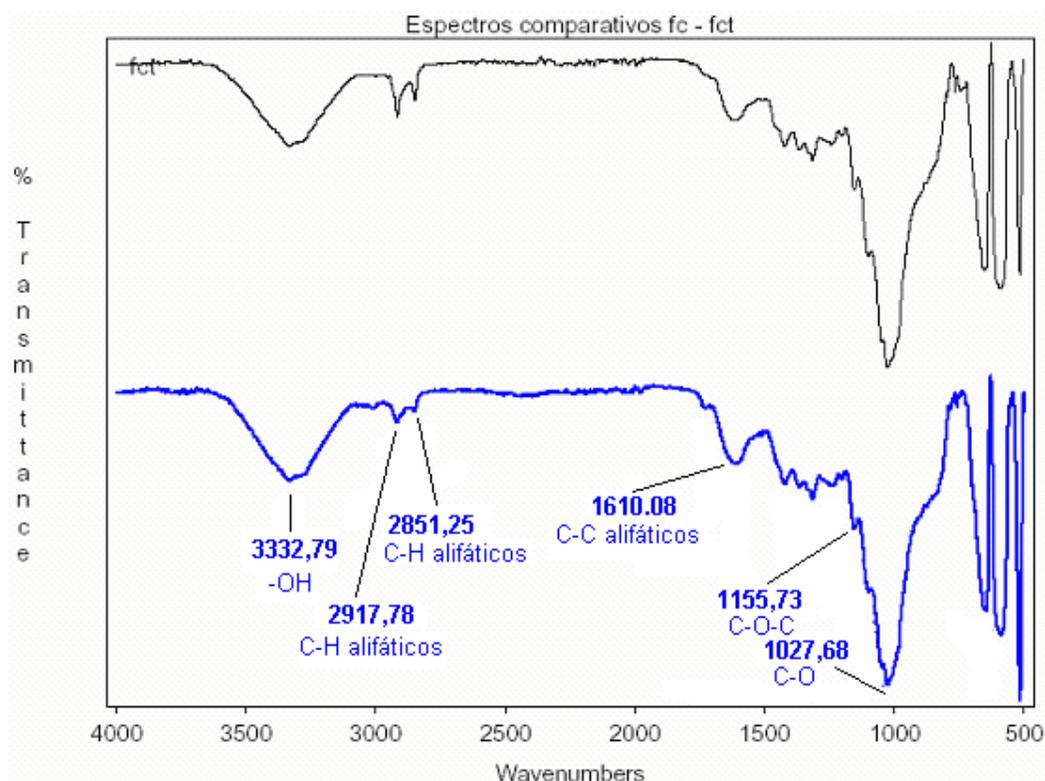
**Figura 4.2.8** Fibra de cáñamo en la zona de rotura de una probeta de tracción

Los filamentos tratados con AKD, también se han utilizado como refuerzo con la matriz de poliestireno. Si bien el parámetro carga máxima a la rotura no muestra una mejora sensible de la carga máxima a la rotura, tabla 4.2.2, cuando se analiza esta propiedad en el límite elástico se constata su efecto, muy probablemente en la interfase filamento/matriz.

Los índices correspondientes de carga en el límite elástico denotan por supuesto una mejora sensible respecto al poliestireno y también respecto al PSf reforzado con la fibra sin tratar. Por lo que respecta al compuesto de PSfv reforzado con vidrio, su carga en el límite elástico solamente supera a la del PSft en un 12%.

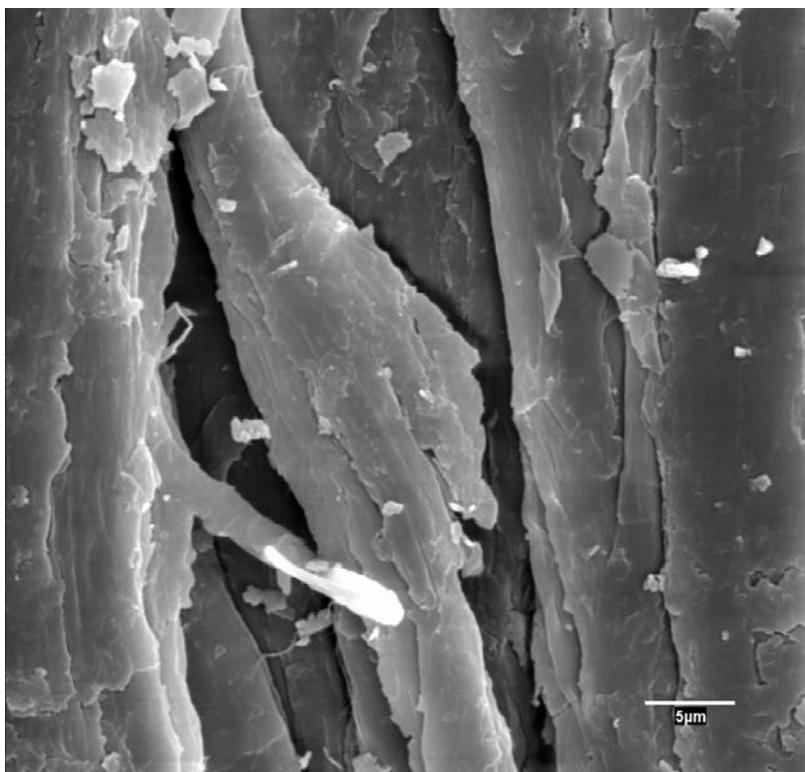
Esta situación se produce a pesar de que no se ha podido demostrar la existencia de una reacción de esterificación entre los grupos hidroxilo de la celulosa y el AKD formando  $\beta$ -cetoesteres tal como indica la teoría de encolado o tratamiento con AKD.

En el espectro de la figura 4.2.9 se puede observar que no hay ninguna transformación, por lo menos apreciable, desde el punto de vista de transformación, en el filamento de cáñamo. La investigación de esta transformación química tampoco se ha podido constatar al eliminar por sustracción el espectro del cáñamo del cáñamo tratado con AKD (Isogai, 1999).

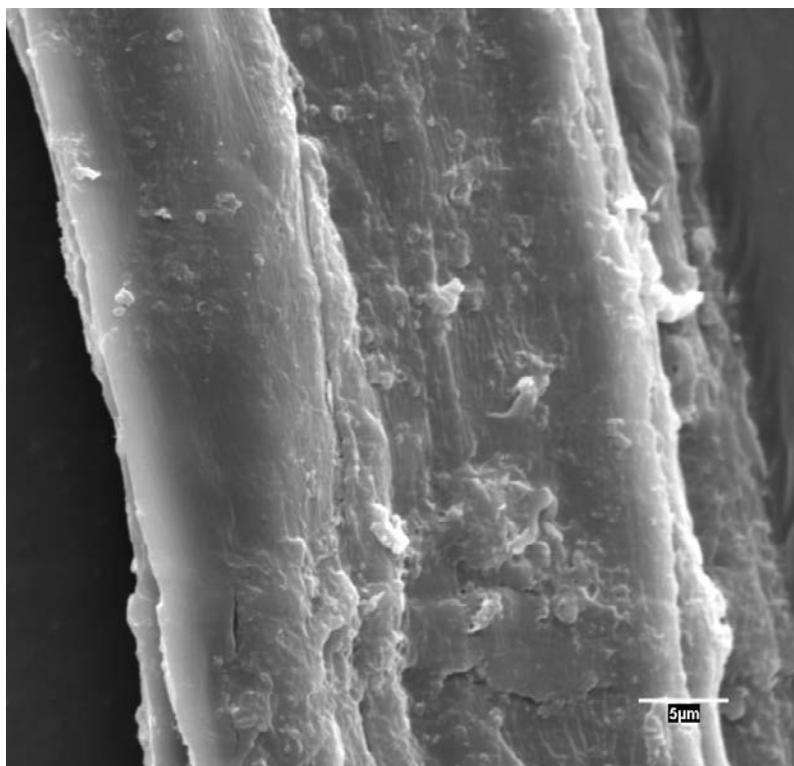


**Figura 4.2.9** Espectros FTIR comparativos de la fibra de cáñamo y de la fibra de cáñamo tratada con AKD

Ahora bien al comparar la figura 4.2.10a i 4.2.10b, las fotografías de la superficie de las fibras no tratadas y tratadas se observa un cambio de rugosidad en la superficie. Ello indicaría la presencia de AKD en la superficie del filamento de cáñamo.



**Figura 4.2.10a** Superficie de una fibra de cáñamo sin tratar



**Figura 4.2.10b** Superficie de una fibra de cáñamo tratada con AKD

Por tanto es posible que una parte del AKD haya sido retenido en la superficie del filamento por fuerzas de Van der Waals. En el campo de la tecnología papelera es ampliamente conocido que a pesar de tener poca extensión en la reacción, el AKD comunica a las fibras de celulosa propiedades hidrofugantes y de repelencia del agua.

En este caso las fibras han sido sometidas a un test de medida de ángulo de contacto. El resultado ha sido que las fibras tratadas presentan un ángulo de contacto de  $43^\circ$  mientras que en las fibras no tratadas es de  $97^\circ$ . Este hecho indica que la fibra tratada ha experimentado una disminución de polaridad importante. Ello está en la línea del ensayo de polaridad del capítulo 3.

Otros ensayos cualitativos como el test de absorción de humedad y el test de flotación muestran un comportamiento similar tal como se refleja en la tabla 4.2.4.

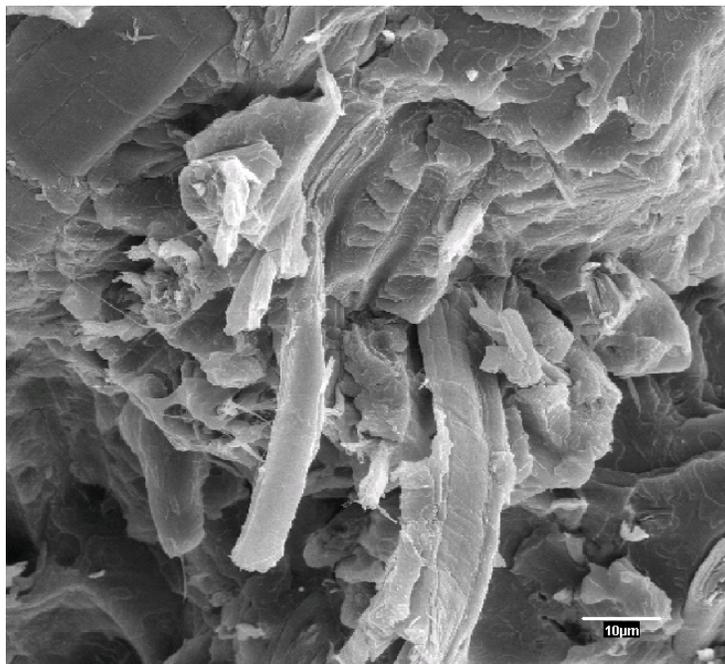
**Tabla 4.2.4** Absorción de humedad y flotación del cáñamo

| Material         | Absorción de humedad | Flotación                   |
|------------------|----------------------|-----------------------------|
| No tratadas      | 11,27%               | Se sumergen inmediatamente. |
| Tratadas con AKD | 2,29%                | Flotan más de una semana.   |

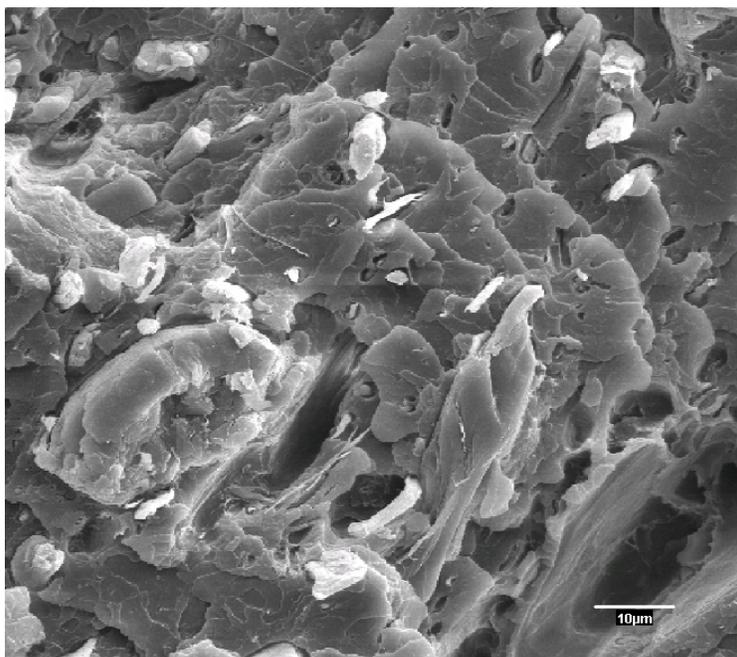
Además cuando se analiza, también mediante microscopio electrónico de rastreo la sección de las probetas de PS con filamentos de tratados con AKD y se comparan con los compuestos con filamentos sin tratar, se observa una gran diferencia en la interfase.

En las figuras 4.2.11a y 4.2.11b se muestran dos secciones de PSf y PSft en las que se observa que las fibras no tratadas al no estar compactadas por efecto del tratamiento, son mas flexibles y tienen un menor grado de orientación que las fibras tratadas en la masa de la matriz cuando entra al molde. Este efecto se deduce de las huellas dejadas en la superficie de la sección de rotura de la probeta por tracción, cuando las fibras no están tratadas

se nota la huella en muchos casos paralela a la fractura por tracción. En cambio, las fibras tratadas no dejan esta huella de forma tan apreciable, se pueden observar situadas en forma perpendicular a la rotura y por otro lado, también se observan más ancladas a la matriz.



**Figura 4.2.11a** Sección a la rotura de una probeta de PSf



**Figura 4.2.11b** Secciones a la rotura de una probeta de PSf

En cuanto al módulo de Young, tabla 4.2.2, experimenta crecimientos importantísimos. Así para el filamento de cáñamo sin tratar experimenta un crecimiento del 55% situándose en prácticamente en un 84% del valor obtenido, para el mismo porcentaje de refuerzo, para el compuesto reforzado con fibra de vidrio. La fibra de vidrio E presenta un módulo nominal de 70 GPa mientras que según la bibliografía el módulo del filamento de cáñamo, cuando se habla de microfibrillas de componentes papeleros, puede alcanzar valores de hasta los mismos 70GPa.

Aunque la bibliografía no nos muestra nada sobre la evolución del módulo del cáñamo desde su filamento original hasta la fibra individualizada y las microrfibrillas componentes de esta, si lo hacen con las fibras procedentes de la madera (Bledzki et al. 1999) como se muestra en al tabla 4.2.5 en la que se puede observar su evolución desde la madera a las simples cadenas de celulosa, calculado teóricamente.

**Tabla 4.2.5** Módulo de Young en función de la estructura

| <b>Material</b>   | <b>Módulo de Young</b> |
|---|------------------------|
| <b>Pasta mecánica</b>                                     | 10 GPa                 |
| <b>Fibra de pasta blanqueada o cruda</b>                  | 40 GPa                 |
| <b>Microfibrillas componentes de las fibras papeleras</b> | 70 GPa                 |
| <b>Cadenas de celulosa pura (teórico)</b>                 | 250 GPa                |

Como puede observarse el módulo de Young aumenta a medida que el material evoluciona creciendo en su contenido en celulosa y hacia su estructura fundamental. Por las características de los filamentos de cáñamo su módulo se debería situar por debajo de los 40GPa, más próximo a 20 que a 40 GPa.

Por lo que respecta a las fibras de vidrio de tipo E, este se situaría en 70 GPa a la salida de las toberas y se situaría cerca de los 40 GPa después de los procesos de transformación durante su fabricación. (Michaeli, W. 1987)

Por tanto las propiedades intrínsecas de los refuerzos son bien distintas y en cambio para un mismo porcentaje de refuerzo en peso esta diferencia no se manifiesta. En general se admite que, además de las propiedades intrínsecas y por tanto las propiedades que se imparten al material compuesto debería ser superiores, en el caso de la fibra de vidrio como tiene un módulo de 40 GPa la propiedad resultante debe ser superior a la de la matriz y inferior a la de la fibra de vidrio (Ver figura 2.8).

Ahora bien podría pensarse que a causa de las diferencia de peso específico y para un mismo porcentaje en peso de refuerzo la cantidad de fibras de cáñamo sería superior a la de las fibras de vidrio.

Esto no es así ya que, como puede deducirse del estudio dimensional de las fibras en el transcurso de las operaciones de extrusión e inyección, 4.2.6.1 a 4.2.6.4, el número de fibras de vidrio por unidad de peso es superior a las de cáñamo, debido a las diferencias de longitud y diámetro de unas y otras, tal como veremos en la tabla 4.2.21. Ello denota un buen comportamiento del cáñamo como refuerzo para inyección de los materiales compuestos.

Este sería un factor que no explicaría que el módulo de los compuestos solamente difiere en menos de un 19%. Esta escasa diferencia, a pesar de la diferencia entre las respectivas propiedades intrínsecas, también debe estar favorecida por la buena dispersión de las fibras de cáñamo en la matriz y hay que tener en cuenta que ello se produce a pesar de la diferencia de polaridad entre el cáñamo y el poliestireno. En caso de que la polaridad no fuera tan dispar la dispersión se debería ver favorecida.

En cuanto el módulo del compuesto PSft no cambia respecto PSf. De hecho está reconocido que el módulo depende solamente del tipo de material, cantidad, y dispersión en la matriz (Karmaker et al. 1996). Si acaso de estos tres factores el que cambiaría sería la dispersión en la matriz como consecuencia del tratamiento hidrofobizante a que se ha sometido la fibra de vidrio en su superficie.

En la gráfica de la figura 4.2.12 se representa gráficamente la evolución de la Carga en la zona elástica, respecto al módulo elástico.

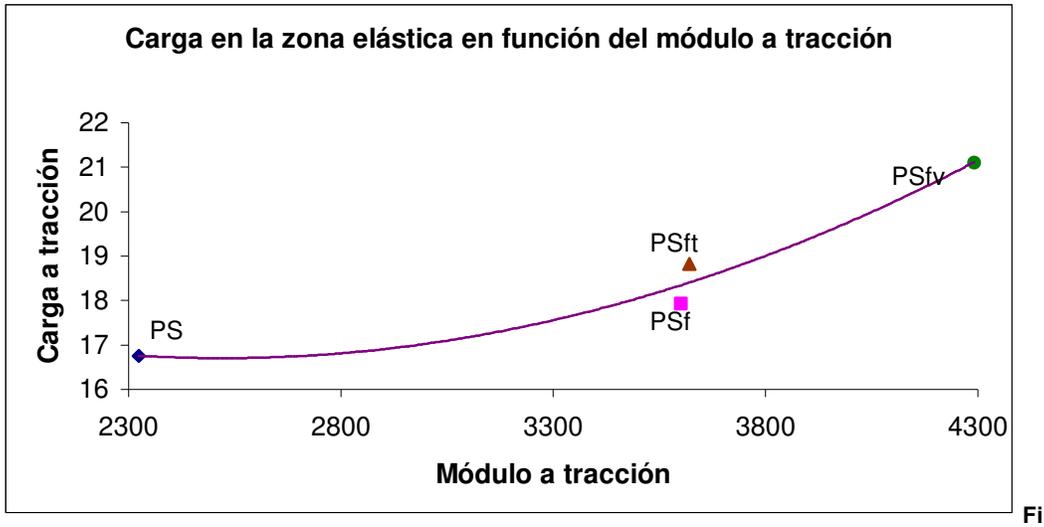


Figura 4.2.12 Diagrama carga-módulo elástico en el límite elástico.

El diagrama carga-módulo en el límite elástico refleja la evolución típica con la igualdad de módulos para cargas diferentes en un mismo material, independientemente de si está modificada o no.

#### 4.2.1.3 Trabajo consumido en la rotura del material por tracción

En la curva tipo de esfuerzo-deformación de la figura 4.2.13, al área que queda delimitada por la curva y el eje de abscisas, representa el trabajo absorbido para que se produzca la rotura de la probeta.

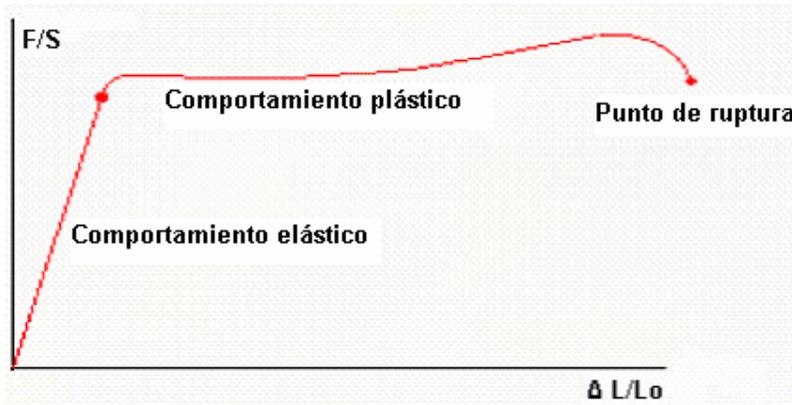


Figura 4.2.13 Curva clásica de un material dúctil sometido a esfuerzos de tracción

En los ensayos de materiales metálicos es frecuente expresar a esta energía en función del volumen de la probeta, se habla entonces de la tenacidad del material.

En el estudio, como lo que se hace es conocer su evolución, la expresamos referida a la sección del material que soporta el esfuerzo. En la tabla 4.2.6, junto a los valores del Módulo y Carga a tracción se pueden observar los de energía necesaria para producir la rotura del material. Se han añadido una columna de índices para cada característica, tomando como base 100 los valores correspondientes al PS y refiriendo los demás a esta base.

Se comprueba que con el incremento de módulo se necesita mayor energía para producir la rotura. Y también que el reforzado con fibras de vidrio necesita más energía que los reforzados con fibras de cáñamo.

**Tabla 4.2.6** Módulos, Cargas y trabajo a rotura por tracción.

| Material | $E_T^*$ |        | $C_T^*$ |        | $U_r^*$ |                |                  |        |
|----------|---------|--------|---------|--------|---------|----------------|------------------|--------|
|          | MPa     | Índice | MPa     | Índice | J       | $\sigma_{\pm}$ | J/m <sup>2</sup> | Índice |
| PS       | 2324,00 | 100,00 | 42,50   | 100,00 | 2,31    | 0,19           | 51.949           | 100    |
| PSf      | 3601,00 | 154,95 | 42,63   | 100,31 | 2,65    | 0,25           | 59.666           | 115    |
| PSft     | 3620,00 | 155,77 | 43,29   | 101,86 | 2,61    | 0,17           | 58.966           | 114    |
| PSfv     | 4291,00 | 184,64 | 43,66   | 102,73 | 2,74    | 0,29           | 61.811           | 119    |

\* $E_T$  Módulo elástico a tracción

\* $C_T$  Carga a tracción

\* $U_{rT}$  Trabajo a rotura por tracción

De los datos de la tabla anterior, se comprueba que el efecto de las fibras de refuerzo sobre las propiedades del material no es lineal, mientras los módulos aumentan un 84,64%, el trabajo a rotura lo hace un 19%, no obstante lo importante es verificar la alta correlación existente entre estas propiedades.

Los materiales reforzados necesitan una cantidad de energía para producir la rotura mayor que el no reforzado, y el reforzado con fibras de vidrio mayor energía que los reforzados con fibras de cáñamo.

En el gráfico de la figura 4.2.14 se representa las características relacionadas Módulo elástico y trabajo necesario para la rotura.

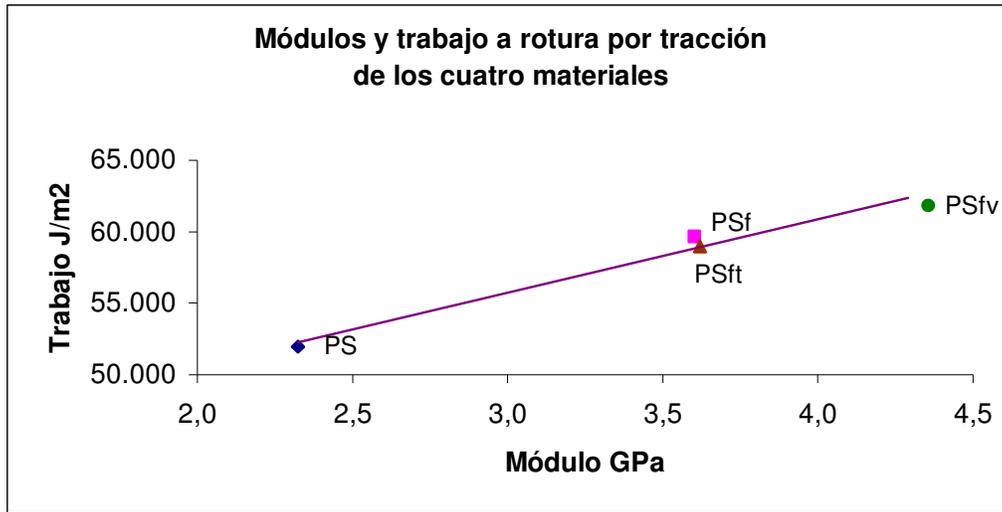


Figura 4.2.14 Trabajo a rotura en función del módulo elástico a tracción

También destacamos que los dos materiales que se refuerzan con fibras de cáñamo, alcanzan un valor muy cercano de ambas propiedades. Lo cual indica, la poca influencia que ejerce el tratamiento de AKD sobre estas dos propiedades.

En la tabla 4.2.3 se reflejaban los valores de carga a tracción y alargamiento de las probetas en el límite elástico. Ello permite calcular de una forma teórica pero muy aproximada las energías elásticas de los diferentes materiales, es decir el área correspondiente al tramo de no deformación del material, como se refleja en la tabla 4.2.7. En la literatura científica se denomina a este parámetro módulo de resiliencia y se define como la energía absorbida por el material cuando se le somete a una fuerza, y la energía cedida por el material al desaparecer la fuerza.

**Tabla 4.2.7** Módulos de resiliencia.

| <b>Material</b> | <b><math>E_R</math> (J/m<sup>2</sup>)</b> | <b><math>U_R</math> (J/m<sup>2</sup>)</b> | <b>% <math>E_R/U_R</math></b> |
|-----------------|---|---|-------------------------------|
| <b>PS</b>       | 6284                                      | 51949                                     | 12,1                          |
| <b>PSf</b>      | 5603                                      | 58666                                     | 9,4                           |
| <b>PSft</b>     | 5649                                      | 58966                                     | 9,6                           |
| <b>PSfv</b>     | 5572                                      | 61811                                     | 9,0                           |

De acuerdo con los cálculos efectuados se puede observar que la mayor parte del trabajo a la rotura se emplea en la deformación, no recuperable, del material. Es decir, la carga máxima en el punto de rotura corresponde a un material que ya ha experimentado una deformación irre recuperable.

Por otra parte, el módulo de resiliencia muestra un comportamiento o evolución que cualitativamente es acorde con el módulo elástico a tracción de los materiales. Es decir, cuando más rígido es el material menor es su módulo de resiliencia.

#### **4.2.1.4 Características específicas a tracción**

En la construcción de elementos mecánicos ligeros, cada vez más, se buscan materiales que además de cumplir las especificaciones mecánicas que lo hagan el mínimo peso. Se trata de obtener materiales con las mejores propiedades específicas, entendiendo como tales el valor de cada propiedad determinada dividida por su peso específico.

**Tabla 4.2.8** Módulos y Cargas a tracción absoluta y específica.

| Material    | $E_T^*$ |                | $C_T^*$ |                | $\rho^*$ | $E_{ET}^*$ | $C_{ET}^*$ |
|-------------|---------|----------------|---------|----------------|----------|------------|------------|
|             | MPa     | $\sigma_{\pm}$ | Mpa     | $\sigma_{\pm}$ |          |            |            |
| <b>PS</b>   | 2324    | 30,3           | 42,50   | 1,21           | 1,04     | 2225,98    | 40,71      |
| <b>PSf</b>  | 3601    | 172,0          | 42,63   | 1,80           | 1,15     | 3143,53    | 37,21      |
| <b>PSft</b> | 3620    | 184,0          | 43,29   | 0,65           | 1,14     | 3166,97    | 37,87      |
| <b>PSfv</b> | 4291    | 204,0          | 43,66   | 0,87           | 1,27     | 3384,45    | 34,44      |

- $E_T$  Módulo elástico a tracción
- $C_T$  Carga a tracción
- $\rho$  Peso específico del material
- $E_{ET}$  Módulo elástico específico a tracción
- $C_{ET}$  Carga específica a tracción

Para los materiales que estudiamos, se recogen las propiedades anteriormente tratadas y las específicas correspondientes a módulo y carga. Para calcular los valores específicos son necesarios los pesos específicos de de cada material. Los valores que aparecen en la tabla proceden de las determinaciones realizadas expuestas en los apartados 3.3.2.15 y A4.2.1.1.

Las propiedades específicas a la tracción, calculadas en el límite de rotura denotan, sobretodo que los compuestos reforzados con cáñamo tienen mejores propiedades que los reforzados con fibras de vidrio.

Pero como se ha dicho anteriormente donde se deben analizar con más detenimiento es en el límite elástico de los materiales.

A partir de la tabla 4.2.3 se pueden calcular las propiedades específicas a tracción en el límite elástico, así como su evolución tomando como índice 100 para las propiedades específicas del poliestireno. Para ello se toman los pesos específicos de la tabla 4.2.8 para los diferentes materiales. La tabla 4.2.9 refleja dichas propiedades.

**Tabla 4.2.9** Propiedades específicas a tracción en el límite elástico.

| Material    | $C_{ETze}^*$ (MPa) | $\epsilon_{ETze}^*$ | $C_{ETze}^{i*}$ | $\epsilon_{ETze}^{i*}$ |
|-------------|--------------------|---------------------|-----------------|------------------------|
| <b>PS</b>   | 16,12              | 0,72                | 100,00          | 100,00                 |
| <b>PSf</b>  | 15,59              | 0,54                | 96,71           | 75,00                  |
| <b>PSft</b> | 16,51              | 0,53                | 102,42          | 73,60                  |
| <b>PSfv</b> | 16,62              | 0,42                | 103,10          | 58,32                  |

$C_{ETze}$  Carga específica a tracción en la zona elástica

$C_{ETze}^i$  Índice carga específica a tracción en la zona elástica (%)

$\epsilon_{ETze}$  Alargamiento específico a tracción en la zona elástica (%)

$\epsilon_{ETze}^i$  Índice alargamiento específico a tracción en la zona elástica (%)

Como se puede observar en la tabla 4.2.9, la carga específica a tracción en el límite elástico, es similar para los tres materiales reforzados y el PS que es el material más ligero. Cabe recordar, que la carga absoluta a tracción en el límite elástico progresa, creciendo con el tipo de refuerzo, cáñamo y vidrio.

También puede observarse que el alargamiento específico, tiene una evolución normal y lógica de acuerdo con el aumento de la rigidez del material.

Finalmente, los módulos específicos del material reforzado con cáñamo (ver tabla 4.2.8), se aproximan al PSfv. Siendo este último un 6,5% superior al PSf.

## 4.2.2 RESPUESTA A LA FLEXIÓN

### 4.2.2.1 Módulo y Carga

De los resultados de los ensayos a flexión, tabla 4.2.10 se constata que el aporte de fibras hace incrementar las características a flexión de los materiales reforzados, en un orden de magnitud semejante al alcanzado para tracción.

Como se puede ver en la tabla 4.2.10 el módulo del PS reforzado con fibra de vidrio se incrementa en un 80% mientras que la carga solo lo hace 9,98%. En este sentido se constata que los resultados son del mismo orden de magnitud que los alcanzados con los ensayos a tracción.

**Tabla 4.2.10** Módulos y Cargas máximas a flexión.

| Material    | $E_F$   |                |        | $C_F$               |                |        |
|-------------|---------|----------------|--------|---------------------|----------------|--------|
|             | MPa     | $\sigma_{\pm}$ | Índice | MPa/mm <sup>2</sup> | $\sigma_{\pm}$ | Índice |
| <b>PS</b>   | 2421,00 | 59,00          | 100,00 | 57,19               | 0,60           | 100,00 |
| <b>PSf</b>  | 3344,00 | 75,00          | 138,12 | 58,78               | 2,87           | 102,78 |
| <b>PSft</b> | 3910,00 | 40,00          | 161,50 | 59,59               | 2,28           | 104,20 |
| <b>PSfv</b> | 4356,00 | 172,00         | 179,93 | 62,90               | 1,55           | 109,98 |

$E_F$  Módulo elástico a flexión [MPa]

$C_F$  Carga a flexión [MPa/mm<sup>2</sup>]

Según la bibliografía (Karmaker, A.C. 1996) las propiedades de PSf y el PSft no deberían ser diferentes. Es probable que la diferencia sea debida a una mejora atribuible al proceso de dispersión de las fibras en la matriz.

La observación de las gráficas, figura 4.2.15 fuerza a flexión-extensión muestra un comportamiento a flexión a rotura sustancialmente diferente al comportamiento a flexión en el límite elástico, tal y como sucedía en el caso de tracción en el límite elástico.

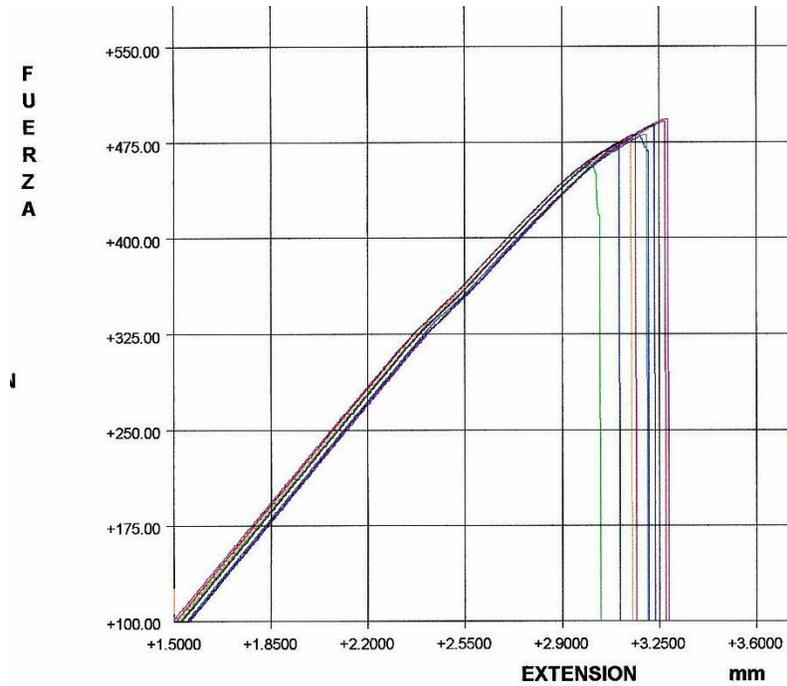


Figura 4.2.15 Curva fuerza-deformación a flexión

En la tabla 4.2.11 se muestran las propiedades a flexión en el límite elástico.

Tabla 4.2.11 Características de los materiales en el límite elástico a flexión.

| Material | $f_{Fze}^*$ (N) | $\epsilon_{Fze}^*$ (%) | $C_{Fze}^*$ (MPa) | $f_{Fze}^{i*}$ | $\epsilon_{Fze}^{i*}$ | $C_{Fze}^{i*}$ |
|----------|-----------------|------------------------|-------------------|----------------|-----------------------|----------------|
| PS       | 227,6           | 0,85                   | 32,57             | 100            | 100                   | 100            |
| PSf      | 303,6           | 0,79                   | 43,44             | 133,37         | 93,86                 | 133,25         |
| PSft     | 315             | 0,77                   | 45,07             | 138,4          | 90,78                 | 138,4          |
| PSfv     | 317,1           | 0,62                   | 45,37             | 139            | 73,6                  | 139,30         |

\* $f_{Fze}$  Fuerza a flexión en la zona elástica

\* $f_{Fze}^i$  Índice de fuerza a flexión en la zona elástica (%)

\* $\epsilon_{Fze}$  Alargamiento a flexión en la zona elástica (%)

\* $\epsilon_{Fze}^i$  Índice de alargamiento a flexión en la zona elástica (%)

\* $C_{Fze}$  Carga flexión en la zona elástica

\* $C_{Fze}^i$  Índice de carga a flexión en la zona elástica (%)

Como se puede observar, en este caso la fuerza a flexión experimenta un crecimiento sustancial desde del PS hasta los compuestos reforzados con las fibras de vidrio.

El alargamiento, en este caso en forma de flecha, va disminuyendo a medida que aumenta la rigidez y como consecuencia el aumento del modulo.

En cuanto a la carga a flexión en el límite elástico se constata que existe un incremento del orden del 33% cuando se ha reforzado el PS con fibras de cáñamo. Este es un resultado a destacar, debido a la poca afinidad que presentan estas fibras con la matriz de PS. También que la carga a tracción en el límite elástico de las fibras tratadas aumenta adicionalmente casi un 4% respecto a la fibra sin tratar y que este valor es sensiblemente igual al del PSfv y, finalmente la del material reforzado con fibra de vidrio un 40% superior respecto al PS sin reforzar.

Referente a los índices que cuantifican el efecto del refuerzo sobre la matriz de PS, se puede observar que la fuerza a flexión aumenta con las fibras de refuerzo, logrando valores máximos con el refuerzo de fibra de vidrio. Asimismo, los índices de alargamiento a flexión, muestran una disminución de este parámetro proporcional al aumento de rigidez, alcanzando así valores mínimos con el refuerzo de fibra de vidrio. Y finalmente, se puede observar que los índices de la carga a flexión están en consonancia con lo comentado anteriormente.

Como veremos en capítulo 4.5 con los ciclos de reciclado, las características a rotura, de los tres materiales reforzados disminuyen, pero siguen guardando las diferencias entre ellos que tienen al ser fabricados. Es bien probable que si las propiedades a rotura siguen guardando las diferencias iniciales, es de esperar que siga ocurriendo con las propiedades en el límite elástico. Por tanto, disminuirán por efecto de los ciclos, pero se mantendrá entre ellas las diferencias iniciales.

#### **4.2.2.2 Características específicas a flexión**

Tal como se ha hecho con las características específicas a tracción, se calcula ahora con las características a flexión. En la tabla 4.2.12 se agrupan los valores absolutos y específicos. Igual que se encontró con las características a la tracción, aparece ahora con las propiedades a flexión, los módulos específicos se incrementan y las cargas específicas disminuyen.

**Tabla 4.2.12** Módulos y Cargas absolutas y específicas a flexión

| Material    | $E_F^*$ |                | $C_F^*$ |                | $\rho^*$ | $E_{EF}^*$ | $C_{EF}^*$ |
|-------------|---------|----------------|---------|----------------|----------|------------|------------|
|             | MPa     | $\sigma_{\pm}$ | MPa     | $\sigma_{\pm}$ | gr./cc   | MPa/gr./cc | MPa/gr./cc |
| <b>PS</b>   | 2421    | 59,0           | 57,19   | 0,60           | 1,04     | 2318,89    | 54,78      |
| <b>PSf</b>  | 3344    | 75,0           | 58,78   | 2,87           | 1,15     | 2919,18    | 51,31      |
| <b>PSft</b> | 3910    | 40,0           | 59,59   | 2,28           | 1,14     | 3420,68    | 52,13      |
| <b>PSfv</b> | 4356    | 172,0          | 62,90   | 1,55           | 1,27     | 3435,72    | 49,61      |

$E_F$  Módulo elástico a flexión

$E_{EF}$  Módulo elástico específico a flexión

$C_F$  Carga a flexión

$C_{EF}$  Carga específica a flexión

$\rho$  Peso específico del material

La interpretación se debe realizar basándose en los resultados de los ensayos de estos materiales, hemos visto que las cargas a rotura en los cuatro materiales son semejantes mientras que los módulos aumentaban al hacerlo la rigidez del material. Al determinar los valores de estas características en su forma específica las diferencias se acentúan por los pesos específicos de los compuestos. El más afectado es el de mayor peso específico, en este caso el PSfv, en este sentido destaca que la carga a rotura es mayor en los materiales reforzados con fibras de cáñamo que con las de vidrio.

Para verificar los supuestos anteriores se han calculado las cargas específicas en el límite elástico que se presentan en la tabla 4.2.13.

**Tabla 4.2.13** Propiedades específicas a flexión en el límite elástico

| Material    | $C_{EFze}^*$ (MPa) | $\epsilon_{EFze}^*$ (%) | $C_{EFze}^i$ | $\epsilon_{EFze}^i$ |
|-------------|--------------------|-------------------------|--------------|---------------------|
| <b>PS</b>   | 31,32              | 0,82                    | 100,00       | 100,00              |
| <b>PSf</b>  | 37,80              | 0,69                    | 120,70       | 84,15               |
| <b>PSft</b> | 39,54              | 0,68                    | 126,24       | 82,93               |
| <b>PSfv</b> | 35,73              | 0,49                    | 113,87       | 59,75               |

$C_{EFze}$  Carga específica a flexión en la zona elástica [MPa]

$C_{EFze}^i$  Índice carga específica a flexión en la zona elástica (%)

$\epsilon_{EFze}$  Alargamiento específico a flexión en la zona elástica (%)

$\epsilon_{EFze}^i$  Índice alargamiento específico a flexión en la zona elástica (%)

Puede observarse que los valores de la carga específica son entre el 20 y el 26% mayores en los materiales reforzados con fibras de cáñamo respecto al PS sin reforzar y también que estos dos materiales PSf y PSft alcanzan unos valores superiores en un 13% a la carga específica del material reforzado con fibras de vidrio.

Finalmente, en un diagrama carga-módulo se muestra la evolución de las propiedades específicas a flexión en el límite elástico.

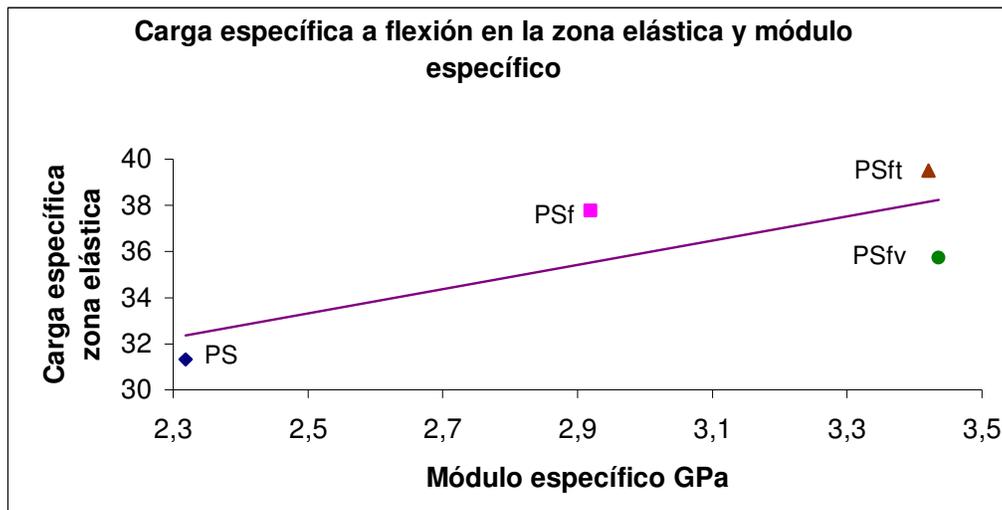


Figura 4.2.16 Módulo-carga específicos en el límite elástico a la flexión

### 4.2.3 RESPUESTA AL IMPACTO

La resistencia al impacto mide la capacidad del material para soportar un choque. En la tabla 4.2.14 se pueden ver los valores de la energía necesarios para lograr la rotura. Se destaca la disminución de energía que es necesaria con el aporte de fibras de refuerzo, y las diferencias que se alcanzan entre las fibras de cáñamo y las de vidrio.

Existen pocos estudios realizados sobre el comportamiento a impacto de plásticos reforzados con fibras naturales si los comparamos con los realizados sobre plásticos reforzados con fibras de vidrio. Un estudio realizado sobre diferentes composites de poliéster (Pavithran, 1991) muestra que en general el incremento de la energía a rotura va acompañado de una reducción de la rigidez.

A esta propiedad se la denomina tenacidad (Riba, C. 1998), cumpliéndose que cuanto mayor es la rigidez del material menor es su tenacidad. En nuestro caso se constata, como puede verse en la tabla 4.2.14 que con el aporte de fibras hemos aumentado la rigidez del material pero disminuidos su tenacidad.

**Tabla 4.2.14** Energía consumida para la rotura por impacto Charpy

| Material | $U_{ri}$         |                |        |
|----------|------------------|----------------|--------|
|          | J/m <sup>2</sup> | $\sigma_{\pm}$ | Índice |
| PS       | 26,16            | 4,48           | 100,00 |
| PSf      | 9,28             | 0,68           | 35,48  |
| PSft     | 9,37             | 0,74           | 35,82  |
| PSfv     | 12,49            | 1,36           | 47,75  |

$U_{ri}$  Energía de rotura por impacto

Con las fibras de cáñamo empleadas la tenacidad disminuye un 64,52% y con las fibras de vidrio algo menos, un 52,25%.

Estas diferencias están relacionadas con la resistencia de las fibras y también con el grado de orientación en el interior del material. En el proceso de inyección, al entrar el material en el molde hay una tendencia a que las fibras opongan la mínima oposición al flujo de material, de tal forma que tienden a colocarse en el sentido longitudinal paralelas al eje de entradas que sigue el material en el molde (Ver figura 2.1). En el caso de las fibras de vidrio, debido a su rigidez mucho mayor que las fibras de cáñamos, se orientan mejor que estas.

En la reproducción de las secciones de rotura de los materiales efectuadas mediante MER, se aprecia este efecto. En los materiales reforzados con fibras de vidrio no quedad huellas de fibras que hayan estado “cruzadas” al sentido del flujo, en cambio en los reforzados con fibras de cáñamo si que se pueden observar (Ver figuras 4.2.11 a y b).

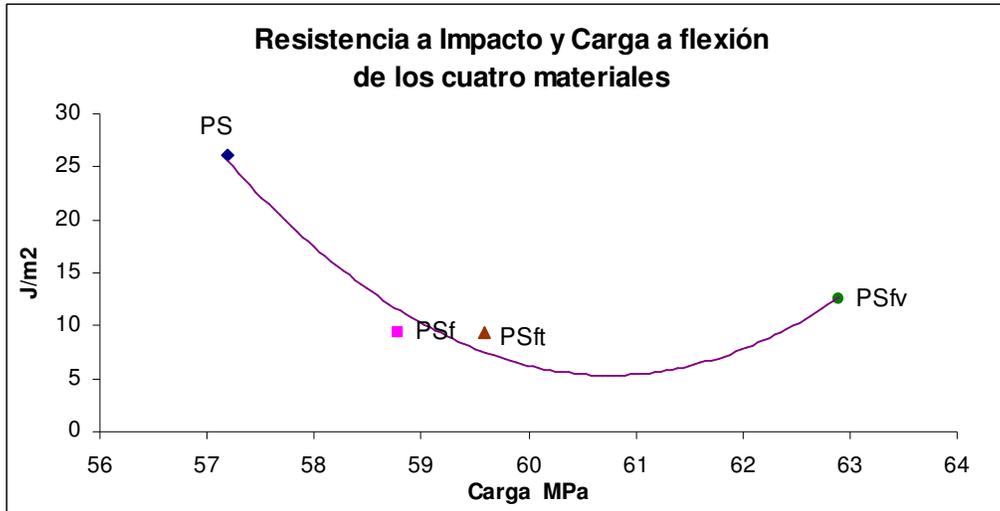


Figura 4.2.17 Energía en función de la carga específica a flexión

#### 4.2.4 DUREZA DE LOS MATERIALES

La dureza del material se relaciona con la capacidad al desgaste y a la resistencia a la penetración (Askeland, D.R. 2001).

Los valores alcanzados por los cuatro materiales son del mismo orden de magnitud, tabla 4.2.15. Ahora bien si que se debe destacar que el valor menor corresponde a la fibra de vidrio y el mayor con un 6,74% corresponde a las fibras de cáñamo tratadas con AKD, y que tal como veremos en este mismo capítulo, se puede relacionar este hecho con el efecto detectado del AKD sobre las fibras de cáñamo en el sentido de compactar los paquetes de las fibras tratadas.

Tabla 4.2.15 Dureza Rockwell

| Material | R <sub>w</sub> | $\sigma_{\pm}$ | Índice |
|----------|----------------|----------------|--------|
| PS       | 90,95          | 0,90           | 100,00 |
| PSf      | 93,79          | 1,23           | 103,12 |
| PSft     | 96,79          | 0,88           | 106,42 |
| PSfv     | 90,66          | 0,86           | 99,68  |

R<sub>w</sub> Dureza Rockwell

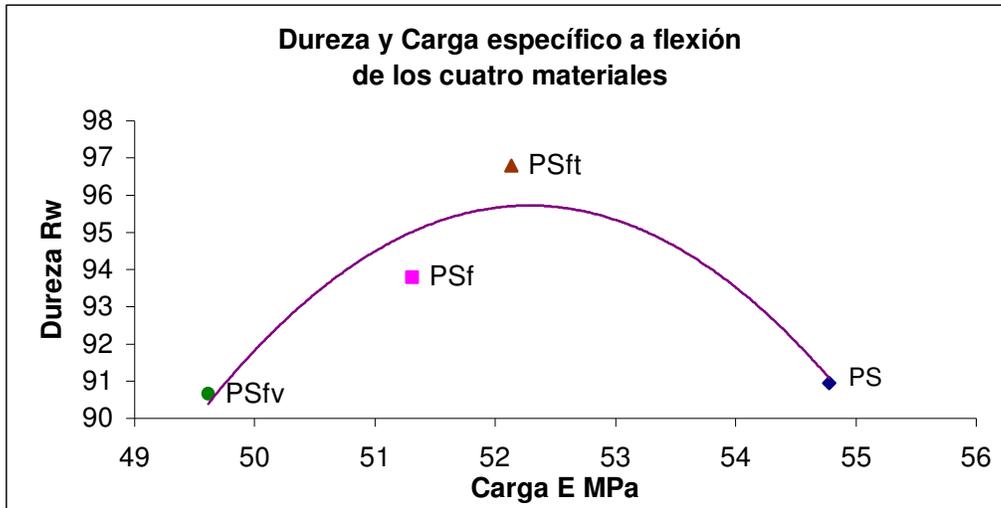


Figura 4.2.18 Dureza en función de la Carga específica a flexión

Por la forma como se realizan los ensayos de flexión y dureza, se ha verificado la existencia de correlación entre estas dos propiedades, en la gráfica de la figura 4.2.18 se han relacionado la dureza en función de la carga específica a la flexión. Quizás existe relación entre fibras de refuerzo de la misma naturaleza (entre las de cáñamo), pero no entre refuerzos de distinta naturaleza, por lo que descartamos la posible relación.

#### **4.2.5 FACTORES DE EFICACIA ENTRE LA MATRIZ Y LAS FIBRAS DE REFUERZO**

La regla de las mezclas predice el comportamiento del material compuesto a partir de las propiedades de los componentes, del valor en volumen del refuerzo y del grado como la matriz transmite la carga aplicada a la fibra mediante la siguiente ecuación:

$$M_c = (M_f \times V_f) + M_m (1 - V_f)$$

En este proceso de transmisión de la carga desde la matriz a la fibra es de importancia principal la magnitud que representa las condiciones en la interfase matriz- fibra.

Esta magnitud es un parámetro complejo donde los factores que juegan el papel más destacado son:

$\eta_1$  = Factor de orientación de las fibras en la dispersión con la matriz

$\eta_2$  = Factor de acoplamiento entre fibras y matriz

$\eta_3$  = Factor de dimensión de la fibra

En el anexo a este capítulo A.4.2.1.2 a A.4.2.1.3 se recogen las operaciones realizadas para determinar las fracciones de volumen de las fibras de refuerzo que se corresponden con las fracciones en peso empleadas para la fabricación de los tres materiales reforzados.

Para calcular el módulo teórico que deberían tener los materiales que hemos fabricado, partimos de la ecuación de la regla de las mezclas, tomando como módulo de la matriz el valor experimental (Ver tabla 4.2.2) y como módulos de las fibras unos valores prudencialmente menores de los que cita la bibliografía (25 GPa para en cáñamo y 40 GPa para la fibra de vidrio) tenemos:

$$M_c = (M_f \times V_f) + M_m (1 - V_f)$$

Para los materiales reforzados con fibras de cáñamo

$$M_{c1} = (25 \times 0,23199) + ((2,324 \times (1 - 0,23199))) = 7,5846 \text{ GPa}$$

$$M_{c2} = (25 \times 0,23366) + ((2,324 \times (1 - 0,23366))) = 7,6224 \text{ GPa}$$

Y para el material reforzado con fibras de vidrio:

$$M_{c3} = (40 \times 0,1546141) + ((2,324 \times (1 - 0,1546141))) = 8,149 \text{ GPa}$$

Como se puede ver en la tabla 4.2.16, los valores que predice la regla de las mezclas, son muy superiores a los obtenidos experimentalmente:

**Tabla 4.2.16** Valores teóricos y experimentales de los diferentes materiales.

| Material | $E_T$ Teórico (GPa) | $E_T$ Experimental (GPa) |
|----------|---------------------|--------------------------|
| PSf      | 7,5746              | 3,601                    |
| PSft     | 7,6224              | 3,620                    |
| PSfv     | 8,149               | 4,291                    |

La justificación de las diferencias entre los valores teóricos y los valores obtenidos experimentalmente, radican en los cálculos realizados ya que hemos supuesto que la interfase matriz-refuerzo tiene un valor máximo, es decir, toda la fuerza que se aplique a la matriz pasara al refuerzo hasta que se alcance el valor de carga máxima a la rotura del esfuerzo.

La realidad no es así, ya que debido a los factores de forma, de orientación de las fibras y el grado de acoplamiento entre ellos no es del 100% eficaz y eso se traduce en que los materiales fabricados alcanzan módulos muy inferiores. Por esta razón se estima que factor global que multiplica la fracción de fibras en la ecuación de la regla de las mezclas debe tener un valor muy inferior a la unidad.

A este factor global lo representamos por  $\eta_T$ , y estimamos que es el resultado de la acción que ejercen los factores  $\eta_1$ ,  $\eta_2$ , y  $\eta_3$ . De tal forma, que consideramos:

$$\eta_T = \eta_1 \times \eta_2 \times \eta_3$$

Si incluimos este factor en la ecuación de la regla de las mezclas quedaría de esta forma:

$$M_c = \eta_T (M_f \times V_f) + M_m (1 - V_f)$$

Si en esta ecuación sustituimos  $M_c$  por el valor obtenido experimentalmente (ver tabla 4.2.2) y dejamos los mismos valores para el resto de los parámetros tenemos:

$$MC_{PSf} = \eta_{Tf} (25 \times 0,23199) + ((2,324 \times (1 - 0,23199))) = 3,601 \text{ GPa}$$

$$MC_{PSft} = \eta_{Tft} (25 \times 0,23366) + ((2,324 \times (1 - 0,23366))) = 3,620 \text{ GPa}$$

$$MC_{PSfv} = \eta_{Tfv} (40 \times 0,1546141) + ((2,324 \times (1 - 0,1546141))) = 4,291$$

De donde se deduce el valor de este factor global para cada material:

$$\eta_{if} = (MC - (M_m \times (1 - V_f))) / (M_f \times V_f)$$

$$\eta_{Tf} = 0,31314190$$

$$\eta_{Tft} = 0,31482082$$

$$\eta_{Tfv} = 0,37598821$$

Obtenemos los valores que agrupamos en la tabla 4.2.17.

**Tabla 4.2.17** Factor global de acoplamiento matriz -fibra

| Material     | $\eta_{\tau}$ | Índices   |          |
|--------------|---------------|-----------|----------|
| <b>PS1f</b>  | 0,31314190    | 100,00    | -        |
| <b>PS1ft</b> | 0,31482082    | 100,5361  | 100      |
| <b>PS1fv</b> | 0,37598821    | 120,06959 | 119,4292 |

Insistimos que este valor pertenece al coeficiente agrupa los efectos de longitud media de las fibra de refuerzo, la relación longitud / diámetro media de las fibras, factor de orientación de las fibras en la matriz y factor de acoplamiento entre fibras y matriz.

Se puede observar que el valor del factor global correspondiente al material reforzado con fibras de cáñamo tratadas con AKD es ligeramente superior al del material reforzado con fibras de cáñamo no tratadas.

Esta diferencia entre los dos factores, indica el beneficio logrado con el tratamiento. Con las fibras tratadas obtenemos un ligero aumento del módulo

respecto a las no tratadas que valoramos en un 0,53% superior, en cambio con las fibras de vidrio este coeficiente se incrementa en un 20%

Si repetimos el proceso anterior, pero sustituimos los valores de los módulos por los valores de los módulos específicos el valor de los coeficientes globales adquiere el siguiente valor:

$$MC_{PSf} = \eta_{Tf} ((25/1,481602) \times 0,23199) + ((2,324/1,044035) \times (1 - 0,23199)) = 3601/1,145529 \text{ GPa}$$

$$MC_{PSft} = \eta_{Tft} ((25/1,467866) \times 0,23366) + ((2,324/1,044035) \times (1 - 0,23366)) = 3,620/1,143048 \text{ GPa}$$

$$MC_{PSfv} = \eta_{Tfv} ((40/2,447134) \times 0,1546141) + ((2,324/1,044035) \times (1 - 0,1546141)) = 4,290/1,267857 \text{ GPa}$$

Despejando los coeficientes obtenemos:

$$\eta_{Tf} = 0,3637 \quad \eta_{Tft} = 0,3671 \quad \eta_{Tfv} = 0,5942$$

En la tabla 4.2.18 se recogen los valores y se presentan también en forma de índices.

**Tabla 4.2.18** Factor global específico para el acoplamiento matriz - fibra

| Material     | $\eta_{\tau}$ | Índices  |          |
|--------------|---------------|----------|----------|
|              |               |          |          |
| <b>PS1f</b>  | 0,3637        | 100,00   | -        |
| <b>PS1ft</b> | 0,3671        | 100,9348 | 100      |
| <b>PS1fv</b> | 0,5942        | 163,3764 | 161,8632 |

Esta información es muy relevante ya que nos indica las posibilidades que tenemos para mejorar cualquiera de los tres materiales reforzados, actuando sobre la eficacia de la interfase.

Según estos valores el reforzado con fibras de vidrio puede mejorarse un 40%, pero con las fibras de cáñamo el potencial de mejora es mayor ya que podemos mejorar un 63%.

#### **4.2.6 LAS FIBRAS DE REFUERZO**

En el capítulo 3, apartados 3.3.2.1 a 3.3.2.4, se describen los procedimientos operatorios que se han empleado para la preparación de las fibras con anterioridad al proceso de difusión en la matriz de PS, para realizar el proceso de difusión y también el proceso de la inyección del material.

En el apartado 3.3.2.17 se ha descrito el procedimiento empleado para recuperar y analizar la morfología de las fibras después de haber sido inyectadas junto con la matriz polimérica de PS.

En este apartado se presentan los resultados del análisis dimensional de las fibras, de forma que nos permita determinar el efecto que les ha causado las operaciones del proceso. A partir de estos datos se intenta conocer la existencia o no, de las relaciones entre las propiedades de los materiales que hemos estado realizando anteriormente con los factores morfológicos de las fibras.

##### **4.2.6.1 Propiedades de las fibras recicladas**

Para conocer el efecto de cada operación del proceso sobre la estabilidad dimensional de las fibras, medimos las longitudes y diámetros de cada fibra antes y después de cada operación.

Analizar dimensionalmente las fibras antes de formar parte del compuesto resultaba factible de realizar. La dificultad estaba en conocer las dimensiones de las fibras una vez difundidas en la matriz polimérica y repetirlo antes y después de cada ciclo de reciclado.

Operando tal como hemos hecho (Ver apartado 3.3.2.17) llegamos a la obtención de los valores que se presentan en las tablas 4.2.19 a 4.2.21 donde se pueden observar el efecto causado a las fibras por cada operación del proceso.

**4.2.6.2 Efecto producido por la operación básica de corte con molino**

El punto de partida para la preparación de las fibras se inicio con el corte en el molino de cuchillas a fin de obtener un tamaño teórico de la longitud inferior a 10mm. Tanto las fibras de cáñamo, como las tratadas con AKD recibieron el mismo valor de corte.

Esta es la razón de que aparezcan ambas fibras con las mismas dimensiones después de esta operación. Los efectos de esta operación se pueden ver en la tabla 4.2.19

Las fibras de vidrio no aparecen en la tabla, por que no recibieron esta operación, venían cortadas por el fabricante.

**Tabla 4.2.19** Efecto de la operación de corte con molino sobre las dimensiones de las fibras

| Procedencia del Material  | L <sub>f</sub> (µm) |        | D <sub>f</sub> (µm) |       | L <sub>f</sub> /D <sub>f</sub> |        |
|---------------------------|---------------------|--------|---------------------|-------|--------------------------------|--------|
|                           | f                   | ft     | f                   | ft    | f                              | ft     |
| <b>Dimensión original</b> | 250000              | 250000 | 200                 | 200   | 1250                           | 1250   |
| <b>Corte con molino</b>   | 3131                | 3131   | 126,4               | 126,4 | 24,771                         | 24,771 |
| <b>Nº de reducciones</b>  | 79,85               | 79,85  | 1,58                | 1,58  | 50,46                          | 50,46  |

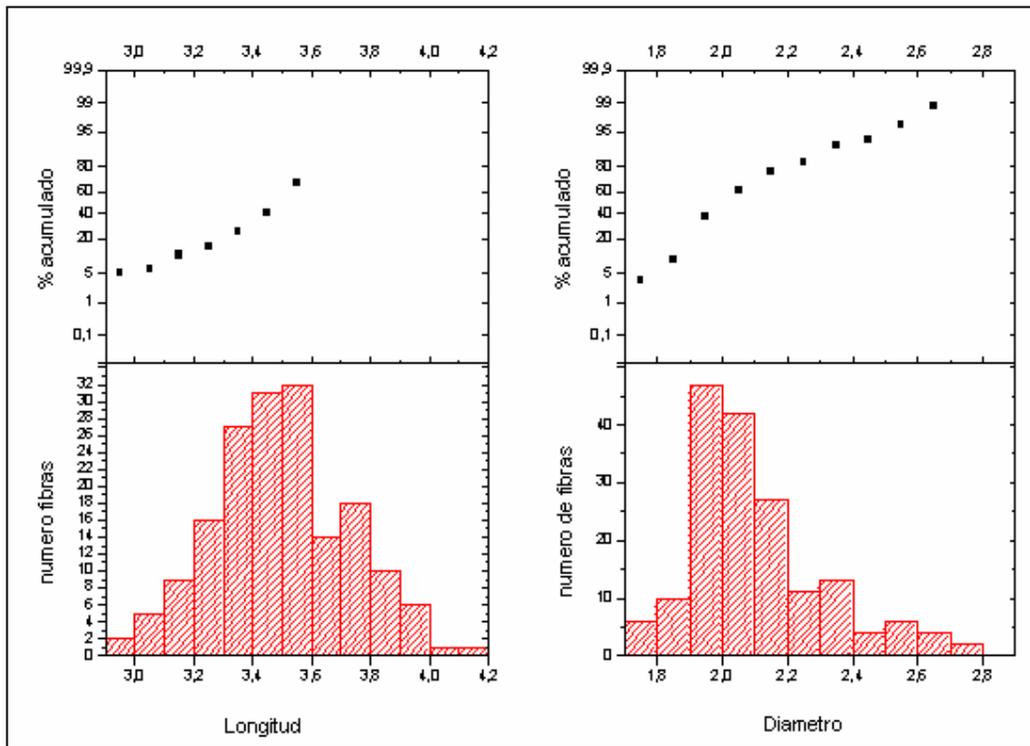
Tal como se puede apreciar, la operación de molino afecta a las dimensiones de las fibras tanto en longitud como en diámetro.

Si se compara la longitud después de la operación de corte con la longitud inicial, se ha producido una reducción de 79,85 veces. Respecto al diámetro la reducción es 1,58 veces. Y el efecto combinado de estos dos parámetros afecta a la relación longitud/diámetro con una reducción 50 veces.

La distribución de las longitudes y de diámetros derivada de la operación de corte, puede verse en la figura 4.2.19.

En todas las representaciones de la distribución de dimensiones de las fibras se ha recurrido a la normalización de los datos para disminuir la desviación estándar, calculándose la media geométrica de cada dimensión.

En las abcisas de los histogramas, los valores se expresan con el logaritmo de la longitud o/y diámetro, por lo tanto para poderlos interpretar se debe aplicar el  $\log^{-1}$  para cada uno de los valores. Así por ejemplo, si en las abcisas (figura 4.2.19) tenemos 3,4 la longitud será de  $10^{3,4} \mu\text{m}$ .



**Figura 4.2.19** Distribución de las dimensiones de las fibras después de la operación de corte con molino

Después de la operación de corte, las fibras se someten a un proceso por vía húmeda para la separación de los gruesos y cañas. A partir de aquí las fibras siguieron dos caminos, las que no recibirían ningún tratamiento se someten a una operación de secado. Las que deben ser tratadas con AKD (3.3.2.4) después del tratamiento también se someten a una operación de secado.

**4.2.6.3 Efecto producido por la operación de difusión de las fibras en la matriz de PS**

El proceso operatorio empleado para difundir las fibras en la matriz de PS se ha descrito en el apartado 3.3.2.5.

Para valorar el efecto producido sobre las fibras con esta operación, se recuperan las fibras tal como se describe en el apartado 3.3.2.17 y se procedió a su medición.

En la tabla 4.2.20 se pueden ver las dimensiones antes y después de la operación de difusión.

**Tabla 4.2.20** Efecto de la operación de difusión sobre el tamaño de las fibras

| Procedencia del Material    | L <sub>f</sub> (μm) |         |         | D <sub>f</sub> (μm) |       |       | L <sub>f</sub> /D <sub>f</sub> |       |       |
|-----------------------------|---------------------|---------|---------|---------------------|-------|-------|--------------------------------|-------|-------|
|                             | f                   | ft      | fv      | f                   | ft    | Fv    | f                              | ft    | fv    |
| <b>Dimensión de partida</b> | 3.131,0             | 3.131,0 | 3.000,0 | 126,4               | 126,4 | 1.000 | 24,77                          | 24,77 | 3     |
| <b>Dim. del recuperado</b>  | 599,4               | 481,4   | 324,5   | 41,0                | 43,0  | 10,6  | 14,65                          | 11,19 | 30,66 |
| <b>Nº de reducciones</b>    | 5,22                | 6,5     | 9,2     | 3,08                | 2,93  | 94,5  | 1,69                           | 2,26  | 0,09  |

Como puede verse esta operación afecta a la longitud y diámetro de los tres tipos de fibras. La fibra más afectada es la de vidrio que reduce su longitud 9,2 veces y 94,5 veces en su diámetro.

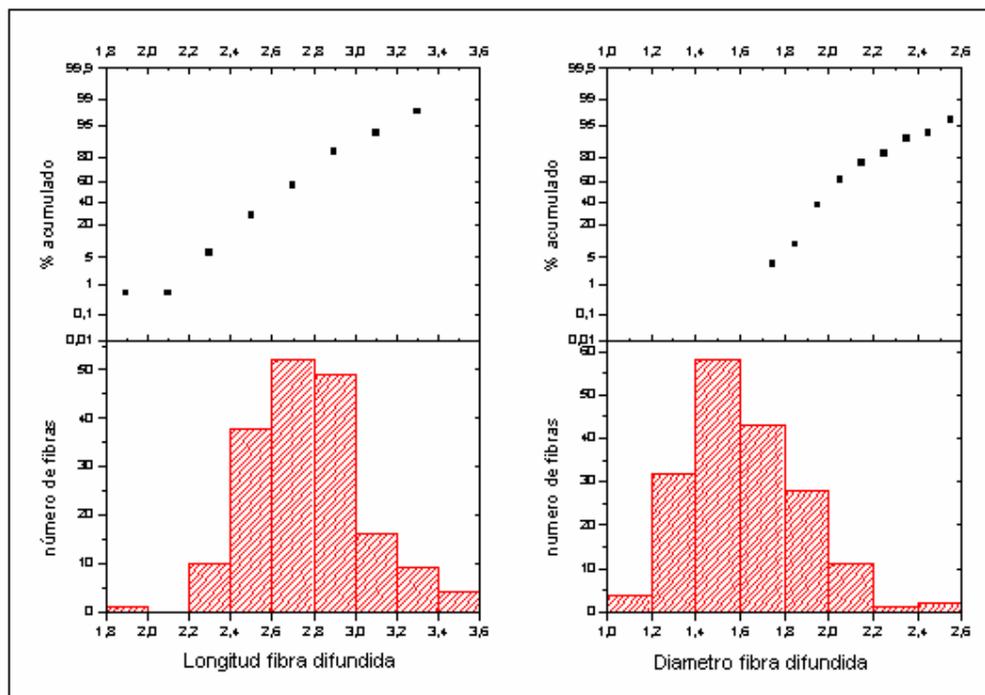
La reducción del diámetro de las fv se debe la separación de los monofilamentos que forma la estructura de los paquetes longitudinales de las fibras.

A diferencia de las fibras naturales las fibras de vidrio no cuentan con ningún soporte mecánico de protección del paquete de monofilamentos, se agruparon a la salida del proceso de hilado con una capa de ensimaje antiestático que junto con la tensión superficial las mantiene débilmente unidas. La fuerza de

cizalla a que son sometidas en el proceso de dispersión en la matriz, rompe la unión superficial que las mantenía unidas-pegadas.

Las fibras tratadas con AKD acusan la reducción dimensional, en longitud más que en diámetro. Este efecto, seguramente, se debe al factor de cohesión que ejerce el AKD sobre los filamentos de las fibras de cáñamo.

En las figuras 4.2.20, 4.2.21, y 4.2.22 se presentan la distribución normalizada de los valores medidos para las longitudes y diámetros de los tres tipos de fibras.



**Figura 4.2.20** Distribución de las dimensiones normalizadas después de la operación dilución de las fibras sin tratar

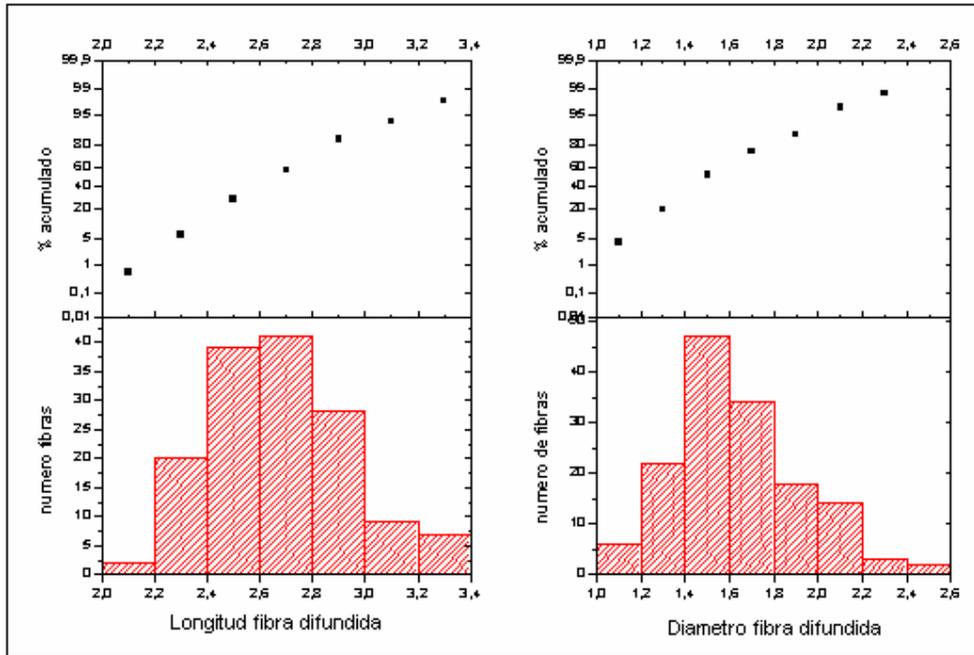


Figura 4.2.21 Distribución de las dimensiones normalizadas después de la operación dilución de las fibras tratadas

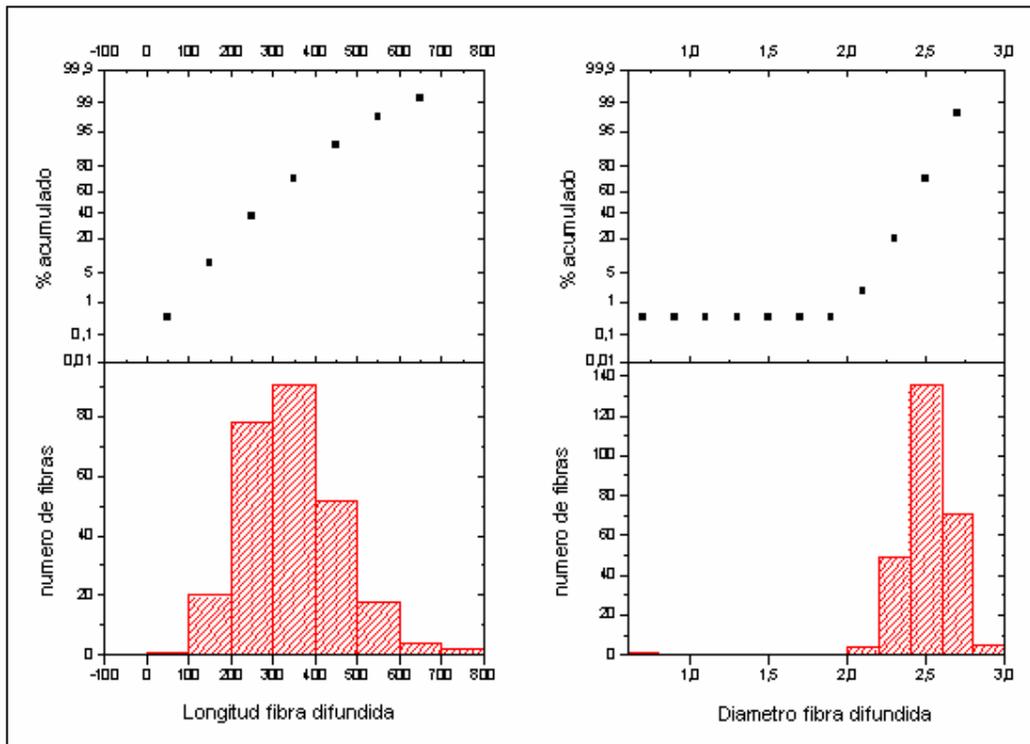


Figura 4.2.22 Distribución de las dimensiones normalizadas después de la operación dilución de las fibras de vidrio

#### 4.2.6.4 Efecto de la primera inyección del compuesto PS + Fibras

Las operaciones de preparación del material para ser inyectado, la inyección y la recuperación posterior de las fibras de los materiales inyectados, se describen en los apartados del 3.3.2.5 al 3.3.2.8.

En la tabla 4.2.21 se pueden ver las dimensiones después del proceso de la primera inyección.

**Tabla 4.2.21** Efecto de la operación de inyectado sobre las dimensiones de las fibras.

| Procedencia del Material | L <sub>f</sub> (μm) |       |       | D <sub>f</sub> (μm) |      |       | L <sub>f</sub> /D <sub>f</sub> |       |       |
|--------------------------|---------------------|-------|-------|---------------------|------|-------|--------------------------------|-------|-------|
|                          | f                   | ft    | fv    | f                   | ft   | Fv    | f                              | ft    | fv    |
| Dimensión de partida     | 599,4               | 481,4 | 324,5 | 41,0                | 43,0 | 10,58 | 14,61                          | 11,19 | 38,67 |
| Dim. del recuperado      | 295,7               | 331,1 | 214,9 | 17,3                | 22,6 | 10,58 | 17,09                          | 14,65 | 20,31 |
| Nº de reducciones        | 2,03                | 1,45  | 1,51  | 2,37                | 1,90 | 1,00  | 0,85                           | 0,76  | 1,51  |

Como puede comprobarse esta operación también afecta a las dimensiones de las tres tipos de fibras.

La más afectada es la fibra de cáñamo sin tratar, su longitud y diámetro se reducen 2 y 2,37 veces respectivamente.

Las fibras tratadas con AKD son las menos afectadas, sin duda, continúa dejándose sentir el efecto aglutinador que, seguramente, produce el AKD sobre las fibras elementales compactándolas en el sentido diametral.

En las figuras 4.2.23 y 4.2.24 se presentan las distribuciones estadísticas normalizadas de longitudes y diámetros de las fibras sin tratar y tratadas con AKD.

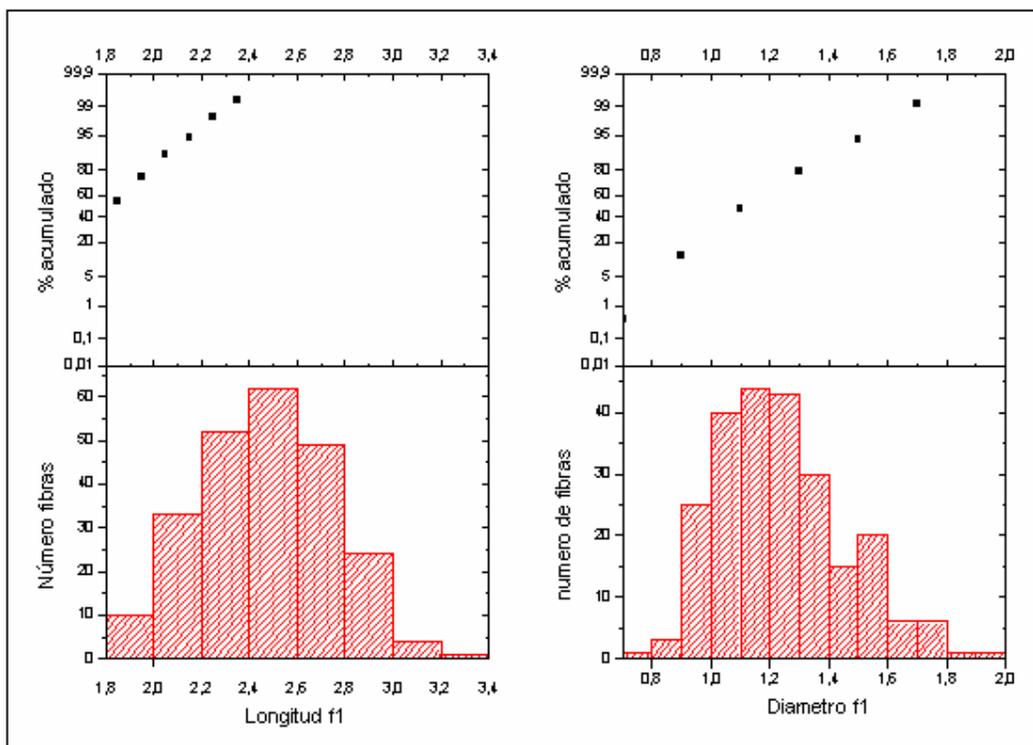


Figura 4.2.23 Distribución de las dimensiones normalizadas de las fibras sin tratar después del primer ciclo de inyección.

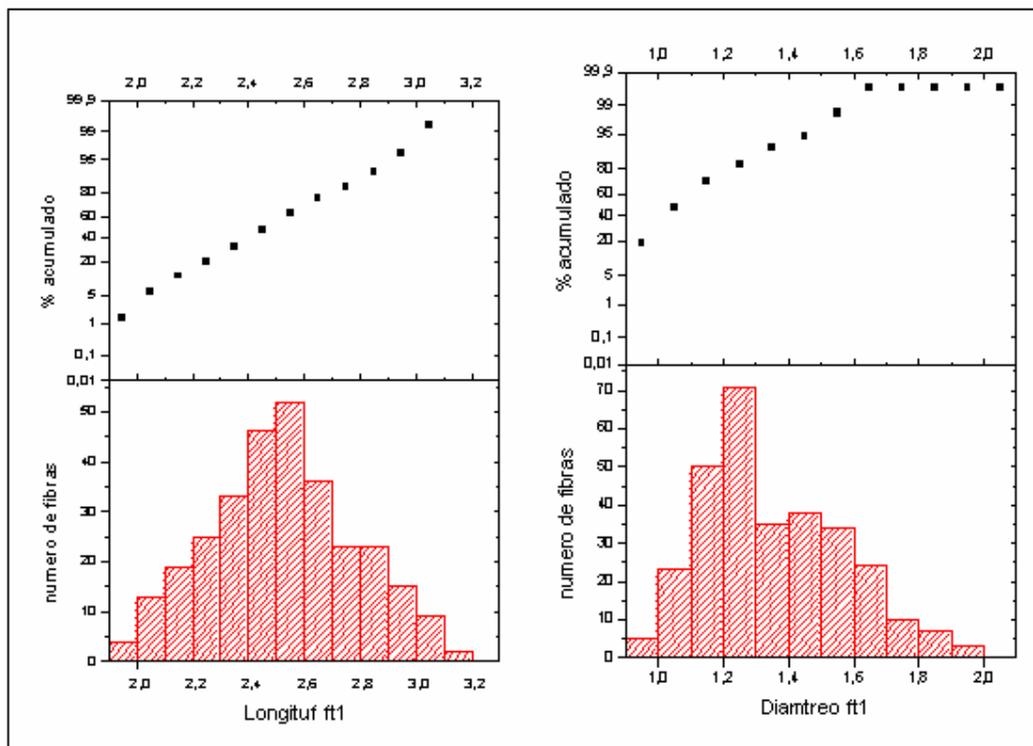
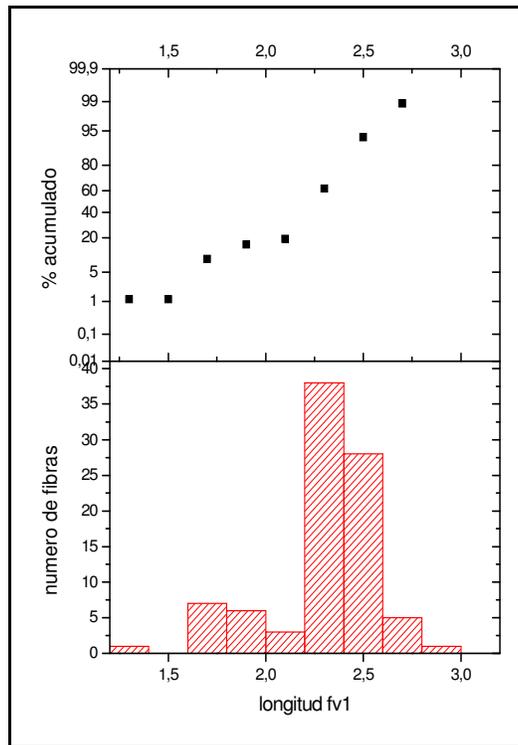


Figura 4.2.24 Distribución de las dimensiones normalizadas de las fibras tratadas después del primer ciclo de inyección.

Respecto a las fibras de vidrio, tal como se ha podido observar en la tabla 4.2.21 reducen su longitud 1,51 veces con esta operación. De las tres fibras es la más afectada por el conjunto de operaciones realizadas. Es la que menos longitud tiene y respecto al diámetro, mantiene el valor del microfilamento que ya habían alcanzado en la operación anterior, pero resulta 1,63 y 2,13 veces menor que el de las otras dos fibras.

En la figura 4.2.25 se presenta la distribución normalizado de las longitudes.



**Figura 4.2.25** Distribución de las longitudes normalizadas de las fibras de vidrio E después del primer ciclo de inyección.

### **4.2.7 EL ÍNDICE DE FLUIDEZ DE LOS MATERIALES POLIMÉRICOS**

#### **CON Y SIN REFUERZO**

En el apartado 3.3.2.18 se puede ver el procedimiento operatorio para la determinación del Índice de fluidez

De los valores que aparecen en la tabla 4.2.22 deduce que la aportación de fibras de refuerzo a la matriz polimérica representa un obstáculo a la hora de hacer pasar el producto fundido por una hilera.

**Tabla 4.2.22** Índice de fluidez (AMST)

| Material | MFI                         |        |
|----------|-----------------------------|--------|
|          | gr. /10m <sub>(200,5)</sub> | Índice |
| PS       | 4,17                        | 458,2  |
| PSf      | 0,91                        | 100,0  |
| PSft     | 1,40                        | 153,8  |
| PSfv     | 4,19                        | 460,4  |

Las fibras de vidrio por sus dimensiones y forma, deben ofrecer la mínima dificultad al polímero para fluir por el abertura del plastómetro, de tal forma que no se observa una diferencia apreciable entre la facilidad de paso de la matriz de PS sin refuerzos que la reforzada con fibras de vidrio.

No ocurre así con la matriz reforzada con fibras de cáñamo, de mayores dimensiones que las fibras de vidrio. El material PS1ft de fibras tratadas queda más compactado que el de fibras no tratadas PS1f, de forma que este último es el que peor fluye por la hilera.

La causa de la posible relación entre el índice de fluidez y la resistencia al impacto puede estar originada en las diferencias morfológicas de las fibras, parecen ser las responsables de la variación que sufre la resistencia a impacto. Cuanto mayor es el índice de fluidez, menos fluido es el material, como

consecuencia del efecto que le producen las fibras, y este factor es el que nos parece responsable de la variación observada con la energía a la rotura.

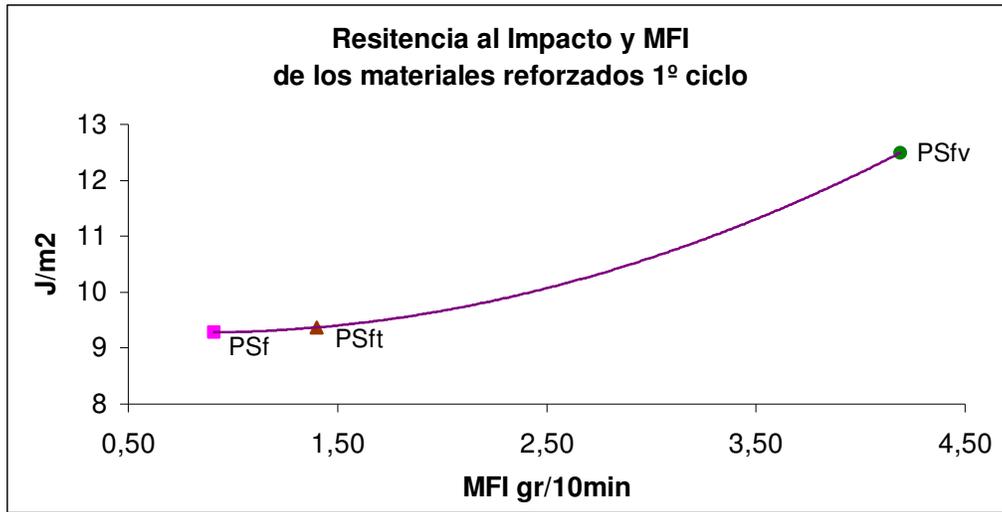


Figura 4.2.26 Energía a la rotura por impacto en función del MFI.

Cuanto más rígida es la fibra, mayor efecto reforzante ejerce sobre la resistencia al impacto. En este sentido las fibras de vidrio son más rígidas que las de cáñamo compactadas con el AKD y estas a su vez, más rígidas que las fibras de cáñamo sin tratar.

### 4.2.8 CONCLUSIONES

#### 4.2.8.1 Ecuaciones de regresión de los factores estudiados en el capítulo

Las ecuaciones de regresión correspondientes a cada uno de los gráficos estudiados en el capítulo se reúnen en la tabla 4.2.23.

**Tabla 4.2.23** Ecuaciones de regresión de las diferentes graficas en este capitulo

| Figura | Propiedad    | Variables relacionadas | Ecuación                           | R <sup>2</sup> |
|--------|--------------|------------------------|------------------------------------|----------------|
| 4.2.2  | $\epsilon_T$ | $f_T$                  | $y = -4575,9x^2 + 19656x - 19172$  | 0,7251         |
| 4.2.12 | $C_T$        | $E_T$                  | $y = 6E-05x^2 - 0,0811x + 44,118$  | 0,9177         |
| 4.2.14 | $U_{RT}$     | $E_T$                  | $y = 5147,1x + 40293$              | 0,9797         |
| 4.2.16 | $C_{EFze}$   | $E_{EFze}$             | $y = 0,1431X + 0,0048$             | 1              |
| 4.2.17 | $l_{ch}$     | $C_F$                  | $y = 1,594x^2 - 193,7x + 5889,6$   | 0,9534         |
| 4.2.18 | Rw           | $C_{EF}$               | $y = -0,7465x^2 + 78,06x - 1944,9$ | 0,8875         |

En este subcapítulo se ha realizado el estudio comparativo de las propiedades mecánicas de los materiales reforzados con fibras de una misma matriz de poliestireno.

Del análisis de estas ecuaciones deducimos a modo de resumen del capítulo las siguientes conclusiones:

- Las fibras de cáñamo demuestran ser susceptibles de ser empleadas como refuerzo del poliestireno.
- Entre los materiales que utilizan la fibra sin tratar y el que utiliza la fibra tratada con AKD no se observa una mejora apreciable.
- Las propiedades del PSfv alcanza unas propiedades superiores a los reforzados con fibra de cáñamo. Si la comparación de estas propiedades se realiza en valores específicos, las propiedades de los materiales reforzados con fibras de cáñamo, se acercan a las propiedades logradas con el refuerzo de fibras de vidrio.

- Las fibras utilizadas como refuerzo quedan afectadas dimensionalmente por cada operación del proceso.
- Las fibras de vidrio desde la primera operación de manipulación se separan en los monofilamentos que las constituyen. En cambio, las fibras de cáñamo soportan mucho mejor los procesos operatorios.
- Si las fibras de cáñamo han sido tratadas con AKD, la estabilidad dimensional mejora sobre la que alcanzan las fibras de cáñamo y muchísimo más que las fibras de vidrio.
- Aunque los cuatro materiales estudiados presentan unos valores próximos de carga a la rotura. En el límite elástico de cada uno de ellos la situación es diferente, alcanzándose unos resultados cercanos a las previsiones de la regla de las mezclas: Para las mismas cantidades de refuerzo, a mayor módulo elástico de refuerzo mayor módulo elástico del compuesto.
- La medida del índice de fluidez del compuesto se demuestra como una buena herramienta para predecir las características del material.
- Se deduce el factor global de compatibilización de las fibras respecto a la matriz de poliestireno. Este factor aplicado a la ecuación de la regla de las mezclas, permite valorar globalmente la influencia de la orientación y dimensión de las fibras y del grado de unión en la interfase.
- El valor de este factor deducido de los materiales reforzados con fibras de cáñamo tratadas con AKD y no tratadas es prácticamente el mismo. Este factor deducido del material reforzado con fibras de vidrio es más elevado que los anteriores, denotando mayor eficacia en la orientación y unión.
- El módulo elástico, la carga a la tracción y la energía necesaria para alcanzar la rotura, aumenta con los refuerzos, situándose los reforzados con cáñamo entre los valores del PS y los del PSfv.



**4.2.9 Referencias del capítulo por orden de mención en el texto**

- Bledzki, A.K. y Fasgau, F. 1999** Progress in Polymer Science.24.221.
- Felix, F. 1993** Tesis doctoral por la Universidad de Tecnología de Chalmers. Goteborg. Suecia.
- Gañán, P.F. 2000** Tesis doctoral por la Universidad del País Vasco.
- López, P. 2002** Trabajo de final de carrera. Universidad de Gerona.
- Isogai, A. 1999** Journal of Pulp and Paper Science. 25.251
- Michaeli, W.C. 1987** Tecnología de los composites. Ed. Hanser. Barcelona
- Kamarker, A.C. y Youngquist, F.A. 1996** Journal of applied polymer science, 62, 1147.
- Pavithran, C. 1991** Reinforced Plastic Composites.10:91-101.
- Riba, R. 1998** "Diseño de maquinas IV". Selección de materiales. 2ª edición. Ediciones UPC. Barcelona.
- Askeland, D.R. 2001** Ciencia e Ingeniería de los Materiales. Paraninfo. Madrid.



**Apartado A4.2.1**

**DATOS EXPERIMENTALES**



### **A4.2.1 DATOS EXPERIMENTALES**

Este anexo muestra los pesos específicos de los diferentes materiales estudiados. Este se deduce a partir de las diferencias de pesos entre las dos mediciones deducimos el volumen de la muestra ensayada, y una vez conocidos volumen y peso pudimos calcular los pesos específicos de los materiales.

En la segunda parte del anexo se aborda el valor de las fracciones de volumen obtenidas a partir del peso específico del PS, PSt, PSft y PSfv.

#### **A4.2.1.1 Pesos específicos**

Las tablas A4.2.1.1 y A4.2.1.2 muestran respectivamente los pesos específicos de los materiales reforzados y de sus componentes aislados, matriz y fibras.

**Tabla A4.2.1.1** Pesos específicos de los diferentes materiales estudiados.

|             | $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> ) |
|-------------|-----------------------------|
| <b>PS</b>   | 1,044035                    |
| <b>PSf</b>  | 1,145529                    |
| <b>PSft</b> | 1,143048                    |
| <b>PSfv</b> | 1,267857                    |

**Tabla A4.2.1.2** Pesos específicos de la matriz y de las fibras.

|           | $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> ) |
|-----------|-----------------------------|
| <b>PS</b> | 1,044035                    |
| <b>f</b>  | 1,481602                    |
| <b>ft</b> | 1,467866                    |
| <b>fv</b> | 2,447134                    |

### **A4.2.1.2 Fracciones de volumen**

Conociendo los pesos específicos de los componentes podemos calcular las fracciones en volumen correspondientes a los valores en peso utilizados en la fabricación de los componentes.

Todos los compuestos se prepararon en una proporción en peso de 30% fibras y 70% de poliestireno.

#### **A4.2.1.2.1 Determinación de la fracciones en volumen del PSf de cáñamo al 30%**

$$V_m = 70 / 1,0443088 = 67,02998 \text{ cm}^3$$

$$V_f = 30 / 1,481602029 = 20,2483 \text{ cm}^3$$

$$V_{\text{total}} = 67,2998 + 20,2483 = 87,27833 \text{ cm}^3$$

$$\% \text{ en volumen de } V_m = (67,02998 / 87,27833) \times 100 = 76,8 \%$$

$$\% \text{ en volumen de } V_f = (20,2483 / 87,27833) \times 100 = 23,1997\%$$

#### **A4.2.1.2.2 Determinación de la fracciones en volumen del PSft de cáñamo tratada al 30%**

$$V_m = 70 / 1,0443088 = 67,02998 \text{ cm}^3$$

$$V_{ft} = 30 / 1,467866258 = 20,4378 \text{ cm}^3$$

$$V_{\text{total}} = 67,02998 + 20,4378 = 87,46778 \text{ cm}^3$$

$$\% \text{ en volumen de } V_m = (67,02988 / 87,46778) \times 100 = 76,6339\%$$

$$\% \text{ en volumen de } V_{ft} = (20,4378 / 87,46778) \times 100 = 23,366 \%$$

#### **A4.2.1.2.3 Determinación de la fracciones en volumen del PSfv de vidrio al 30%**

$$V_m = 70 / 1,0443088 = 67,02998 \text{ cm}^3$$

$$V_{fv} = 30 / 2,447134 = 12,25923 \text{ cm}^3.$$

$$V_{\text{total}} = 67,02998 + 12,25923 = 79,28921 \text{ cm}^3$$

$$\% \text{ en volumen de } V_m = (67,02988 / 79,28921) \times 100 = 84,538589\%$$

$$\% \text{ en volumen de } V_{fv} = (12,25923 / 79,28921) \times 100 = 15,46141\%$$

En la tabla A4.2.1.3 se recogen el resumen de las determinaciones anteriores.

**Tabla A4.2.1.3** Fracciones de las fibras en % de volumen

| COMPONENTE | $\rho$<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | $X_p$<br>(%) | $X_v$<br>(%) | PS1f<br>(%)<br>Volumen | PS1ft<br>(%)<br>Volumen | PS1fv<br>(%)<br>Volumen |
|------------|--------------------------------|--------------|--------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|
| <b>PS</b>  | 1,0443088                      | 70,00        | 67,03        | 76,80                  | 76,63                   | 84,54                   |
| <b>f</b>   | 1,4816020                      | 30,00        | 20,25        | 23,20                  | -                       | -                       |
| <b>ft</b>  | 1,4678663                      | 30,00        | 20,44        | -                      | 23,37                   | -                       |
| <b>fv</b>  | 2,4471340                      | 30,00        | 12,26        | -                      | -                       | 15,46                   |



**Capítulo 4**

**Apartado 4.3**

**EVOLUCION DE LA PROPIEDADES DEL POLIESTIRENO**  
**SOMETIDO A RECICLAJE**



## ÍNDICE

|  |            |
|--|------------|
| <b>4.3 Variaciones de las propiedades mecánicas del PS ante 24 ciclos de reciclado. Itinerarios de trabajo y esquema de bloques.</b> | <b>283</b> |
| <b>4.3.0 Introducción</b>  | <b>286</b> |
| <b>4.3.1 Evolución de las propiedades a tracción</b>   | <b>286</b> |
| 4.3.1.1 Alargamiento del material sometido a tracción  | 287        |
| 4.3.1.2 Módulo elástico y carga máxima a rotura por tracción   | 289        |
| <b>4.3.2 Evolución de las propiedades a flexión</b>  | <b>294</b> |
| <b>4.3.3 Evolución de las propiedades de resistencia a impacto y dureza</b>  | <b>296</b> |
| <b>4.3.4 Discusión y justificación de la evolución de las propiedades de PS mediante otros análisis</b>                              | <b>297</b> |
| 4.3.4.1 Comportamiento del PS ante ciclos repetitivos de calentamiento en DSC  | 298        |
| 4.3.4.2 Índice de fluidez  | 299        |
| 4.3.4.3 Medidas del Peso molecular con HPLC y del MFI  | 301        |
| 4.3.4.4 Espectrometría por TFIR  | 303        |
| <b>4.3.5 Correspondencia entre los pesos moleculares y las propiedades mecánicas</b>   | <b>305</b> |
| <b>4.3.6 Correspondencia entre MFI y las propiedades mecánicas</b>   | <b>309</b> |
| <b>4.3.7 Resultado del análisis de regresión</b>   | <b>314</b> |
| <b>4.3.8 Referencias por orden de mención en el texto</b>  | <b>317</b> |

## ANEXO

|                                    |            |
|------------------------------------|------------|
| <b>A4.3.1 Datos experimentales</b> | <b>319</b> |
|------------------------------------|------------|



### **4.3 VARIACIONES DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DEL PS ANTE 24 CICLOS DE RECICLADO**

En este subcapítulo se estudia la evolución de las propiedades que experimenta el PS inyectado y sometido a un proceso repetitivo de reciclado mecánico y de inyección.

En el diagrama de bloques de la figura 4.3.1 se presenta una visión global del contenido del capítulo.

El proceso de reciclado se inicia con el material procedente de la primera inyección, que se ha estudiado en el capítulo 4.2 que denominamos PS1.

Este material, tanto el sometido a los ensayos mecánicos como el no ensayado, se recicla con una operación de corte y homogenización y se utiliza como materia prima de la segunda inyección. Las nuevas piezas inyectadas se denominarán PS2.

El PS2 después de los ensayos mecánicos se convertirá por un proceso semejante al anterior en material PS3 y así sucesivamente hasta el PS24.

Se abordan todos los ensayos que permiten caracterizar la evolución que siguen las propiedades mecánicas, reológicas y el peso molecular medio del poliestireno, como consecuencia de los ciclos de reciclado.

Para analizar los efectos que ejercen los ciclos de reciclado sobre las propiedades del material se establecen tres itinerarios de estudio:

En el **primer itinerario** se busca la relación entre los ciclos y el Alargamiento, el Modulo, la Carga y el Trabajo a rotura del material sometido a tracción. También se busca la relación entre el valor de la Carga a tracción en función del Modulo a tracción y de la Carga a flexión en función del Modulo a flexión.

En el **segundo itinerario**, se determinan los pesos moleculares medios y el índice de fluidez del PS para cada ciclo. Se busca la relación entre los pesos moleculares y el MFI basándose en los valores correspondientes a cada ciclo. Se busca las posibles degradaciones del material por efecto del calor debido a los trabajos de cada ciclo mediante DSC y FTIR. Partiendo de estos datos se relacionan con las propiedades del material a tracción: Modulo, Carga y Modulo específico.

En el **tercer itinerario** estudia las relaciones entre el Modulo específico, la Carga específica, la Energía a la rotura por tracción y la Energía a rotura por impacto en función del Pm y también del MFI.

De acuerdo con esta estructura, se inicia el capítulo con la presentación de resultados obtenidos directamente de los ensayos y se discuten y justifican a medida que se avanza en los itinerarios. Al final del capítulo se resumen las ecuaciones de regresión y se detallan las conclusiones del comportamiento del PS con los ciclos de reciclaje.

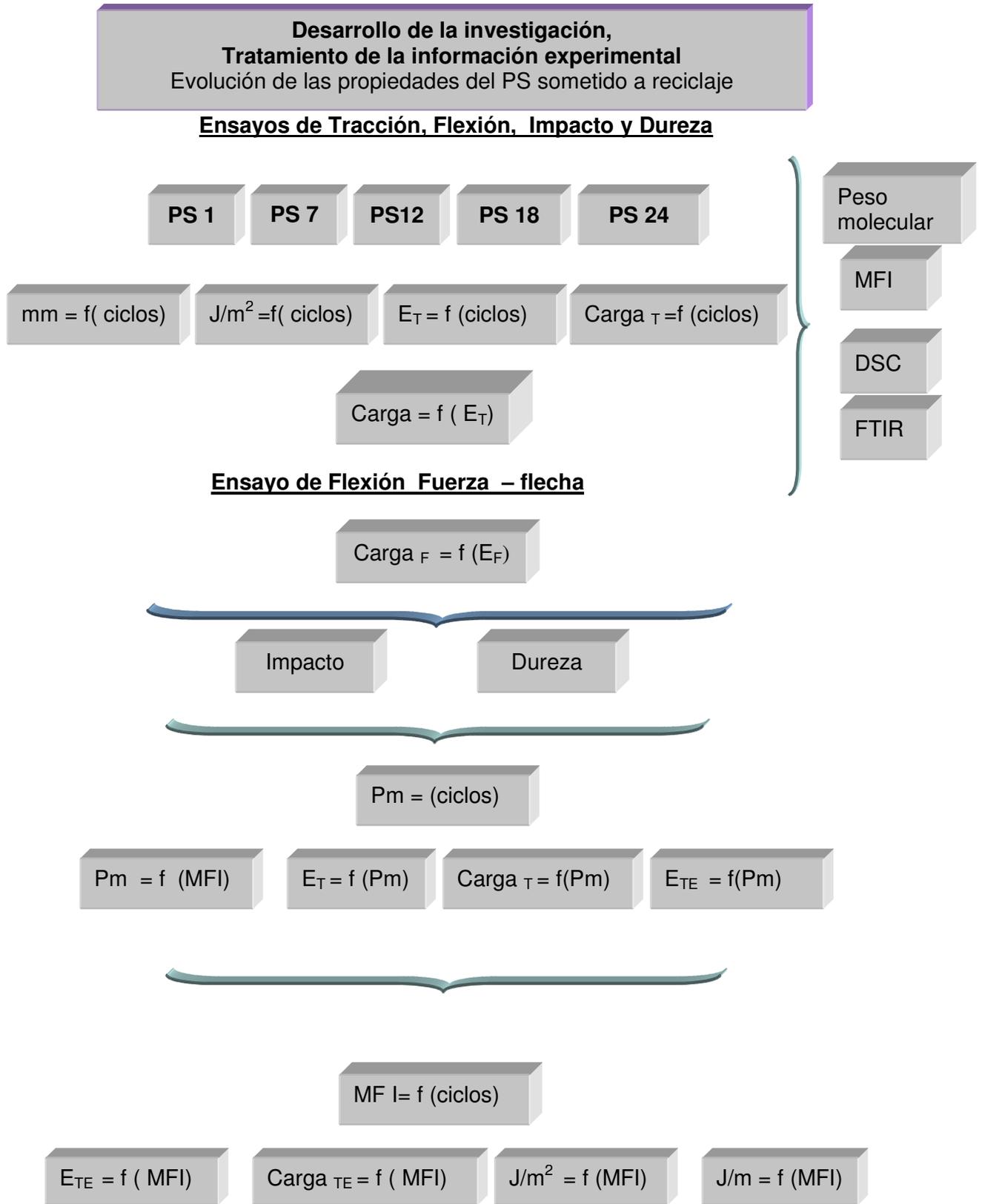


Figura 4.3.1 Esquema de bloque con el contenido del capítulo

### 4.3 INTRODUCCIÓN

Una de las hipótesis fundamentales de formuladas para el desarrollo de la Tesis era que el PS disminuiría sus propiedades después de 5 o 6 ciclos re reciclado. Cuando se alcanzo el ciclo 7<sup>º</sup> las propiedades mecánicas prácticamente no habían disminuido, solo se observaba una perdida de la transparencia del material. Decidimos entonces continuar los ciclos, y en vez de analizar los resultados de cada uno hacerlo de forma más espaciada, Así que con los valores que ya teníamos de los 7 primeros ciclos se acepto que el muestreo realizado de forma aleatoria, seria el 1, el 7, el 12, 18 y el 24.

A continuación se muestran los resultados obtenidos mediante los ensayos de tracción, flexión, impacto y dureza.

#### 4.3.1 EVOLUCIÓN DE LAS PROPIEDADES A TRACCIÓN

En la figura 4.3.2 se representan las curvas de fuerza a tracción deformación para el PS en los ciclos 1, 7, 12, 18 y 24. Se puede observar la poca diferencia existente entre las curvas,

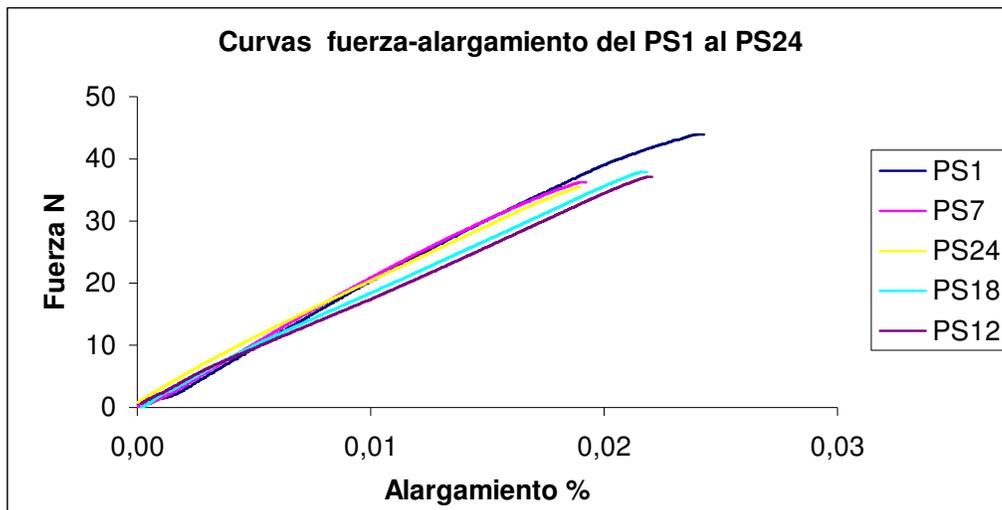


Figura 4.3.2 Curvas esfuerzo-deformación

Para poder observar esta evolución mejor, en la figura 4.3.3 se presentan las curvas anteriores, pero solo en la zona elástica. Como puede verse, entre el

PS1 del primer ciclo y el PS24 del último ciclo, solo hay una mínima diferencia en la pendiente de las curvas, hecho que nos indica una pequeña variación de los módulos. También se puede observar una ligera tendencia al aumento de la rigidez del material.

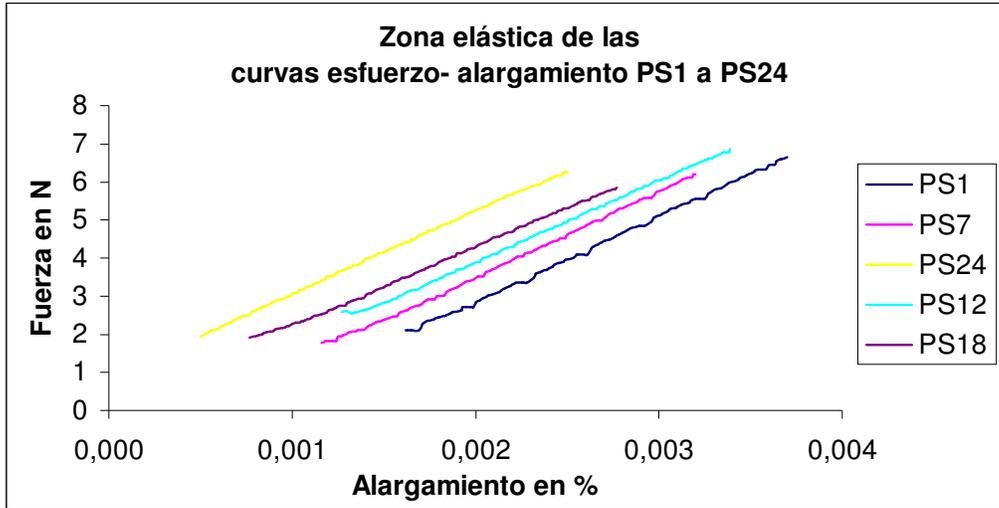


Figura 4.3.3 Curvas de esfuerzo-deformación en su zona elástica

#### 4.3.1.1 Alargamiento del material sometido a tracción

En los polímeros amorfos, como es el caso del poliestireno, las cadenas poliméricas están enrolladas entre si de forma muy desordenada, en esta situación, los enlaces entre las cadenas son del tipo de Van der Waals, con una energía de enlace pequeña. (Berry J.P.,1961) Estas débiles fuerzas se ponen de manifiesto en las variaciones dimensionales encontradas en los ensayos a tracción.

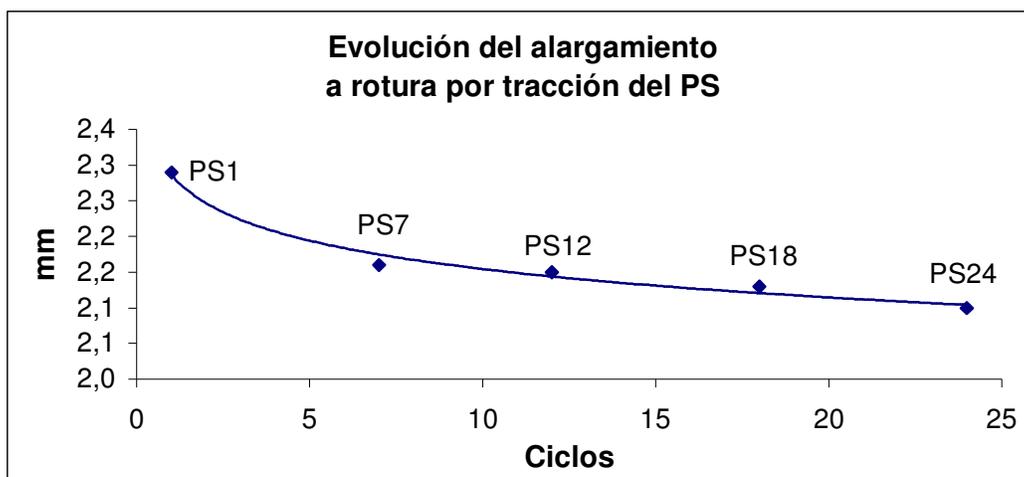
La tabla 4.3.1 muestra tanto los valores de las fuerzas como los alargamientos a rotura que producen, juntamente con la energía asociada.

**Tabla 4.3.1** Fuerza, alargamiento y trabajo a la rotura

| Material-<br>ciclo | $f_{rT}$ |                | $\epsilon_{rT}$ |                | $U_{rT}$ |                |                  |                |
|--------------------|----------|----------------|-----------------|----------------|----------|----------------|------------------|----------------|
|                    | N        | $\sigma_{\pm}$ | mm              | $\sigma_{\pm}$ | J        | $\sigma_{\pm}$ | J/m <sup>2</sup> | $\sigma_{\pm}$ |
| <b>PS1</b>         | 1.851    | 52,54          | 2,29            | 0,10           | 2,31     | 0,19           | 51.949           | 4.321          |
| <b>PS7</b>         | 1.756    | 96,01          | 2,16            | 0,16           | 2,04     | 0,25           | 45.870           | 5.664          |
| <b>PS12</b>        | 1.749    | 51,10          | 2,15            | 0,20           | 1,90     | 0,30           | 44.205           | 5.983          |
| <b>PS18</b>        | 1.699    | 40,90          | 2,13            | 0,10           | 1,85     | 0,10           | 43.903           | 2.801          |
| <b>PS24</b>        | 1.647    | 84,61          | 2,10            | 0,23           | 1,81     | 0,30           | 41.679           | 6.668          |

De los datos de la tabla 4.3.1 se comprueba que el material cada vez necesita la aplicación de una fuerza menor para provocar su rotura. En el ciclo 1º se necesitaba una fuerza de 1.851 N , mientras que en el ciclo 24, necesita 1.647 N , esta variación representa una disminución del 11% durante los 24 ciclos o lo que es lo mismo 0,45% /ciclo.

En la figura 4.3.4 se representa la repercusión que ocasionan los ciclos de reciclado sobre el alargamiento a la rotura. Tal como decíamos anteriormente, el material progresivamente se va haciendo más rígido, de tal forma que el alargamiento a la rotura es cada vez menor.



**Figura 4.3.4** Evolución del alargamiento del PS a la rotura

Respecto a la energía que consume el material para su rotura por tracción, también se observa una disminución progresiva con los ciclos. De los datos de la tabla 4.3.1 se deduce que la disminución de esta energía es del 19,76% entre el ciclo 1 y el 24. Este valor representa un 0,82% menos en cada ciclo.

En la figura 4.3.5 se puede ver la evolución que sigue esta energía a lo largo de los sucesivos ciclos. No cabe duda de que los ciclos ocasionan la reducción de la longitud media de las cadenas del poliestireno y de su peso molecular, tal como veremos más adelante. Esto se pone de manifiesto por la pérdida de características mecánicas del poliestireno.

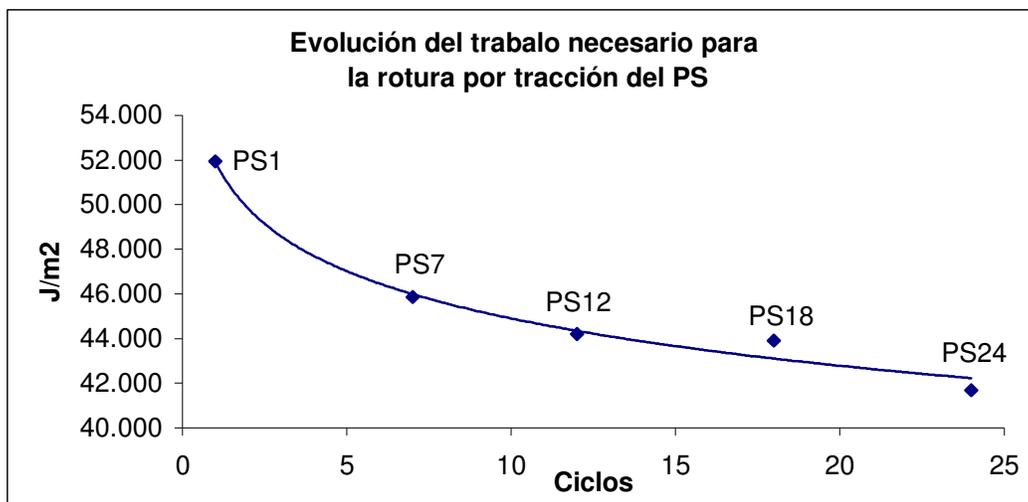


Figura 4.3.5 Evolución del trabajo a la rotura por tracción

Resumiendo, se puede decir que conforme se aumentan los ciclos, el material rompe por la aplicación de una fuerza a tracción menor habiéndose alargado menos. O sea, se comporta como un material que se hace más rígido y más frágil, ya que requiere menos energía para romperse.

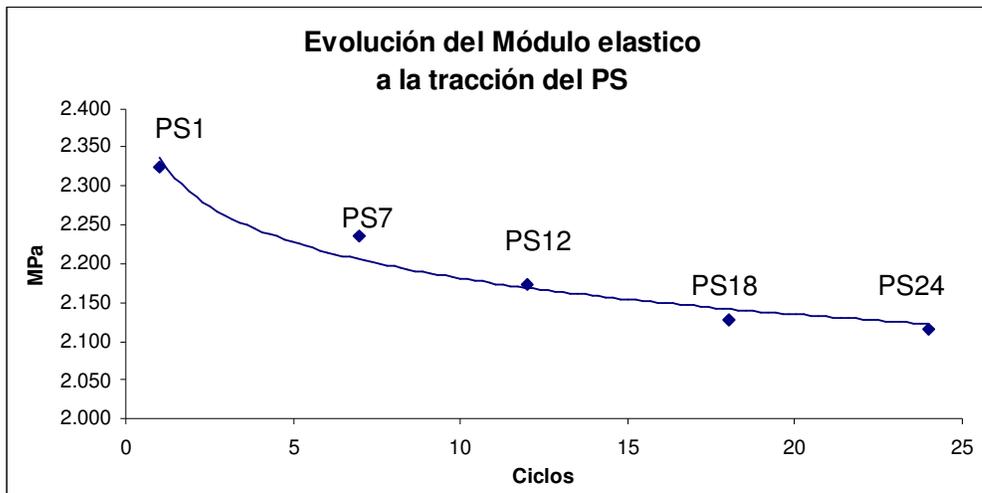
#### 4.3.1.2 Módulo elástico y carga máxima a rotura por tracción

La evolución que sufre el módulo elástico a tracción y la carga a rotura en función de los ciclos, se presentan en la tabla 4.3.2, donde se recogen los valores absolutos y los específicos.

**Tabla 4.3.2** Módulo elástico y Carga máxima a tracción. Valores absolutos y específicos del PS en los ciclos 1 a 24.

| Material    | $E_T$ |                | $C_T$ |                | $\rho$ | $E_{ET}$   | $C_{ET}$   | $E_T$ |
|-------------|-------|----------------|-------|----------------|--------|------------|------------|-------|
|             | MPa   | $\sigma_{\pm}$ | MPa   | $\sigma_{\pm}$ | gr./cc | GPa/gr./cc | MPa/gr./cc | GPa   |
| <b>PS1</b>  | 2.324 | 30,30          | 42,50 | 1,21           | 1,04   | 2,23       | 40,71      | 2,32  |
| <b>PS7</b>  | 2.235 | 56,15          | 40,32 | 2,20           | 1,04   | 2,14       | 38,62      | 2,24  |
| <b>PS12</b> | 2.173 | 97,65          | 39,57 | 2,40           | 1,04   | 2,08       | 37,90      | 2,17  |
| <b>PS18</b> | 2.128 | 79,71          | 38,30 | 1,00           | 1,04   | 2,04       | 36,68      | 2,13  |
| <b>PS24</b> | 2.116 | 176,00         | 37,32 | 1,93           | 1,04   | 2,03       | 35,75      | 2,12  |

Puede verse que tanto el módulo como la carga decrecen con los ciclos. La evolución del módulo elástico se representa en la figura 4.3.6.



**Figura 4.3.6** Evolución del módulo elástico a la tracción

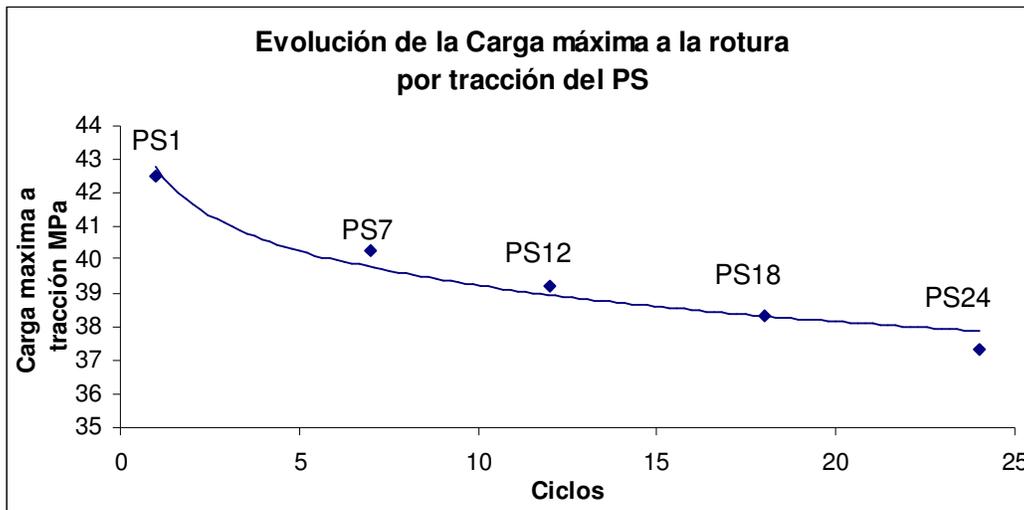
Para valorar bien esta evolución, en la tabla 4.3.3 se incluyen los valores de módulos y cargas en forma de índices, tomando como base =100 los valores correspondientes al ciclo 1º.

**Tabla 4.3.3** Módulo elástico y Carga máxima. Valores absolutos y en índices.

| Material    | E <sub>T</sub> |        | C <sub>T</sub> |        | ρ    | E <sub>ET</sub> | C <sub>ET</sub> | E <sub>T</sub> |
|-------------|----------------|--------|----------------|--------|------|-----------------|-----------------|----------------|
|             | MPa            | Índice | MPa            | Índice |      |                 |                 |                |
| <b>PS1</b>  | 2.324          | 100,00 | 42,50          | 100,00 | 1,04 | 2,23            | 40,71           | 2,32           |
| <b>PS7</b>  | 2.235          | 96,17  | 40,32          | 94,87  | 1,04 | 2,14            | 38,62           | 2,24           |
| <b>PS12</b> | 2.173          | 93,50  | 39,57          | 93,11  | 1,04 | 2,08            | 37,90           | 2,17           |
| <b>PS18</b> | 2.128          | 91,57  | 38,30          | 90,12  | 1,04 | 2,04            | 36,68           | 2,13           |
| <b>PS24</b> | 2.116          | 91,05  | 37,32          | 87,81  | 1,04 | 2,03            | 35,75           | 2,12           |

En los 24 ciclos, el módulo elástico a la tracción disminuye 8,95%, valor que representa una media de 0,372% por cada ciclo.

Si los módulos no varían de forma significativa, tal como se ha visto anteriormente, con la carga máxima a rotura ocurre algo semejante. En la figura 4.3.7 se representa la gráfica que sigue la carga a lo largo de los ciclos sucesivos.



**Figura 4.3.7** Evolución de la carga a la rotura por tracción del PS

Partiendo de los datos de la tablas 4.3.3 se deduce que la disminución de la carga en el proceso de reciclado supone un valor de  $(100-87,81) = 12,19\%$  lo que viene a representar un valor medio de 0,5% por cada ciclo.

En la tabla 4.3.3 se han tomado los valores normales de modulo y carga para representarlos en forma relacionada en la figura 4.3.8. Se puede apreciar lo que anteriormente hemos observado individualmente: los ciclos afectan a las dos propiedades más características de este material sometido a tracción: tanto módulos elásticos como carga, disminuyen casi de forma lineal con los ciclos.

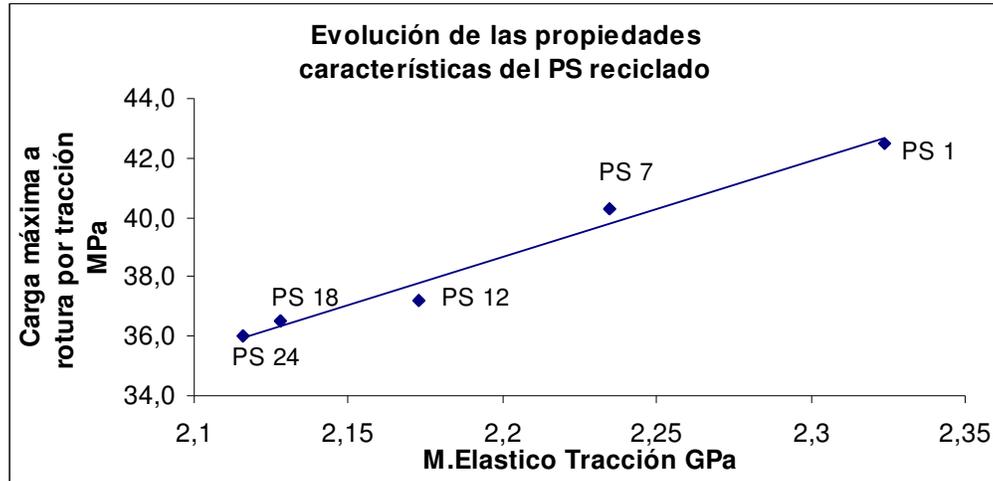


Figura 4.3.8 Evolución de las propiedades características del PS reciclado

En la figura 4.3.9 se representa la misma evolución de las características relacionadas, pero expresadas en forma de índice. Los datos proceden de la tabla 4.3.3 donde se ha tomaron como valor 100 los correspondientes a módulo y carga del primer ciclo, referenciando los valores correspondientes al resto de ciclos a este valor tomado como base.

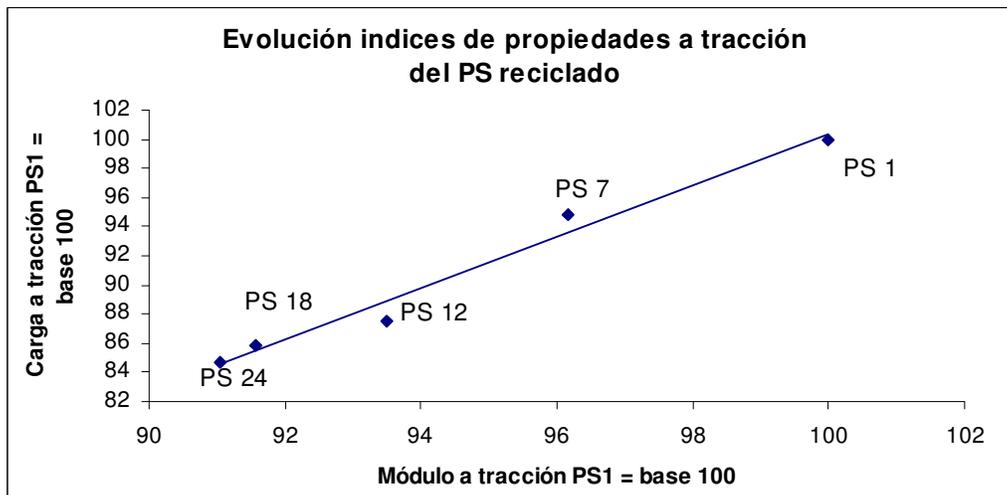


Figura 4.3.9 Propiedades relacionadas en forma de índices para el PS en 24 ciclos.

Los valores de la disminución de las propiedades mecánicas del PS inyectado a lo largo de los 24 ciclos de reciclaje, se agrupan en la tabla 4.3.4

**Tabla 4.3.4** Reducciones de las propiedades mecánicas a tracción

| <b>Ciclos</b> | <b>Variaciones de las características %</b> |              |                |                |
|---------------|---|--------------|----------------|----------------|
|               | <b>Módulo</b>                               | <b>Carga</b> | <b>Rigidez</b> | <b>Trabajo</b> |
| 24 ciclos     | -8,95                                       | -12,19       | -8,29          | -19,769        |
| media ciclo   | -0,3729                                     | -0,5079      | -0,345         | -0,82          |

Como se ve en la tabla, las disminuciones de propiedades no parecen excesivamente altas.

Según (Askeland, D. 2001) la no pérdida de propiedades mecánicas del PS se debe a que el módulo está íntimamente relacionado con la energía de enlace de los átomos.

La pendiente elevada de la curva de fuerza–alargamiento, indica que se requiere grandes fuerzas para separar los átomos y hacer que el material se deforme elásticamente. Estas curvas están relacionadas con las curvas de distancia interatómica y energía del material.

Una pendiente abrupta se correlaciona con una energía de enlace más alta, esto significa que se requiere una fuerza mayor para separar los átomos, por lo que este material tendrá un módulo de elasticidad alto.

Se constata las numerosas reseñas bibliográficas entre las que destaca las propiedades de los plásticos en general y del PS en particular resultan de su propia estructura química y de la estructura física (cadenas moleculares lineales, ramificadas....) donde la longitud de la cadena determina el comportamiento de la molécula. (Hellerich, W. 1992)

En los plásticos, las fuerzas que deciden sus propiedades son los enlaces de valencia principal. En los procesos de transformación los enlaces de valencia

principal permanecen inalterables, a menos que ocurra un deterioro del material. (Handfeld, J.L. 1987)

En este mismo capítulo se tratarán las variaciones del peso molecular del PS en función de los ciclos de reciclado. Como veremos después, se constata una pérdida de peso molecular en función de los ciclos, lo cual confirma lo recogido de la bibliografía. (Vogler J. 1991).

### **4.3.2 EVOLUCIÓN DE LAS PROPIEDADES A FLEXIÓN**

Las propiedades a la flexión siguen una tendencia semejante a las propiedades de tracción, es decir, a medida que aumenta el número de ciclos, disminuye el módulo y la carga. Su valor se muestra en la tabla 4.3.5

**Tabla 4.3.5** Módulo y Carga a la flexión

| <b>Material</b> | <b>E<sub>F</sub></b> |               | <b>C<sub>F</sub></b> |               |
|-----------------|----------------------|---------------|----------------------|---------------|
|                 | <b>GPa</b>           | <b>Índice</b> | <b>MPa</b>           | <b>Índice</b> |
| <b>PS1</b>      | 2,521                | 100,00        | 57,19                | 100,00        |
| <b>PS7</b>      | 2,490                | 98,77         | 57,00                | 99,67         |
| <b>PS12</b>     | 2,452                | 97,26         | 54,50                | 95,30         |
| <b>PS18</b>     | 2,395                | 95,00         | 52,00                | 90,92         |
| <b>PS24</b>     | 2,350                | 93,22         | 48,53                | 84,86         |

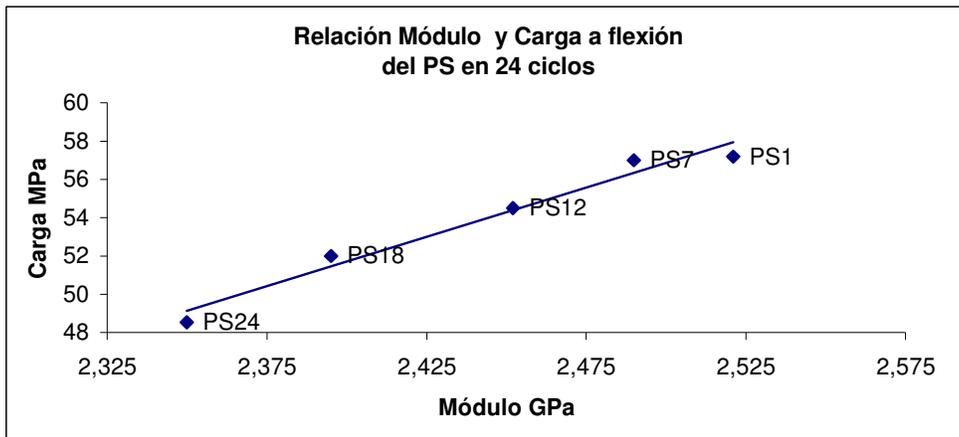
Según estos valores, la reducción representa: un 6,78 % del módulo en 24 ciclos o 0,28 % /ciclo, valor que tiene el mismo orden de magnitud que la reducción del módulo elástico a la tracción. En el caso de la Carga, su reducción con los sucesivos ciclos tiene un valor 15,14% o 0,63% /ciclo.

En la tabla 4.3.6 se recogen los valores anteriores:

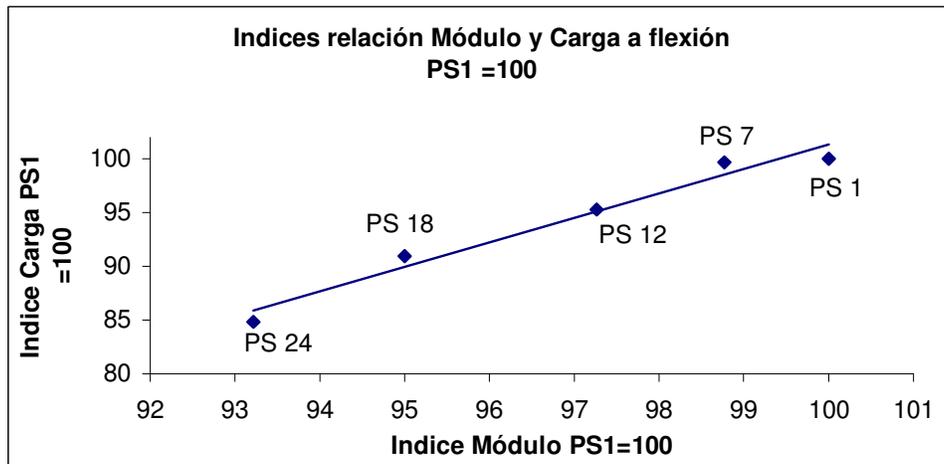
**Tabla 4.3.6** Comparación de las características en tracción y flexión

| Ciclos             | Tracción |       | Flexión |        |
|--------------------|----------|-------|---------|--------|
|                    | Módulo   | Carga | Módulo  | Carga  |
| <b>24 ciclos</b>   | -9       | -12   | -6,78   | -15,14 |
| <b>media ciclo</b> | -0,37    | -0,51 | -0,28   | -0,63  |

En las figuras 4.3.10 y 4.3.11 se pueden ver la evolución que siguen estas dos propiedades al relacionarlas gráficamente de manera absoluta y en forma de índice.



**Figura 4.3.10** Evolución de las propiedades relacionadas. Módulo a flexión–carga.



**Figura 4.3.11** Evolución de las propiedades relacionadas. Módulo a flexión –Carga en Índices

Del análisis de los gráficos se llega a dos conclusiones: 1º la correlación lineal entre el valor del módulo y la carga a la rotura, si uno aumenta o disminuye el otro lo hará en el mismo sentido. 2º a medida que aumenta el nº de ciclos aparece un leve efecto sobre el PS que se traduce en la disminución del modulo y la carga a rotura.

### **4.3.3 EVOLUCIÓN DE LAS PROPIEDADES DE RESISTENCIA A IMPACTO Y DUREZA**

En la tabla 4.3.7, se reúnen la evolución que experimenta el PS a la resistencia al impacto con péndulo Charpy y la dureza Rockwell, conforme se somete al reciclado.

**Tabla 4.3.7** Valores de resistencia al impacto y dureza Rockwell

| Material    | Impacto          |                | Dureza   |                |
|-------------|------------------|----------------|----------|----------------|
|             | J/m <sup>2</sup> | $\sigma_{\pm}$ | Rockwell | $\sigma_{\pm}$ |
| <b>PS1</b>  | 28,16            | 4,48           | 90,95    | 0,90           |
| <b>PS7</b>  | 27,58            | 4,52           | 91.03    | 0,70           |
| <b>PS12</b> | 26,78            | 5,14           | 91,42    | 1,58           |
| <b>PS18</b> | 25,40            | 4,32           | 91,68    | 1,58           |
| <b>PS24</b> | 24,48            | 3,10           | 92,82    | 1,99           |

En la tabla 4.3.8 se expresan los mismos valores pero indicando su valor en índices referidos al valor en el ciclo 1 tomado este como base 100.

**Tabla 4.3.8** Valores índice de resistencia al impacto y dureza

| Material    | Impacto          |        | Dureza   |        |
|-------------|------------------|--------|----------|--------|
|             | J/m <sup>2</sup> | Índice | Rockwell | Índice |
| <b>PS1</b>  | 28,16            | 100,00 | 90,95    | 100,00 |
| <b>PS7</b>  | 27,58            | 97,95  | 91.03    | 100,08 |
| <b>PS12</b> | 26,78            | 95,10  | 91,42    | 100,52 |
| <b>PS18</b> | 25,40            | 90,20  | 91,68    | 100,80 |
| <b>PS24</b> | 24,48            | 86,93  | 92,82    | 102,06 |

De los valores índices se deduce que la resistencia a la rotura por impacto Charpy disminuye con los ciclos, en un valor de  $100 - 86,93 = 13,06$  % que expresado por ciclo da un valor de  $0,544\%$  /ciclo.

Con la dureza se observa un ligero aumento con los ciclos, aspecto, que está en coherencia con el aumento de rigidez que se observa en los ensayos de tracción. El material se hace más duro pero también más frágil.

La cuantificación de este aumento de dureza es de  $2,06$  %, que viene a representar un efecto acumulado por los ciclos de  $+ 0,085\%$  /ciclo.

#### **4.3.4 DISCUSIÓN Y JUSTIFICACIÓN DE LA EVOLUCIÓN DE LAS PROPIEDADES DEL PS MEDIANTE OTROS ANÁLISIS**

Lo primero que se piensa al valorar la evolución de las propiedades mecánicas realizadas anteriormente, es que el polímero se degrada con los ciclos y que disminuyen sus propiedades mecánicas más características.

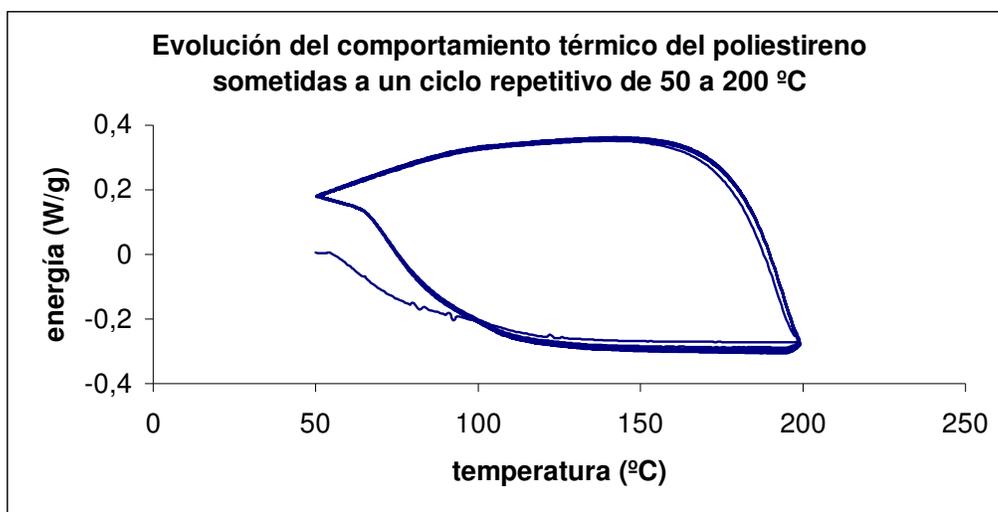
Para profundizar en esta cuestión recurrimos a cuatro tipos de análisis del poliestireno:

- a) Comportamiento ante los ciclos de calor y enfriamiento en DSC.
- b) Análisis de espectrofotometría FTIR de PS correspondiente a cada ciclo analizado.
- c) Determinación cromatográfica HPLC del peso molecular medio del PS correspondiente a cada ciclo.
- d) Determinación del índice de fluidez MFI para el PS de cada ciclo.

#### 4.3.4.1 Comportamiento del PS ante ciclos repetitivos de calentamiento en DSC

Como el material está sometido a choques térmicos en cada ciclo para poder ser nuevamente inyectado, se puede pensar que estos choques térmicos repetidos son los responsables de la pérdida de propiedades.

En la figura 4.3.12 se recoge el termograma DSC del Poliestireno, se puede apreciar su evolución durante 24 ciclos repetitivos de calentamiento y enfriamiento de 50 a 200° C a una velocidad de 20K/minuto. Del análisis de termograma no se aprecia una variación significativa del comportamiento del PS como consecuencia de estas agresiones térmicas. El recorrido durante los dos procesos de calor y enfriamiento lo hace con idénticos valores de tal forma que las curvas se superponen unas a sobre otras.



**Figura 4.3.12** Termograma en DCS del PS en ciclos repetitivos de calentamiento y enfriamiento

En la figura 4.3.13 se presentan los termogramas obtenidos con muestras de PS pertenecientes a los ciclos estudiados, las diferencias que se observan no son significativas. La diferencia entre los termogramas de ambas figuras se debe sin lugar a dudas a que el polímero empleado en los ciclos repetitivos solo se somete a estos ciclos de calor, en cambio el empleado para obtener los termogramas de la figura 4.3.13. procede de cada ciclo y ha sufrido las

agresiones mecánicas y térmicas de la operaciones de inyección, más las mecánicas de cada operación de molido.

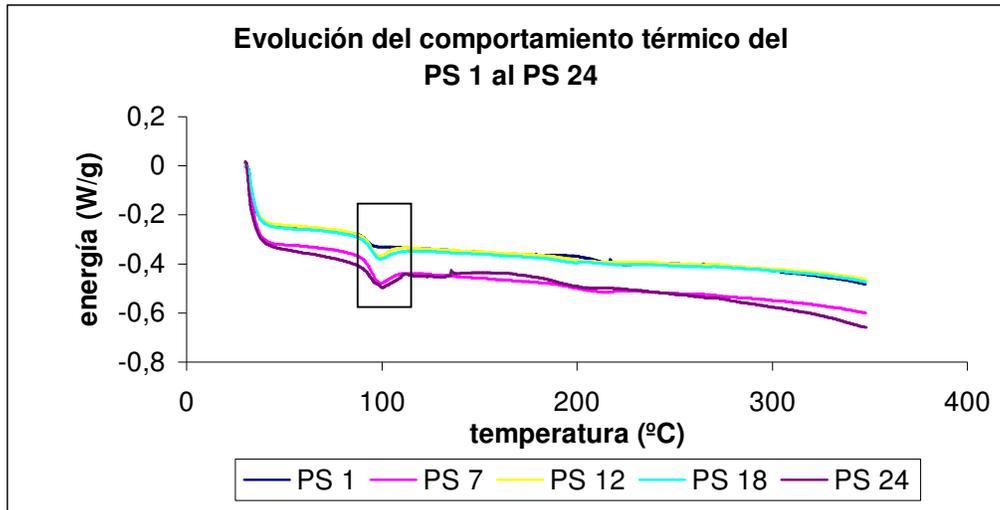


Figura 4.3.13 Termogramas correspondientes a PS1, PS7, PS12, PS18, PS24

Con los resultados de los termogramas de las figuras 4.3.11 y 4.3.12 se constató la poca significación del efecto temperatura de los procesos de inyección sobre este material.

En la figura 4.3.13 se ha marcado con un rectángulo la zona correspondiente a la temperatura de transición vítrea  $T_g$  del PS, en la cual puede verse que tampoco variaciones significativas que hagan pensar que sufra modificación con los ciclos. Del estudio de la zona en cuestión se deduce que la  $T_g$  se mantiene en el intervalo de los 95 – 100 °C.

#### 4.3.4.2 Índice de fluidez

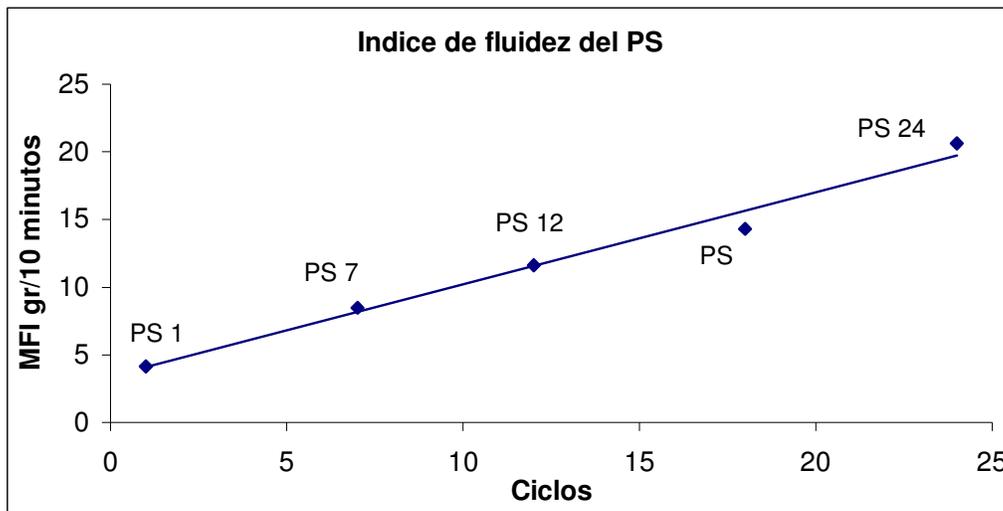
Las medidas de fluidez del polímero procedente de cada ciclo de reciclado, realizadas con plastómetro, indican que la fluidez aumenta con los ciclos. Este aumento de la fluidez representa menor viscosidad del polímero. En la tabla 4.3.9 y en la figura 4.3.14 se recogen los resultados correspondientes a este análisis.

El aumento de fluidez o la pérdida de viscosidad del polímero fundido hacen pensar en una disminución de su peso molecular como consecuencia de roturas en las cadenas de PS.

**Tabla 4.3.9** Evolución de los índices de fluidez

| Material | MFI                         |
|----------|-----------------------------|
|          | gr/10min <sub>(200,5)</sub> |
| PS1      | 4,17                        |
| PS7      | 8,50                        |
| PS12     | 11,63                       |
| PS18     | 14,30                       |
| PS24     | 20,64                       |

El gráfico de la figura 4.3.14 marca una excelente correlación entre el valor del índice de fluidez y el número de ciclos: con cada ciclo el material se vuelve más fluido aumentando la cantidad de PS recogida en el mismo intervalo de tiempo.



**Figura 4.3.14** Evolución del índice de fluidez con los ciclos de reciclado

#### 4.3.4.3 Medidas del Peso molecular con HPLC y del MFI

Para verificar si realmente el peso molecular variaba, obtuvimos cromatogramas en HPLC para cada muestra de polímero correspondiente a los ciclos analizados. (3.3.2.20)

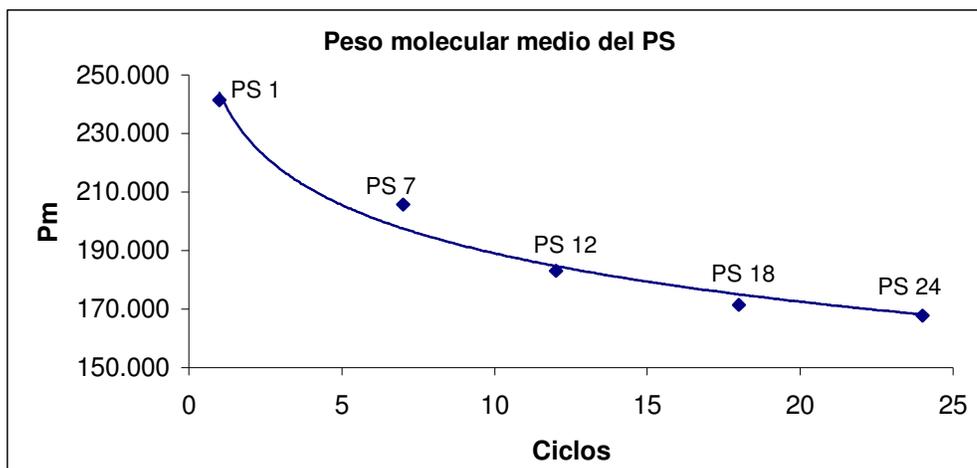
Partiendo de los tiempos de retención y de una base de patrones de diferentes pesos moleculares de PS, se observó que el tiempo de retención aumenta con el nº de los ciclos sufridos por la muestra analizada, consecuentemente el valor medio del peso molecular de la muestra disminuía.

En la tabla 4.3.10 se resumen los valores mas destacados de las mediciones efectuadas con el HPLC y con el plastómetro MFI.

**Tabla 4.3.10** Resultados de la cromatografía HPLC y el MFI

| Material | TR    | Ln (Pm)  | Pm      | MFI   |
|----------|-------|----------|---------|-------|
| PS1      | 21,99 | 12,3944  | 241.437 | 4,17  |
| PS8      | 22,49 | 12,23426 | 205.717 | 8,5   |
| PS12     | 22,65 | 12,11810 | 183.157 | 11,63 |
| PS18     | 22,98 | 12,0514  | 171.343 | 14,3  |
| PS24     | 23,01 | 12,0299  | 167.700 | 20,64 |

En la figura 4.3.15 se representa la gráfica que sigue el peso molecular medio durante los sucesivos ciclos.



**Figura 4.3.15** Evolución del peso molecular del PS con los ciclos

En la figura 4.3.16 se puede ver la correlación existente entre los valores del peso molecular medio y el índice de fluidez. Tal y como suponíamos anteriormente al aumentar la fluidez del PS debía haber algún efecto en la longitud de las cadenas, y posiblemente en su peso molecular medio.

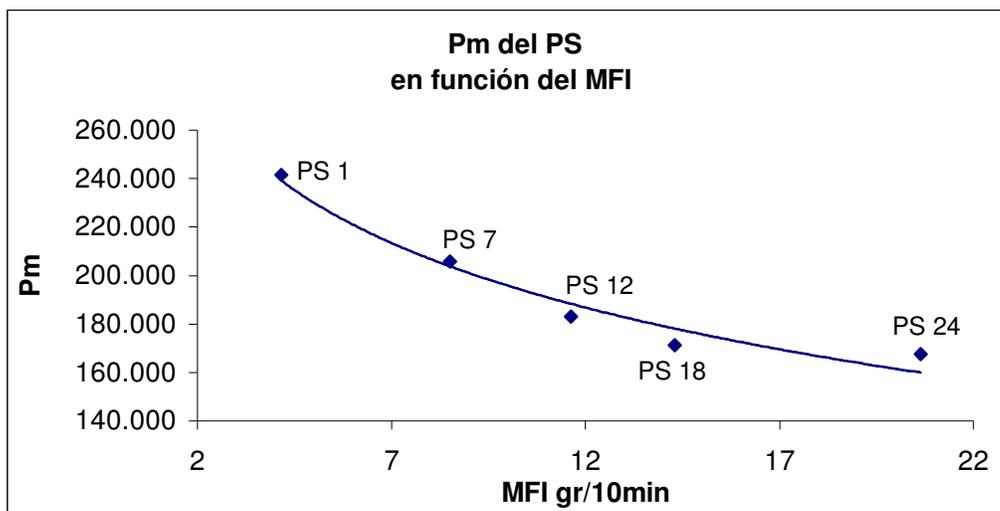


Figura 4.3.16 Correspondencia entre el peso molecular y el índice de fluidez.

|               |                             |                |
|---------------|-----------------------------|----------------|
| $Pm = f(MFI)$ | $y = -49445 \ln x + 309661$ | $r^2 = 0,9618$ |
|---------------|-----------------------------|----------------|

Con la ecuación de ajuste de la gráfica de la figura 4.3.16 disponemos de una buena herramienta para predecir el Pm del PS a partir de una medición tan sencilla y rápida como es la del índice de fluidez.

Esta verificación es importante ya que obtener un cromatograma para conocer el peso molecular medio de un polímero, se requiere un equipo caro, que debe ser manipulado por personal especialista (y posteriormente debe operarse sobre los valores obtenidos). En cambio las medidas para determinar el índice de fluidez, son sencillas, rápidas, se realizan con un equipo asequible, económico, y muy fiable.

#### 4.3.4.4 Espectrometría por TFIR

Quedaba comprobado que los repetidos ciclos de reciclado del PS afectaban a su peso molecular, haciéndolo disminuir.

Para determinar en que forma afectan los ciclos a las cadenas moleculares del PS, sometimos una muestra de PS de cada ciclo a un análisis en un espectrofotómetro de radiación infrarroja por transformada de Fourier.

Los resultados comparativos entre los 5 ensayos de PS se pueden ver en la figura 4.3.17.

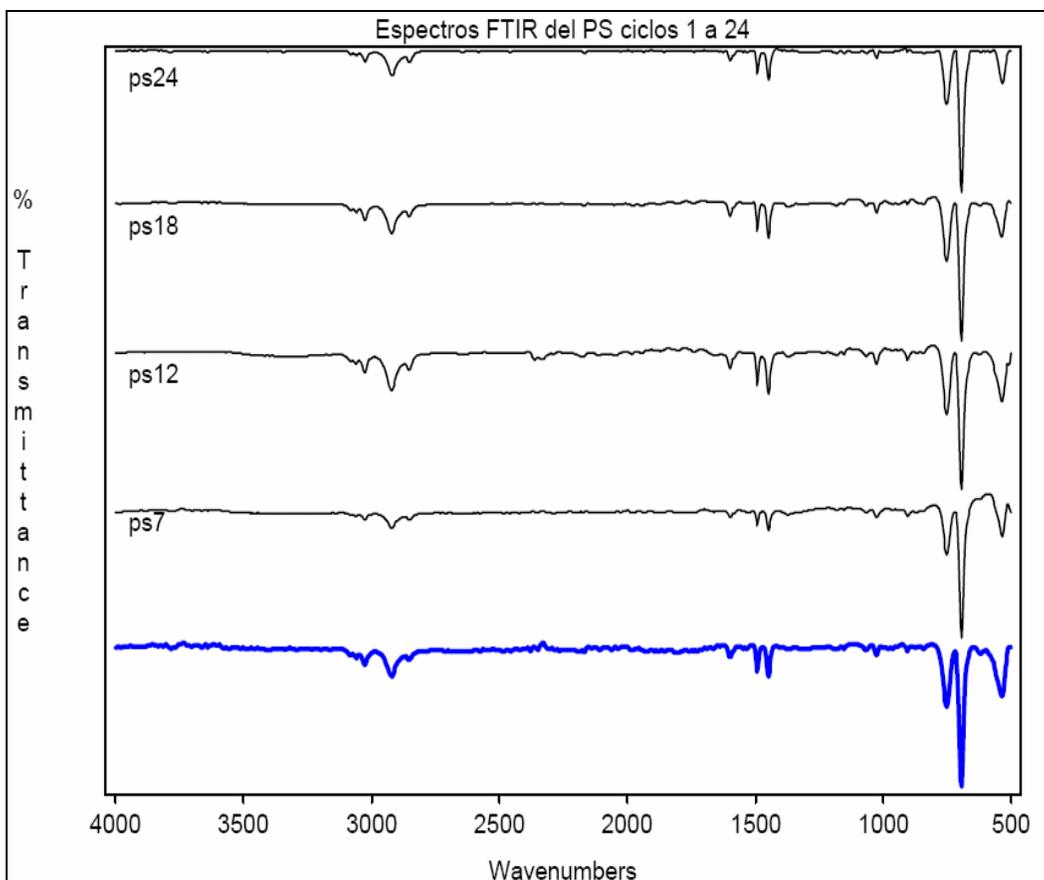


Figura 4.3.17 Espectros FTIR de las muestras de PS 1, 7, 12, 18, y 24.

De la identificación de los principales grupos funcionales se deduce que:

- Los enlaces C-H aromáticos a  $3030\text{ cm}^{-1}$
- Los enlaces C-H alifáticos a  $2933\text{ cm}^{-1}$

- Los dobles enlaces C-C del anillo de seis carbonos a  $1464\text{ cm}^{-1}$
- Los C=C de la función alifática que sustituye el anillo a  $770\text{ cm}^{-1}$
- Torsión de los hidrógenos del anillo monosustituido a  $712\text{ cm}^{-1}$

Como grupos característicos del benceno, se destacan: la banda característica del doble enlace carbono de la función alifática que sustituye el anillo de seis carbonos a  $770\text{ cm}^{-1}$ . Por otro lado, el pico característico de la torsión de los hidrógenos del anillo bencénico monosustituido a una frecuencia de  $712\text{ cm}^{-1}$ .

La banda de los dobles enlaces C-C del anillo a una frecuencia de  $1464\text{ cm}^{-1}$ , y las bandas de los enlaces C-H aromáticos a  $3030\text{ cm}^{-1}$

Del análisis comparativo entre los espectros no se observa ninguna variación significativa entre ellos, eso quiere decir que desde del punto de vista químico los materiales a los que corresponden son iguales, no han sufrido transformación.

Para relacionar la evolución de los pesos moleculares con la estructura que facilitan los espectros IR, debe pensarse que el peso molecular disminuye al hacerlo la longitud de las cadenas moleculares como consecuencia de las agresiones térmicas y mecánicas que se producen en los sucesivos ciclos de reciclaje.

Ahora bien, estas agresiones no son lo suficientemente energéticas como para hacer variar la naturaleza química de las moléculas de poliestireno. De esta forma varía el peso molecular pero no las características del material.

#### **4.3.5 CORRESPONDENCIA ENTRE LOS PESOS MOLECULARES Y LAS PROPIEDADES MECÁNICAS**

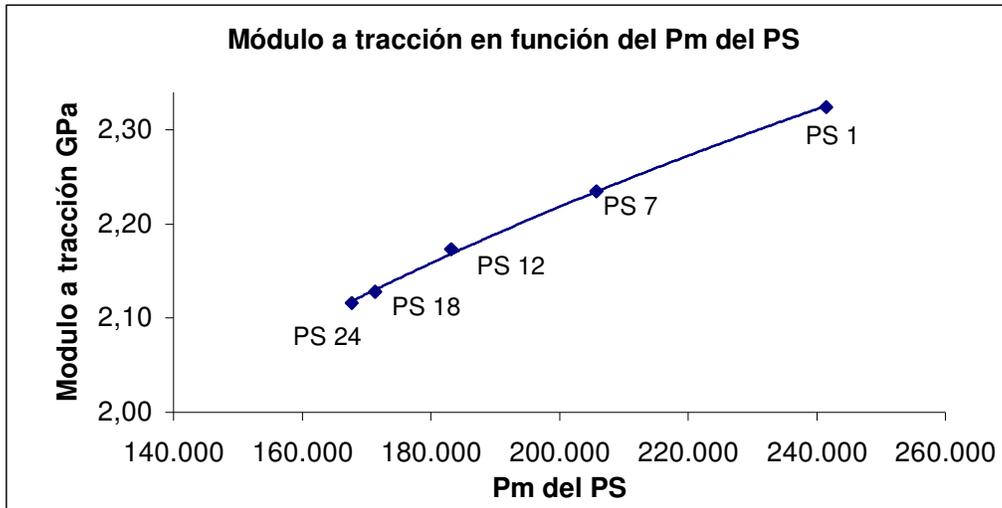
En la tabla 4.3.11 se reúnen los parámetros principales obtenidos por los ensayos mecánicos y los obtenidos químicamente (Pm y MFI).

**Tabla 4.3.11** Resultados analíticos de los polímeros de PS reciclados. Módulos y Cargas a tracción valores absolutos y específicos.

| <b>Material</b> | <b>E<sub>T</sub><br/>(MPa)</b> | <b>P<sub>m</sub></b> | <b>C<sub>T</sub><br/>(MPa)</b> | <b>MFI<br/>g/10min</b> | <b>ρ<br/>(gr./cc)</b> | <b>E<sub>ET</sub><br/>(GPa/gr./cc)</b> | <b>C<sub>ET</sub><br/>(MPa/gr./cc)</b> | <b>E<sub>T</sub><br/>(GPa)</b> |
|-----------------|--------------------------------|----------------------|--------------------------------|------------------------|-----------------------|--|--|--------------------------------|
| <b>PS1</b>      | 2.324                          | 241.437              | 42,50                          | 4,17                   | 1,04                  | 2,23                                   | 40,71                                  | 2,32                           |
| <b>PS7</b>      | 2.235                          | 205.717              | 40,32                          | 8,5                    | 1,04                  | 2,14                                   | 38,62                                  | 2,24                           |
| <b>PS12</b>     | 2.173                          | 183.157              | 39,57                          | 11,63                  | 1,04                  | 2,08                                   | 37,90                                  | 2,17                           |
| <b>PS18</b>     | 2.128                          | 171.343              | 38,30                          | 14,3                   | 1,04                  | 2,04                                   | 36,68                                  | 2,13                           |
| <b>PS24</b>     | 2.116                          | 167.700              | 37,32                          | 20,64                  | 1,04                  | 2,03                                   | 35,75                                  | 2,12                           |

Correlacionamos los diferentes parámetros de caracterización mecánica con el peso molecular y con el índice de fluidez, que se pueden ver de la figura 4.3.18 a la 4.3.21.

Entre el peso molecular, el módulo elástico y la carga a rotura por tracción hay una alta correlación. En estas figuras se pueden observar, que debido a la alta correlación entre estos parámetros es totalmente factible poder predecir el módulo elástico y la carga a rotura por tracción el PS conociendo el Pm del polímero, sin necesidad de realizar los ensayos mecánicos correspondientes.



4.3.18 Correlación entre el Módulo elástico a la tracción y Peso molecular del PS.

|                                  |                             |        |
|----------------------------------|-----------------------------|--------|
| Modulo a tracción = f(Pm del PS) | $y = 0,5694 \ln x - 4,7318$ | 0,9988 |
|----------------------------------|-----------------------------|--------|

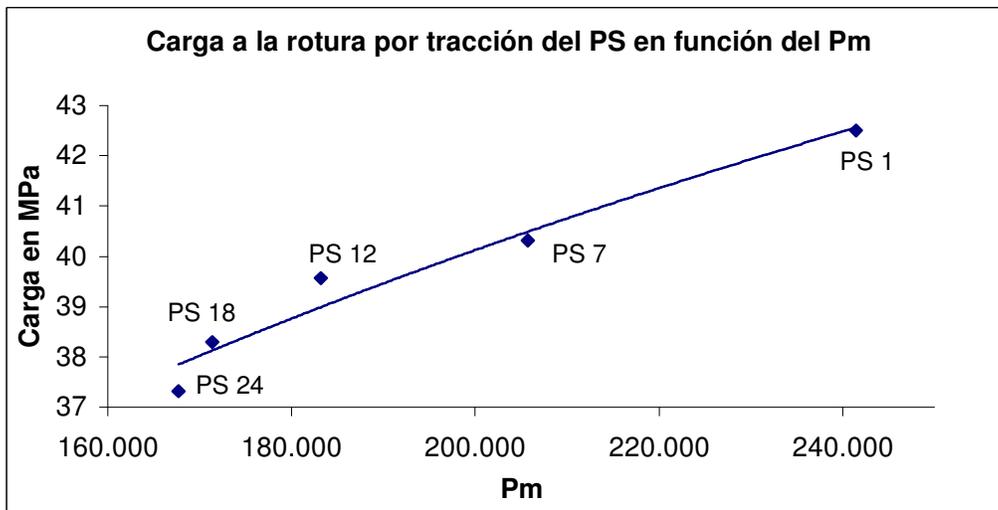
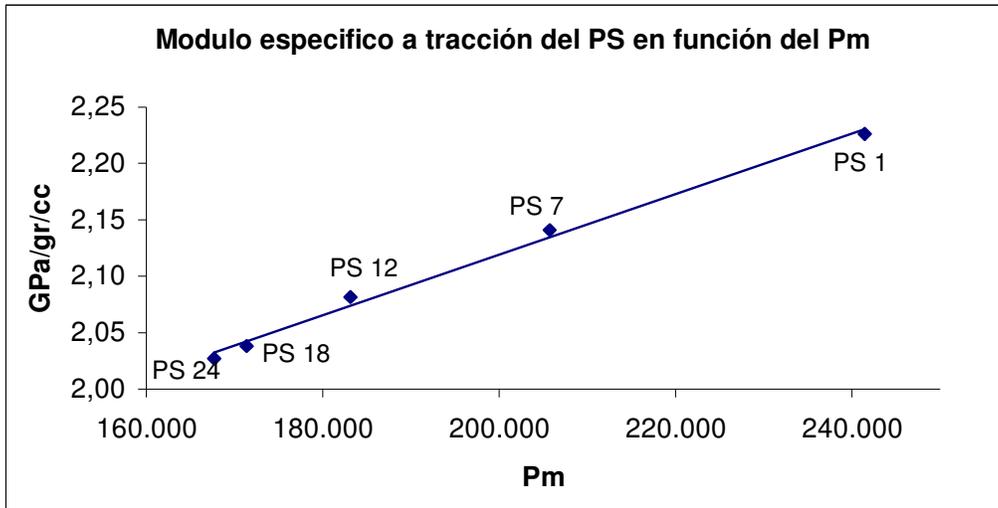


Figura 4.3.19 Correlación entre la carga máxima a la rotura y el peso molecular del PS.

|                                 |                             |        |
|---------------------------------|-----------------------------|--------|
| Carga a tracción = f(Pm del PS) | $y = 12,916 \ln x - 117,52$ | 0,9570 |
|---------------------------------|-----------------------------|--------|

A igual deducción se llega respecto a las características específicas del PS tal como se puede apreciar en la figura 4.3.20.



**Figura 4.3.20** Correlación entre el módulo específico del PS reciclado y su peso molecular.

|                                |                               |        |
|--------------------------------|-------------------------------|--------|
| Carga específica =f(Pm del PS) | $y = 3 \text{ E-}06x + 1,581$ | 0,9940 |
|--------------------------------|-------------------------------|--------|

Para predecir las propiedades mecánicas que tendrá un material de PS reciclado, en un determinado punto del ciclo de su vida, es necesario realizar la siguiente reflexión:

En el punto 4.3.5 comentamos que el módulo elástico a la tracción está ligado a la energía de enlace entre los átomos que forman la molécula de estireno y también nos basábamos en que la estabilidad demostrada del poliestireno, radica en la estabilidad de la molécula de estireno. En cambio, ahora decimos que al disminuir el peso molecular disminuye también el módulo y la carga, lo que puede dar a entender una contrariedad:

¿Si el PS es estable, a que se debe la variación de propiedades y su altísima correlación con la disminución del peso molecular que experimenta el PS con los ciclos?

Para aclarar esta cuestión es necesario volver a la tabla de propiedades del PS que recogemos, en la tabla 4.3.12, en ella indicamos los valores del Módulo, la Carga, el peso molecular y el índice de fluidez en forma de índices, referidos los valores del ciclo 1 tomados como base igual a 100.

**Tabla 4.3.12** Valores del índice del módulo elástico, carga, peso molecular e índice de fluidez.

| Material    | E <sub>T</sub> |        | P <sub>m</sub> |        | C <sub>T</sub> |        | MFI       |        |
|-------------|----------------|--------|----------------|--------|----------------|--------|-----------|--------|
|             | Mpa            | Índice | gr./mol        | Índice | Mpa            | Índice | gr./10min | Índice |
| <b>PS1</b>  | 2.324          | 100,00 | 241.437        | 100,00 | 42,50          | 100,00 | 4,17      | 100,00 |
| <b>PS7</b>  | 2.235          | 96,17  | 205.717        | 85,21  | 40,32          | 94,87  | 8,50      | 203,84 |
| <b>PS12</b> | 2.173          | 93,50  | 183.157        | 75,86  | 39,57          | 93,11  | 11,63     | 278,90 |
| <b>PS18</b> | 2.128          | 91,57  | 171.343        | 70,97  | 38,30          | 90,12  | 14,30     | 342,93 |
| <b>PS24</b> | 2.116          | 91,05  | 167.700        | 69,46  | 37,32          | 87,81  | 20,64     | 494,96 |

En esta tabla puede apreciarse que el efecto que producen los 24 ciclos en el PS representa una reducción del módulo del 8,95% y un 12,19% de la carga, cuando la disminución del peso molecular es del 30,54%.

- Módulo 100-91,05 = 8,95 %
- Carga 100- 87,81 = 12,19%
- Peso molecular 100 - 69,46 = 30,54%

Es decir, del peso molecular disminuye en un valor en porcentaje 3,41 veces más de lo que lo hace el módulo ( $30,54 / 8,95 = 3,41$ )

Y si lo comparamos con la variación experimentada por la carga también lo hace 2,5 veces más que la carga a la rotura ( $30,54 / 12,19 = 2,5$ ).

En la figura 4.3.21 puede verse estas variaciones, la pendiente de la línea de tendencia de ambas series demuestra la pequeña variación que acusan módulos y carga respecto a la apreciable variación que experimenta el peso molecular.

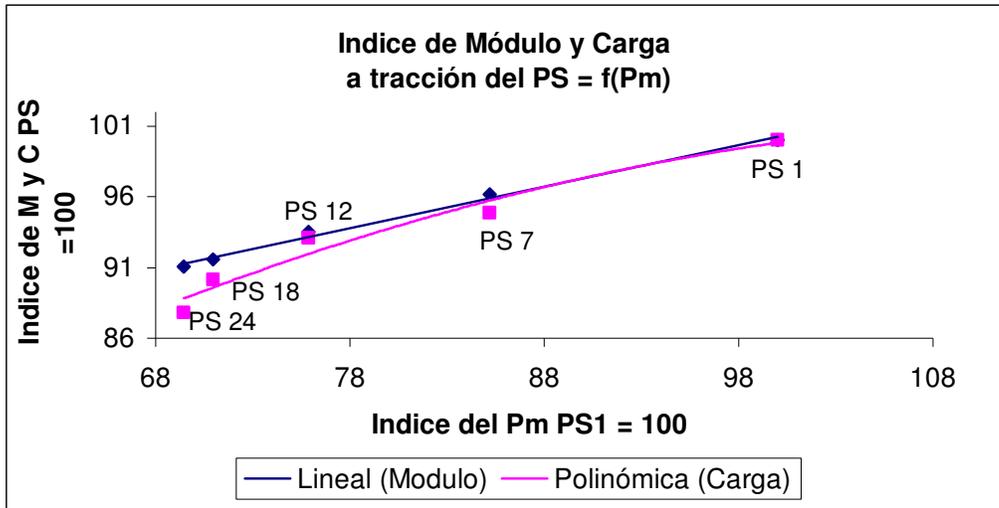


Figura 4.3.21 Valores índice de las propiedades relacionadas entre módulo, carga y el peso molecular.

Para que las propiedades mecánicas disminuyan “ligeramente” el peso molecular del PS debe hacerlo mucho más.

#### **4.3.6 CORRESPONDENCIA ENTRE MFI Y LAS PROPIEDADES MECÁNICAS**

Ahora, después de comprobar la excelente correlación existente entre las propiedades mecánicas del PS con su peso molecular, se presentan las no mejores correlaciones entre el MFI del PS con las propiedades mecánicas.

Anteriormente comentamos las ventajas de utilizar el MFI en lugar de obtener un cromatograma para conocer de una forma rápida las propiedades intrínsecas del PS.

En la gráfica de la figura 4.3.22 se han trazado los índices del modulo y carga en función del MFI. En la figura 4.3.23 lo mismo referido al módulo específico a la tracción.

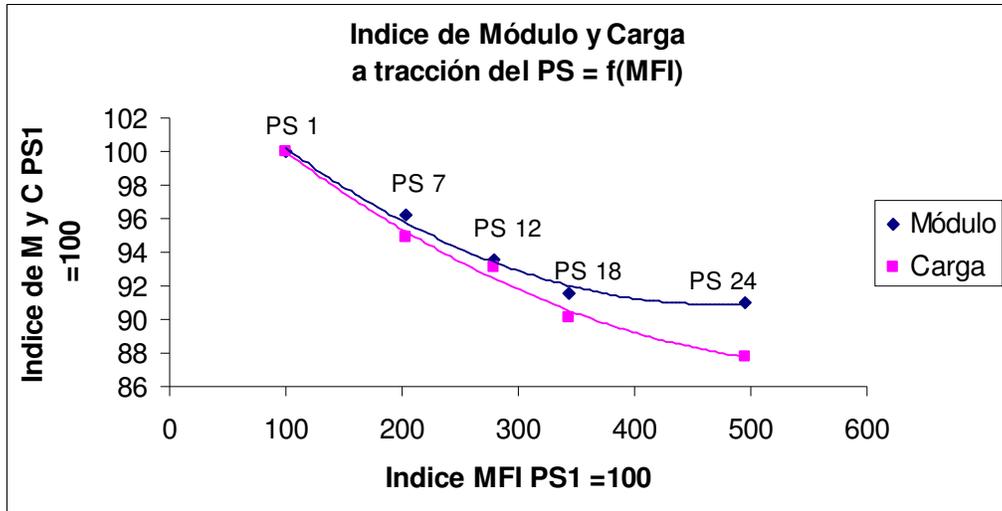


Figura 4.3.22 Índice del módulo y carga a tracción del PS en función de su fluidez.

La gráfica 4.3.23 muestra el módulo específico a tracción en función del MFI.

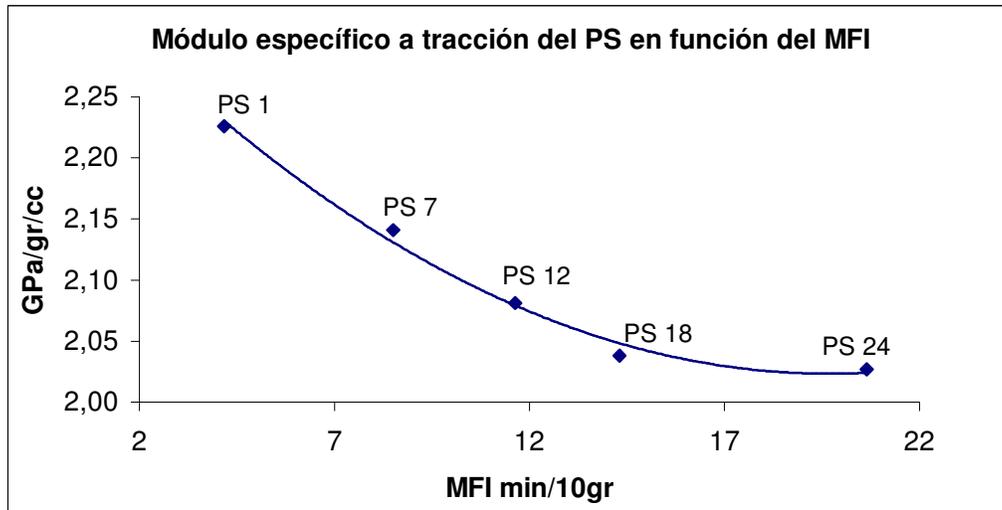


Figura 4.3.23 Correlación entre el módulo específico a la tracción y el MFI del polímero de PS

Continuando con la correlación entre MFI y propiedades mecánicas, en la figura 4.3.24 se puede observar la de la carga específica a rotura.

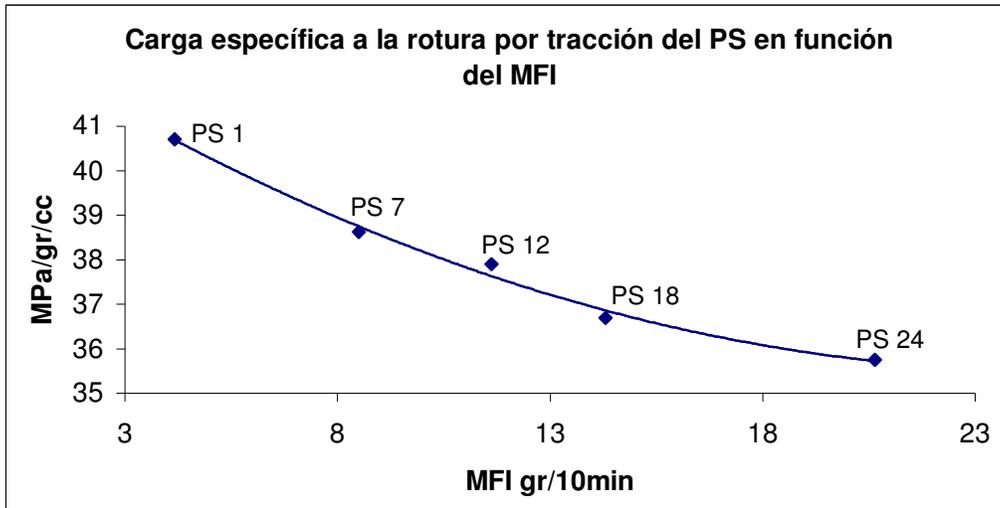


Figura 4.3.24 Correlación entre la carga específica a rotura por tracción y el MFI del polímero de PS.

Si comparamos la amplitud de las variaciones de las medidas del MFI entre el ciclo inicial y final resulta ser, en comparación con la experimentada por el peso molecular, mucho mayor.

En la tabla 4.3.12 Podemos ver estas variaciones:

|                |  |
|----------------|--|
| Módulo         | $100-91,05= 8,95 \% \rightarrow 0,3729\%/ \text{ ciclo}$   |
| Carga          | $100- 87,81= 12,19\% \rightarrow 0,5079\% / \text{ ciclo}$ |
| MFI            | $494,96-100=394,96\% \rightarrow 16,45 \% / \text{ ciclo}$ |
| Peso molecular | $100-69,46= 35,45 \% \rightarrow 1,47 \% / \text{ ciclo}$  |

La amplitud de la variación del MFI respecto a la del peso molecular es 11 veces superior ( $16,45 / 1,47 = 11,19$ ) lo cual es otra excelente prueba a favor de la utilización del plastómetro como elemento analítico fiable, preciso y rápido para determinar anticipadamente las propiedades que se esperan de un determinado PS.

Al mismo tiempo, si relacionamos la amplitud de las variación del MFI respecto a la que experimenta el módulo y la carga encontramos que el MFI aumenta

44,14 veces más de lo que lo hace el módulo para el mismo intervalo de medición ( $394,96 / 8,95 = 44,12$ ). Y respecto a la carga 32,4 veces ( $394,96 / 12,19 = 32,4$ ).

En las figuras 4.3.25 y 4.3.26 se presentan las correlaciones entre el MFI y el trabajo a la rotura por tracción y la energía al impacto por Charpy.

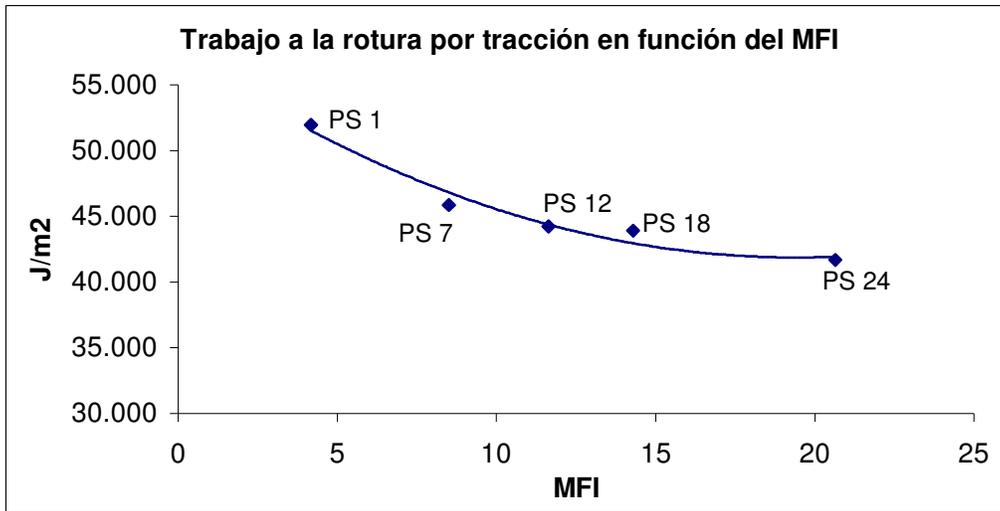


Figura 4.3.25 Trabajo a la rotura por tracción en función del MFI

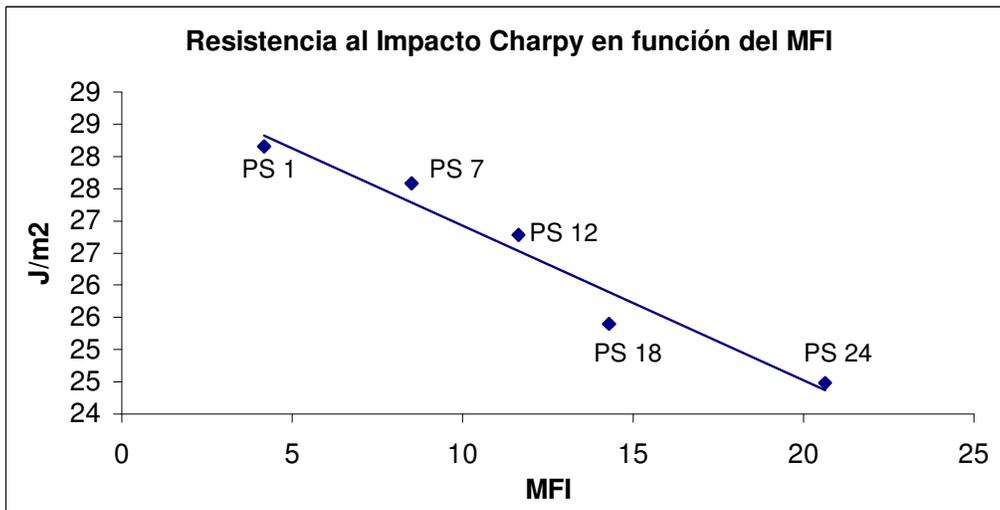


Figura 4.3.26 Resistencia al impacto Charpy en función del MFI.

Con estos valores se pone aun más en relieve las prestaciones del plastómetro en la caracterización de los polímeros estudiados de PS y en la predicción de las propiedades mecánicas fundamentales.

La deducción a la que llegamos sobre el polímero de PS reciclado, basándonos en la variación de peso molecular y viscosidad, nos lleva a comparar el proceso que sigue el PS con el de una despolimerización progresiva, ya que con cada ciclo debe disminuir la longitud de las cadenas poliméricas. Tal como se deduce del estudio comparativo de FTIR de la figura 4.3.16 que ya hemos comentado.

El grado de polimerización es una magnitud característica de los termoplásticos (Hellerich et al. 1992). Se entiende como el  $n^{\circ}$  de eslabones que componen la cadena molecular.

Generalmente los plásticos no se componen de moléculas de igual longitud de cadena, sino que las cadenas pueden tener longitudes muy distintas.

Nos parece que el proceso que sufre el PS con los ciclos de reciclado debe ajustarse a un mecanismo que nos atrevemos a cuantificar de la siguiente forma:

$$(\text{Pm de la molécula de estireno})_n = \text{peso molecular medio PS}$$

Calculando el valor de  $n$  correspondiente al peso molecular medio del PS valorado en cada ciclo obtenemos:

$$n = \text{Peso molecular medio del PS} / \text{Pm estireno}$$

$$\eta_{\text{PS1}} = 241.437 / 104 = 2.321,5$$

$$\eta_{\text{PS7}} = 205.717 / 104 = 1.978$$

$$\eta_{\text{PS12}} = 183.157 / 104 = 1.761$$

$$\eta_{\text{PS18}} = 171.343 / 104 = 1.647,52$$

$$\eta_{\text{PS24}} = 167.700 / 104 = 1.612,5$$

Según (Hellerich et al. 1992) Si se aumenta el grado de polimerización, aumentan también: la viscosidad del material fundido, la resistencia a la

tracción, la resistencia al desgarro, la dureza, el alargamiento de rotura y la resistencia al impacto.

En el caso que estudiamos ocurre el fenómeno inverso ya que al disminuir el grado de polimerización, derivado de las sucesivas agresiones térmicas y mecánicas en los procesos de molienda de granza e inyección a que se somete en cada ciclo al PS, encontramos una tendencia a la disminución, tal como hemos visto en la viscosidad, en la carga a la tracción, en el alargamiento y en la resistencia al impacto.

#### 4.3.7 RESULTADOS DEL ANÁLISIS DE REGRESIÓN

A modo de resumen y para facilitar la recapitulación de las conclusiones más importantes que se derivan de este capítulo, en la tabla 4.3.13 se agrupan el conjunto de ecuaciones de regresión de las variables estudiadas.

**Tabla 4.3.13** Ecuaciones de regresión de las diferentes gráficas mostradas en este capítulo

| Figura | Propiedad       | Variable relacionada | Ecuación                      | R <sup>2</sup> |
|--------|-----------------|----------------------|-------------------------------|----------------|
| 4.3.4  | Alargamiento    | Ciclos               | $y = -0,0573 \ln x + 2,2864$  | 0,9824         |
| 4.3.5  | Trabajo         | Ciclos               | $y = -3058,6 \ln x + 51944$   | 0,9840         |
| 4.3.6  | Módulo elástico | Ciclos               | $y = -66,52 \ln x + 2334,9$   | 0,9568         |
| 4.3.7  | Carga máxima    | Ciclos               | $y = -1,5451 \ln x + 42,772$  | 0,9532         |
| 4.3.8  | CT - ET         | ciclos               | $y = 32,215x - 32,215$        | 0,9781         |
| 4.3.9  | ÍC - IE         | Ciclos               | $y = 1,7616x - 75,8$          | 0,9781         |
| 4.3.10 | CF-EF           | Ciclos               | $y = 51,661x - 72,291$        | 0,9686         |
| 4.3.11 | ÍC- IE          | Ciclos               | $y = 2,2773x - 126,4$         | 0,9686         |
| 4.3.14 | MFI             | Ciclos               | $y = 0,6809x + 3,4054$        | 0,9820         |
| 4.3.15 | Peso molecular  | Ciclos               | $y = -23844 \ln x + 243940$   | 0,9760         |
| 4.3.16 | Peso molecular  | MFI                  | $y = -49445 \ln x + 309661$   | 0,9618         |
| 4.3.18 | Módulo tracción | Peso molecular       | $y = 0,5694 \ln x - 4,7318$   | 0,9988         |
| 4.3.19 | Carga           | Peso molecular       | $y = 12,916 \ln x - 117,52$   | 0,9570         |
| 4.3.20 | EE              | Peso molecular       | $y = 3 \text{ E-}06x + 1,581$ | 0,9940         |
| 4.3.21 | Í de módulo.    | Í peso molec         | $y = 0,2918x + 71,023$        | 0,9940         |

### Evolución de las propiedades del PS sometido a reciclaje

|        |                  |                  |  |        |
|--------|------------------|------------------|--|--------|
| 4.3.21 | l de carga       | Í peso molecular | $y = -0,0054x^2 + 1,2707x + 26,459$        | 0,9612 |
| 4.3.23 | E.E              | MFI              | $y = 5 \text{ E-}05x^2 - 0,0616x + 105,6$  | 0,9916 |
| 4.3.24 | CE               | MFI              | $y = 7 \text{ E-}05x^2 - 0,0633x + 105,86$ | 0,9916 |
| 4.3.25 | Índice carga     | Índice MFI       | $y = 0,0009x^2 - 0,0338x + 2,3564$         | 0,9916 |
| 4.3.25 | Índice módulo    | Índice MFI       | $y = 0,0121x^2 - 0,6013x + 42,988$         | 0,9916 |
| 4.3.26 | Trabajo rotura T | MFI              | $y = 41,723x^2 - 1617,3x + 57545$          | 0,9657 |
| 4.3.27 | Impacto Charpy   | MFI              | $y = -0,2403x + 29,328$                    | 0,9536 |

Así, del análisis de los resultados obtenidos en el reciclado aplicado al poliestireno se concluye lo siguiente:

- Las propiedades mecánicas originales del PS disminuyen con los ciclos. Se observa que el material se alarga menos con la aplicación de las mismas fuerzas de tracción, al mismo tiempo que se reduce el valor de la fuerza a rotura y también la energía necesaria a la rotura. Por tanto se resiente el modulo y la carga máxima.
- Análogamente el comportamiento a flexión se modifica en el mismo sentido, con la disminución.
- Se destaca la buena correlación existente entre la Carga a tracción en función del Modulo a tracción.
- El índice de fluidez es una función dependiente del peso molecular.
- El peso molecular y el índice de fluidez son funciones dependientes del número de ciclos a los que se somete el PS.
- Para un mismo intervalo de ciclos, la variación del índice de fluidez es mucho más representativa que la variación del peso molecular.

- Los módulos y cargas a tracción son una función dependiente del peso molecular y también del índice de fluidez.
- Las energías a rotura por tracción e impacto Charpy son funciones dependientes del peso molecular y del índice de fluidez.
- Para todas las determinaciones anteriores el índice de fluidez destaca como una técnica sencilla, rápida y eficaz.
- A partir de los análisis de Calorimetría diferencial y Espectroscopia de infrarrojo, no se detecta cambios ni en la temperatura de transición vítrea  $T_g$  ni en las ondas de absorción IR características.

#### **4.3.8 REFERENCIAS POR ORDEN DE MENCIÓN EN EL TEXTO**

- Askeland, D.R. 2001** Ciencia y ingeniería de los materiales. Ed. Paraninfo. 2001
- Hellerich, W. 1992** Materiales plásticos. Ed. Hanser. Barcelona
- Handfeld, J.L. 1987** Styrene Polymers. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, John Wiley & Sons, Nueva York.
- Vogler J. 1991** Small scale recycling of plastics. Ed. Intermediate Tech Pub. UK.



**Apartado A4.3.1**

**DATOS EXPERIMENTALES**



**A4.3.1 DATOS EXPERIMENTALES**

Este anexo muestra los resultados obtenidos a partir de HPLC para el cálculo del peso molecular de poliestireno.

**Tabla A4.3.1.1** Correlación entre los tiempos de retención y los pesos moleculares del poliestireno.

| <b>Muestras</b> | <b>Ciclos</b> | <b>TR (min)</b> | <b>Ln(Pm)</b> | <b>Pm</b> |
|-----------------|---------------|-----------------|---------------|-----------|
| PS1             | 1             | 21,99           | 12,394365     | 241437    |
| PS2             | 2             | 22,11           | 12,305985     | 221014    |
| PS3             | 3             | 22,21           | 12,232335     | 205322    |
| PS4             | 4             | 22,26           | 12,19551      | 197898    |
| PS5             | 5             | 22,33           | 12,143955     | 187954    |
| PS8             | 8             | 22,49           | 12,23426      | 205717    |
| PS9             | 9             | 22,55           | 12,19070      | 196948    |
| PS10            | 10            | 22,53           | 12,20522      | 199829    |
| PS11            | 11            | 22,54           | 12,19796      | 198374    |
| PS12            | 12            | 22,69           | 12,11810      | 183157    |
| PS18            | 18            | 22,98           | 12,051426     | 171343    |
| PS24            | 24            | 23,01           | 12,029937     | 167700    |



**Capítulo 4**

**Apartado 4.4**

**EFFECTO DEL RECICLADO SOBRE LAS FIBRAS DE REFUERZO**



## ÍNDICE

|   |            |
|---|------------|
| <b>4.4 Efecto del reciclado sobre las fibras de refuerzo. Itinerarios y esquema de bloques</b>    | <b>327</b> |
| <b>4.4.0 Introducción</b>   | <b>328</b> |
| <b>4.4.1 Evolución dimensional de los refuerzos sometidos al proceso de reciclaje o reciclado</b> | <b>328</b> |
| <b>4.4.2 Determinación de las longitudes críticas</b>   | <b>340</b> |
| 4.4.2.1 Longitudes críticas de las fibras de cáñamo sin tratar                                    | 341        |
| 4.4.2.2 Longitudes críticas de las fibras de cáñamo tratadas con AKD                              | 342        |
| 4.4.2.3 Longitudes críticas de las fibras de vidrio   | 343        |
| 4.4.2.4 Comparación de las longitudes críticas de las tres fibras                                 | 344        |
| 4.4.2.5 Relación de la longitud de la fibra respecto a la longitud crítica                        | 345        |
| <b>4.4.3 Comportamiento de las fibras ante el calor</b>   | <b>345</b> |
| 4.4.3.1 Estabilidad térmica de las fibras de cáñamo   | 345        |
| 4.4.3.2 Respuesta de las fibras a la FTIR   | 348        |
| <b>4.4.4 Ecuaciones de regresión y conclusiones del capítulo</b>                                  | <b>349</b> |
| <br>  |            |
| <b><u>ANEXOS</u></b>  |            |
| <b>Anexo A4.4.1 Distribuciones de la longitud y diámetro normalizadas de las fibras</b>           | <b>351</b> |
| A4.4.1 Distribución dimensional normalizada de las fibras de cáñamo sin tratar                    | 353        |
| A4.4.3 Distribución dimensional normalizada de las fibras de cáñamo tratadas                      | 356        |
| A4.4.3 Distribución dimensional normalizada de las fibras de vidrio                               | 358        |
| <br>  |            |
| <b>Anexo A4.4.2 Cálculo de las longitudes críticas</b>  | <b>359</b> |



#### 4.4 EFECTO DEL RECICLADO SOBRE LAS FIBRAS DE REFUERZO

En este capítulo se aborda el conocimiento de la evolución dimensional de las fibras a lo largo de los sucesivos ciclos de reciclado.

Se han seguido 4 itinerarios de trabajo. En el **primer itinerario** se ha realizado la recuperación de las fibras de las matrices donde habían sido difundidas.

En el **segundo itinerario** se realiza el análisis con microscopía óptica de las fibras, la medida de longitudes y diámetros para cada tipo de fibra y ciclo, con su análisis estadístico. La aproximación a la determinación de las longitudes críticas.

En el **tercer itinerario** se realiza la búsqueda de correlaciones a partir de las representaciones gráficas de los resultados.

En el **cuarto itinerario** se verifica la estabilidad térmica y estructural de las fibras mediante análisis de DSC y FTIR.

En la figura 4.4.0 se representa con un diagrama de bloques los aspectos más sobresalientes de las operaciones que se realizan en el capítulo.



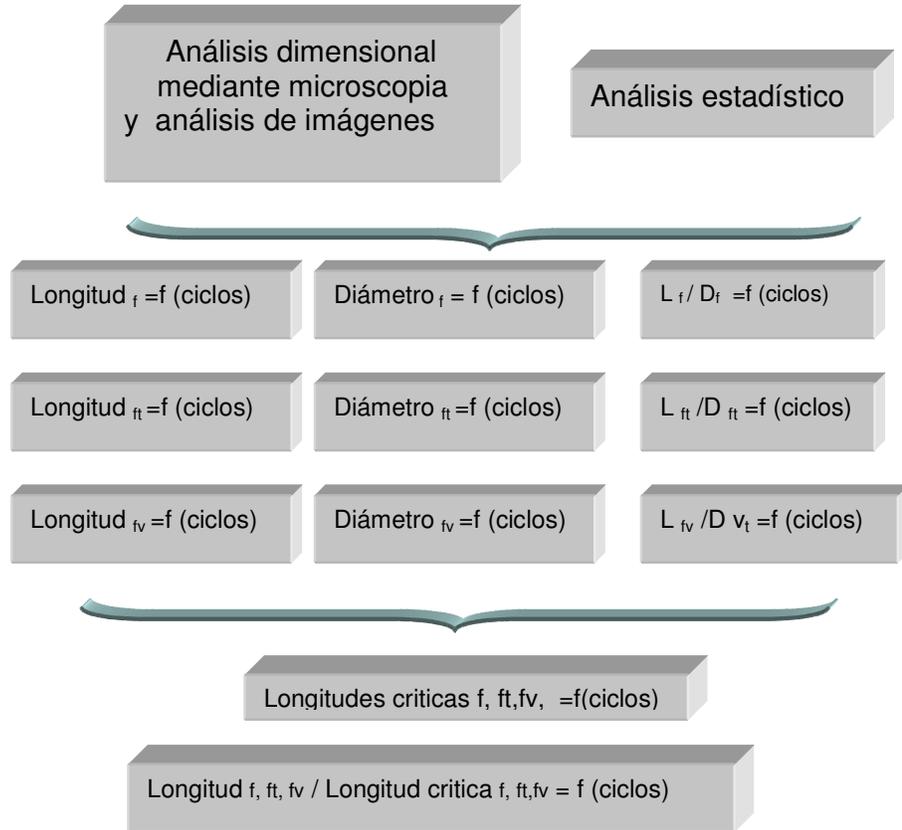


Figura 4 .4.0 Esquema de bloques con el contenido del capítulo

#### 4.4.0 INTRODUCCIÓN

Para los tres materiales reforzados, con posterioridad a la 1ª inyección, se ha procedido a la preparación del material para efectuar las sucesivas inyecciones hasta completar los veinticuatro ciclos. (Ver figuras 3.6 a 3.8)

Para recuperar las fibras después de cada ciclo de reciclado se ha procedido según se describe en 3.3.2.17. Una vez recuperadas se procede a su análisis dimensional.

#### 4.4.1 EVOLUCIÓN DIMENSIONAL DE LOS REFUERZOS SOMETIDOS AL PROCESO DE RECICLAJE O RECICLADO

Después de la primera inyección se repiten sucesivamente los reciclados hasta llegar a los veinticuatro ciclos. Después de cada ciclo se procedió igual con los tres materiales, fragmentación del material anterior procedente del material

inyectado, homogenización del material y nueva inyección. Entre cada uno de los ciclos, se realiza una operación similar para la recuperación de las fibras.

En la tabla 4.4.1 se muestra las dimensiones medias obtenidas en las correspondientes inyecciones así como las dimensiones finales del proceso de difusión.

**Tabla 4.4.1** Efectos globales de los reciclados sobre las dimensiones de las fibras de refuerzo.

| Dimensiones del recuperado               | L <sub>f</sub> (μm) |       |       | D <sub>f</sub> (μm) |       |       | L <sub>f</sub> /D <sub>f</sub> |      |      |
|--|---------------------|-------|-------|---------------------|-------|-------|--------------------------------|------|------|
|  | f                   | ft    | fv    | f                   | ft    | fv    | f                              | ft   | fv   |
| <b>Dispersión de las Fibras en el PS</b> | 599,4               | 481,4 | 324,5 | 41,0                | 43,0  | 10,58 | 14,6                           | 11,2 | 30,7 |
| <b>1ª inyección</b>                      | 295,7               | 331,1 | 214,9 | 17,3                | 22,6  | 10,58 | 17,1                           | 14,7 | 20,3 |
| <b>7ª inyección</b>                      | 192,8               | 160,0 | 111,9 | 17,2                | 16,7  | 10,58 | 11,2                           | 9,6  | 10,6 |
| <b>12ª inyección</b>                     | 115,0               | 121,4 | 48,11 | 15,20               | 15,20 | 10,58 | 7,6                            | 8,0  | 4,5  |
| <b>24ª inyección</b>                     | 79,2                | 103,9 | 30,0  | 12,6                | 13,9  | 10,58 | 6,3                            | 7,5  | 2,8  |

Respecto a los valores de la tabla 4.4.1 se puede comprobar que las sucesivas operaciones influyen en el tamaño de las fibras y así para las fibras de cáñamo se observa una disminución progresiva tanto de su longitud como de su diámetro. Ello también influye en el cociente  $L_f/D_f$  de las fibras no tratadas y tratadas. En cuanto a la fibra de vidrio su diámetro permanece constante desde la operación de difusión, no así su longitud que disminuye progresivamente. Ello hace que su relación  $L_f/D_f$  disminuya con los ciclos de reciclado y de una forma más sensible que en el de las fibras de cáñamo.

En la figura 4.4.1 se puede apreciar la evolución que siguen las longitudes de las fibras con los sucesivos reciclados, desde la operación de difusión.

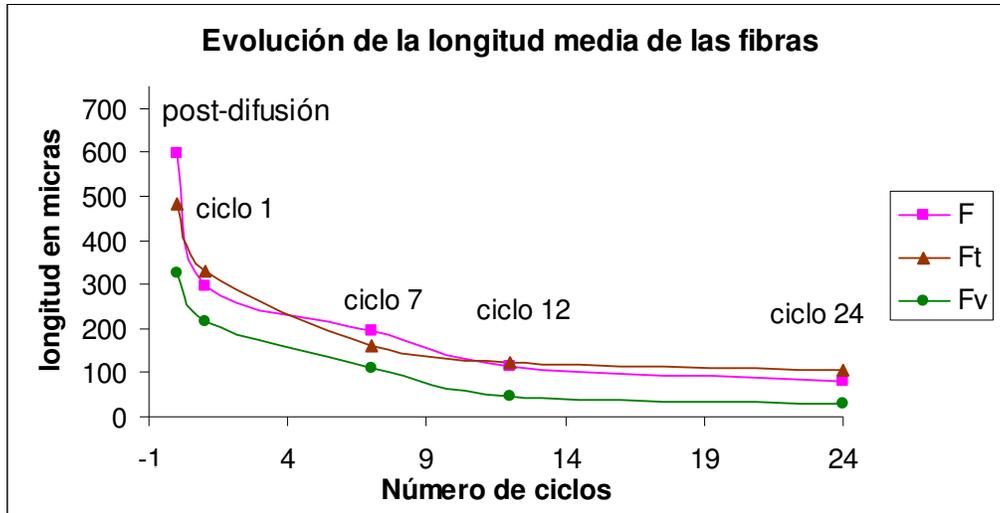


Figura 4.4.1 Evolución de la longitud de las fibras desde el inicio del proceso de difusión

Para que se pueda apreciar bien el efecto producido en las operaciones de inyección de las fibras con la matriz, en la figura 4.4.2 se presenta la evolución que han seguido las longitudes partiendo del valor que tenían después de la primera operación de inyección.

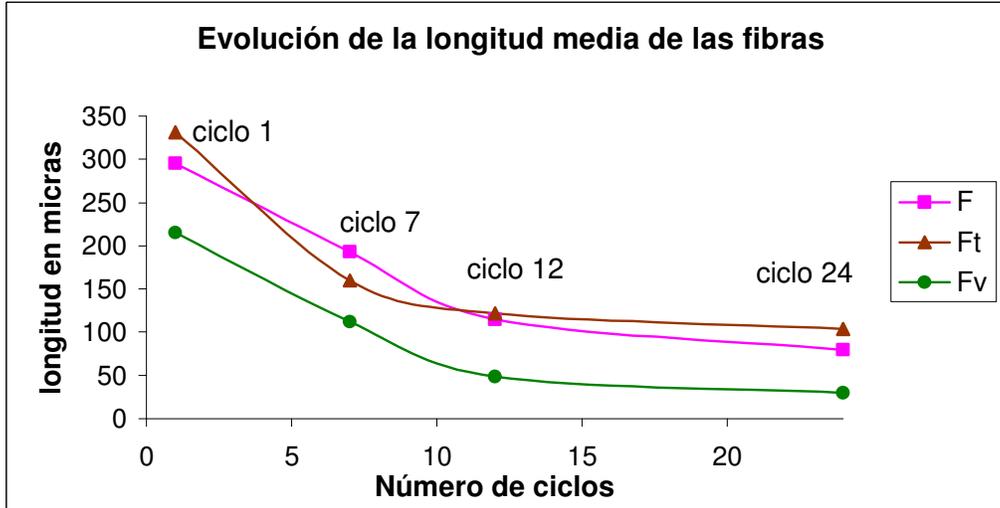


Figura 4.4.2 Evolución de la longitud de las fibras durante el reciclado

De una forma general, se observa que la longitud media de las fibras de cáñamo tanto sin tratar como tratadas, sufren una disminución de la longitud de ajuste polinómico. De todas ellas, la fibra de vidrio es la más sensible al proceso de reciclado, mientras que las fibras de cáñamo tratadas o no tratadas siguen una evolución muy similar.

En la figura 4.4.3 se puede observar la evolución que siguen los diámetros medios desde la operación de difusión.

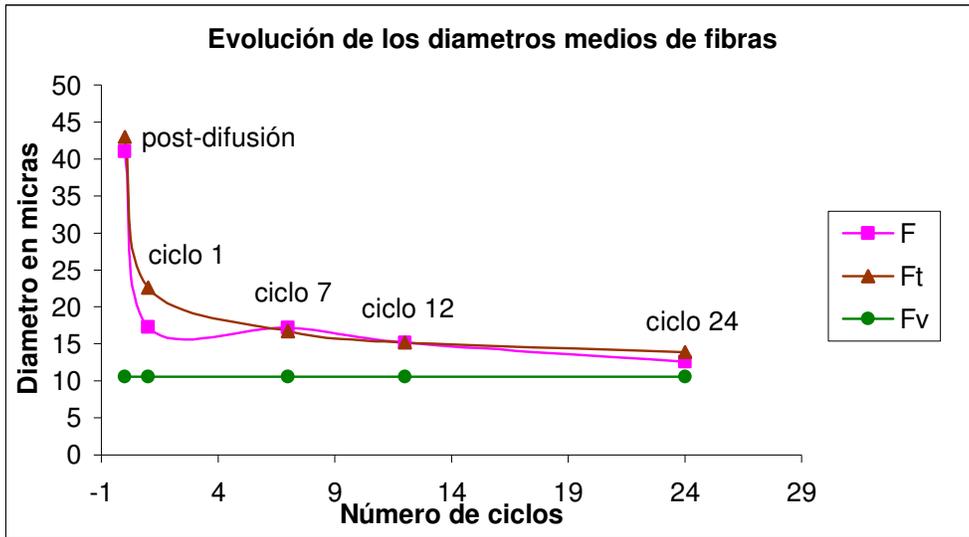


Figura 4.4.3 Evolución de los diámetros de las fibras desde el inicio del proceso

Se observa que la evolución de los diámetros de la fibra de vidrio permanece constante a diferencia de lo que ocurre con las fibras de cáñamo. En estas últimas, los diámetros son superiores, incluso al final de los veinticuatro ciclos de reciclado. La diferencia de diámetro medio entre fibra de cáñamo tratada y no tratada es poco significativa.

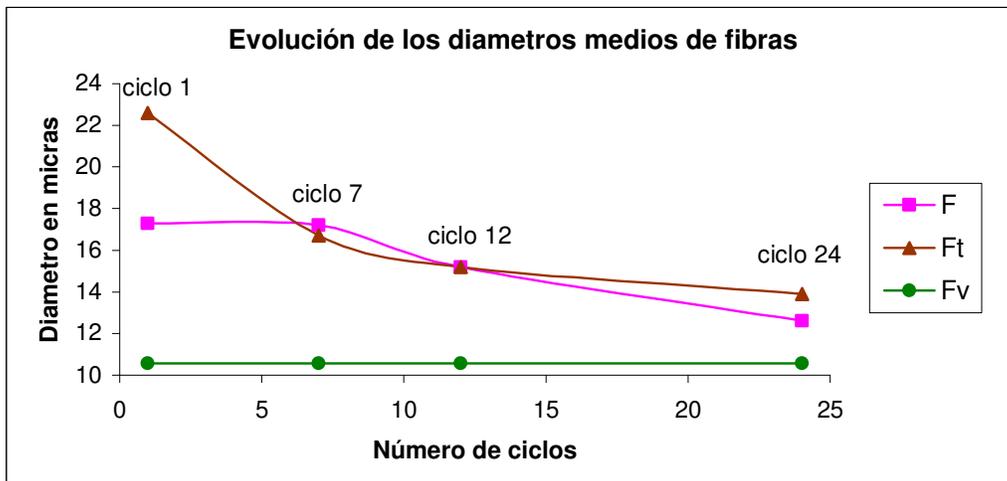


Figura 4.4.4 Evolución del diámetro medio de las fibras durante el reciclado

Tal como se refleja, en la figura 4.4.4 las fibras muestran evoluciones distintas durante el proceso de reciclado. Mientras, como se ha comentado

anteriormente el diámetro medio de las fibras de vidrio se mantiene constante y por tanto, es insensible a los efectos de cizalladura, corte y cambios térmicos que se producen en el reciclado, las fibras de cáñamo sí que presentan sensibilidad al reciclado.

Como puede observarse, la fibra de cáñamo no tratada es más sensible a la disminución de diámetro que la fibra tratada durante la primera inyección. Este hecho también se observaba al analizar las fibras post-difusión. A partir de la primera inyección las fibras de cáñamo tanto tratadas como no, parecen seguir caminos paralelos.

La figura 4.4.5 muestra la evolución que siguen la relación  $L_f/D_f$  desde la operación de difusión hasta el último ciclo de reciclado estudiado.

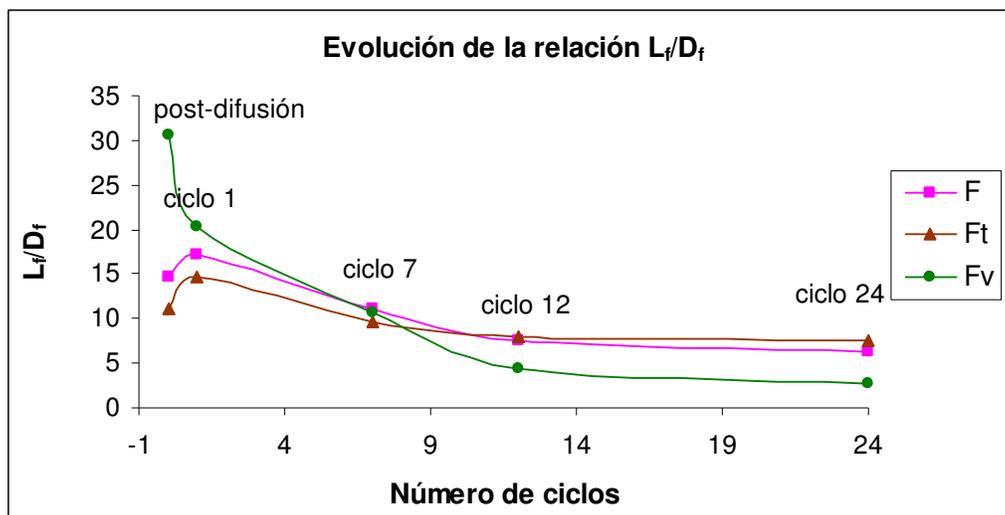
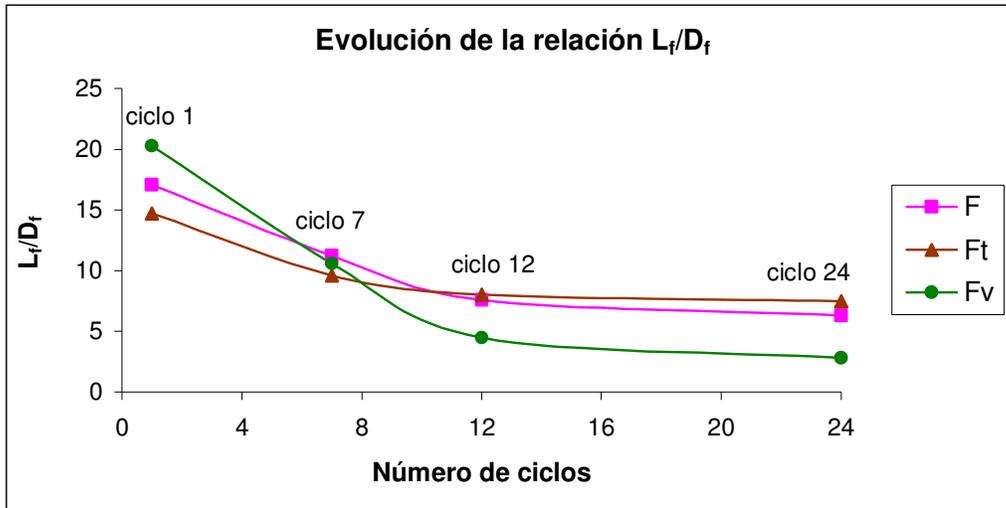


Figura 4.4.5 Evolución de la relación  $L_f/D_f$  de las fibras desde el inicio del proceso

Como puede verse en la gráfica 4.4.5 la disminución del diámetro de las fibras de cáñamo tratadas o no, junto con su respectiva reducción de longitud, favorece al aumento del coeficiente  $L_f/D_f$ . Asimismo, aunque la longitud de las fibras de vidrio también se ve reducida durante el primer ciclo de recuperación, la invariabilidad del diámetro de las fibras de vidrio hace que el coeficiente  $L_f/D_f$  disminuya.

La gráfica 4.4.6 muestra con más detalle la evolución de este coeficiente durante los diferentes ciclos de reciclaje.



**Figura 4.4.6** Evolución de la relación  $L_f / D_f$  de las fibras durante el reciclado

Como se observa en la gráfica 4.4.6, el coeficiente  $L_f / D_f$  disminuye su valor de una forma exponencial en todas las fibras estudiadas: fibra de cáñamo, fibra de cáñamo tratada y fibra de vidrio, siendo esta última la más sensible al proceso de reciclado.

En el anexo A4.4.1 de este capítulo se pueden encontrar las distribuciones de longitudes y diámetros normalizados de cada una de las fibras estudiadas y de los ciclos siete, doce y veinticuatro.

Se ha creído interesante que como complemento de los resultados analizados anteriormente, agruparlos para que de una forma global se pueda valorar el efecto que sufren cada tipo de fibras después de las operaciones a las que las que se les ha sometido.

En este sentido en la tabla 4.4.2 además de los datos sobre la evolución dimensional de las tres fibras por efecto del reciclado, se añade una fila más donde se puede ver el grado de afectación de las fibras como consecuencia de la totalidad de operaciones, partiendo de la longitud anterior al corte en el molino.

**Tabla 4.4.2** Evolución global de las dimensiones de las fibras en el transcurso de todas las operaciones.

| Dimensiones                              | L <sub>f</sub> (μm) |         |       | D <sub>f</sub> (μm) |       |       | L <sub>f</sub> /D <sub>f</sub> |       |      |
|--|---------------------|---------|-------|---------------------|-------|-------|--------------------------------|-------|------|
|  | F                   | Ft      | Fv    | F                   | Ft    | Fv    | F                              | Ft    | Fv   |
| <b>Dimensión original</b>                | 250.000             | 250.000 | 3.000 | 200                 | 200   | 1.000 | 1.250                          | 1.250 | 3,0  |
| <b>Corte con molino</b>                  | 3.131,0             | 3.131,0 |       | 126,4               | 172,2 |       | 24,8                           | 18,2  |      |
| <b>Dispersión de las fibras en el PS</b> | 599,4               | 481,4   | 324,5 | 41,0                | 43,0  | 10,58 | 14,6                           | 11,2  | 30,7 |
| <b>1ª inyección</b>                      | 295,7               | 331,1   | 214,9 | 17,3                | 22,6  | 10,58 | 17,1                           | 14,7  | 20,3 |
| <b>7ª inyección</b>                      | 192,8               | 160,0   | 111,9 | 17,2                | 16,7  | 10,58 | 11,2                           | 9,6   | 10,6 |
| <b>12ª inyección</b>                     | 115,00              | 121,40  | 48,11 | 15,20               | 15,20 | 10,58 | 7,6                            | 8,0   | 4,5  |
| <b>24ª inyección</b>                     | 79,2                | 103,9   | 30,0  | 12,6                | 13,9  | 10,58 | 6,3                            | 7,5   | 2,8  |
| <b>Reducción total n° veces</b>          | 3.156,6             | 2.406,2 | 100,0 | 15,9                | 14,4  | 94,52 | 198,9                          | 167,2 | 1,1  |

Como se ha visto anteriormente, apartado 4.1, los filamentos de cáñamo presentan una longitud media de 25 cm, un diámetro medio de 0,2 mm y como consecuencia una excelente relación L<sub>f</sub>/D<sub>f</sub> (1250). En el caso de las fibras de vidrio, el diámetro corresponde a una agrupación de fibras encoladas con el tratamiento superficial.

Para su aplicación en un proceso, primero de difusión y posteriormente de inyección las fibras deben ser cortadas. En este caso, y solamente para las fibras de cáñamo, se han cortado con un ajuste del molino a 10 mm. Las fibras de vidrio ya se presentan con una longitud (3-5mm) que permite incorporarlas al proceso de difusión.

Como resultado de esta operación de corte las fibras de cáñamo, que se han cortado con ajuste de 10 mm, presentan una longitud media de 3,131 mm y su diámetro con respecto al filamento original también se ha reducido. Debe notarse que en el caso del cáñamo tratado con AKD la reducción de diámetro no es tan acusada como en el caso de las no tratadas. Ello conlleva a una

importante reducción del cociente longitud-diámetro, más acusada como es lógico, en el caso de cáñamo tratado con AKD.

La siguiente operación a que se someten las fibras, tanto de cáñamo como de vidrio es a la dispersión. Ello comporta, tal y como se ha explicado en el apartado 3.2.5, la aplicación de temperatura para fluidizar el polímero e importantes fuerzas de cizalladura para lograr una buena mezcla matriz-refuerzo.

Como resultado de esta operación, sobretodo de la acción de las fuerzas de cizalladura se producen reducciones dimensionales de longitud medias a la entrada del proceso de difusión. Para las fibras de vidrio, la etapa de difusión es todavía más drástica. Suponiendo que los filamentos agrupados presentan una media de 4 mm la reducción de tamaño cuyas reducciones para las fibras no tratadas y tratadas son respectivamente más de tres veces y cuatro veces respectivamente.

Todo esto afecta como es de esperar a la relación longitud-diámetro (Tabla 4.2.20). Este parámetro se ve afectado en el caso de las fibras de cáñamo sin tratar y tratadas con reducciones que son respectivamente de 1.7 y 2,2 veces. En cuanto a la fibra, presentaría una relación longitud-diámetro de 30,7 muy superior a la de las fibras de cáñamo.

Como producto de la inyección inicial y de las sucesivas operaciones las fibras se ven fuertemente afectadas. Las reducciones de longitud que presentan las fibras después de la primera inyección respecto a la post-difusión (Tabla 4.2.21) son **2.1**, **1.45**, **1.5** veces respectivamente para la fibra de cáñamo no tratada, no tratada y la fibra de vidrio.

Por lo que respecta a los diámetros medios, que también se ven afectados, en el caso de las fibras de cáñamo (Tabla 4.2.21), son de 2,37 veces para las fibras de cáñamo no tratadas y de 1,9 veces para las tratadas. Como ya se conoce las de vidrio presentan un diámetro constante.

Un hecho digno de mención es que la relación longitud-diámetro después de la primera inyección mejora para las fibras de cáñamo tanto las tratadas como las

no tratadas como consecuencia de los cambios de dimensiones que han experimentado en el proceso de primera inyección. Por el contrario la fibra de vidrio presenta una reducción de 1,5 veces, a pesar de que su diámetro permanezca constante.

Llegados hasta este punto, merece la pena resaltar los cambios dimensionales que se producen en los refuerzos fruto de un proceso normal de difusión-inyección donde los refuerzos sufren importantes deterioros tal como se refleja en la tabla 4.4.3.

**Tabla 4.4.3** Evolución de las dimensiones durante las etapas de dispersión y primera inyección.

| Dimensiones del recuperado                  | L <sub>f</sub> (μm) |                |                | D <sub>f</sub> (μm) |                |                | L <sub>f</sub> /D <sub>f</sub> |                |                |
|---|---------------------|----------------|----------------|---------------------|----------------|----------------|--------------------------------|----------------|----------------|
|   | F                   | F <sub>t</sub> | F <sub>v</sub> | F                   | F <sub>t</sub> | F <sub>v</sub> | F                              | F <sub>t</sub> | F <sub>v</sub> |
| <b>Preparación</b>                          | 3.131               | 3.131          | ~3000          | 126,4               | 172,2          | -              | 24,8                           | 18,2           | -              |
| <b>Dispersión</b>                           | 599,4               | 481,4          | 324,5          | 41,0                | 43,0           | 10,58          | 14,6                           | 11,2           | 30,7           |
| <b>Reducciones en proceso de Dispersión</b> | 5,22                | 6,5            | 9,24           | 3,08                | 4              |                |                                |                |                |
| <b>Inyección</b>                            | 295,7               | 331,1          | 214,9          | 17,3                | 22,6           | 10,58          | 17,1                           | 14,7           | 20,3           |
| <b>Reducciones en proceso de Inyección</b>  | 2                   | 1,45           | 1,5            | 2,36                | 1,9            |                |                                |                |                |
| <b>Reducciones</b>                          | 10,5                | 9,45           | 13,95          | 7,3                 | 7,62           | -              | 1,45                           | 1,23           | -              |

Como se observa en la tabla 4.4.3 es en el proceso de dispersión donde las fibras de cáñamo sufren el deterioro mayor de su longitud inicial. Sus longitudes iniciales se ven reducidas 5 y 6,5 veces por efecto de las fuerzas de cizalladura ejercidas por los rodillos y que contribuyen, sin embargo a su buena dispersión. Este efecto de los rodillos es todavía mucho más acusado en las fibras de vidrio donde las reducciones de la misma son prácticamente el doble (9,3 veces).

En cambio en el proceso de inyección las reducciones resultan ser mucho más moderadas: 2, 1.45, 1.5 respectivamente para la fibra sin tratar, la fibra tratada

y la de vidrio. El resultado global es que las fibras de vidrio sufren un deterioro de su longitud (14 veces) muy superior a las fibras de cáñamo que se reducen 10,5 y 9,45 veces respectivamente.

En cuanto a su diámetro, las fibras de cáñamo sufren también decrementos significativos pero a diferencia de lo que ocurría con la longitud en la dispersión, la disminución del diámetro es más moderada, 3.1 veces para el cáñamo sin tratar y 4 veces para el tratado.

La reducción del diámetro es algo más moderada en la etapa de inyección, 2.36 veces para la fibra sin tratar y 1,9 veces para la tratada. Las reducciones globales son por tanto menores en cuanto a los diámetros medios respecto a las reducciones de las longitudes.

En cuanto a la fibra de vidrio, su diámetro se mantiene constante en las dos etapas objeto de discusión, ya que los monofilamentos minerales no deben sufrir agresión en el proceso de difusión-inyección tal como ocurría con su longitud. En cuanto a la longitud/diámetro derivada de los anteriores parámetros, lógicamente disminuye al final de las dos etapas, siendo superior en todos los casos a 10.

La tabla 4.4.4 refleja la evolución de las dimensiones de las fibras durante el proceso de reciclado. Evidentemente, el proceso de reciclado que se compone de trituración e inyección afecta a las dimensiones de las fibras y subsiguientemente a la relación longitud/diámetro.

**Tabla 4.4.4** Evolución de las dimensiones de la fibra durante el proceso de reciclado.

| Dimensiones del recuperado | L <sub>f</sub> (µm) |       |       | D <sub>f</sub> (µm) |       |       | L <sub>f</sub> /D <sub>f</sub> |      |      |
|----------------------------|---------------------|-------|-------|---------------------|-------|-------|--------------------------------|------|------|
|                            | f                   | ft    | fv    | f                   | ft    | fv    | f                              | ft   | fv   |
| 1ª inyección               | 295,7               | 331,1 | 214,9 | 17,3                | 22,6  | 10,58 | 17,1                           | 14,7 | 20,3 |
| 7ª inyección               | 192,8               | 160,0 | 111,9 | 17,2                | 16,7  | 10,58 | 11,2                           | 9,6  | 10,6 |
| 12ª inyección              | 115,0               | 121,4 | 48,11 | 15,20               | 15,20 | 10,58 | 7,6                            | 8,0  | 4,5  |
| 24ª inyección              | 79,2                | 103,9 | 30,0  | 12,6                | 13,9  | 10,58 | 6,3                            | 7,5  | 2,8  |

Si se analiza detalladamente su evolución en número de reducciones (tabla 4.4.5) se observa que en cada periodo se tienen disminuciones de longitud del mismo orden de la primera inyección salvo para el caso de las fibras de vidrio. Esto hace que la disminución de longitud por reciclado sea muy inferior comparada con la primera inyección.

**Tabla 4.4.5** Número de reducciones en cada periodo de inyección-reciclado

| Número de reducciones  | Reducciones de $L_f$ |      |      | Reducciones de $D_f$ |      |     | Reducciones de $L_f/D_f$ |      |      |
|------------------------|----------------------|------|------|----------------------|------|-----|--------------------------|------|------|
|                        | f                    | ft   | fv   | f                    | ft   | fv  | f                        | ft   | fv   |
| <b>1- 7 inyección</b>  | 1,5                  | 2,07 | 1,92 | 1,0                  | 1,35 | cte | 1,53                     | 1,53 | 1,92 |
| <b>7-12 inyección</b>  | 1,67                 | 1,32 | 2,32 | 1,1                  | 1,1  | cte | 1,47                     | 1,2  | 2,36 |
| <b>12-24 inyección</b> | 1,45                 | 1,17 | 1,61 | 1,2                  | 1,1  | cte | 1,21                     | 1,07 | 1,6  |

Si se cuantifican globalmente las reducciones que tienen lugar a lo largo del reciclado 3.73, 3.18 y 7,3 veces, producto de las reducciones parciales de la tabla 4.4.5 puede concluirse que el proceso de reciclado afecta a los refuerzos en mucha menor magnitud que el proceso de difusión-inyección analizado anteriormente en lo que se refiere a longitud de refuerzo.

De forma cualitativa podemos llegar a la misma conclusión cuando se estudia el diámetro de las fibras en el proceso de reciclado para las fibras de cáñamo, ya que el efecto de la disminución de diámetro es muy superior en las etapas dilución-inyección respecto al reciclado.

El análisis de las relaciones longitud/diámetro de la tabla 4.4.5 muestran decrementos poco importantes en la línea de lo dicho referente a la longitud y diámetro. Pero se debe constatar que en la séptima inyección (tabla 4.4.4) tenemos una relación longitud/diámetro muy cercana a 10 y que caen en los reciclados correspondientes a 7-12 y 12-24. Las relaciones inferiores a 10 son aparecen en las referencias de algunas fabricaciones como el límite a partir del cual las propiedades como refuerzo de las fibras empiezan a disminuir.

En la tabla 4.4.6 se ha tomado como base = 100 los valores de las fibras después de la operación de corte en molino o preparación, refiriendo el resto de valores a esta base.

**Tabla 4.4.6** Resumen de todos los efectos referidos a la operación de corte con molino tomada como base 100.

| Dimensiones del recuperado                       | L <sub>f</sub> (μm) |       |       | D <sub>f</sub> (μm) |       |         | L <sub>f</sub> /D <sub>f</sub> |      |      | Op. |
|--|---------------------|-------|-------|---------------------|-------|---------|--------------------------------|------|------|-----|
|  | f                   | ft    | fv    | f                   | ft    | fv      | f                              | ft   | fv   | nº  |
| <b>Dim. original</b>                             | 7.985               | 7.985 | 924   | 158,2               | 116,1 | 1.000,0 | 50                             | 69   | 1    |     |
| <b>Corte con molino</b>                          | 100                 | 100   | 100   | 100                 | 100   | 100     | 1,00                           | 1,00 |      | 1   |
| <b>Dispersión de las fibras en el PS</b>         | 19,14               | 15,38 | 10,82 | 32,44               | 24,97 | 1,10    | 0,59                           | 0,62 | 9,83 | 2   |
| <b>1ª inyección</b>                              | 9,44                | 10,57 | 7,16  | 13,69               | 13,12 | 1,06    | 0,69                           | 0,81 | 6,77 | 3   |
| <b>7ª inyección</b>                              | 6,16                | 5,11  | 3,73  | 13,61               | 9,70  | 1,06    | 0,45                           | 0,53 | 3,53 | 9   |
| <b>12ª inyección</b>                             | 3,67                | 3,88  | 1,60  | 12,03               | 8,83  | 1,06    | 0,31                           | 0,44 | 1,52 | 14  |
| <b>24ª inyección</b>                             | 2,53                | 3,32  | 1,00  | 9,97                | 8,07  | 1,06    | 0,25                           | 0,41 | 0,95 | 26  |
| <b>Índice del nº de veces de reducción total</b> | 97,47               | 96,68 | 99,00 | 90,03               | 91,93 | 98,94   | 0,75                           | 0,59 | 0,05 |     |
| <b>Media del Índice reducciones/operaciones</b>  | 3,75                | 3,72  | 3,96  | 3,46                | 3,54  | 3,96    |                                |      |      |     |

De los datos de la tabla 4.4.6 se deduce que la fibra menos afectada es la de cáñamo tratada ya que reduce su longitud el 96,68% y su diámetro el 91,93%, cuando las de cáñamo no tratadas lo reducen respectivamente el 97,47% y 90,03% y las de vidrio aun algo más el 99% y el 98,94%.

En las figuras 4.4.7 y 4.4.8 se presenta el número de veces que se han reducido las longitudes y los diámetros de los tres grupos de fibras.

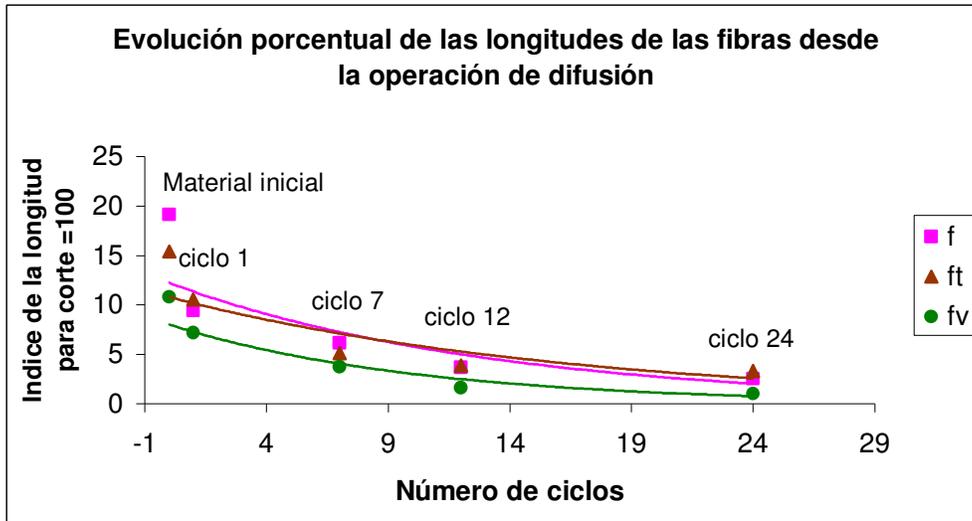


Figura 4.4.7 Evolución % de las longitudes de las fibras tomando como base = 100 la longitud después de la operación de corte

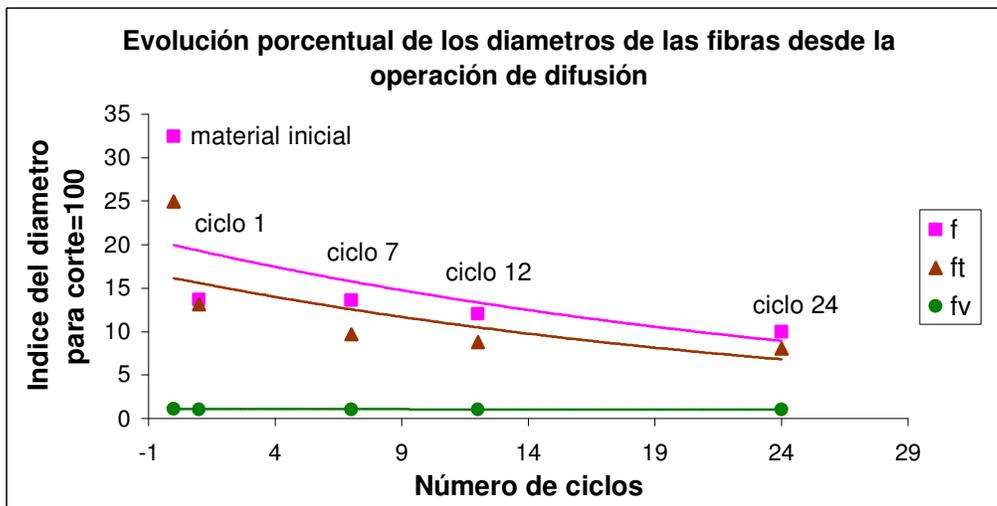


Figura 4.4.8 Evolución % de los diámetros de las fibras, tomando como base = 100 el diámetro después de la operación de corte

#### 4.4.2 DETERMINACIÓN DE LAS LONGITUDES CRÍTICAS

Basándonos en lo expuesto en el anexo A4.4.2 sobre los cálculos para determinar las longitudes críticas, se realiza una aproximación teórica para encontrar estos valores.

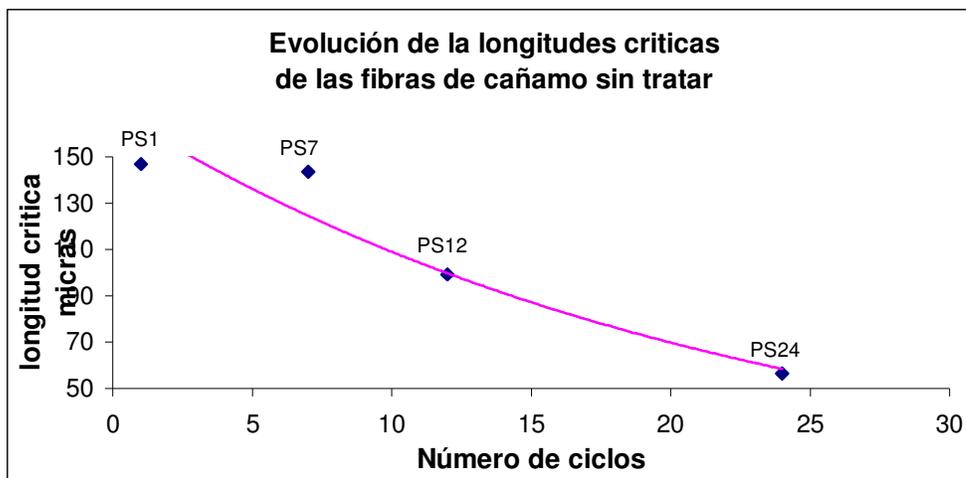
#### 4.4.2.1 Longitudes críticas de las fibras de cáñamo sin tratar

En la tabla 4.4.7 se pueden ver los resultados de las determinaciones teóricas de la  $L_c$ , además de este valor se añade la columna de  $L_f/L_c$  que nos indica la relación entre la longitud real de la fibra en cada ciclo respecto a la longitud crítica calculada.

**Tabla 4.4.7** Características de las fibras de cáñamo sin tratar respecto a su valor crítico.

| Operación     | Características de la fibras de cáñamo |                         |             |                         |           |
|---------------|--|-------------------------|-------------|-------------------------|-----------|
|               | $L_f$ ( $\mu\text{m}$ )                | $D_f$ ( $\mu\text{m}$ ) | $C_T$ (Mpa) | $L_c$ ( $\mu\text{m}$ ) | $L_f/L_c$ |
| 1ª inyección  | 295,7                                  | 17,3                    | 359,148     | 147                     | 2,01      |
| 7ª inyección  | 192,8                                  | 17,2                    | 355         | 143,6                   | 1,34      |
| 12ª inyección | 115,0                                  | 14,0                    | 277,248     | 99,15                   | 1,15      |
| 24ª inyección | 79,2                                   | 12,6                    | 190,512     | 56,48                   | 1,4       |

Es importante destacar que en el primer ciclo, para la fibra de cáñamo no tratada, su longitud supera las condiciones para ser considerada como una fibra larga. Aunque esta situación disminuye proporcionalmente con los ciclos, su valor se mantiene cercano al valor que separa a las fibras entre corta y larga ( $L = 1,5 L_c$ ). Entrándose en la dimensión más sensible al llegar al ciclo 12.



**Figura 4.4.9** Evolución de la longitud crítica de las fibras de cáñamo sin tratar

En la figura 4.4.9 se puede ver la evolución que sigue la longitud crítica en función de los ciclos. La longitud crítica de las fibras de cáñamo se reduce el 47% y evoluciona con los ciclos con un comportamiento exponencial.

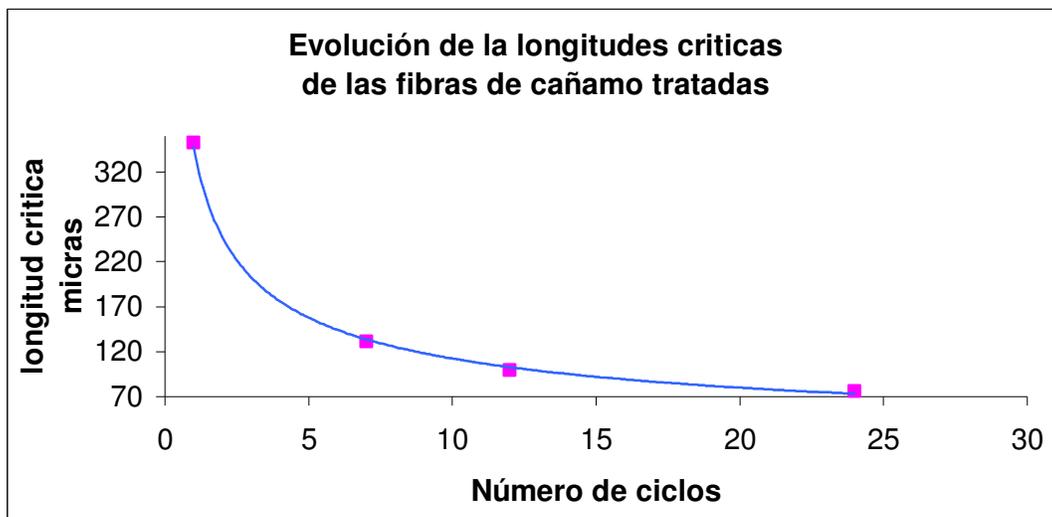
**4.4.2.2 Longitudes críticas de las fibras de cáñamo tratadas con AKD**

En la tabla 4.4.8 se recogen los resultados del cálculo de las longitudes críticas de las fibras de cáñamo tratadas con AKD.

Comparando los datos de las columnas L con Lc se comprueba que en ningún ciclo la longitud de las fibras alcanza el valor de la longitud crítica. La longitud crítica disminuye progresivamente con los ciclos alcanzando una reducción del 62%. En este proceso su comportamiento se ajusta a uno potencial.

**Tabla 4.4.8** Características de las fibras de cáñamo tratadas con AKD respecto a su valor crítico.

| Operación                 | Características de las fibras de cáñamo tratadas |                     |                    |           |                    |
|---------------------------|--|---------------------|--------------------|-----------|--------------------|
|                           | L <sub>f</sub> (μm)                              | D <sub>f</sub> (μm) | C <sub>T</sub> Mpa | Lc micras | L <sub>f</sub> /Lc |
| 1 <sup>a</sup> inyección  | 331  | 22,6                | 612,91             | 325,94    | 1,015              |
| 7 <sup>a</sup> inyección  | 160  | 16,7                | 334,66             | 131,5     | 1,2163             |
| 12 <sup>a</sup> inyección | 121,4  | 15,2                | 277,248            | 99,15     | 1,2244             |
| 24 <sup>a</sup> inyección | 103,9  | 13,9                | 231,852            | 75,82     | 1,37               |



**Figura 4.4.10** Longitudes críticas de las fibras  $L_f$  respecto al número de reciclados

#### 4.4.2.3 Longitudes críticas de las fibras de vidrio

En el caso de las fibras vidrio, al no variar el diámetro, su valor crítico permanece constante y como la longitud se acorta con los ciclos es previsible que el esfuerzo que puede soportar el refuerzo disminuya de una manera mayor con esta fibra que con las naturales que se acaban de ver.

En la tabla 4.4.9 y en la figura 4.4.11 se puede apreciar la evolución de las longitudes críticas para estas fibras.

**Tabla 4.4.9** Características de las fibras de vidrio respecto a su valor crítico.

| Operación     | Características de las fibras de vidrio |                         |           |           |          |
|---------------|---|-------------------------|-----------|-----------|----------|
|               | $L_f$ ( $\mu\text{m}$ )                 | $D_f$ ( $\mu\text{m}$ ) | $C_T$ Mpa | Lc micras | $L_f/Lc$ |
| 1ª inyección  | 214                                     | 10,58                   | 600       | 149,36    | 1,43     |
| 7ª inyección  | 111,9                                   | 10,58                   | 600       | 149,36    | 0,499    |
| 12ª inyección | 48                                      | 10,58                   | 600       | 149,36    | 0,2147   |
| 24ª inyección | 30                                      | 10,58                   | 600       | 149,36    | 0,133    |

En el primer ciclo el material reforzado con fibras de vidrio tiene un módulo muy superior al del resto de los materiales que estudiamos, no obstante en el apartado 4.5.1.4 se verá que de una forma progresiva las propiedades de este material decrecen mucho más rápidamente que en el resto, sin lugar a dudas hay una estrecha correlación entre este hecho y el que se está observando.

En los materiales reforzados con fibras de cáñamo el ratio  $L_f/Lc$  en ningún caso ha sido menor de 1, en cambio en las fibras de vidrio solo se da entre los ciclos 1 a 7.

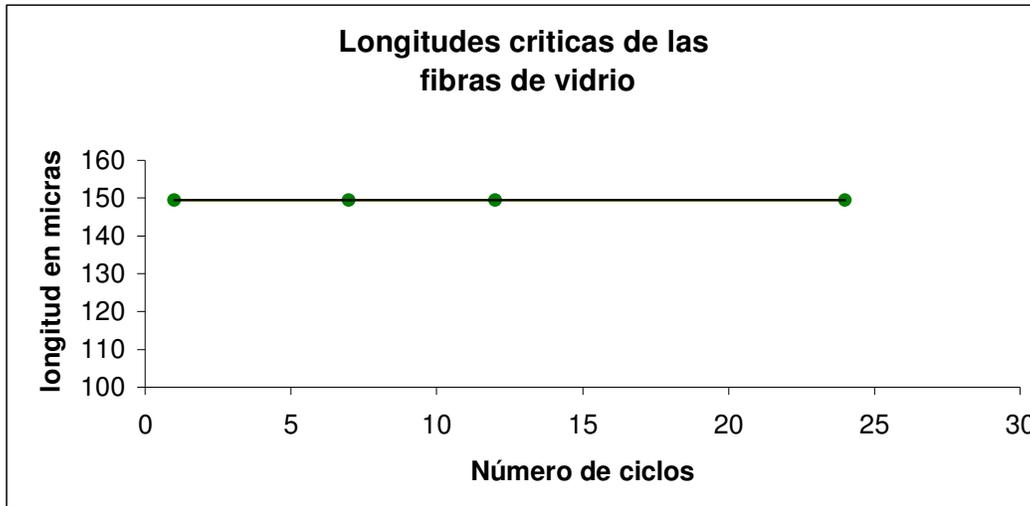


Figura 4.4.11 Evolución de la longitud crítica de las fibras de vidrio

En el apartado 4.5.5 de este capítulo se correlacionan las dimensiones de las fibras que estamos estudiando con las propiedades de los materiales. Allí veremos que las propiedades del material reforzado con fibras de vidrio comienza a disminuirlas a partir del ciclo 1, coincidiendo con lo que estamos exponiendo.

**4.4.2.4 Comparación de las longitudes críticas de las tres fibras**

En la figura 4.4.12 se presentan la evolución comparativa que siguen las longitudes críticas de las tres fibras.

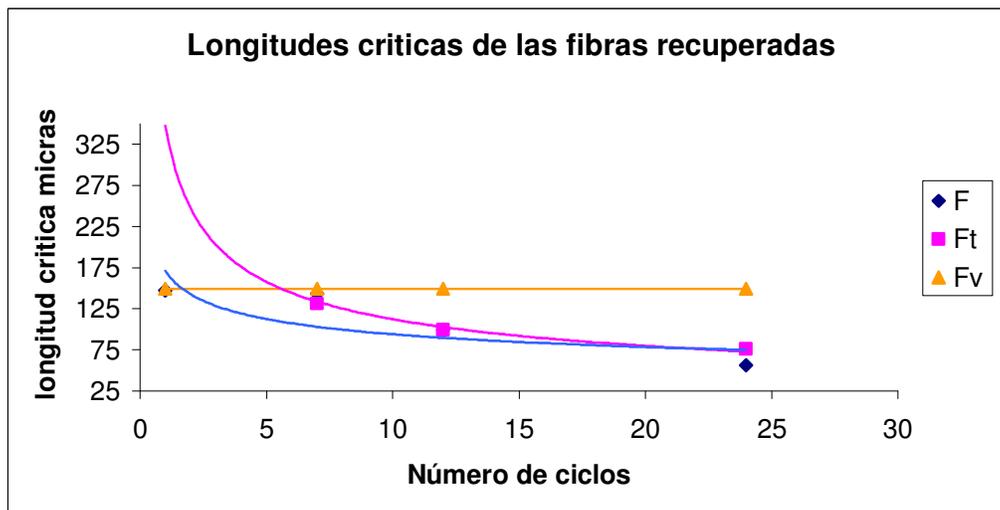


Figura 4.4.12 Evolución de la longitud crítica de las fibras en función del ciclo

#### 4.4.2.5 Relación de la longitud de la fibra respecto a la longitud crítica

Con los datos de los tablas 4.4.7, 4.4.8 y 4.4.9 y concretamente del ratio  $L_f/L_c$  se han dibujado la evolución que siguen en los tres materiales, puede verse en la figura 4.4.13.

Se puede apreciar que la fibra más estable a este parámetro es la fibra de cáñamo tratada con AKD (ft), le sigue la fibra de cáñamo sin tratar con una evolución más variable. En cambio la fibra de vidrio tiende a disminuir esta relación de forma progresiva con los ciclos.

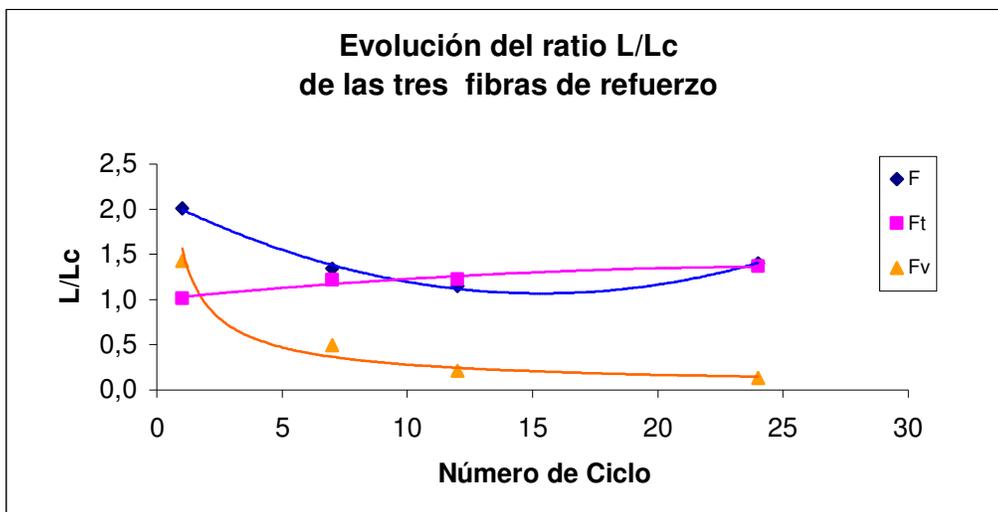


Figura 4.4.13 Evolución de la relación  $L_f/L_c$  con el ciclo

En todos los apartados anteriores, se destaca un comportamiento dimensional mejor en las fibras de cáñamo que en las de vidrio.

Y también mejor comportamiento en las fibras tratadas respecto a las que no lo están.

#### 4.4.3 COMPORTAMIENTO DE LAS FIBRAS ANTE EL CALOR

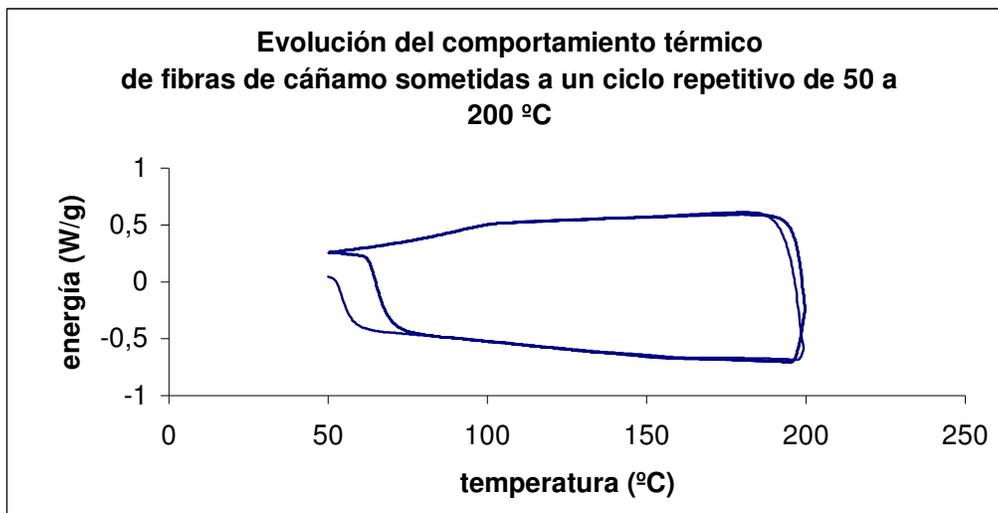
##### 4.4.3.1 Estabilidad térmica de las fibras de cáñamo

En el proceso de fabricación de los tres materiales compuestos que estudiamos, los materiales sufren una agresión importante, 1º en proceso de dilución en el molino de rodillos calientes. La operación se realiza a 185º C y dura aproximadamente 6 minutos. 2º El proceso de inyección se realiza entre

180 y 190° y mantiene al material bajo estas condiciones entre 3 y 5 minutos. 3º el proceso de trituración y posterior inyección, que se repite 24 veces.

Bajo estas condiciones podría pensarse en la pérdida progresiva de propiedades de las fibras.

Esta es la razón por la que sometimos a los tres tipos de fibras a un proceso de calentamiento y enfriamiento repetitivo en un DSC. El proceso operatorio se recoge en el apartado 3.2.15. Los resultados se pueden observar en los termogramas de las figuras de estos ciclos se pueden ver en las figuras 4.4.14 y 4.4.15.



**Figura 4.4.14** Termograma en DSC de la fibras de cáñamo en ciclos repetitivos de calor y frío

Puede observarse que excepto el termograma inicial (que borra la memoria térmica del material) en los siguientes se superponen unos a otros, indicando curvas de respuesta iguales y materiales iguales.

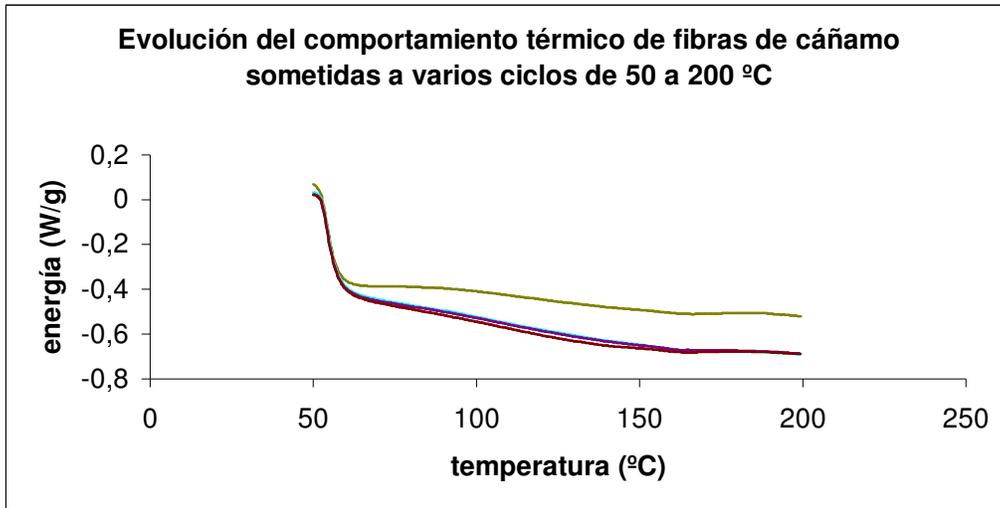


Figura 4.4.15 Termograma de la fibra de cáñamo en sucesivos ciclos

El mismo efecto puede observarse en la figura 4.4.16, con las fibras tratadas con AKD, aquí el ensayo consistió en repetir de forma reiterada el termograma con la misma muestra sin retirarla del DSC. Excepto en la primera curva el resto se superponen, indicando igual que antes que se trata del mismo material al que no están afectando los sucesivos ciclos de calor.

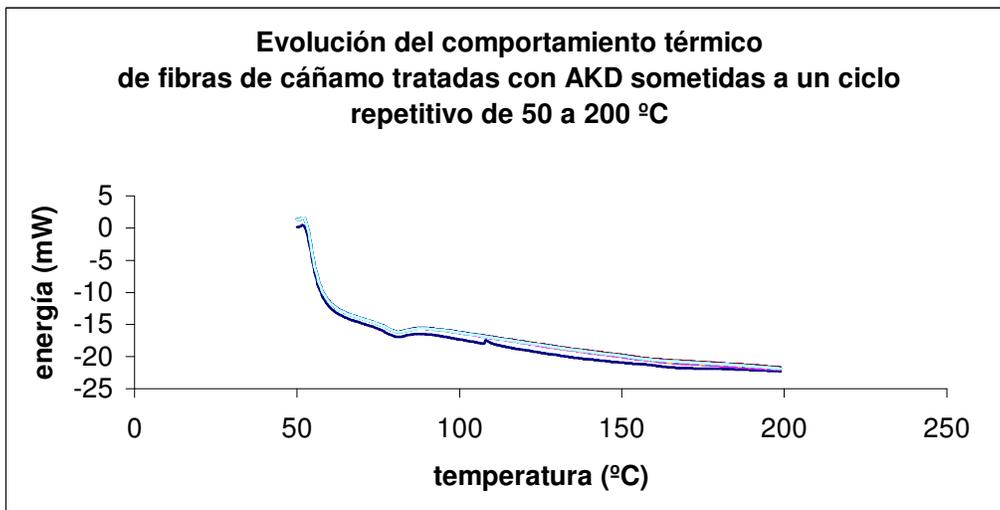


Figura 4.4.16 Termogramas repetitivos de la fibra de cáñamo tratada con AKD

Nos quedaba demostrado que las fibras no se deterioran sometiéndolas a las temperatura de trabajo en los sucesivos procesos de inyección. En el DSC trabajamos con atmósfera inerte de argón, en el proceso de inyección las fibras están totalmente recubiertas por la matriz polimérica y aunque la inyección no

se efectúa al vacío, no es posible la contaminación por aire, de otra forma se obtendrían materiales defectuosos por oclusiones de aire.

Las fibras de vidrio también se sometieron a un proceso repetitivo de calor enfriamiento, durante los 7 ciclos no se observa ninguna alteración.

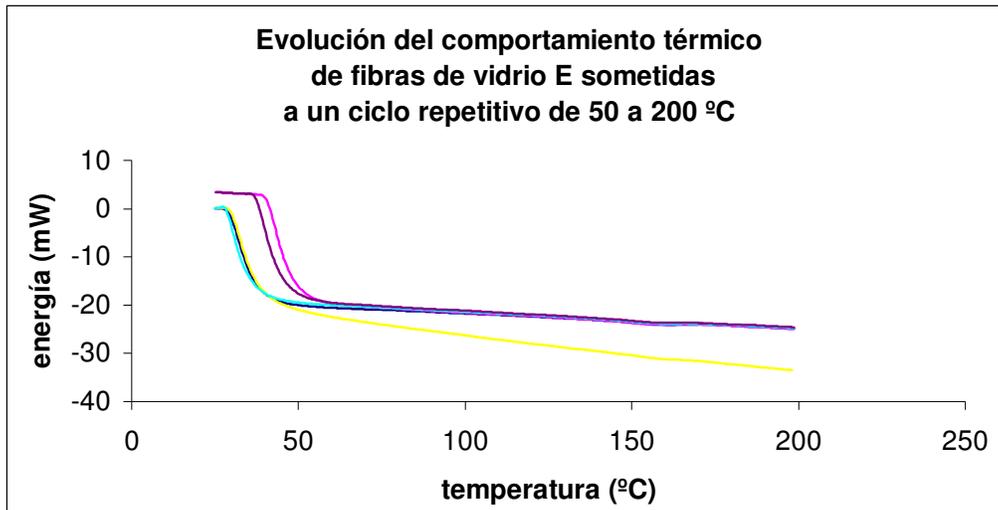


Figura 4.4.17 Termogramas repetitivos la fibra vidrio

#### 4.4.3.2 Respuesta de las fibras a la FTIR

Las agresiones mecánicas y térmicas que reciben las fibras y las matrices poliméricas que forman el material compuesto no afectan a las fibras de igual forma, independientemente del efecto sobre las dimensiones que hemos analizado en los anteriores apartados, se ha verificado con el análisis FTIR, otras alteraciones que se detectan con las fibras de vidrio.

En cambio no se observa cambio de propiedades con las fibras de cáñamo. El PS reforzado con fibras de vidrio puede verse en la figura 4.5.18., donde se analizan 24 ciclos en los cuales se puede verificar que la área marcada correspondiente a los compuestos de Si-O. Los espectros correspondientes al PSfv se van modificando en la zona correspondiente a los enlaces Si-O en el sentido de hacerse cada vez de menor intensidad.

También es de destacar, que el tipo de fibra menos afectado por el proceso es la fibra de cáñamo tratada con AKF, lo cual confirma una cierta eficacia del AKD sobre el comportamiento térmico de las fibras.

**4.4.4. Ecuaciones de regresión y conclusiones del capítulo**

**Tabla 4.4.9** Ecuaciones de regresión de las diferentes gráficas mostradas en este capítulo

| Figura | Propiedad                    | Variable relacionada | Ecuación                            | R <sup>2</sup> |
|--------|------------------------------|----------------------|-------------------------------------|----------------|
| 4.4.1  | Longitud fibras f            | Ciclos               | $y = 1,3601x^2 - 49,008x + 478,24$  | 0,8062         |
| 4.4.1  | Longitud fibras tratadas ft  | Ciclos               | $y = 1,232x^2 - 42,776x + 426,27$   | 0,9276         |
| 4.4.1  | Longitud fibras de vidrio fv | Ciclos               | $y = 0,8298x^2 - 30,541x + 286,85$  | 0,9461         |
| 4.4.2  | Lf evolución inyecciones f   | Ciclos               | $y = 0,5468x^2 - 23,231x + 320,96$  | 0,9963         |
| 4.4.2  | Lf evolución inyecciones ft  | Ciclos               | $y = 0,8619x^2 - 31,047x + 354,7$   | 0,9796         |
| 4.4.2  | Lf evolución inyecciones fv  | Ciclos               | $y = 0,5771x^2 - 22,532x + 237,98$  | 0,9991         |
| 4.4.4. | Df evolución inyecciones f   | Ciclos               | $y = -0,004x^2 - 0,1154x + 17,617$  | 0,9593         |
| 4.4.4. | Df evolución inyecciones ft  | Ciclos               | $y = 22,554x - 0,1547$              | 0,9988         |
| 4.4.6  | Lf/Df evolución inyecc f     | Ciclos               | $y = 0,0321x^2 - 1,2745x + 18,394$  | 0,9994         |
| 4.4.6  | Lf/Df evolución inyecc ft    | Ciclos               | $y = 0,0267x^2 - 0,9723x + 15,508$  | 0,9911         |
| 4.4.6  | Lf/Df evolución inyecc fv    | Ciclos               | $y = 0,0546x^2 - 2,1316x + 22,495$  | 0,9989         |
| 4.4.9  | Lc fibras f                  | Ciclos               | $y = 170,17e - 0,0445x$             | 0,947          |
| 4.4.10 | Lc fibras ft                 | Ciclos               | $y = 347,97x - 0,4913$              | 0,9977         |
| 4.4.13 | Lf/Lc f                      | Ciclos               | $y = 0,0045x^2 - 0,1385x + 2,13$    | 0,9928         |
| 4.4.13 | Lf/Lc ft                     | Ciclos               | $y = -0,0005x^2 + 0,0277x + 1,0032$ | 0,944          |
| 4.4.13 | Lf/Lc fv                     | Ciclos               | $y = 1,5684x - 0,7483$              | 0,9601         |

**Conclusiones**

- El procedimiento de recuperación de las fibras después de dispersadas en la matriz de PS e inyectadas, se demuestra eficaz.
- Las fibras reducen su longitud y su diámetro con cada operación a las que se someten.
- Las fibras que han sido tratadas con AKD tienen mayor estabilidad dimensional que las no tratadas.
- Las fibras de vidrio desde la primera operación a las que se someten se separan en monofilamentos.

- Conforme van reduciendo las dimensiones de las fibras los efectos de las operaciones sobre ellas son menores.
- Se constata la estabilidad de las fibras ante los procesos térmicos a las que se someten si están en una atmósfera inerte y o protegidas por la matriz polimérica.
- El análisis FTIR no detecta variaciones en la estructura de las fibras de cáñamo recicladas, pero si encuentra variaciones en la estructura de las fibras de vidrio.

**Apartado A4.4.1**

**DISTRIBUCIONES NORMALIZADAS DE LA LONGITUD Y  
DIÁMETRO DE LAS FIBRAS**



#### **A4.4 DISTRIBUCIONES NORMALIZADAS DE LA LONGITUD Y DIÁMETRO DE LAS FIBRAS**

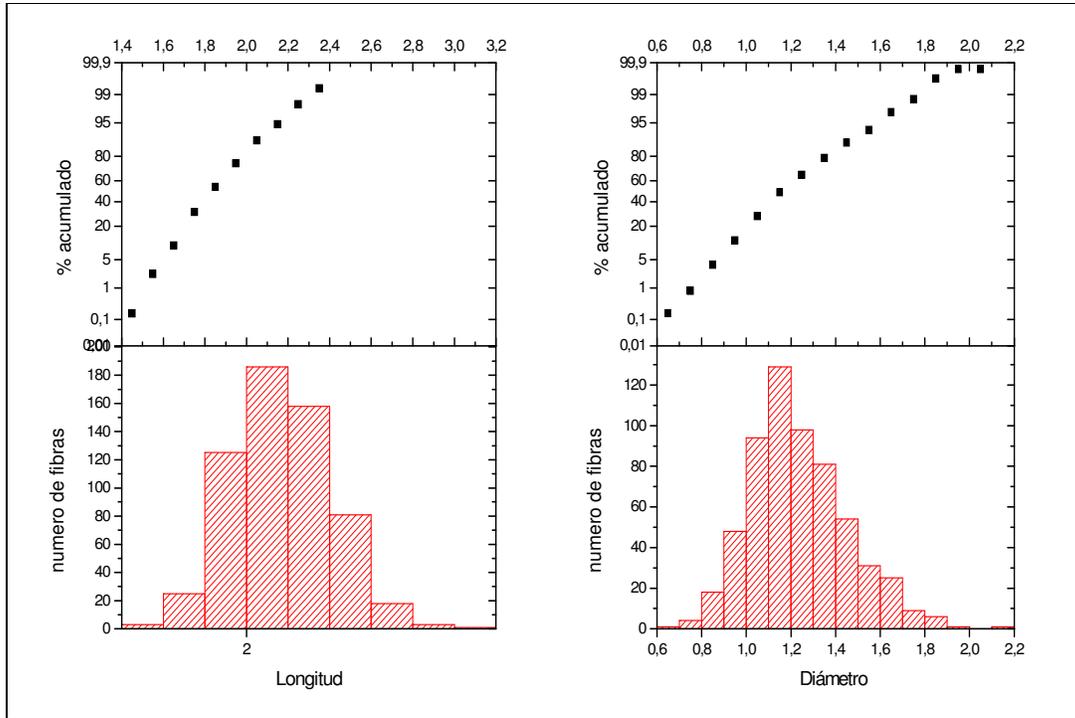
En este anexo se muestran las distribuciones normalizadas de las longitudes y diámetros para las fibras de cáñamo, las fibras de cáñamo tratadas con AKD y las fibras de vidrio. Las distribuciones mostradas son las correspondientes al ciclo siete, doce y veinticuatro.

Debe tenerse en cuenta que para poder conceder con precisión las dimensiones de las fibras antes y después de cada operación se ha recurrido a calcular la media geométrica con objeto de disminuir la desviación estándar.

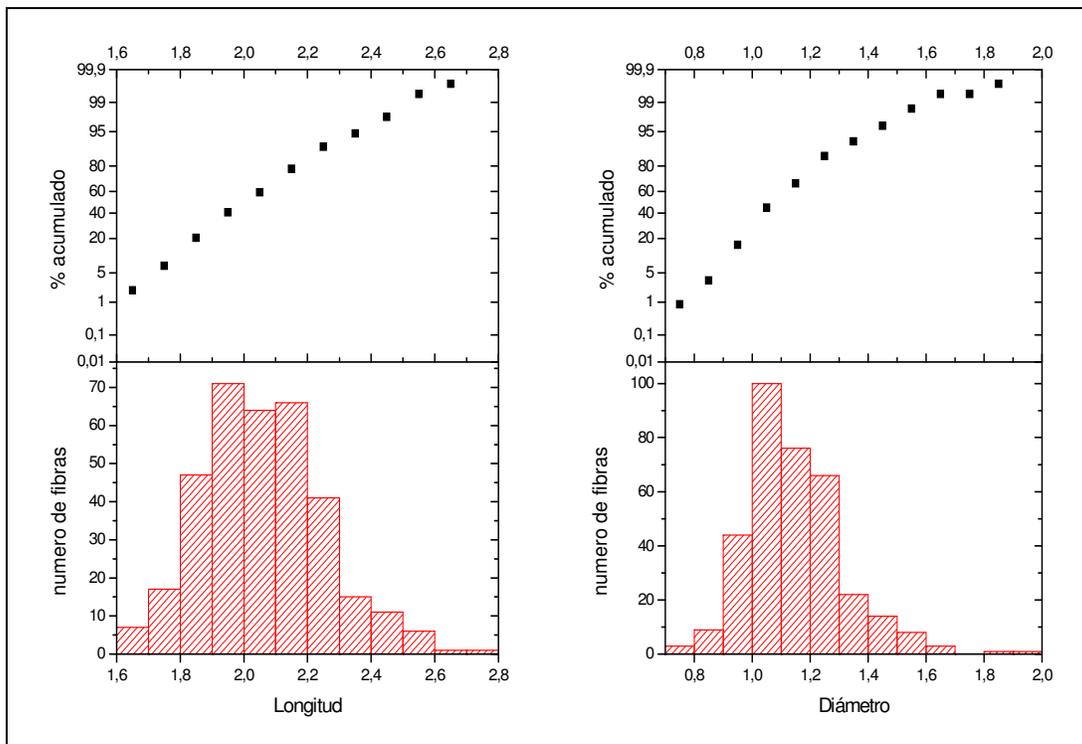
En las abcisas de los histogramas, los valores se expresan con el logaritmo de la longitud o el diámetro, por lo tanto para poder-los interpretar se debe aplicar el  $\log^{-1}$  para cada uno de los valores. Así por ejemplo, si en las abcisas (ver figura A4.4.1.1) tenemos 3,4 la longitud será de  $10^{3,4} \mu\text{m}$ .

##### **A4.4.1 Distribución dimensional normalizada de las fibras de cáñamo sin tratar**

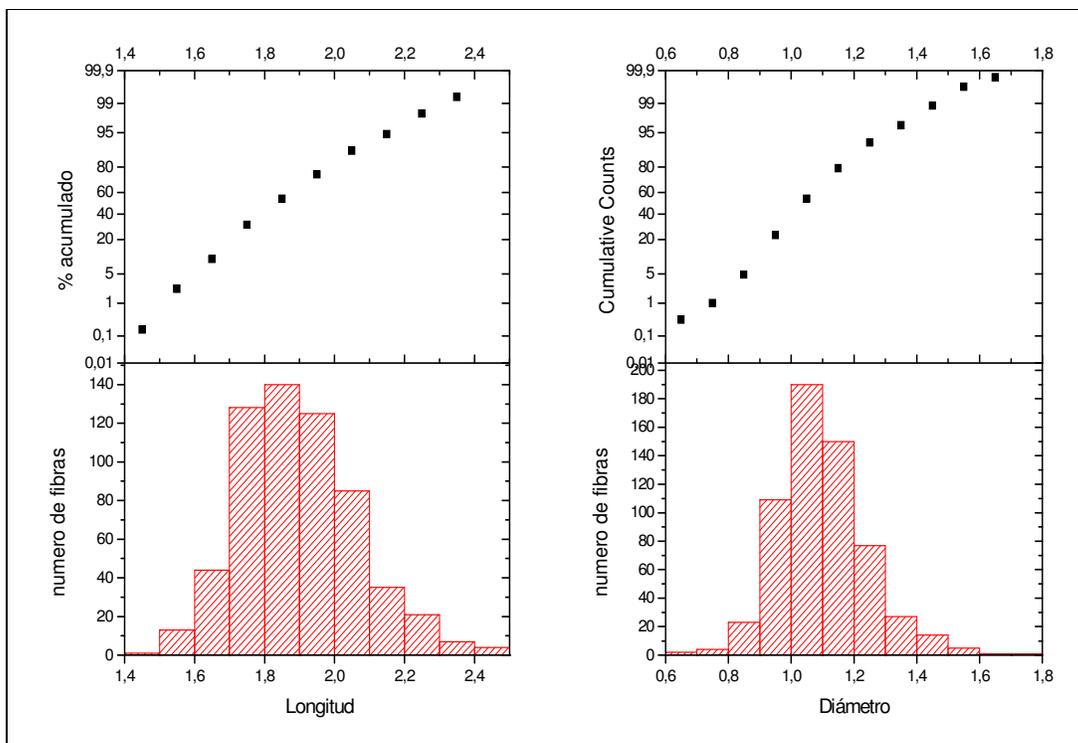
De la figura A4.4.1.1, a A4.4.1.3 se puede observar la distribución de longitudes y diámetros normalizados, correspondientes a los ciclos siete, doce y veinticuatro de las fibras de cáñamo sin tratar.



**Figura A4.4.1** Distribución de las dimensiones normalizadas de las fibras de cáñamo sin tratar para el ciclo 7



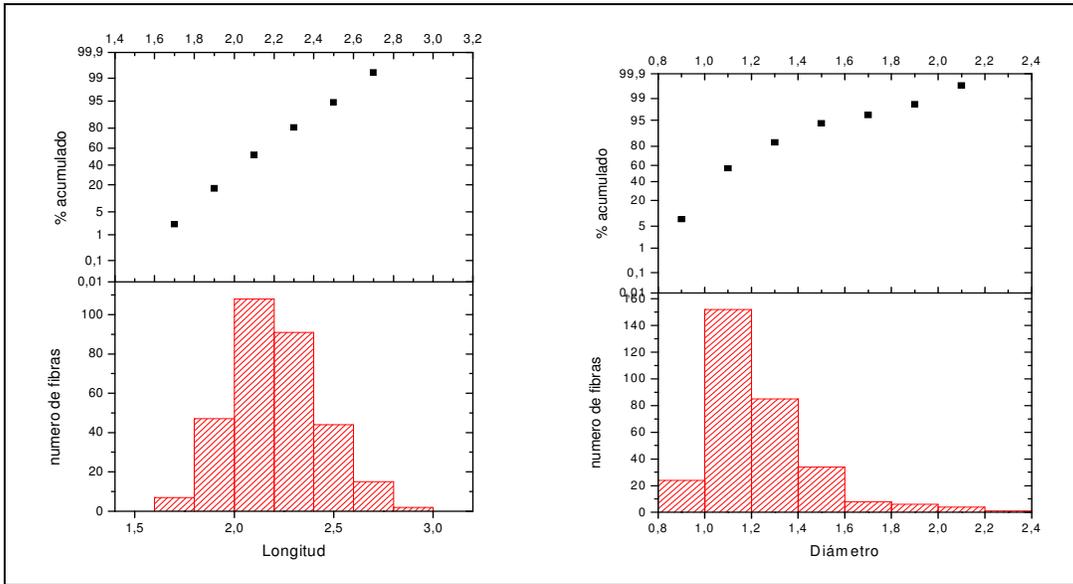
**Figura A4.4.2** Distribución de las dimensiones normalizadas de las fibras de cáñamo sin tratar para el ciclo 12.



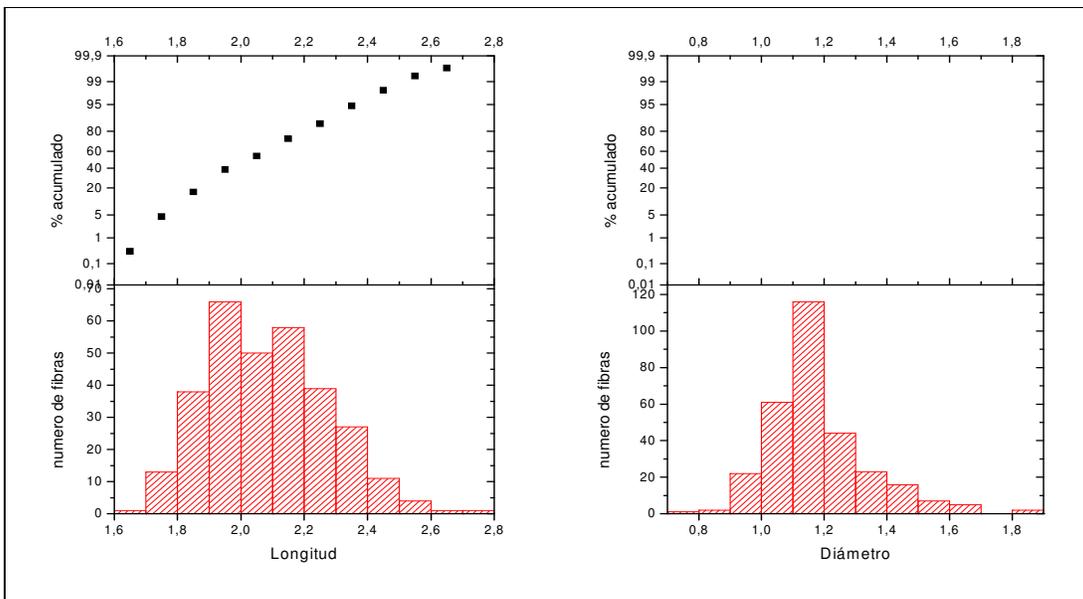
**Figura A4.4.1.3** Distribución de las dimensiones normalizadas de las fibras de cáñamo sin tratar para el ciclo 24.

**A4.4.2 Distribución dimensional normalizada de las fibras de cáñamo tratadas**

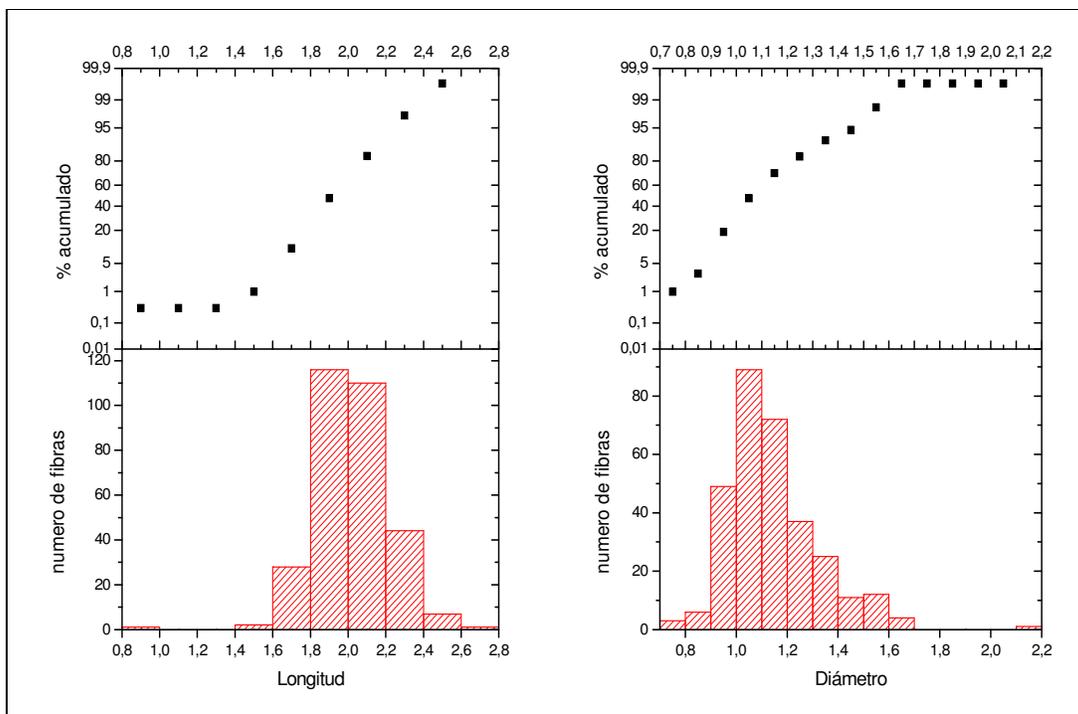
Las figuras A4.4.1.4, A4.4.1.5 i A.4.4.6 muestran las distribuciones normalizadas correspondientes a longitud y diámetro de las fibras de cáñamo tratadas con AKD para los ciclos siete, doce y veinticuatro.



**Figura A4.4.1.4** Distribución de las dimensiones normalizadas de las fibras de cáñamo tratadas para el ciclo 7.



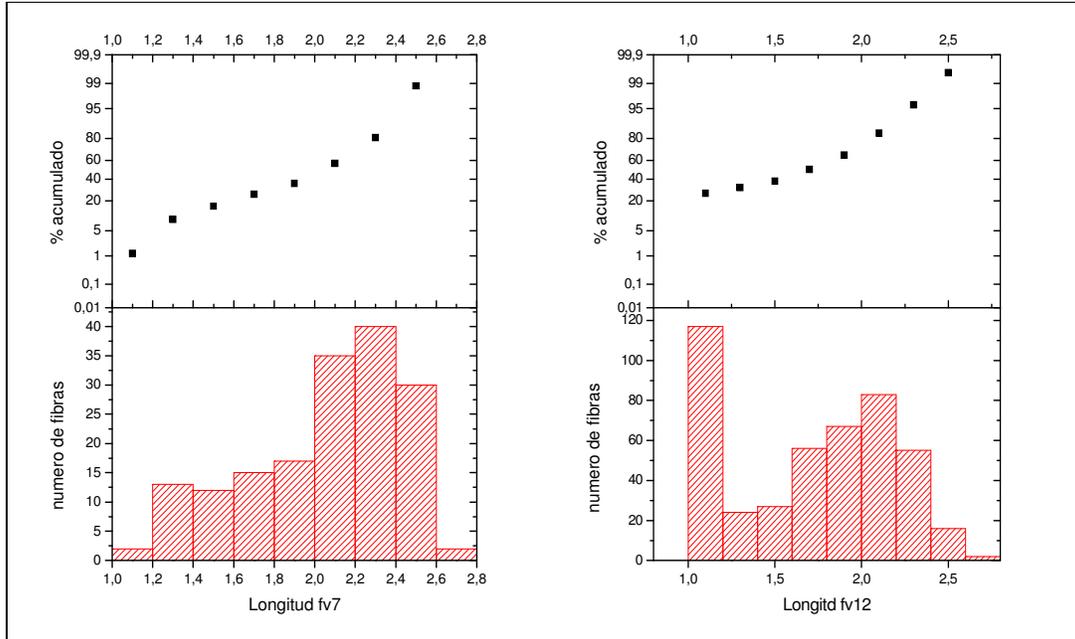
**Figura A4.4.1.5** Distribución de las dimensiones normalizadas de las fibras de cáñamo tratadas para el ciclo 12.



**Figura A4.4.1.6** Distribución de las dimensiones normalizadas de las fibras de cáñamo tratadas para el ciclo 24.

### A4.4.3 Distribución dimensional normalizada de las fibras de vidrio

En la figura A4.4.1.7 se puede ver la distribución normalizado de las longitudes de estas fibras correspondientes a los ciclos 7 y 12.



**Figura A4.4.1.7** Distribución de las longitudes normalizadas de las fibras de vidrio E para los ciclos 7 y 12

**Apartado A4.4.2**

**CÁLCULO DE LAS LONGITUDES CRÍTICAS**



#### **A4.4.2 CÁLCULO DE LAS LONGITUDES CRÍTICAS**

El concepto de longitud crítica muy importante en la teoría de materiales compuestos, según esta, la diferenciación entre fibras de refuerzo largas y cortas se basa en el. Así una fibra tiene la consideración de larga cuando su longitud es 1,5 la longitud crítica (Askeland, D.R. 2001). Para calcular la longitud crítica propone la fórmula:

$$L_c = \frac{\text{Resistencia fibra} \times \text{Diámetro}}{2 \cdot \text{Tensión a que la matriz empieza a deformarse}}$$

Consideramos que la matriz comienza a deformarse al llegar al límite elástico.

Según (Garcen, G. 1999) una fibra de cáñamo de 25 µm de diámetro tiene una carga a rotura de 0,75 a 0,9 GPa.

$$L_c = \frac{750 \times 0,025}{2 \cdot 42,5 \cdot 50\%} = \frac{18,75}{42,5} = 0,44117664 \text{ mm}$$

Ver procedimiento operatorio para relacionados con esta determinación en el apartado 3.3.2.21

Las tablas A4.4.2.1, A4.4.2.2 y A4.4.2.3 muestran las longitudes críticas del fibra de cáñamo, fibra de cáñamo tratada y fibra de vidrio.

**Tabla A4.4.2.1** Relación entre la longitud de la fibra de cáñamo y su longitud crítica. Lc en mm

| <b>Inyección</b> | <b>Lc</b> | <b>L/Lc</b> |
|------------------|-----------|-------------|
| <b>1</b>         | 0,147     | 2,01        |
| <b>7</b>         | 0,1436    | 1,34        |
| <b>12</b>        | 0,09915   | 1,15        |
| <b>24</b>        | 0,05648   | 1,4         |

**Tabla A4.4.2.2** Relación entre la longitud de la fibra de cáñamo tratada y su longitud crítica. Lc en mm

| <b>Inyección</b> | <b>Lc</b> | <b>L/Lc</b> |
|------------------|-----------|-------------|
| <b>1</b>         | 0,32594   | 1,015       |
| <b>7</b>         | 0,1315    | 1,2167      |
| <b>12</b>        | 0,09915   | 1,2244      |
| <b>24</b>        | 0,07582   | 1,37        |

**Tabla A4.4.2.3** Relación entre la longitud de la fibra de vidrio y su longitud crítica. Lc en mm.

| <b>Inyección</b> | <b>Lc</b> | <b>L/Lc</b> |
|------------------|-----------|-------------|
| <b>1</b>         | 0,14936   | 1,43        |
| <b>7</b>         | 0,14936   | 0,499       |
| <b>12</b>        | 0,14936   | 0,2147      |
| <b>24</b>        | 0,14936   | 0,133       |

**Capítulo 4**

**Apartado 4.5**

**EVOLUCION DE LA PROPIEDADES DE LOS MATERIALES  
COMPUESTOS SOMETIDOS A VEINTICUATRO CICLOS DE  
RECICLADO**



**ÍNDICE**

|  |            |
|--|------------|
| <b>4.5 Esquema de trabajo. Itinerarios y esquema de bloques</b>  | <b>367</b> |
| <b>4.5.0 Introducción</b>  | <b>369</b> |
| <b>4.5.1 Evolución de las propiedades a tracción</b>   | <b>370</b> |
| 4.5.1.1 Comportamiento a tracción de los cuatro materiales   | 370        |
| 4.5.1.2 Material de PS con fibras de cáñamo sin tratar PSf   | 373        |
| 4.5.1.3 Material de PS con fibras de cáñamo tratadas PSft  | 378        |
| 4.5.1.4 Material de PS con fibras de vidrio PSfv   | 385        |
| 4.5.1.5 Evolución del módulo y de la carga a tracción de los cuatro materiales   | 391        |
| 4.5.1.6 Evolución del trabajo a rotura por tracción  | 395        |
| <b>4.5.2 Evolución de las propiedades a flexión</b>  | <b>396</b> |
| <b>4.5.3 Evolución de la energía a rotura por impacto Charpy</b>   | <b>399</b> |
| <b>4.5.4 Evolución de la dureza Rockwell</b>   | <b>402</b> |
| <b>4.5.5 Efecto de la longitud de la fibra sobre las propiedades mecánicas de los materiales compuestos</b>                              | <b>404</b> |
| 4.5.5.1 Efecto sobre el módulo a tracción  | 404        |
| 4.5.5.2 Efecto sobre la carga máxima a tracción  | 406        |
| 4.5.5.3 Efecto sobre el trabajo a rotura por tracción  | 409        |
| 4.5.5.4 Efecto sobre la energía a rotura por impacto   | 410        |
| <b>4.5.6 Efecto del peso molecular y del índice de fluidez de la matriz sobre las propiedades mecánicas de los materiales compuestos</b> | <b>411</b> |
| 4.5.6.1 Efecto sobre el módulo a tracción  | 412        |
| 4.5.6.2 Efecto sobre la carga máxima a tracción  | 415        |
| 4.5.6.3 Factores de alineación y acoplamiento en la interfase  | 417        |
| 4.5.6.4 Estimación de la longitud de las fibras a partir del índice de fluidez   | 419        |
| <b>4.5.7 Ecuaciones de regresión y conclusiones del capítulo</b>   | <b>421</b> |



#### **4.5 Esquema del trabajo**

En el capítulo presente se estudia la evolución que siguen las propiedades de los materiales fabricados, como consecuencia de los sucesivos ciclos de reciclado al que se somete cada uno de ellos.

En el diagrama de bloque de la figura 4.5.0 se puede ver los contenidos más sobresaliente del trabajo de este capítulo. Para estudiarlos se han seguido cuatro itinerarios de trabajo:

En el **primer itinerario** se realizan, para cada material y cada ciclo estudiado, los ensayos de caracterización mecánica sobre la respuesta de los materiales a la tracción, flexión, impacto, dureza, índice de fluidez, estabilidad térmica con DSC y respuesta al FTIR.

En el **segundo itinerario** se buscan las ecuaciones que rigen la evolución de las propiedades de cada material en función de los ciclos de reciclado.

En el **tercer itinerario** se buscan las relaciones entre la evolución de las propiedades de cada material y las dimensiones de las fibras de refuerzo analizadas en el capítulo 4.4.

En el **cuarto itinerario** se buscan las relaciones entre la evolución de las propiedades mecánicas de cada material en cada ciclo y la evolución de los índices de fluidez de la matriz y el de los propios materiales para cada material en cada ciclo.

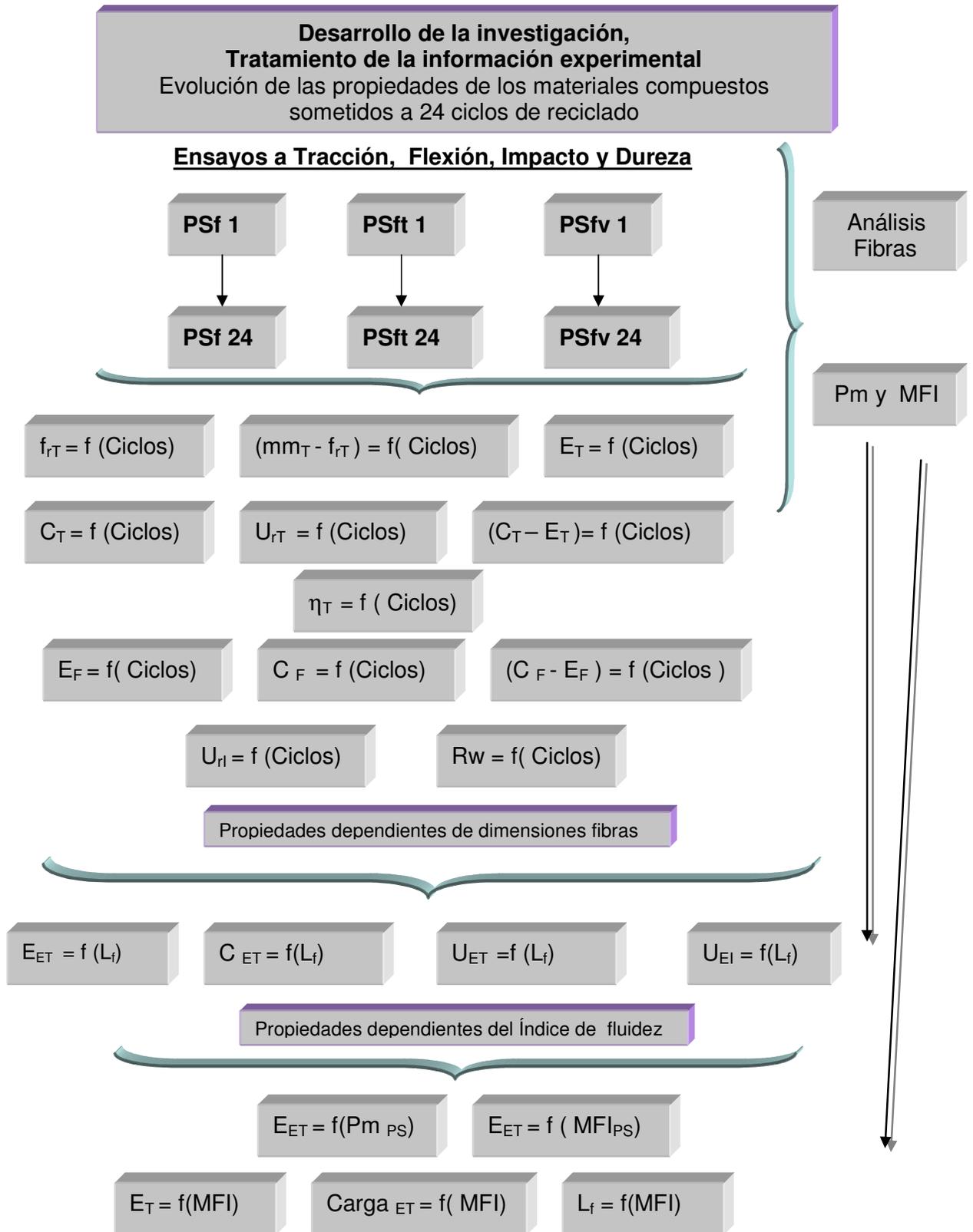


Figura 4.5.0 Esquema de bloques con el contenido del capítulo

#### **4.5.0 INTRODUCCIÓN**

De los apartados sobre reciclado de la matriz de PS (Capítulo 4.3) y el dedicado a la evolución de las fibras (Apartado 4.4), se concluye que ambos materiales acusan el efecto del reciclado.

En lo que se refiere a la matriz PS, la disminución del peso molecular con el consecuente incremento del índice de fluidez afecta moderadamente a las características mecánicas en el intervalo de reciclados estudiados, con un descenso del módulo elástico y de la carga a la tracción del 8,9% y el 12,2 % respectivamente (Tabla 4.3.4).

Respecto a las fibras, el efecto del reciclado se traduce en una reducción de sus dimensiones tanto en longitud como en diámetro. No obstante continúan manteniendo su peso específico propio y también el peso que se aportó inicialmente para la fabricación de cada material. Este hecho es muy importante, ya que si, a pesar de los ciclos, el peso de las fibras y su naturaleza permanecen constante, el “factor refuerzo” que ejercen las fibras en el material debería mantenerse (regla mezclas).

De los análisis realizados a los tres materiales de refuerzo, empleando las técnicas del DSC y FTIR, se deduce que las características intrínsecas de los refuerzos de cáñamo, tanto el que ha sido tratado con AKD como el no tratado mantienen sus propiedades. En las fibras de vidrio se observa una degradación a partir del ciclo 12, donde se inicia algún tipo de alteración.

En este capítulo se estudian la evolución de las propiedades de los tres materiales compuestos fabricados. Se intenta encontrar correlaciones entre la evolución de las propiedades de los materiales compuestos derivadas de los ciclos de reciclado y la evolución que experimentan tanto la matriz como las fibras de refuerzo en estos mismos ciclos.

#### 4.5.1 EVOLUCIÓN DE LAS PROPIEDADES A TRACCIÓN

Se describe la evolución de las propiedades mecánicas obtenidas del ensayo a tracción para los cuatro materiales fabricados en el desarrollo experimental, así como de la evolución de estas propiedades cuando estas se someten de forma repetitiva al reciclado.

##### 4.5.1.1 Comportamiento a tracción de los cuatro materiales

La tabla 4.5.1 muestra los valores de fuerza máxima a rotura y alargamiento obtenidos para los cuatro materiales y en los ciclos 1, 7, 12, 18 y 24 de reciclaje.

**Tabla 4.5.1** Fuerza y alargamiento a rotura por tracción

| Ciclo \ Material | $f_T$ (N) |       |       |       | $\epsilon_T$ (mm) |      |      |      |
|------------------|-----------|-------|-------|-------|-------------------|------|------|------|
|                  | PS        | PSf   | PSft  | PSfv  | PS                | PSf  | PSft | PSfv |
| <b>1</b>         | 1.851     | 1.857 | 1.929 | 1.945 | 2,29              | 2,19 | 2,20 | 2,12 |
| <b>7</b>         | 1.756     | 1.833 | 1.889 | 1.746 | 2,16              | 2,00 | 2,10 | 1,92 |
| <b>12</b>        | 1.749     | 1.796 | 1.822 | 1.525 | 2,15              | 1,95 | 1,97 | 1,80 |
| <b>18</b>        | 1.699     | 1.777 | 1.739 | 1.336 | 2,13              | 1,92 | 1,92 | 1,72 |
| <b>24</b>        | 1.647     | 1.712 | 1.688 | 980   | 2,10              | 1,87 | 1,83 | 1,69 |

De los resultados se desprende que, para cada material, disminuye la fuerza máxima a rotura de forma progresiva, a la vez que disminuye también el alargamiento máximo obtenido.

Si se analiza la evolución de la matriz de poliestireno (PS), se observa que la fuerza a rotura sufre una pérdida del 11% en los 24 ciclos de reciclado. En este mismo intervalo, la fuerza a rotura de los materiales reforzados con fibras de cáñamo sin tratar (PSf), con fibras de cáñamo tratadas (PSft) y con fibras de vidrio (PSfv) sufre una disminución de 7.8%, 12.5% y 49.6% respectivamente. Además, se produce una disminución del alargamiento máximo, del orden del

8,3% para el PS, del 14,6% para el PSf, del 16,8% para el PSft y del 20,28% para el PSfv.

Si se representa la evolución de la fuerza a rotura por tracción de los cuatro materiales en los sucesivos ciclos, se obtiene del gráfico de la figura 4.5.1.

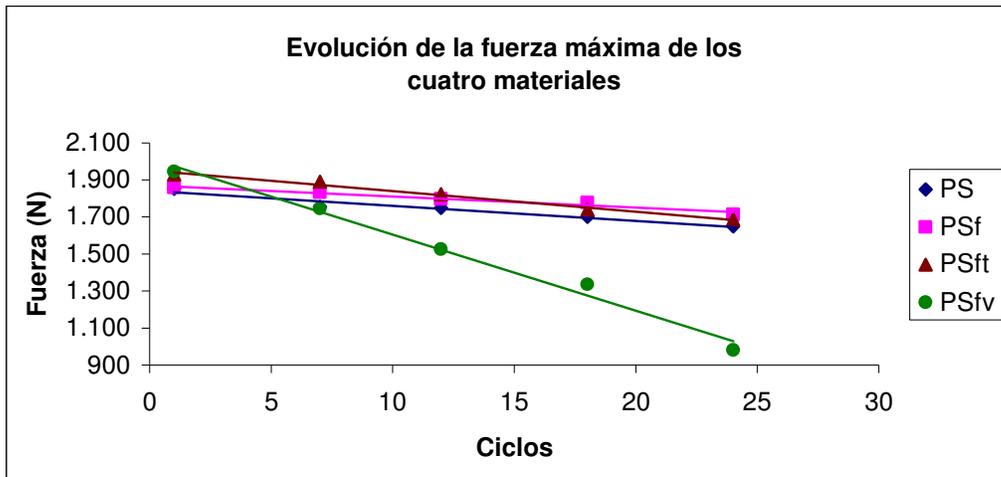


Figura 4.5.1 Evolución de la fuerza máxima a la rotura de los cuatro materiales con los ciclos

Para los 4 materiales la fuerza máxima a rotura disminuye linealmente con los ciclos, siendo el compuesto de fibra de vidrio el que presenta la pendiente más pronunciada, de modo que ya en el ciclo 7, este material es el que presenta la menor fuerza máxima a rotura. Si se representan gráficamente la evolución de los alargamientos, se obtiene la figura 4.5.2.

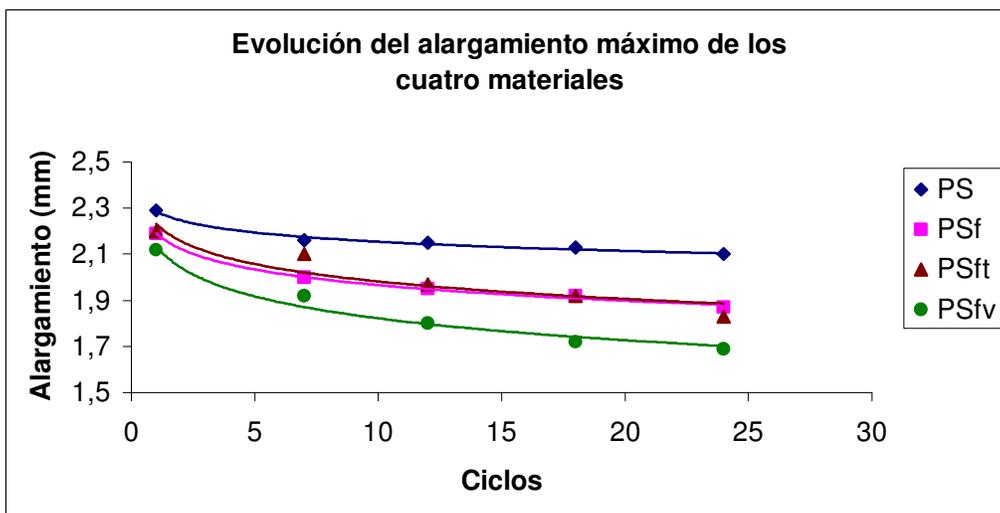


Figura 4.5.2 Evolución del alargamiento a la rotura de los cuatro materiales con los ciclos

Se observa que con el reciclado los materiales se hacen más rígidos. En este caso no se trata de una dependencia lineal, sino logarítmica, y, en cualquier caso, se conserva la ordenación inicial de los materiales: el poliestireno es el material que sufre un alargamiento mayor, el refuerzo de fibras de cáñamo consigue disminuir el alargamiento máximo a rotura y el reforzado con fibras de vidrio es el que presenta un alargamiento inferior. Se observa un mínimo efecto en el material tratado con AKD. .

La representación gráfica conjunta fuerza-alargamiento de todos los materiales se muestra en la figura 4.5.3.

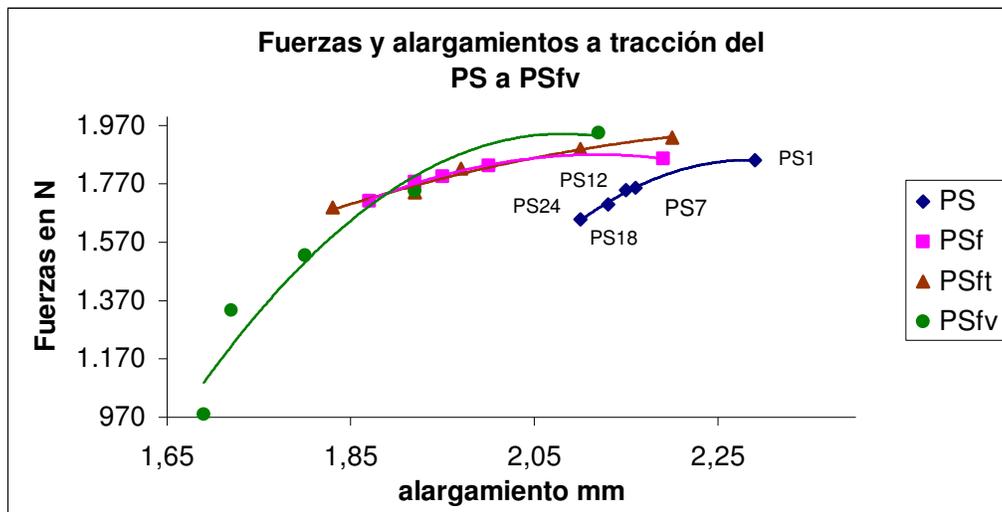


Figura 4.5.3 Evolución de las fuerzas - alargamientos de cada material

Por comparación con el poliestireno, se puede observar que los materiales reforzados con fibras de cáñamo, PSf y PSft, se hacen más rígidos con cada ciclo, ya que aceptan una fuerza ligeramente menor y rompen con menor alargamiento. Por comparación entre el PS y los materiales reforzados, la mejora lograda con el refuerzo se mantiene a lo largo de los ciclos de reciclado.

El compuesto reforzado con fibras de vidrio, PSfv, con cada ciclo se comporta también con más rigidez, al mismo tiempo que disminuye la fuerza necesaria para la rotura. Pero en este caso, la pérdida progresiva que experimenta este compuesto lo conduce en el ciclo 24 a un valor de la fuerza a rotura un 40%

inferior al de la matriz de poliestireno sin reforzar. La explicación a este fenómeno habrá que buscarla en el efecto que ejerza el reciclado sobre las fibras de vidrio.

#### **4.5.1.2 Material de PS reforzado con fibras de cáñamo sin tratar PSf**

En la tabla 4.5.2 se presentan los valores del módulo y de la carga máxima a rotura por tracción del compuesto reforzado al 30% con fibras de cáñamo sin tratar para los ciclos 1, 7, 12, 18 y 24. También se muestran los valores del módulo específico y de la carga específica.

**Tabla 4.5.2** Módulo y Carga a tracción del PSf. Valores absolutos y específicos.

| Material     | $E_T$ | $E_T$ | $C_T$ | $\rho$ | $E_{ET}$   | $C_{ET}$   |
|--------------|-------|-------|-------|--------|------------|------------|
|              | MPa   | GPa   | MPa   | gr./cc | GPa/gr./cc | MPa/gr./cc |
| <b>PSf1</b>  | 3601  | 3,60  | 42,63 | 1,15   | 3,14       | 37,21      |
| <b>PSf7</b>  | 3542  | 3,54  | 42,08 | 1,15   | 3,09       | 36,73      |
| <b>PSf12</b> | 3496  | 3,50  | 41,25 | 1,15   | 3,05       | 36,01      |
| <b>PSf18</b> | 3463  | 3,46  | 40,81 | 1,15   | 3,02       | 35,63      |
| <b>PSf24</b> | 3230  | 3,23  | 39,32 | 1,15   | 2,82       | 34,32      |

El módulo elástico a tracción inicial del compuesto con fibra de cáñamo, al cabo de los 24 ciclos de reciclado, disminuye un 10.3%. Lo que equivale, a una pérdida por ciclo del 0.43%. Se destaca que esta disminución era sólo del 3.7% hasta el ciclo 18, y que con los 6 últimos ciclos (del 18 al 24) se acentúa un 6.6%.

A su vez, la carga máxima a rotura del material en el primer ciclo disminuye un 7.7% al cabo de los 24 ciclos. De un modo similar a lo que ocurre con el módulo, la mitad de esta pérdida tiene lugar los 6 últimos ciclos.

Si se representa la evolución del módulo elástico con los ciclos se obtiene la gráfica de la figura 4.5.4.

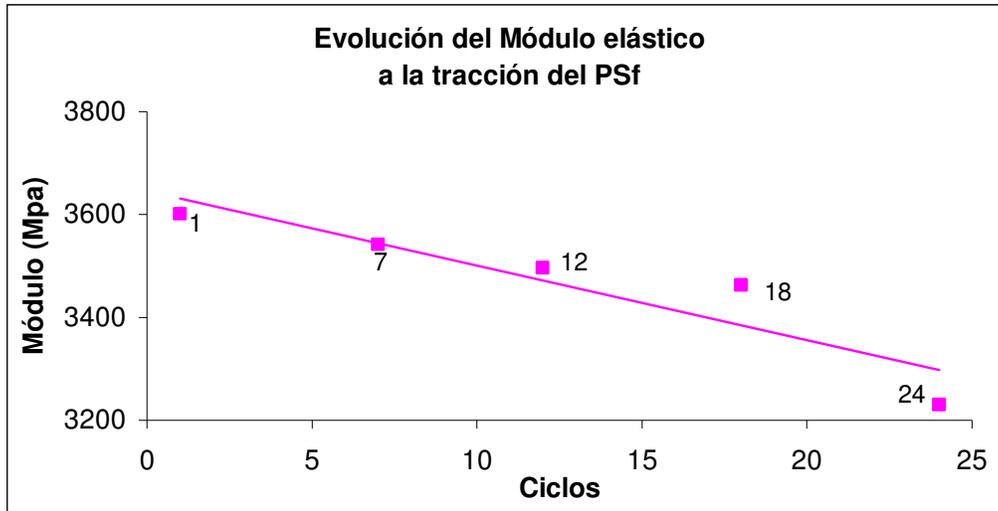


Figura 4.5.4 Evolución del módulo elástico del PSf con los ciclos.

Se constata que el módulo elástico disminuye linealmente con los ciclos de reciclado (con  $R^2 = 0.84$ ) de acuerdo con la ecuación  $y = - 14.501x + 3646.2$ , aunque a partir del ciclo 18 esa disminución es más acentuada.

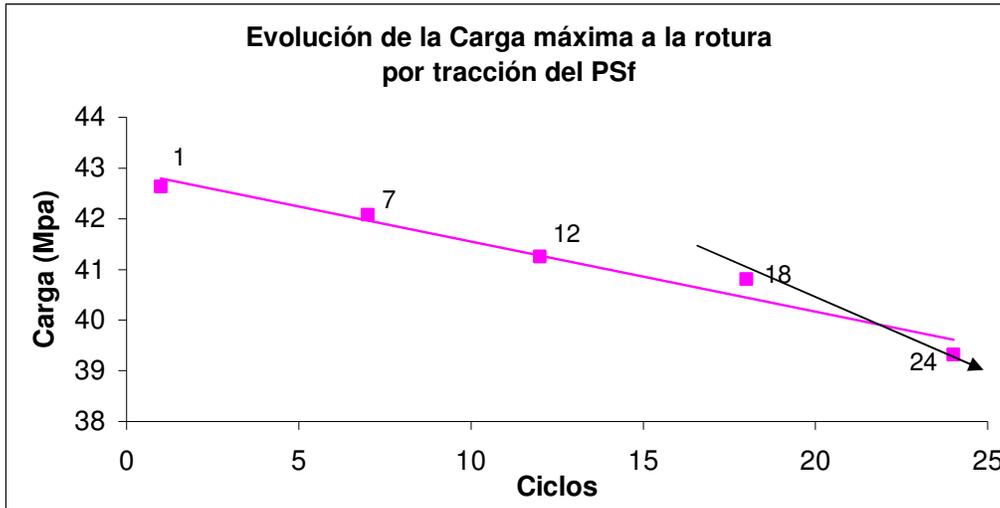
La pérdida de módulo que experimenta el compuesto con los ciclos puede ser debido básicamente a tres factores: al deterioro que sufre la matriz, al deterioro de las dimensiones del refuerzo o al posible empeoramiento que el reciclaje pueda ejercer en la interfase. Éste último factor es el más difícil de analizar, aunque al final del capítulo se consideran los posibles factores de acoplamiento para cada material estudiado.

Sin embargo, los efectos de la matriz y del refuerzo sí que recaen directamente sobre las propiedades del material. En el capítulo 4.3, se ha visto que los ciclos de reciclado no ejercen un deterioro excesivo sobre la matriz. Concretamente con el módulo, para la matriz no reforzada, el módulo únicamente es función de la energía de enlace de los átomos, y dado que los ciclos no perjudican la naturaleza del PS, la disminución del módulo no es muy pronunciada.

En cambio, las dimensiones del refuerzo sí que se ven alteradas a lo largo de los ciclos. Hemos visto en el 4.4.1 que tanto la longitud como el diámetro

experimentan una disminución con los ciclos a partir de la primera operación de inyección.

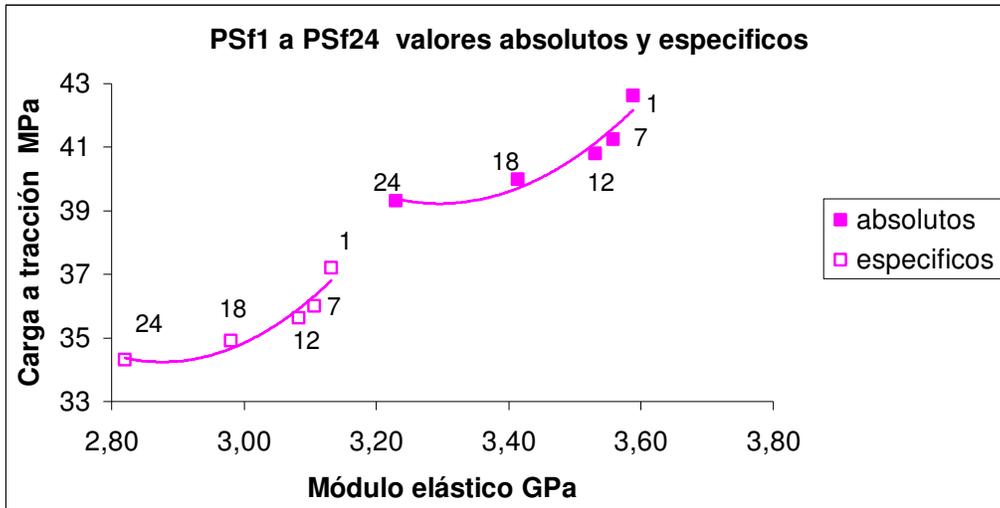
El comportamiento de la carga máxima con los ciclos se observa en el gráfico de la figura 4.5.5



**Figura 4.5.5** Evolución de la carga máxima a rotura del PSf con los ciclos

La disminución de la carga máxima sí presenta una evolución lineal con los ciclos de reciclado con un coeficiente de correlación  $R^2 = 0.96$ , y en este caso la disminución es más pronunciada. Se puede suponer que la carga es más sensible al fenómeno de deterioro dimensional de las fibras. Más adelante, en el apartado 4.5.5.2 se estudiará la relación entre la carga y la longitud de la fibra.

Si se representan los valores del módulo a la carga de forma relacionada en el mismo gráfico nos permite visualizar la información relativa a las 4 variables que determina a ambos, incremento de fuerza, alargamiento, fuerza a rotura y sección del material. En la figura 4.5.6 se representa la evolución de los factores relacionados carga y módulo (expresado en GPa) para las series de valores absolutos y específicos.



**Figura 4.5.6** Evolución de los factores relacionados Módulo y Carga del PSf. Valores absolutos y específicos.

Con las propiedades relacionadas no se puede hablar de disminución lineal de una frente a la otra. Un modo de cuantificar la reducción, es expresar los valores de módulo y carga en forma de índices, tomando como base 100 los valores correspondientes al primer ciclo, tal como se muestra en la tabla 4.5.3

**Tabla 4.5.3** Índices de módulo y Carga a tracción del PSf.

| Material     | $E_T$  | $C_T$  |
|--------------|--------|--------|
|              | MPa    | MPa    |
| <b>PSf1</b>  | 100,00 | 100,00 |
| <b>PSf7</b>  | 99,28  | 96,76  |
| <b>PSf12</b> | 97,08  | 95,71  |
| <b>PSf18</b> | 96,17  | 94,35  |
| <b>PSf24</b> | 89,70  | 92,24  |

La representación gráfica de los índices aparece en la figura 4.5.7, donde se puede observar que la evolución durante los ciclos 1 a 12 no sigue la misma tendencia que en los siguientes ciclos. En la figura se han trazado dos ejes de tendencia, el marcado con color rojo corresponde a los ciclos 1 a 12, y el segundo marcado de color azul corresponde a los ciclos 12 al 24. Se puede

observar un cambio de tendencia que divide a la gráfica en dos partes: en la primera el módulo se mantiene mejor que la carga y en la segunda ocurre lo contrario. Este hecho indica un punto de inflexión en el comportamiento del material.

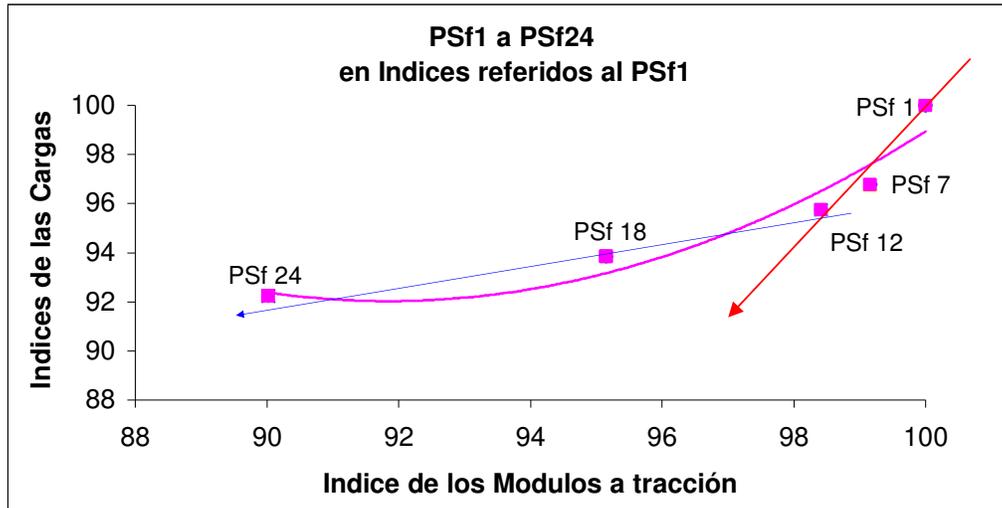


Figura 4.5.7 Evolución de los factores relacionados Módulo y Carga en valores índice referidos al PSf1 tomado como base = 100

De forma global se puede verificar que mientras el módulo elástico disminuye un 10.3% a razón de 0.43% por ciclo, la carga se reduce un 7.7% a razón del 0.32% cada ciclo, y esta disminución parece proceder de fundamentalmente de la reducción dimensional de las fibras de refuerzo.

Se han obtenido también los espectros de infrarrojo FTIR del compuesto PSf en cada ciclo de reciclado. Para su comparación, en la figura 4.5.8 se han agrupado los espectros de los compuestos en cada una de los ciclos que estudiamos: 1, 7, 12, 18 y 24.

Del análisis de los espectros IR se puede afirmar que los ciclos de reciclaje, no dan lugar a ninguna modificación apreciable en los espectros de estos materiales, ya que se mantiene la presencia de bandas características de las moléculas de poliestireno así como de las fibras utilizadas. Destaca la banda intensa situada alrededor de  $690\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración “bending” fuera del plano de los enlaces C-H aromáticos del poliestireno o las bandas a

3920 y 2850  $\text{cm}^{-1}$  de los grupos C-H alifáticos. Aparecen también las funciones -OH a unos 3375  $\text{cm}^{-1}$  y la banda centrada a 1050  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración "stretching" del enlace C-O de las fibras.

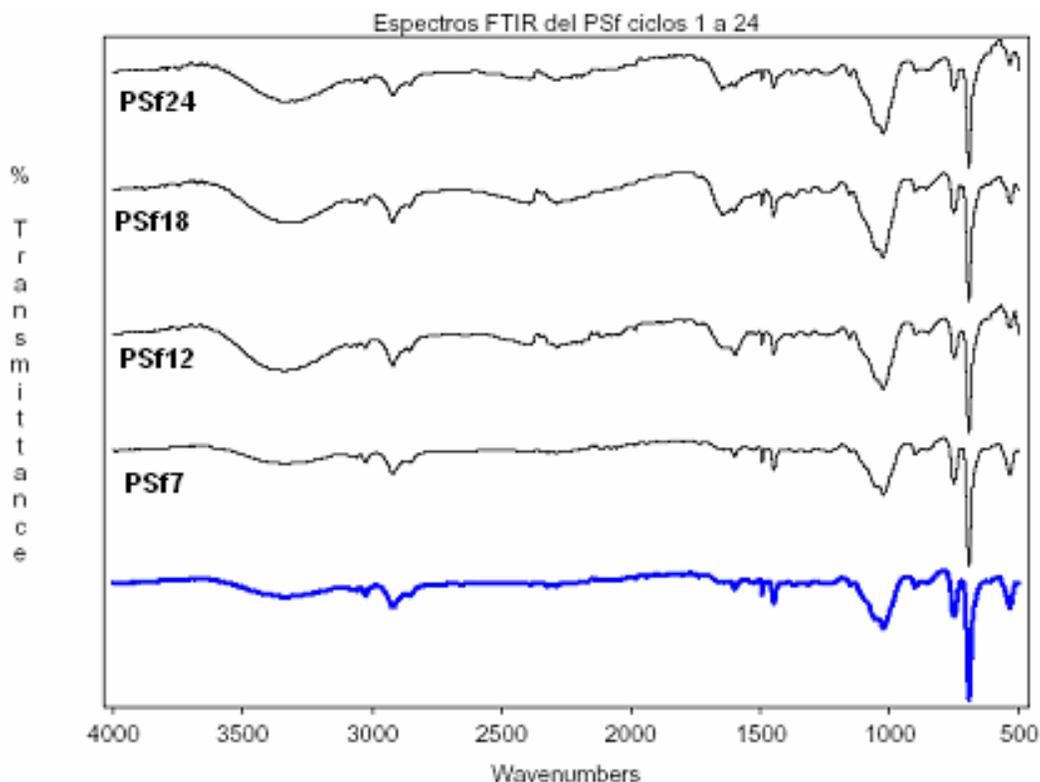


Figura 4.5.8 Familia de espectrogramas de FTIR correspondientes a PSf 1 a PSf24

#### 4.5.1.3 Material de PS reforzado con fibras de cáñamo tratadas PSft

Para la fabricación del segundo material compuesto, el PSft, se emplearon fibras de cáñamo, lavadas, sin restos de caña y tratadas con AKD según el procedimiento operatorio descrito.

En la tabla 4.5.4 se pueden ver los resultados del módulo elástico y de la carga a rotura por tracción de este material en los ciclos 1, 7, 12, 18 y 24. A partir de la densidad del compuesto se calculan también las propiedades específicas. Nuevamente se observa la pérdida de propiedades que causa el reciclado aplicado a este material.

**Tabla 4.5.4** Módulo y Carga a tracción del PSft. Valores absolutos y específicos.

| Material      | $E_T$ |      | $C_T$ | $\rho$ | $E_{ET}$   | $C_{ET}$   |
|---------------|-------|------|-------|--------|------------|------------|
|               | MPa   | GPa  | MPa   | gr./cc | GPa/gr./cc | MPa/gr./cc |
| <b>PSft1</b>  | 3620  | 3,62 | 43,29 | 1,14   | 3,17       | 37,87      |
| <b>PSft7</b>  | 3611  | 3,61 | 42,45 | 1,14   | 3,16       | 37,14      |
| <b>PSft12</b> | 3590  | 3,59 | 40,90 | 1,14   | 3,14       | 35,78      |
| <b>PSft18</b> | 3475  | 3,59 | 39,03 | 1,14   | 3,04       | 34,15      |
| <b>PSft24</b> | 3375  | 3,38 | 37,89 | 1,14   | 2,95       | 33,15      |

Se puede observar que, al cabo de los 24 ciclos, el módulo se reduce un 6.75%. No obstante debe destacarse que hasta el ciclo 12 sólo se había producido una pérdida del 0.83%, produciéndose su máximo deterioro entre los del 12 a 18, el 3.2%, para perder entre los ciclos 18 a 24, el 2.8% restante.

Debe resaltarse que comparativamente, el compuesto de fibra de cáñamo sin reforzar sufría una pérdida más acentuada tanto globalmente como ya en los primeros 12 ciclos de reciclado, cuya pérdida ascendía en ese caso al 3%. Este hecho favorecería el uso de AKD como agente de tratamiento, ya que, por lo menos, conseguiría mantener el módulo a tracción en los 12 primeros ciclos de reciclaje.

La figura 4.5.9 se puede ver la evolución que sigue el módulo elástico en función de los ciclos de reciclado. Se observa los tres cambios de de tendencia a los que nos hemos referido anteriormente, siendo el más destacado el que se da entre los ciclos 12 y 18.

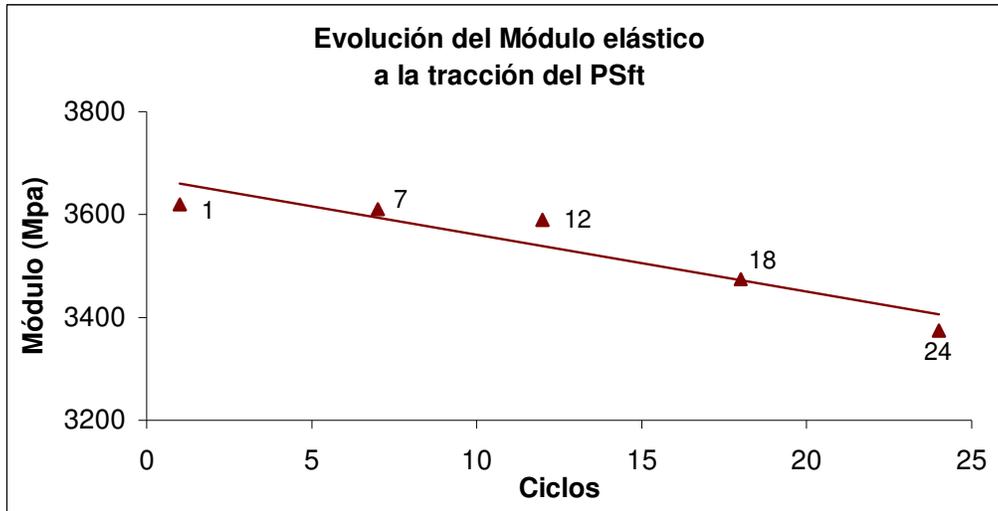


Figura 4.5.9 Evolución del módulo elástico del PSft con los ciclos

En este material, la pendiente de disminución que afecta al módulo es algo menor que la obtenida con el compuesto de cáñamo sin tratar:  $y = -11.05x + 3671.2$ , con un coeficiente de correlación parecido ( $R^2 = 0.88$ ).

Con el material PSft de fibras de cáñamo tratadas con AKD, el fenómeno de reducción del módulo con los ciclos se justifica con una base de razonamiento semejante a la empleada anteriormente con el PSf. Un pequeño porcentaje de la pérdida se debería a la reducción del peso molecular de la matriz, pero de forma mayoritaria el resto debe ser debido a la reducción dimensional de las fibras como consecuencia de las agresiones que sufren con las operaciones de reciclado. Sin embargo, y de acuerdo con lo expuesto anteriormente, el tratamiento con AKD afecta positivamente a la estabilidad dimensional de las fibras.

Así, en este caso, se puede decir que el módulo prácticamente se degrada muy poco hasta el doceavo ciclo de reciclado. Es a partir de este ciclo, donde se halló una relación  $L_f/D_f$  de 8, que inicia ya realmente la disminución del módulo.

Por su parte, la carga máxima también se ve reducida por la acción del reciclaje en un 12.5%. La pérdida que experimenta la carga es mucho más acusada que la del módulo, y ocurre desde los primeros ciclos de reciclaje.

La dependencia lineal de la carga a rotura con los ciclos puede verse en la gráfica de la figura 4.5.10

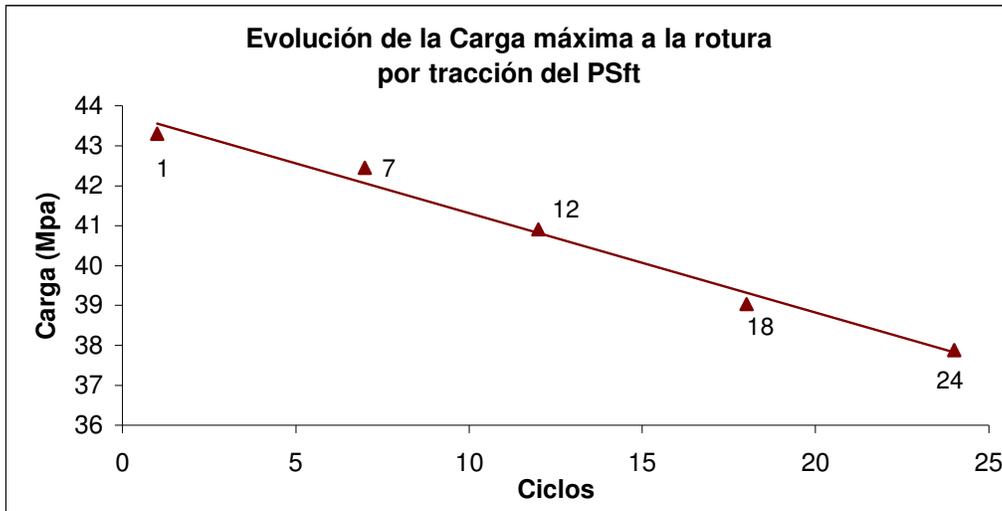


Figura 4.5.10 Evolución de la carga máxima del PSft con los ciclos

Lo anteriormente resaltado, puede observarse en el diagrama relacionado módulo-carga de la figura 4.5.11 se puede apreciar el cambio de tendencia que experimenta la evolución de estas propiedades a partir del ciclo 12.

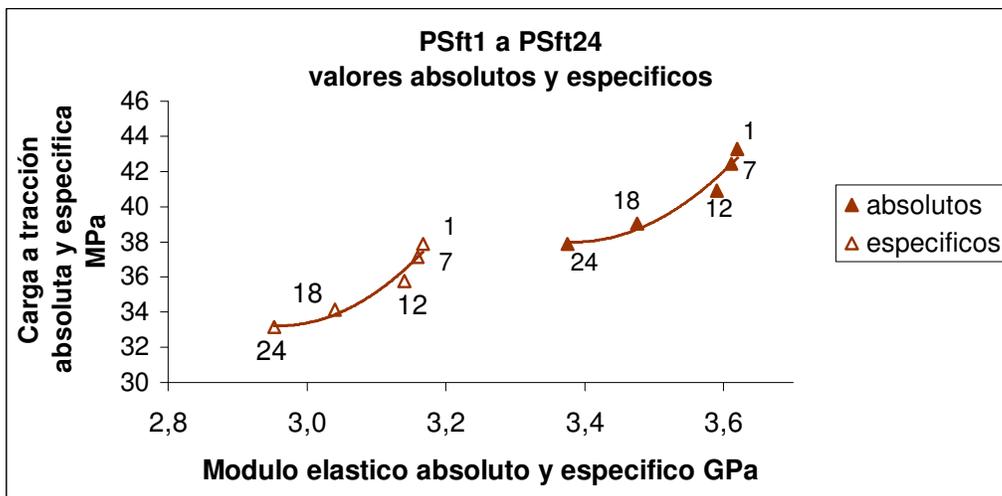


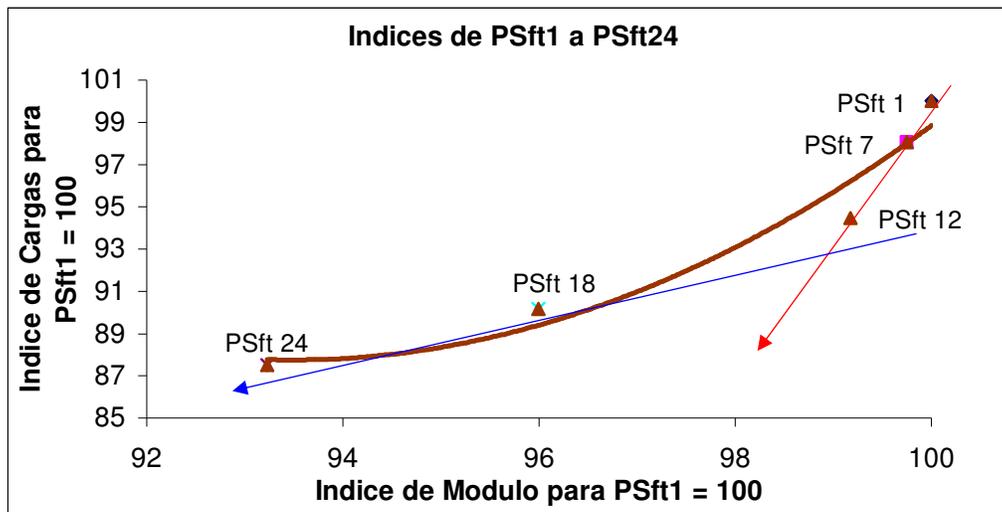
Figura 4.5.11 Evolución de los factores relacionados Módulo y Carga del PSft Valores absolutos y específicos

En la tabla 4.5.5 se expresan los valores de modulo y carga en forma de índices tomando como base 100 los valores de primer ciclo, esto nos permite constatar la disminución de las propiedades con los ciclos.

**Tabla 4.5.5** Índices de Módulo y Carga a tracción del PSft.

| Material | $E_T$  | $C_T$               |
|----------|--------|---------------------|
|          | MPa    | MPa/mm <sup>2</sup> |
| PSft1    | 100,00 | 100,00              |
| PSft7    | 99,75  | 98,06               |
| PSft12   | 99,17  | 94,48               |
| PSft18   | 95,99  | 90,16               |
| PSft24   | 93,23  | 87,53               |

Si se representa la evolución de ambas propiedades de un diagrama de factores relacionados tal como en la figura 4.5.12 se puede observar con gran claridad el cambio de tendencia que se produce en el proceso.



**Figura 4.5.12** Evolución de los factores relacionados Módulo y Carga valores índice, referidos al PS1ft tomado como base = 100

Se han trazado dos vectores auxiliares para resaltar lo que decimos. El vector rojo indica la tendencia a lo largo de la primera parte del intervalo, desde el 1 al 12 ciclo, y el de color azul el que sigue la tendencia desde el ciclo 12 al 24.

Estas tendencias indican que durante los primeros ciclos el material mantiene mejor el módulo que la carga y en la segunda etapa se comporta de forma opuesta.

Resumiendo lo anterior, en el compuesto de poliestireno reforzado con fibras de cáñamo tratadas PSft, los 24 ciclos provocan una disminución del módulo elástico del 6.75%, que representa una pérdida del 0.28% en cada ciclo. Respecto a la carga, la pérdida global es del 12.5% que equivale una disminución del 0.28% por cada ciclo.

Si comparamos los resultados de las evoluciones seguidas por los dos materiales PSf y PSft y se observan únicamente los valores de las propiedades en el primer y último ciclo se aprecia el efecto que el tratamiento de cáñamo con AKD ejerce sobre las propiedades: mientras que el módulo es ligeramente superior, la carga final es ligeramente inferior. Los valores de los ciclos inicio y final se pueden ver en la tabla 4.5.6, o en forma de índices en la tabla 4.5.7.

**Tabla 4.5.6** Módulo y Carga en el primer y último ciclo.

|                 | PSf                  |                      | PSft                 |                      |
|-----------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
|                 | E <sub>T</sub> (MPa) | C <sub>T</sub> (MPa) | E <sub>T</sub> (MPa) | C <sub>T</sub> (MPa) |
| <b>Ciclo 1</b>  | 3601                 | 42.63                | 3620                 | 43.29                |
| <b>Ciclo 24</b> | 3230                 | 39.32                | 3375                 | 37.89                |

**Tabla 4.5.7** Índices del Módulo y Carga en el primer y último ciclos.

|                   | PSf                  |                      | PSft                 |                      |
|-------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
|                   | E <sub>T</sub> (MPa) | C <sub>T</sub> (MPa) | E <sub>T</sub> (MPa) | C <sub>T</sub> (MPa) |
| <b>Ciclo 1</b>    | 100                  | 100                  | 100                  | 100                  |
| <b>Ciclo 24</b>   | 89.7                 | 92.2                 | 93.2                 | 87.5                 |
| <b>Diferencia</b> | -10.3 %              | -7.7 %               | -6.7 %               | -12.5 %              |

Tal como decimos anteriormente el efecto que se observa con el módulo indica que, en el material PSft las fibras tratadas con AKD se mantienen más compactadas y este hecho en el proceso de reciclado actúa como

estabilizador dimensional de las fibras. Esto se traduce en que este material mantiene más rigidez, respondiendo con un módulo elástico a tracción más estable.

En cambio el material compuesto con fibras sin tratar PSf se detecta una mayor sensibilidad de las fibras ante el proceso, seguramente por no estar compactadas se demuestran como más vulnerables.

En el capítulo 4.3 que hemos estudiado la evolución del PS con los ciclos de reciclado no se ha observado ningún punto de inflexión. Por esta razón, no parece que la inflexión que ahora se observa tanto con el PSf como con el PSft sea atribuible a la evolución de la matriz como consecuencia de los sucesivos de reciclados. Esto nos conduce a reafirmarnos en que la evolución que siguen las propiedades de los compuestos están claramente influenciadas por las variaciones dimensionales de las fibras de refuerzo.

Se han realizado también espectros IR del material PSft después de cada uno de los ciclo, de los cuales se agrupan en la figura 4.5.13 únicamente los ciclos de estudio.

De la observación de los espectros FTIR se deduce que las distintas manipulaciones a que ha sido sometido el material no dan lugar a ninguna modificación apreciable en los espectros, ya que las fibras y PS analizados mantienen sus grupos funcionales más característicos. Se aprecia nuevamente la banda de vibración "bending" de los enlaces C-H aromáticos situada alrededor de  $690\text{ cm}^{-1}$  y las bandas a  $3920$  y  $2850\text{ cm}^{-1}$  de los grupos C-H alifáticos del poliestireno. Las funciones  $\text{-OH}$  a unos  $3375\text{ cm}^{-1}$  y la banda centrada a  $1050\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración "stretching" del enlace C-O de las fibras.

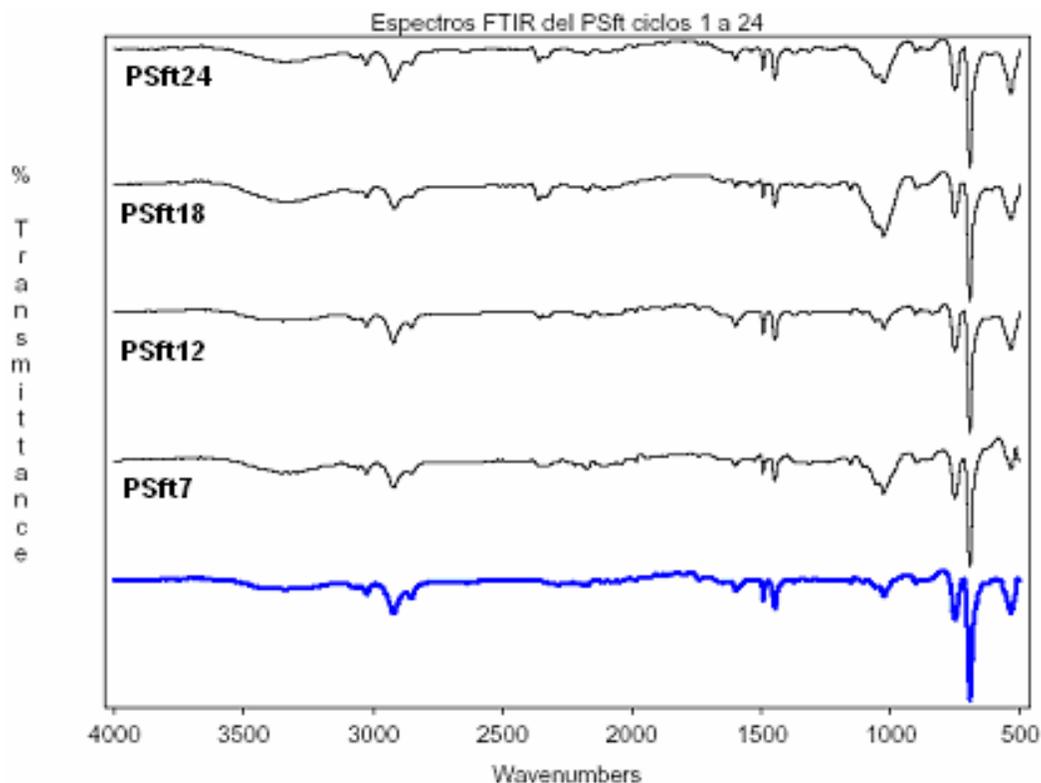


Figura 4.5.13 Familia de espectrogramas de FTIR correspondientes del PSft 1 a PSft24

#### 4.5.1.4 Material de PS reforzado con fibras de vidrio PSfv

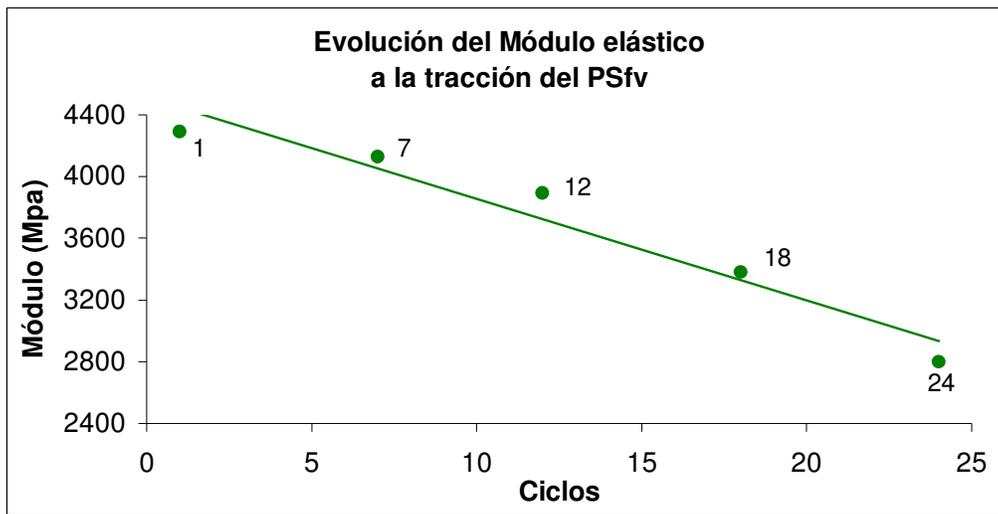
El tercer material fabricado es el compuesto reforzado al 30% con fibra de vidrio tipo E (PSfv). Las fibras venían cortadas de fábrica formando paquetes de micro filamentos agrupados por la acción del ensimaje de encolado como protector del paquete de fibras. El método operatorio fue el mismo que el seguido con los reforzados con fibras de cáñamo.

La tabla 4.5.8 muestra los resultados de la evolución de los valores absolutos y específicos del módulo elástico y cargas a rotura por tracción del PSfv para los 24 ciclos.

**Tabla 4.5.8** Módulo y Carga a tracción del PSfv. Valores absolutos y específicos.

| Material | $E_T$ |      | $C_T$ | $\rho$ | $E_{ET}$   | $C_{ET}$   |
|----------|-------|------|-------|--------|------------|------------|
|          | MPa   | Gpa  | MPa   | gr./cc | Gpa/gr./cc | MPa/gr./cc |
| PSfv1    | 4291  | 4,29 | 43,66 | 1,27   | 3,38       | 34,44      |
| PSfv7    | 4130  | 4,13 | 39,19 | 1,27   | 3,26       | 30,91      |
| PSfv12   | 3893  | 3,89 | 34,23 | 1,27   | 3,07       | 27,00      |
| PSfv18   | 3380  | 3,38 | 30,00 | 1,27   | 2,67       | 23,66      |
| PSfv24   | 2800  | 2,80 | 22,00 | 1,27   | 2,21       | 17,35      |

Con este material, la reducción que sufre el módulo con los ciclos es mucho más pronunciada que con los compuestos de cáñamo, ya que al cabo de los 24 ciclos, la pérdida es del 34.75%. Ya durante los primeros 7 ciclos, el módulo disminuye un 3.75%, que va incrementándose en cada bloque de ciclos llegando a ser del 17% entre los ciclos 18 y 24. De forma que, aunque el material reforzado con fibra de vidrio en el primer ciclo presenta un módulo muy superior al del poliestireno (casi un 50% mayor), al cabo de los 24 ciclos se sitúa sólo a un 17% por encima del módulo del poliestireno. En los apartados 4.5.12 y 4.5.13 se ha visto que los reforzados con cáñamo, mantiene siempre con un módulo como mínimo un 30% superior al del poliestireno. Si se representa la evolución del módulo elástico con los ciclos se obtiene el gráfico de la figura 4.5.14.



**Figura 4.5.14** Evolución del módulo elástico del PSfv con los ciclos.

En este caso, si se considera la recta de ajuste como  $y = -65.708x + 4513.6$  con ( $R^2 = 0.95$ ) se observa que la pendiente de reducción del módulo con los ciclos es 4.5 veces superior a la disminución que presenta el PSf y 6 veces mayor que el del compuesto PSft . Esto indica que, con la fibra de vidrio, la pérdida de módulo es mucho más acusada.

Continuando el mismo razonamiento empleado con los materiales reforzados con cáñamo : si la matriz de PS no acusa una disminución del modulo con los ciclos hay que pensar se debe estar producida por la evolución que sufre las fibras de vidrio de refuerzo

Con las operaciones de reciclado, la evolución dimensional de las fibras de vidrio es distinta de la experimentada por las de cáñamo. Los filamentos de vidrio, ya en la operación de dispersión en la matriz se separan y su diámetro se reduce casi 100 veces (de 1000 a 10.58  $\mu\text{m}$ ). Este diámetro permanece constante a lo largo de todo el reciclado, sin embargo su longitud va disminuyendo, provocando una disminución progresiva de su relación  $L_f/D_f$

Por esta misma razón, la carga máxima también sufre una disminución importante con los ciclos de reciclado, con un descenso global del 49.6%, o sea, a razón del 2% por ciclo. En la figura 4.5.15 se representa la evolución de la carga con los ciclos.

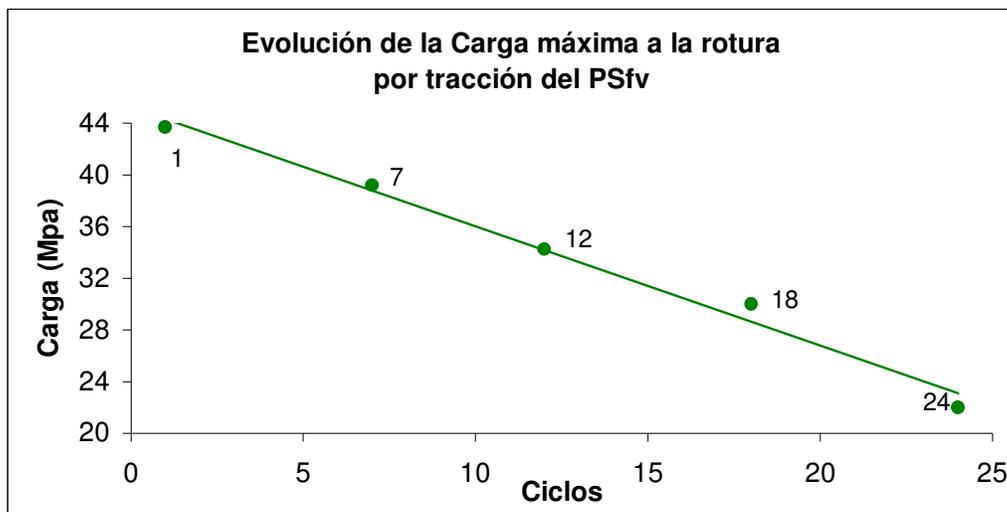
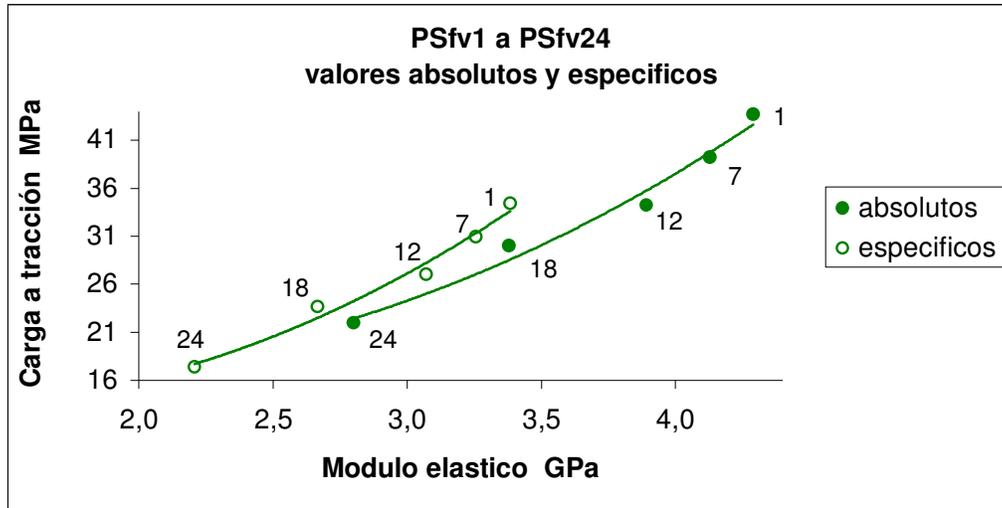


Figura 4.5.15 Evolución de la carga máxima del PSfv con los ciclos.

La evolución de las propiedades relacionadas módulo – carga aparece en la figura 4.5.16, donde también se puede hablar en este caso de un cambio de tendencia apreciable entre los ciclos 12 y 18.



**Figura 4.5.16** Evolución de los factores relacionados Módulo y Carga del PSfv.  
Valores absolutos y específicos.

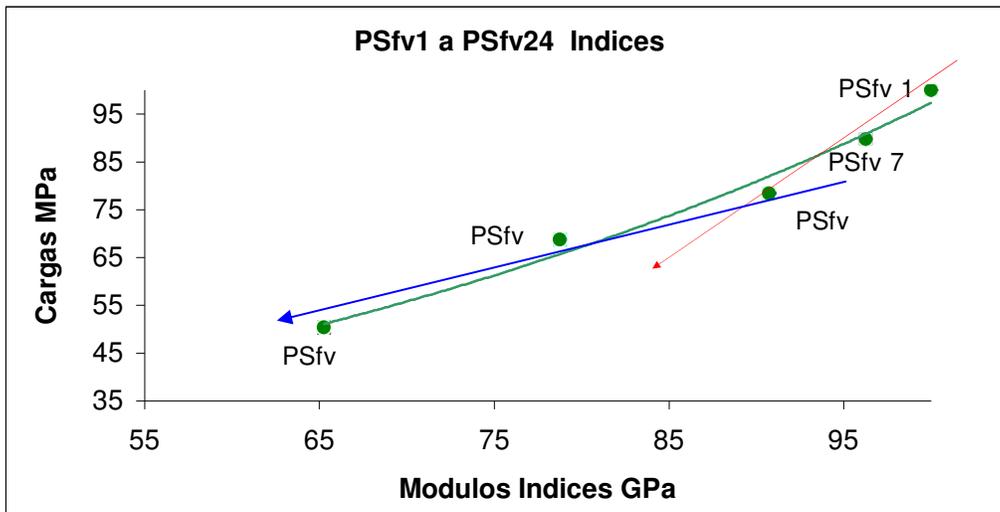
Siguiendo el mismo procedimiento que antes, en la tabla 4.5.9 se presentan los valores de las propiedades en forma de índices, tomando como índice de base 100 los valores del primer ciclo.

**Tabla 4.5.9** Índices de Módulo y Carga a tracción del PSfv.

| Material | $E_T$  | $C_T$  |
|----------|--------|--------|
|          | MPa    | MPa    |
| PSfv1    | 100,00 | 100,00 |
| PSfv7    | 96,25  | 89,76  |
| PSfv12   | 90,72  | 78,40  |
| PSfv18   | 78,77  | 68,71  |
| PSfv24   | 65,25  | 50,39  |

Estos valores se representan en la gráfica de la figura 4.5.17. De la evolución que sigue la gráfica se aprecia que la respuesta no es lineal. También con este

material hay una zona de inflexión, aunque no tan pronunciada como con los materiales reforzados con cáñamo. A partir del ciclo 12, y antes de lo que ocurre con las fibras de cáñamo, el compuesto sufre un incremento de la pérdida de módulo y de la carga. En este caso que el ángulo que forman los vectores auxiliares que marcan las tendencias es más abierto que en los compuestos de cáñamo, indicando que en el compuesto con fibra de vidrio el cambio de tendencia es más progresivo.



**Figura 4.5.17** Evolución de los factores relacionados Módulo y Carga en valores índice, referidos al PSfv1 tomado como base = 100

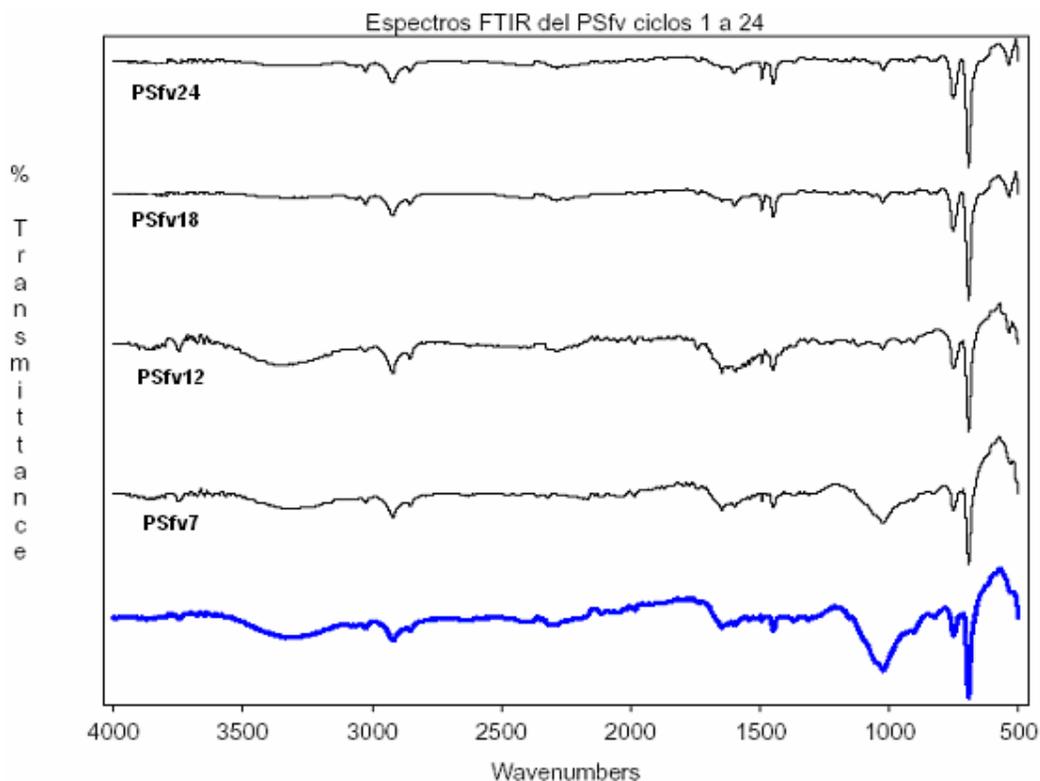
El comportamiento de este material no sigue la misma evolución que los reforzados con fibras de cáñamo. El PSfv durante la primera fase reduce 22% de carga y sólo 9% de módulo, en la segunda fase la carga disminuye otro 22% y el módulo un 26%.

En la tabla 4.5.10 se presentan los valores extremos entre los ciclos 1 y 24 de módulos y cargas para los tres materiales reforzados. Si se comparan las evoluciones de los tres materiales se observa la diferencia entre los reforzados con fibras de cáñamo y con fibras de vidrio. Con el vidrio la reducción del módulo es 3 veces mayor y la reducción de carga 4 veces mayor.

**Tabla 4.5.10** Módulo y Carga en el primer y último ciclo.

|                   | PSf           |               | PSft          |               | PSfv          |               |
|-------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
|                   | $E_T^I$ (MPa) | $C_T^I$ (MPa) | $E_T^I$ (MPa) | $C_T^I$ (MPa) | $E_T^I$ (MPa) | $C_T^I$ (MPa) |
| <b>Ciclo 1</b>    | 100           | 100           | 100           | 100           | 100           | 100           |
| <b>Ciclo 24</b>   | 89.7          | 92.2          | 93.2          | 87.5          | 65.2          | 50.4          |
| <b>Diferencia</b> | -10.3 %       | -7.7 %        | -6.7 %        | -12.5 %       | -34.75 %      | -49.6 %       |

En el análisis por espectroscopia IR del compuesto reforzado con fibra de vidrio sí que se observa variaciones entre los distintos ciclos. En los espectros de la figura 4.5.18 se observa como a medida que aumenta en numero de ciclos sobre el material, la banda característica del grupo Si-O-Si a una longitud de onda de  $1090\ 1030\ \text{cm}^{-1}$ , así como aquellas características del grupo Si-OH, a  $1030$  y  $3700\ \text{cm}^{-1}$  disminuyen de intensidad, En los espectros a partir del 12 y siguientes ya no muestran dichas bandas, indicando la desaparición de los grupos funcionales anteriormente citados. Estos grupos pertenecen a las fibras de vidrio.



**Figura 4.5.18** Familia de espectrogramas de FTIR correspondientes del PSfv 1 a PSfv24.

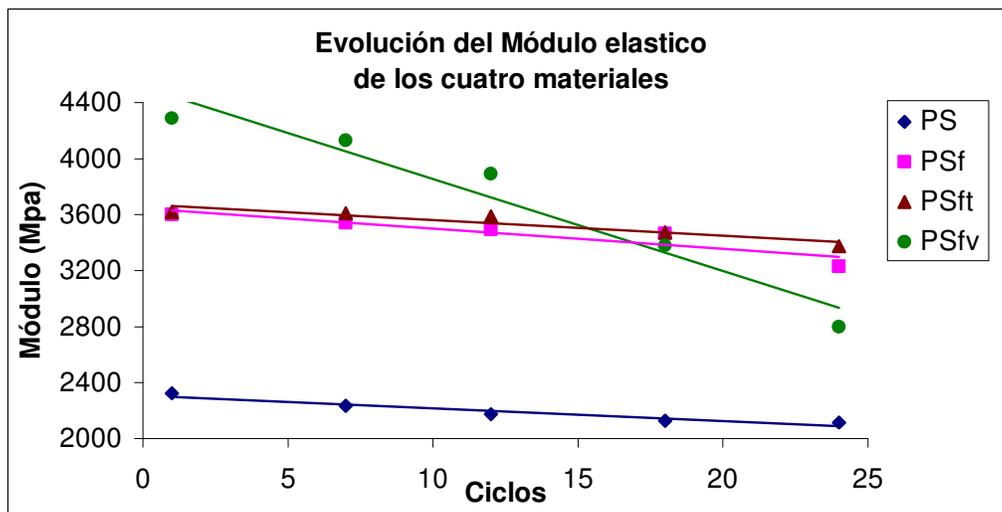
**4.5.1.5 Evolución del módulo y de la carga a rotura por tracción de los cuatro materiales**

En la tabla 4.5.11 se presenta conjuntamente los módulos elásticos y las cargas máximas a tracción de los cuatro materiales en el intervalo de ciclos estudiados.

**Tabla 4.5.11** Módulos y Cargas a tracción de los materiales en los 24 ciclos.

| Material<br>Ciclo | E <sub>T</sub> (GPa) |       |       |      | C <sub>T</sub> (MPa) |       |       |       |
|-------------------|----------------------|-------|-------|------|----------------------|-------|-------|-------|
|                   | PS                   | PSf   | PSft  | PSfv | PS                   | PSf   | PSft  | PSfv  |
| 1                 | 2,324                | 3,601 | 3,620 | 4,29 | 42,50                | 42,63 | 43,29 | 43,66 |
| 7                 | 2,235                | 3,542 | 3,611 | 4,13 | 40,32                | 42,08 | 42,45 | 39,19 |
| 12                | 2,173                | 3,496 | 3,590 | 3,89 | 39,20                | 41,25 | 40,90 | 34,23 |
| 18                | 2,128                | 3,463 | 3,475 | 3,38 | 38,30                | 40,81 | 39,03 | 30,00 |
| 24                | 2,116                | 3,230 | 3,375 | 2,80 | 37,32                | 39,32 | 37,89 | 22,00 |

Con la representación conjunta de los módulos se pueden confirmar las observaciones realizadas anteriormente. En la etapa inicial de uso del material, el refuerzo de fibra de vidrio mejora considerablemente el módulo de la matriz y también el módulo que se consigue con un refuerzo a base de fibras de cáñamo. Sin embargo, con los ciclos presenta una respuesta inferior que la que presentada por los materiales reforzados con cáñamo.



**Figura 4.5.19** Módulo elástico a tracción de los cuatro materiales

El análisis del comportamiento radica en los hechos que se han ido constatando. De una parte la pérdida de módulo que experimenta la matriz a lo largo de los ciclos es muy poco significativa, aunque esta propiedad se ve incrementada con los refuerzos, tanto de fibras de cáñamo como de fibras de vidrio. Se puede afirmar que el tratamiento de las fibras de cáñamo con AKD produce una mejora poco insignificativa respecto a las fibras de cáñamo sin tratar. Prácticamente solo se logra que el módulo disminuya “algo” menos. Se constata también que el refuerzo de fibra de vidrio es el que mejores resultados ofrece sobre las propiedades del compuesto. Pero esta propiedad, disminuye fuertemente a medida que se somete el material a los ciclos de reciclado estudiados.

Por lo que se ha podido analizar, la causa de estos fenómenos se debe atribuir a la evolución de las fibras de refuerzo. Haciendo de nuevo mención, el valor  $L_f/D_f$  de las fibras de vidrio una vez dispersadas en la matriz (Tabla 4.4.4) es de 30.7 y de 20.3 después de la primera inyección, que es un valor elevado y que posiblemente justifica el hecho que las fibras de vidrio mejoren tan notablemente el módulo elástico del material. Sin embargo, la disgregación en monofilamentos que han sufrido las fibras, juntamente con su rigidez individual, las convierte en vulnerables a las posteriores operaciones de reciclado. De ahí que el valor  $L_f/D_f$  de las fibras de vidrio disminuya por debajo de 10 a partir del séptimo ciclo y vaya disminuyendo hasta llegar a ser de 2.8 en el ciclo 24.

Con las fibras de cáñamo, en cambio, posiblemente por su mayor flexibilidad, la disminución del diámetro y de la longitud es menor, y la relación  $L_f/D_f$  se mantiene por encima de 10 hasta el ciclo 7, y no es menor que 6 incluso en el ciclo 24.

Este motivo es el más relevante a la hora de justificar las evoluciones que siguen el módulo elástico con los ciclos de reciclado. La reducción en longitud que sufren las fibras de cáñamo se atribuye a las operaciones de inyección pero sobretodo a la primera operación de dispersión, donde la longitud de las fibras sufren una fuerte disminución, que a su vez asegura la buena dispersión de las fibras en la matriz, y posiblemente en este hecho radica el

mantenimiento de las propiedades que confiere a las fibras en los sucesivos reciclados.

El hecho de que se mantengan las propiedades del material reforzado con cáñamo, induce a pensar que las fibras no se deterioran en las temperaturas de trabajo a las que se someten, ni por los repetidos ciclos de calentamiento-enfriamiento que sufren. A pesar de que esto ya había sido analizado por calorimetría diferencial, la evolución de las propiedades de los materiales reforzados con estas fibras corroboran que su naturaleza no se ha visto deteriorada con los ciclos.

Los mismos argumentos se aplican a la evolución de las cargas máximas a rotura con los ciclos de los cuatro materiales de la figura 4.5.20. El deterioro de las fibras de vidrio provoca una reducción de la carga máxima a tracción tal que ya en el ciclo 7 ha empeorado más que cualquiera de los otros tres materiales, incluida la matriz de poliestireno sin refuerzo.

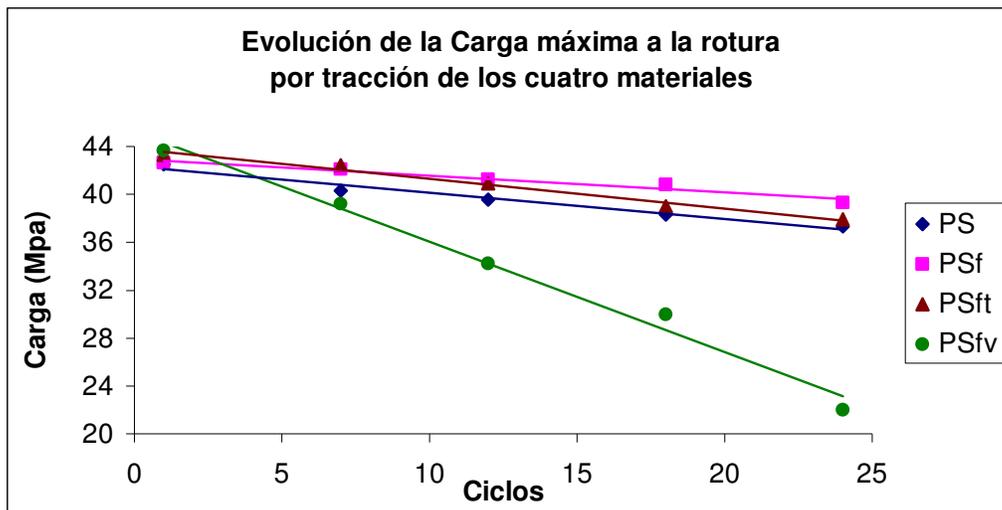


Figura 4.5.20 Carga máxima a tracción de los cuatro materiales

Pero, análogamente a lo que ocurría con los anteriores materiales, la carga máxima a rotura parece ser mucho más sensible a los cambios dimensionales de las fibras que el módulo elástico. Ya que, con el módulo, la disminución no superaba los compuestos de cáñamo hasta alcanzado el 15º ciclo de reciclaje.

Una excelente visión global de la evolución del modulo y carga en los cuatro materiales se puede ver en las graficas de factores relacionados que se presentan en la figura 4.5.21.

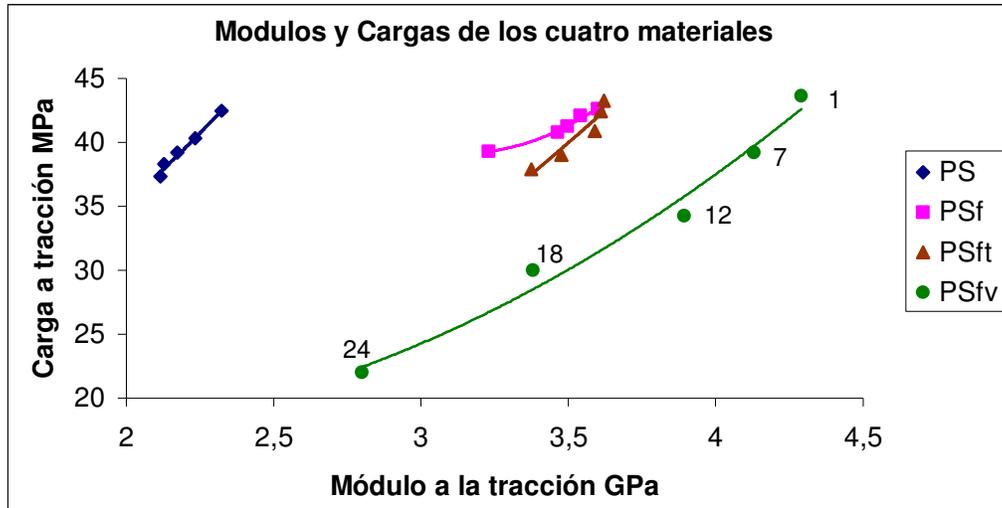


Figura 4.5.21 Evolución de los factores relacionados Módulos y Cargas a tracción de los cuatro materiales en el intervalo de 24 ciclos.

En los materiales reforzados con fibras de cáñamo la mejora de propiedades logradas respecto a la matriz sin reforzar, aunque disminuyen con los ciclos mantiene las diferencias. En cambio el reforzado con fibras de vidrio disminuye el valor de la carga a un 50% menos que la matriz y el valor del modulo se sitúa entre el de la matriz y el de los materiales reforzados con cáñamo.

En la tabla 4.5.12 se resumen los efectos globales que sobre el módulo y la carga tienen la totalidad de los ciclos estudiados.

Tabla 4.5.12 Pérdidas porcentuales del módulo y la Carga de los cuatro materiales en el intervalo de 24 ciclos.

| Propiedad | PS    | PSf  | PSft  | PSfv  |
|-----------|-------|------|-------|-------|
| $E_T$     | 8,95  | 10,3 | 6,77  | 34,75 |
| $C_T$     | 12,19 | 7,76 | 12,47 | 49,61 |

Se debe resaltar que, mientras que los compuestos de cáñamo como la matriz sin reforzar tienen unas pérdidas porcentuales del mismo orden, para ambas propiedades, el material reforzado con fibras de vidrio sufre una pérdida

porcentual de sus propiedades básicas entre tres y cinco veces superiores a las ocasionadas en los otros.

#### 4.5.1.6 Evolución del trabajo consumido a rotura por tracción

En la tabla 4.5.13 se muestra el efecto de los ciclos sobre el trabajo a rotura por tracción.

**Tabla 4.5.13** Evolución del trabajo a la rotura por tracción

| Ciclo \ Material | PS               | PSf              | PSft             | PSfv             |
|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
|                  | J/m <sup>2</sup> | J/m <sup>2</sup> | J/m <sup>2</sup> | J/m <sup>2</sup> |
| <b>1</b>         | 51.949           | 59.666           | 59.966           | 61.811           |
| <b>7</b>         | 45.870           | 51.500           | 57.900           | 53.414           |
| <b>12</b>        | 44.205           | 47.516           | 56.294           | 52.085           |
| <b>18</b>        | 43.903           | 46.434           | 44.177           | 50.782           |
| <b>24</b>        | 41.679           | 43.606           | 43.631           | 48.000           |

Del análisis de los resultados, se observa que con los ciclos de reciclado disminuye el trabajo a tracción necesario para romper cualquiera de los materiales. La cantidad de energía a rotura requerida en el primer ciclo está de acuerdo con las características del refuerzo. Así, los compuestos con fibra de vidrio, que son los que mayor cantidad de energía requieren, por unidad de superficie, seguidos de los compuestos con cáñamo tratado, con cáñamo sin tratar y finalmente con la matriz sin refuerzo. Sin embargo no se aprecia alguna tendencia de disminución más marcada para el refuerzo de fibras de vidrio, que era el que experimentaba los cambios dimensionales más marcados, y el que sufría las pérdidas de propiedades más pronunciadas. Para facilitar el análisis, se representan los valores del trabajo a rotura con los ciclos en la figura 4.5.22.

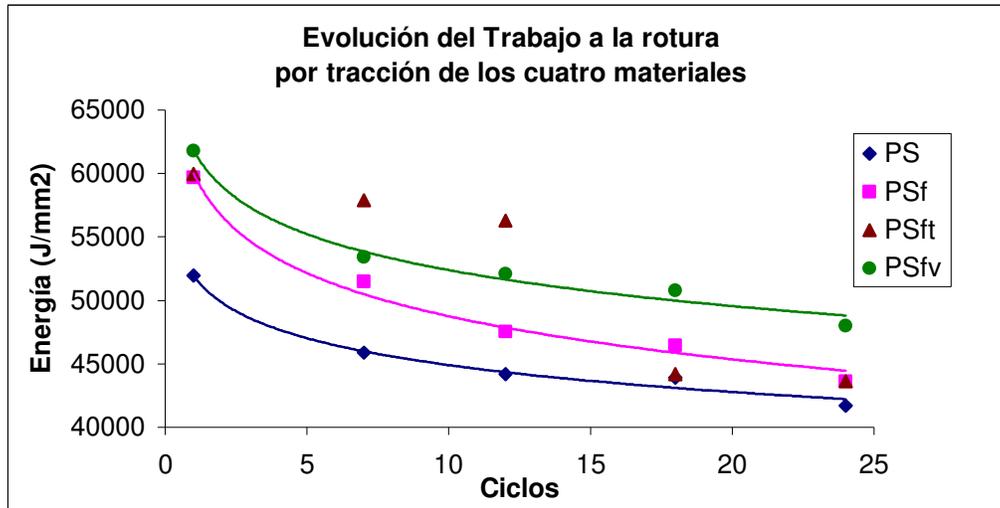


Figura 4.5.22 Evolución del trabajo a la rotura por tracción.

Con la representación gráfica de los valores experimentales, se observa que la energía requerida para su rotura por tracción disminuye con los ciclos siguiendo un camino paralelo excepto del PSft que entre los ciclos 12 y 18 sufre una disminución considerable para situarse en los últimos ciclos como el resto de materiales.

#### 4.5.2 EVOLUCIÓN DE LAS PROPIEDADES A FLEXIÓN

En la tabla 4.5.14 se muestra la evolución del módulo elástico y de la carga a rotura por flexión de los cuatro materiales en función de los ciclos de reciclado.

Tabla 4.5.14 Módulo elástico y Carga a rotura por flexión.

| Ciclo \ Material | $E_F$ (MPa) |       |       |       | $C_F$ (MPa) |       |       |       |
|------------------|-------------|-------|-------|-------|-------------|-------|-------|-------|
|                  | PS          | PSf   | PSft  | PSfv  | PS          | PSf   | PSft  | PSfv  |
| 1                | 2.521       | 3.344 | 3.910 | 4.356 | 57,19       | 58,78 | 59,59 | 62,90 |
| 7                | 2.490       | 3.300 | 3.882 | 4.299 | 57,00       | 57,97 | 60,56 | 56,06 |
| 12               | 2.453       | 3.270 | 3.800 | 3.900 | 54,50       | 56,52 | 58,04 | 48,00 |
| 18               | 2.395       | 3.210 | 3.775 | 3.200 | 52,00       | 55,14 | 54,04 | 40,00 |
| 24               | 2.350       | 3.200 | 3.400 | 2.700 | 48,53       | 53,23 | 50,51 | 35,00 |

Las propiedades a flexión disminuyen también con los ciclos. El módulo elástico disminuye en los cuatro materiales y lo hace más acusadamente con los materiales reforzados con cáñamo tratado y con fibra de vidrio, que con la matriz sin reforzar o reforzada con cáñamo sin tratar. Concretamente, mientras que la pérdida que sufre el poliestireno es del 6.7% y del 4.3% para el compuesto de cáñamo sin tratar, la reducción de elasticidad del compuesto con cáñamo tratado es del 13%, y llega a ser del 38% con el material reforzado con fibra de vidrio.

La evolución del módulo en cada caso se puede observar en el gráfico de la figura 4.5.23.

Tal como hemos repetido anteriormente, la causa del comportamiento que experimenta el compuesto de fibra de vidrio hay que buscarla básicamente en las reducciones dimensionales que sufre el refuerzo, más que en el deterioro de la matriz. De modo que, a partir del ciclo 12 su disminución supera con creces los valores que ofrece el compuesto de cáñamo trata, e incluso el compuesto de cáñamo sin tratar a partir del ciclo 18. Ello hace pensar que, la disminución de la relación  $L_f/D_f$  que experimentan las fibras de vidrio, llega a ser tal que podría pensar que las fibras se comportan más como una carga que como un material de refuerzo.

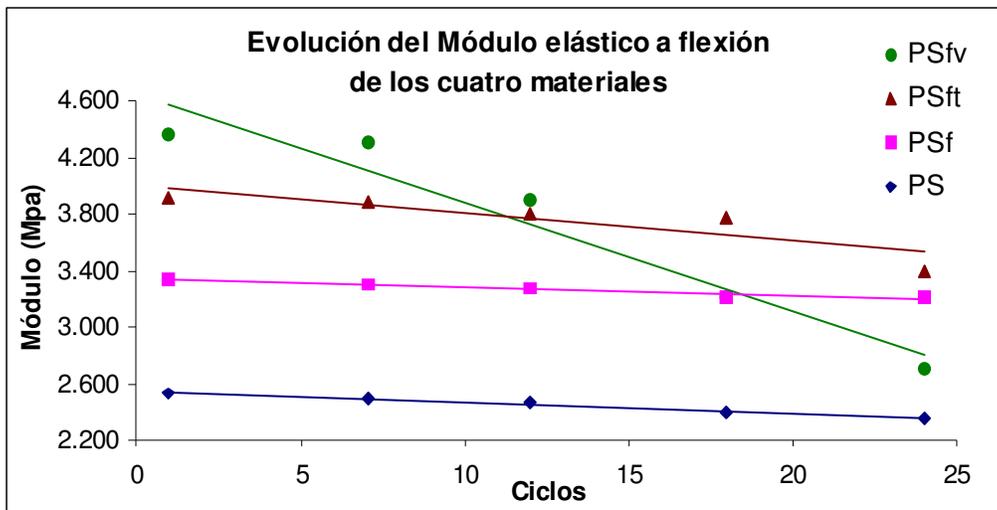


Figura 4.5.23 Evolución del módulo elástico a flexión con los ciclos.

Con referencia a los compuestos de cáñamo, se puede pensar que, a diferencia de lo observado con el módulo en tracción, sí que puede atribuirse un beneficio al tratamiento con AKD, ya que su módulo se mantiene siempre entre un 14.4 y un 6% por encima del valor logrado con las fibras de cáñamo sin tratar, aunque disminuya con una pendiente algo superior.

Si se analiza la evolución de las cargas máximas a rotura por flexión, se observa que tanto para la matriz como los compuestos de cáñamo disminuyen con porcentajes que no superan el 15% (del 15% para la matriz y el compuesto de cáñamo tratado, y del 9.5% para el compuesto de cáñamo sin tratar). En cambio, la reducción del compuesto reforzado con fibra de vidrio es del 44%.

En la figura 4.5.24 se representan las cargas en función de los ciclos para los cuatro materiales.

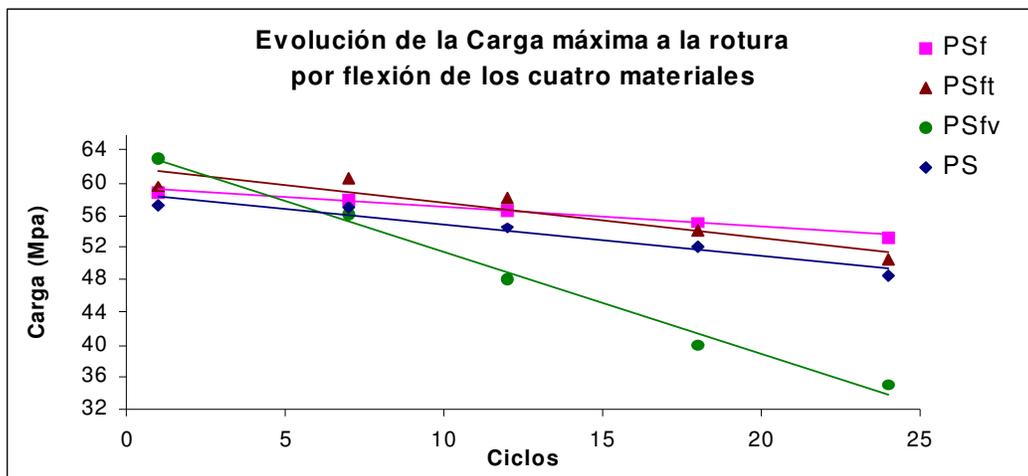


Figura 4.5.24 Evolución de las cargas máximas a rotura por flexión con los ciclos

Este mismo comportamiento es el que se observa con las cargas máximas a tracción, donde el compuesto de fibra de vidrio baja por debajo del valor de los otros materiales ya a partir del séptimo ciclo.

La representación de las propiedades relacionadas de la figura 4.5.25 manifiesta claramente la evolución decreciente que experimenta el compuesto de fibra de vidrio en comparación con los materiales reforzados con cáñamo.

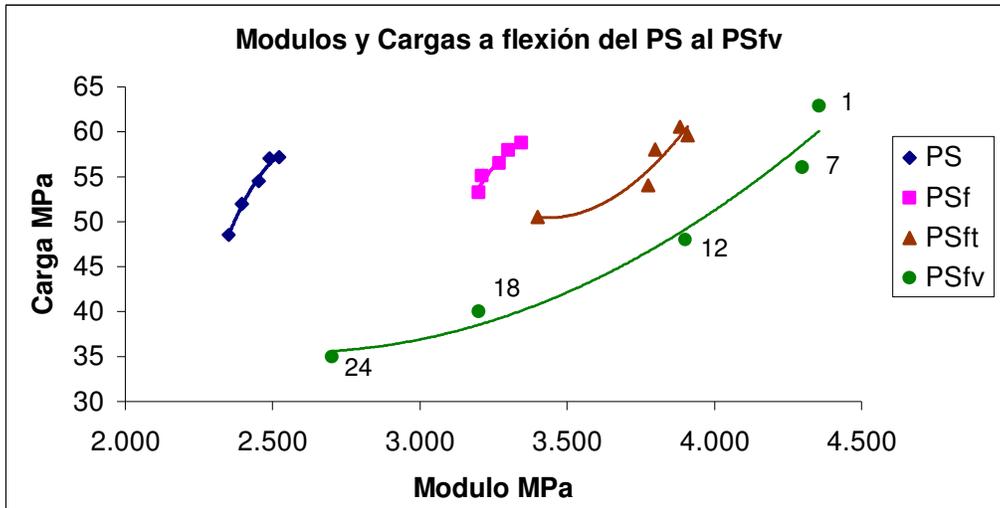


Figura 4.5.25 Evolución de módulo y carga a rotura por flexión.

Globalmente, a flexión, los materiales PS, PSf y PSft ven reducirse sus módulos y cargas en porcentajes del mismo orden de magnitud, mientras que el PSfv reduce módulo y carga en valores cercanos al 50% respecto a su valor en el primer ciclo.

#### 4.5.3 EVOLUCIÓN DE LA ENERGÍA A ROTURA POR IMPACTO CHARPY

Los resultados de los ensayos a impacto por Charpy se recogen en la tabla 4.5.15, y se representan en la figura de la gráfica 4.5.26.

Tabla 4.5.15 Evolución de la energía de rotura por impacto Charpy.

| Ciclo | Material | PS               | PSf              | PSft             | PSfv             |
|-------|----------|------------------|------------------|------------------|------------------|
|       |          | J/m <sup>2</sup> | J/m <sup>2</sup> | J/m <sup>2</sup> | J/m <sup>2</sup> |
| 1     |          | 28,16            | 9,28             | 9,37             | 12,49            |
| 7     |          | 27,58            | 8,51             | 8,50             | 11,87            |
| 12    |          | 26,78            | 8,00             | 7,79             | 11,56            |
| 18    |          | 25,40            | 7,83             | 7,63             | 11,38            |
| 24    |          | 24,48            | 7,27             | 7,51             | 11,10            |

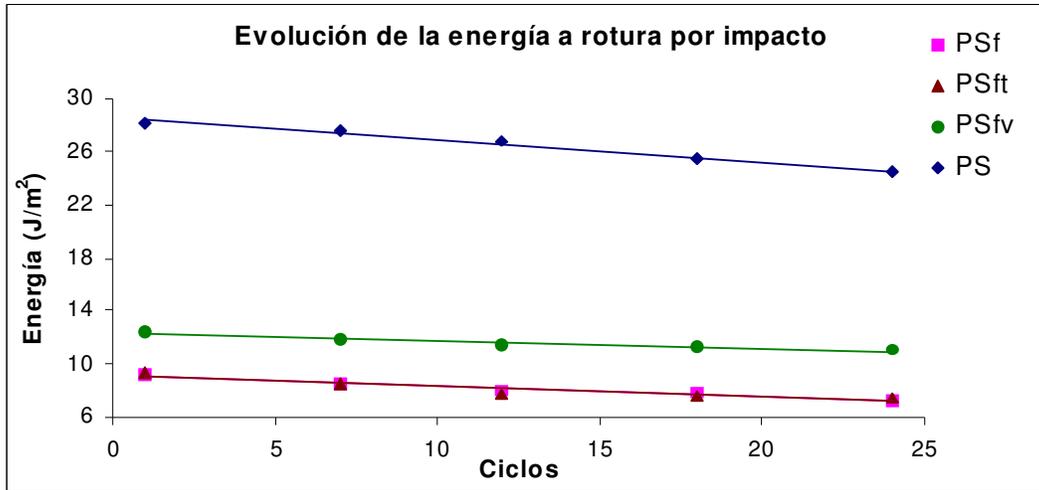


Figura 4.5.26 Evolución de la energía a rotura por impacto Charpy

Con los ciclos de reciclado los materiales se vuelven más frágiles ya que se requiere menos energía para producirse la rotura por impacto.

Esta reducción debe valorarse ya que, si con la matriz de poliestireno la disminución es del 13%, con los compuestos de cáñamo no tratado es del 21.5% y del 20% para el de cáñamo tratado. La disminución que alcanza el compuesto de fibra de vidrio es del 18%, siendo de los tres materiales reforzados el que mayor cantidad de trabajo es necesaria para su rotura. Todo esto está de acuerdo con el aumento de fragilidad que van adquiriendo los materiales como consecuencia del reciclado. Sin embargo, esta propiedad no se ve afectada de la misma forma por la reducción dimensional de los refuerzos tal como que ocurre con el módulo y la carga.

Reforzar el PS con fibras supone una disminución de la energía requerida para la rotura al impacto: el efecto del refuerzo con fibras de cáñamo tratadas y sin tratar supone una reducción de la energía por impacto del orden de las tres veces. Empleando fibras de vidrio también supone una reducción de la energía, menor que en el caso de las fibras de cáñamo, pero con un valor del orden de las dos veces. Estas reducciones de energía a la rotura, independientemente del tipo de fibra se mantienen en el intervalo de ciclos estudiado.

En la tabla 4.5.16 se incluyen los valores en forma de índice referidos al valor del PS en el primer ciclo tomado este como base 100.

**Tabla 4.5.16** Evolución porcentual de la energía de rotura por impacto.

| Ciclo \ Material | PS               | PSf              | PSft             | PSfv             |
|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
|                  | J/m <sup>2</sup> | J/m <sup>2</sup> | J/m <sup>2</sup> | J/m <sup>2</sup> |
| <b>1</b>         | 100,00           | 32,95            | 33,27            | 44,35            |
| <b>7</b>         | 97,95            | 30,22            | 30,18            | 42,15            |
| <b>12</b>        | 95,10            | 28,41            | 27,66            | 41,05            |
| <b>18</b>        | 90,20            | 27,81            | 27,10            | 40,41            |
| <b>24</b>        | 86,93            | 25,82            | 26,67            | 39,42            |

De una forma general se puede afirmar que la aportación de refuerzo no orientado perjudica esta propiedad. En este sentido deben interpretarse las diferencias que hay entre el refuerzo de vidrio y el de cáñamo. El de vidrio es más frágil, pero debido a su forma y rigidez se orienta mejor durante el proceso de inyección. Y a esta orientación se debe el resultado mejor que se logra con las fibras de vidrio respecto a las fibras de cáñamo.

Abundando en este sentido, se puede argumentar que el efecto que produce el AKD sobre las fibras es una acción de cohesión evitando la dispersión de las fibras, de tal forma que las mantiene en paquetes más rígidos que los formados por las fibras sin tratar. Este efecto debe facilitar la mejor orientación de las fibras en el proceso de inyección, lo cual da lugar a un material que comparado con el se refuerza con fibras sin tratar, necesita algo más de energía para la rotura por impacto.

La disminución del valor obtenido de los tres materiales respecto al de la matriz sin reforzar, puede radicar en la eficacia de la unión matriz y refuerzo. Posiblemente para obtener una mejora en esta propiedad debe mejorarse el grado de eficacia en la interfase fibra-matriz.

#### 4.5.4 EVOLUCIÓN DE LA DUREZA ROCKWELL

La respuesta a la dureza, entendida como resistencia al desgaste, se muestra en la tabla 4.5.17.

**Tabla 4.5.17** Evolución de la dureza Rockwell.

| Ciclo \ Material | PS    | PSf   | PSft  | PSfv  |
|------------------|-------|-------|-------|-------|
|                  | Rw    | Rw    | Rw    | Rw    |
| <b>1</b>         | 90,95 | 93,79 | 96,79 | 90,66 |
| <b>7</b>         | 91,03 | 91,46 | 94,02 | 82,62 |
| <b>12</b>        | 91,42 | 90,75 | 92,10 | 80,43 |
| <b>18</b>        | 91,68 | 90,76 | 90,57 | 77,36 |
| <b>24</b>        | 92,82 | 89,49 | 90,27 | 75,25 |

Con la dureza, la evolución que siguen los materiales reforzados no es la misma que la que experimenta la matriz. Así, mientras que el poliestireno sin reforzar se hace más duro con los ciclos, para los materiales reforzados el valor de la dureza disminuye con los ciclos. La dureza disminuye un 4.5% en el compuesto de cáñamo sin tratar, un 6.7% en el compuesto de cáñamo tratado y un 17% en el compuesto de fibra de vidrio, siendo éste último material que demuestra mayor sensibilidad a la dureza. La evolución de la dureza para los cuatro materiales se muestra en la figura 4.5.27.

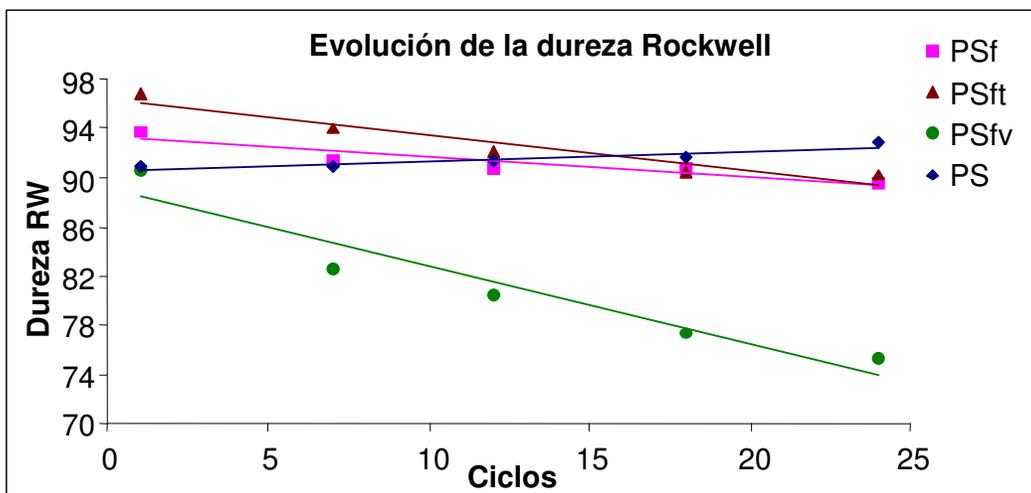


Figura 4.5.27 Evolución de la dureza Rockwell.

La representación gráfica facilita la observación de que el refuerzo con fibras de cáñamo mejora la dureza del poliestireno, y que el tratamiento con AKD aún es más favorable en este sentido. Mientras que el refuerzo con fibras de vidrio, empeora la dureza de la matriz.

De todos modos, mientras que la matriz se hace ligeramente más dura con los ciclos, los materiales compuestos estudiados pierden dureza con los ciclos. Se deduce, pues, que la pérdida de la dureza debe estar relacionada por el efecto de la disminución dimensional de las fibras y su repercusión en la interfase matriz-refuerzo .

Esto podría guardar relación con la reducción que experimenta del valor  $L_f/D_f$  las fibras de vidrio con los ciclos, y que comparativamente con el de las fibras de cáñamo es mucho mayor

**4.5.5 EFECTO DE LA LONGITUD DE LA FIBRA SOBRE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS MATERIALES COMPUESTOS**

En este apartado se relacionan las propiedades mecánicas estudiadas con la longitud de las fibras. Con ello se pretende determinar el efecto que ejercen las dimensiones del refuerzo sobre las propiedades mecánicas del compuesto.

En el capítulo 4.4 ha sido posible determinar en las dimensiones de los refuerzos y evaluar el efecto que sobre ellas ejercían los ciclos de reciclado. Se trata ahora de analizar qué dependencia guardan la dimensión de las fibras con las propiedades mecánicas de la matriz que refuerzan.

**4.5.5.1 Efecto sobre el módulo a tracción**

En la tabla 4.5.18 se muestran los valores del módulo elásticos específicos a tracción para los tres materiales reforzados y las longitudes de las fibras de refuerzo correspondientes (Tabla 4.4.1).

**Tabla 4.5.18** Módulos específicos de los materiales y longitudes de las fibras

| Material<br>Ciclo | PSf                   |                     | PSft                  |                     | PSfv                  |                     |
|-------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|
|                   | E <sub>ET</sub> [MPa] | L <sub>f</sub> [mm] | E <sub>ET</sub> [MPa] | L <sub>f</sub> [mm] | E <sub>ET</sub> [MPa] | L <sub>f</sub> [mm] |
| 1                 | 3,14                  | 0,296               | 3,18                  | 0,331               | 3,38                  | 0,215               |
| 7                 | 3,09                  | 0,193               | 3,17                  | 0,160               | 3,26                  | 0,112               |
| 12                | 3,05                  | 0,115               | 3,15                  | 0,121               | 3,07                  | 0,048               |
| 18                | 3,02                  | 0,097               | 3,04                  | 0,113               | 2,67                  | 0,040               |
| 24                | 2,82                  | 0,079               | 2,95                  | 0,104               | 2,21                  | 0,030               |

En la figura 4.5.28 se representan gráficamente estos resultados. De la gráfica se desprende que el módulo específico se mantiene ligeramente constante

hasta alcanzar una longitud de las fibras a partir de la cual se aprecia una pronunciada caída del módulo.

Así, para el caso de las fibras de cáñamo, sería a partir del ciclo 18 donde se inicia la disminución, coincidiendo con una longitud de las fibras no tratadas de 97 $\mu\text{m}$ . y de las fibras tratadas 113  $\mu\text{m}$ . Se puede pensar que para estas fibras la longitud límite, con la que se inicia el cambio de tendencia esta centrada en las 100  $\mu\text{m}$ . con un pequeño intervalo a su alrededor.

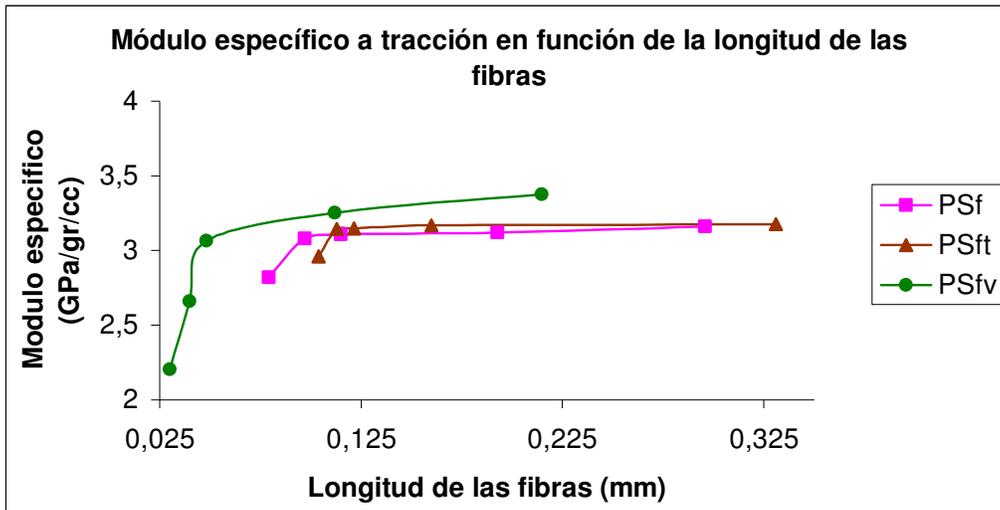


Figura 4.5.28 Evolución del módulo específico a tracción de los compuestos con la longitud de las fibras.

Con las fibras de vidrio el proceso es diferente, desde el inicio de los ciclos ya se observa un ligera disminución, pero la caída más acentuada se halla a partir del ciclo 12, cuando la longitud de la fibra alcanza un valor de 48  $\mu\text{m}$ . Se puede concluir diciendo que las fibras de vidrio alcanzan una la longitud límite con menos ciclos que las fibras de cáñamo. Según estos resultados, aunque la longitud límite para las fibras de vidrio es menor que para las fibras de cáñamo, las fibras de vidrio soportan un nivel menor de reciclado que las de cáñamo.

Se puede añadir que a los valores de longitudes límites a las que nos hemos referido anteriormente, les corresponden unas relaciones L/D que se sitúan el entre los siguientes intervalos:

Para el cáñamo (tabla 4.4.4) entre 7,6 y 6,3 (ciclos 18 a 24)

Para el cáñamo tratado entre 8 y 7,5 (ciclos 18 a 24)

Para el vidrio a partir de 4,5 (ciclo 12)

Podemos decir que tanto para módulos específicos como para absolutos se establece un intervalo de la relación L/D comprendido entre los valores de 8 a algo menos de 5 a partir del cual el valor del modulo disminuye progresivamente para cualquiera de las tres fibras estudiadas.

Por lo tanto, se deduce que las fibras de vidrio presentan una longitud y una relación  $L_f/D_f$  límites inferiores a las de las fibras de cáñamo, cosa que de entrada sería favorable ya que con un mayor deterioro siguen reforzando la matriz. Pero en cambio, con las fibras de vidrio se llega antes a alcanzar estos límites dimensionales.

#### 4.5.5.2 Efecto sobre la carga máxima a tracción

En la tabla 4.5.19 se muestran las cargas y longitudes de fibras de los materiales compuestos para cada ciclo.

**Tabla 4.5.19** Carga a tracción de los materiales y longitudes de las fibras.

| Material<br>Ciclo | PSf         |            | PSft        |            | PSfv        |            |
|-------------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|
|                   | $C_T$ [MPa] | $L_f$ [mm] | $C_T$ [MPa] | $L_f$ [mm] | $C_T$ [MPa] | $L_f$ [mm] |
| 1                 | 42,63       | 0,296      | 43,29       | 0,331      | 43,66       | 0,215      |
| 7                 | 42,08       | 0,193      | 42,45       | 0,160      | 39,19       | 0,112      |
| 12                | 41,25       | 0,115      | 40,90       | 0,121      | 34,23       | 0,048      |
| 18                | 40,81       | 0,097      | 39,03       | 0,113      | 30,00       | 0,040      |
| 24                | 39,32       | 0,079      | 37,89       | 0,104      | 22,00       | 0,030      |

Si, para cada material, se representa la carga en función de la longitud de fibra se obtiene el gráfico de la figura 4.5.29, donde se aprecia también la existencia una longitud límite, por debajo de la cual aumenta notablemente la pérdida de carga con los ciclos. Con las fibras de cáñamo, este valor de longitud límite se sitúa entre 115 y 120  $\mu\text{m}$ . y se alcanza en el ciclo 12.

Para esta propiedad, la pérdida que experimenta el compuesto de cáñamo tratado es más acusada que la del compuesto de cáñamo sin tratar. Se puede decir que, con los ciclos, el efecto inicial beneficioso del AKD se pierde y actúa de forma más bien negativa.

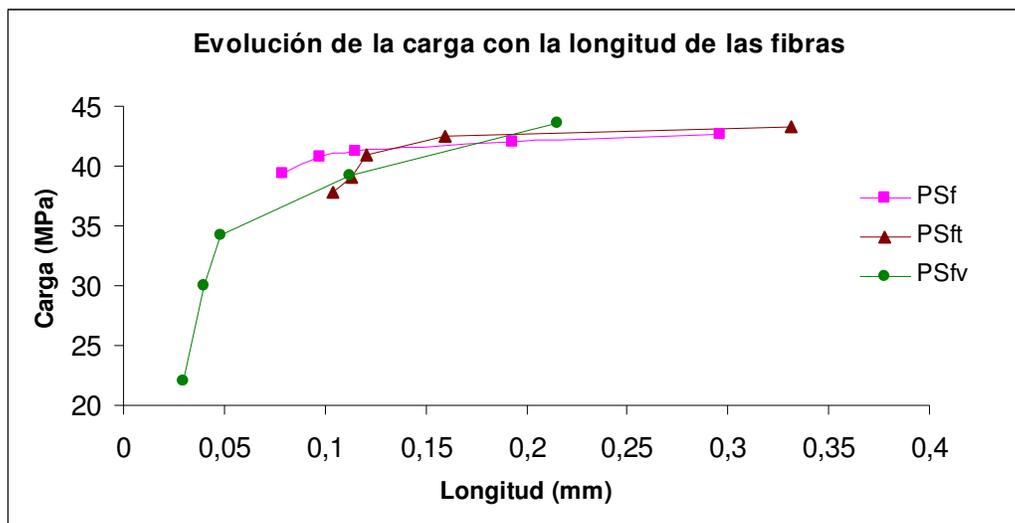


Figura 4.5.29 Evolución de la Carga a tracción con la longitud de las fibras.

Es interesante constatar la diferencia que existen entre las propiedades de los materiales y las propiedades específicas. En el caso del valor de la Carga en función de la longitud de las fibras se pueden comparar las figuras 4.5.29 y 4.5.30.

Tabla 4.5.20 Cargas específicas de los materiales a tracción y longitudes de las fibras.

| Material \ Ciclo | PSf                                 |            | PSft                                |            | PSfv                                |            |
|------------------|-------------------------------------|------------|-------------------------------------|------------|-------------------------------------|------------|
|                  | $C_{ET}$ [MPa /gr/cm <sup>3</sup> ] | $L_f$ [mm] | $C_{ET}$ [MPa /gr/cm <sup>3</sup> ] | $L_f$ [mm] | $C_{ET}$ [MPa /gr/cm <sup>3</sup> ] | $L_f$ [mm] |
| 1                | 37,21                               | 0,296      | 37,79                               | 0,331      | 34,44                               | 0,215      |
| 7                | 36,76                               | 0,193      | 37,14                               | 0,160      | 30,91                               | 0,112      |
| 12               | 36,01                               | 0,115      | 35,78                               | 0,121      | 27,00                               | 0,048      |
| 18               | 35,63                               | 0,097      | 34,15                               | 0,113      | 23,66                               | 0,040      |
| 24               | 34,32                               | 0,079      | 33,15                               | 0,104      | 17,35                               | 0,030      |

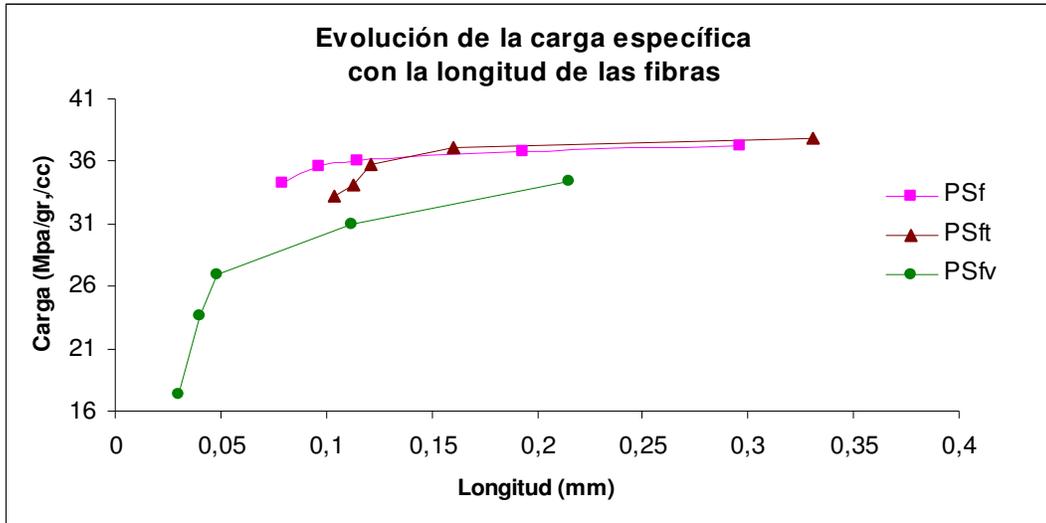


Figura 4.5.30 Evolución de la carga específica a tracción con la longitud de las fibras.

Al querer relacionar la propiedad del material con la longitud de las fibras, tiene más sentido referirse al valor de la propiedad teniendo en cuenta el peso específico del material. Evidentemente, las conclusiones a las que se llega, en lo que se refiere a evolución con los ciclos, son las mismas, pero permite realizar la comparación de materiales de modo más certero. Así por ejemplo, en este caso, se observa que, basándonos en la carga específica, se observa que la carga a rotura del compuesto reforzado con fibras de vidrio es inferior al de los compuestos de cáñamo. Para el compuesto de fibras de vidrio, también en el doceavo ciclo se inicia una disminución más pronunciada, aunque ya desde el inicio se aprecia una disminución progresiva de la propiedad. Por lo tanto, para este compuesto, la longitud límite se halla igualmente en las 48 micras.

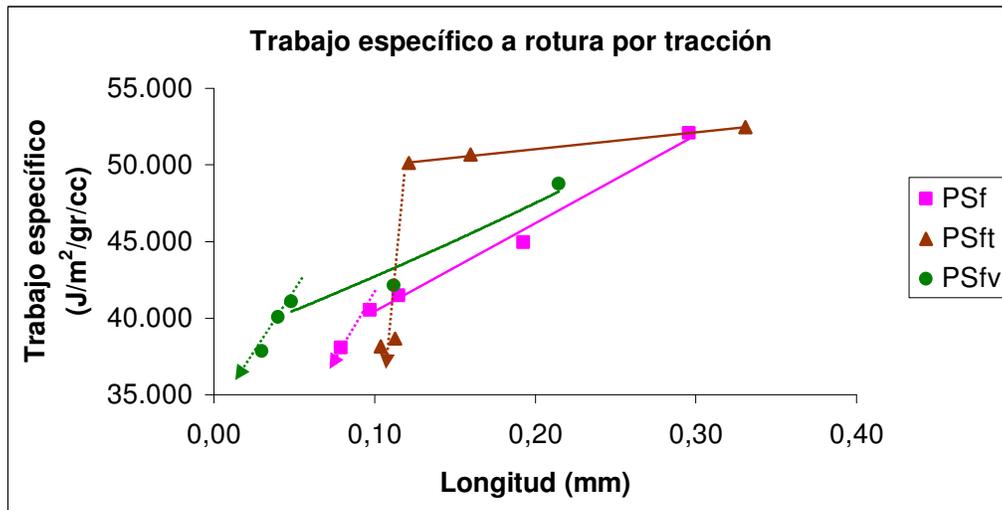
**4.5.5.3 Efecto sobre el trabajo a rotura por tracción**

En las tablas 4.5.21 se muestran los trabajos específicos a rotura por tracción y las longitudes de fibra de los materiales compuestos.

**Tabla 4.5.21** Trabajo específico a la rotura por tracción y longitud de las fibras.

| Material<br>Ciclo | PSf                     |                     | PSft                    |                     | PSfv                    |                     |
|-------------------|-------------------------|---------------------|-------------------------|---------------------|-------------------------|---------------------|
|                   | J/m <sup>2</sup> /gr/cc | L <sub>f</sub> [mm] | J/m <sup>2</sup> /gr/cc | L <sub>f</sub> [mm] | J/m <sup>2</sup> /gr/cc | L <sub>f</sub> [mm] |
| 1                 | 52.085                  | 0,296               | 52.461                  | 0,331               | 48.752                  | 0,215               |
| 7                 | 44.957                  | 0,193               | 50.654                  | 0,160               | 42.129                  | 0,112               |
| 12                | 41.479                  | 0,115               | 50.123                  | 0,121               | 41.081                  | 0,048               |
| 18                | 40.534                  | 0,097               | 38.648                  | 0,113               | 40.053                  | 0,040               |
| 24                | 38.066                  | 0,079               | 38.170                  | 0,104               | 37.859                  | 0,030               |

La reducción global del trabajo específico a rotura es aproximadamente del 27% para los dos compuestos reforzados con fibras de cáñamo y del 22.3 para el compuesto con fibras de vidrio. La evolución se representa en la gráfica de la figura 4.5.31.



**Figura 4.5.31** Trabajo específico a rotura por tracción en función de la longitud de las fibras.

Para todos los casos, a menor longitud de fibra, menor trabajo necesario para la rotura. Las longitudes límite también se sitúan alrededor del intervalo comprendido entre las 5 y 12 μm. tanto para las fibras de cáñamo como para

las fibras de vidrio. Como en las propiedades estudiadas anteriormente, los cambios de tendencia se han marcado con vectores auxiliares. Se destaca que el descenso que experimenta el compuesto de fibras de cáñamo tratadas no presenta la misma proporcionalidad con los ciclos como ocurre con los otros dos compuestos, PSf y el PSfv. El cambio de tendencia que experimenta es tal que una pequeña disminución en la longitud de la fibra en ese punto, redundaría en una disminución muy pronunciada del trabajo específico a rotura por tracción.

#### 4.5.5.4 Efecto sobre la energía a rotura por impacto

En la tabla 4.5.22 se presentan directamente los valores de energía específica absorbida por impacto así como las longitudes de las fibras.

**Tabla 4.5.22** Energía específica de rotura por impacto Charpy y longitud de las fibras de los materiales y ciclos de reciclado.

| Material<br>Ciclo | PSf                                   |            | PSft                                  |               | PSfv                                  |            |
|-------------------|---------------------------------------|------------|---------------------------------------|---------------|---------------------------------------|------------|
|                   | $U_{ri}$<br>[J/m <sup>2</sup> /gr/cc] | $L_f$ [mm] | $U_{ri}$<br>[J/m <sup>2</sup> /gr/cc] | $L_f$<br>[mm] | $U_{ri}$<br>[J/m <sup>2</sup> /gr/cc] | $L_f$ [mm] |
| 1                 | 8,101                                 | 0,296      | 8,197                                 | 0,331         | 9,851                                 | 0,215      |
| 7                 | 7,429                                 | 0,193      | 7,436                                 | 0,160         | 9,362                                 | 0,112      |
| 12                | 6,984                                 | 0,115      | 6,815                                 | 0,121         | 9,118                                 | 0,048      |
| 18                | 6,835                                 | 0,097      | 6,675                                 | 0,113         | 8,976                                 | 0,040      |
| 24                | 6,346                                 | 0,079      | 6,570                                 | 0,104         | 8,755                                 | 0,030      |

De acuerdo con lo que se ha ido comentando hasta el momento, se constata también la influencia de la longitud de las fibras sobre la resistencia al impacto. En la figura 4.5.32 se puede verificar que el intervalo de longitudes donde se produce el cambio de tendencia de la resistencia se sitúa entre las 120 y algo menor que 50  $\mu\text{m}$ , valores que se alcanzan entre los ciclos 7 y 12.

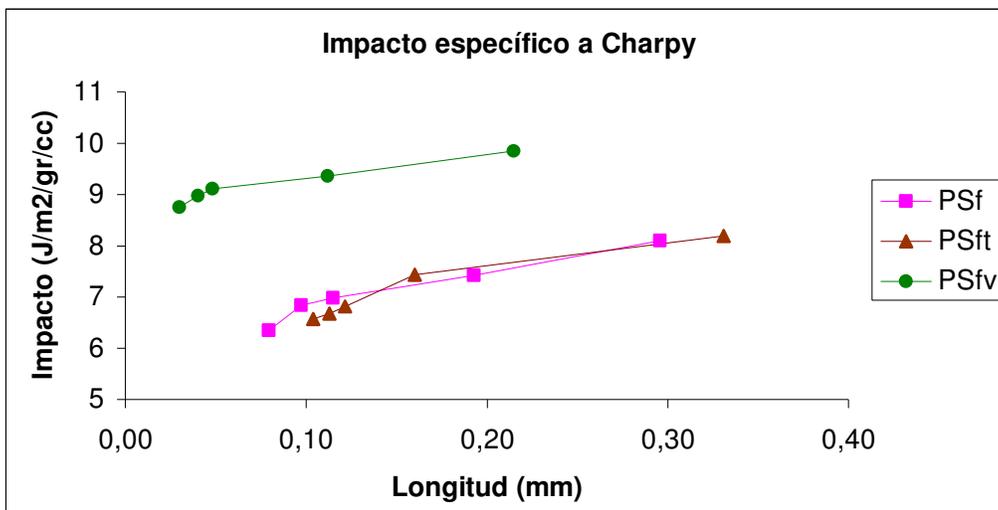


Figura 4.5.32 Resistencia específica al impacto Charpy en función de la longitud de las fibras.

De estas observaciones se puede concluir diciendo que para una misma cantidad de fibras, la resistencia al impacto depende de la longitud de las fibras, y que esta resistencia disminuye bruscamente cuando las longitudes caen dentro del intervalo definido en el párrafo anterior.

#### **4.5.6 EFECTO DEL PESO MOLECULAR Y DEL ÍNDICE DE FLUIDEZ DE LA MATRIZ SOBRE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS MATERIALES COMPUESTOS**

Como repetimos desde el inicio de este trabajo, las propiedades de los materiales compuestos dependen tanto de las longitudes de sus fibras de refuerzo como de las propiedades de la matriz. Del trabajo realizado se desprende que los ciclos de reciclado degradan poco a la matriz (Capítulo 4.2), y por lo tanto era de esperar que la degradación del material compuesto no dependiera mayoritariamente del deterioro de la matriz. Sin embargo, en este apartado se profundiza relacionando las propiedades mecánicas estudiadas con el peso molecular de la matriz de poliestireno y con el MFI de cada material.

Por último también se realiza una valoración de la evolución del factor de eficacia y orientación de las fibras en la matriz iniciado en el apartado 4.2.5.

**4.5.6.1 Efecto sobre el módulo a tracción**

Por la facilidad de hacer la medición del MFI y por su correlación con el peso molecular de la matriz polimérica, (Apartado 4.3.4.3) se presentan en la tabla 4.5.23 los valores de los módulos específicos el MFI de la matriz a cada ciclo y el valor del peso molecular medio.

**Tabla 4.5.23** Módulos específicos de los materiales, Pm y MFI de la matriz.

| Ciclo \ Material | PSf                     | PSft                    | PSfv                    | PS                |         |
|------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------|---------|
|                  | $E_{ET}$<br>[MPa/gr/cc] | $E_{ET}$<br>[MPa/gr/cc] | $E_{ET}$<br>[MPa/gr/cc] | MFI<br>(gr/10min) | Pm      |
| 1                | 3,14                    | 3,17                    | 3,38                    | 4,170             | 241.000 |
| 7                | 3,09                    | 3,16                    | 3,26                    | 8,500             | 205.000 |
| 12               | 3,05                    | 3,14                    | 3,07                    | 11,630            | 183.000 |
| 18               | 3,02                    | 3,04                    | 2,67                    | 14,300            | 171.000 |
| 24               | 2,82                    | 2,95                    | 2,21                    | 20,640            | 167.000 |

Si se analiza la evolución del material reforzado con cáñamo sin tratar, se puede observar que mientras la disminución del módulo específico es del 11%, el peso molecular de la matriz se reduce un 30.5% y el valor del MFI un 395%. De tal forma que para un mismo intervalo de medición., la amplitud de la medición del MFI es muchísimo mas amplia que la suministrada por la variación del peso molecular.

En la figura 4.5.33 se puede observar la variación que experimenta el módulo específico en función del peso molecular de la matriz.

Para el material reforzado con fibras de vidrio PSfv, el valor del módulo en función del peso molecular de la matriz de PS tiene una evolución decreciente muy pronunciada. Para los compuestos de cáñamo, la variación del módulo específico con el peso molecular del polímero es muy similar, aunque no acusa la reducción del peso molecular hasta que éste no alcanza un valor de 170.000.

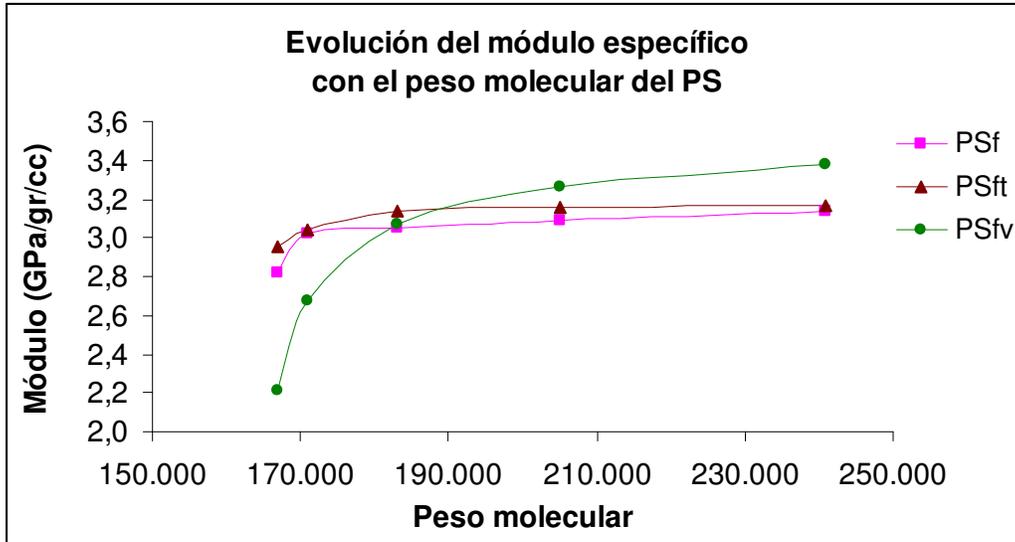


Figura 4.5.33 Evolución de la correlación entre Pm de la matriz y el módulo específico a la tracción.

En la figura 4.5.34 se presenta el grafico de variables relacionadas Modulo específico en función del índice de fluidez.

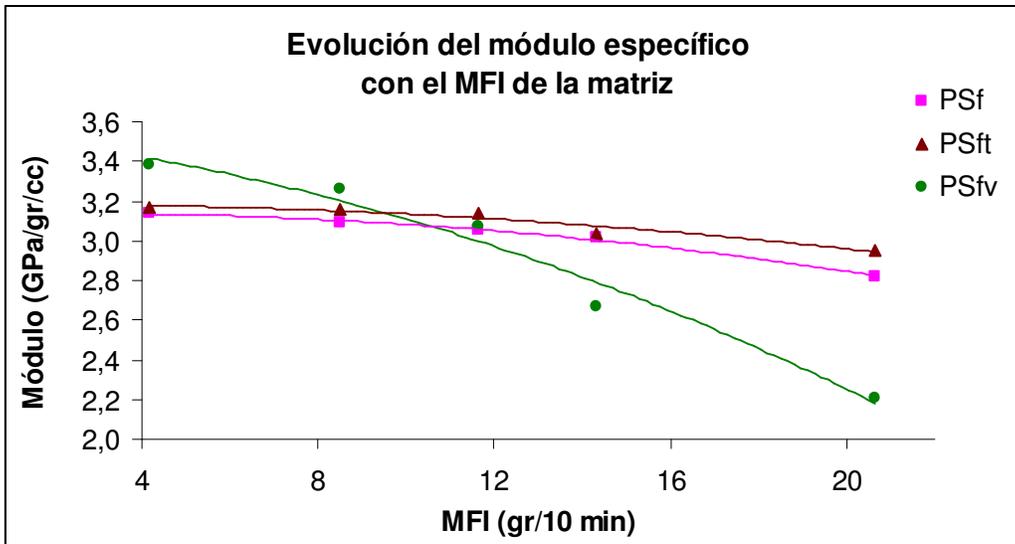


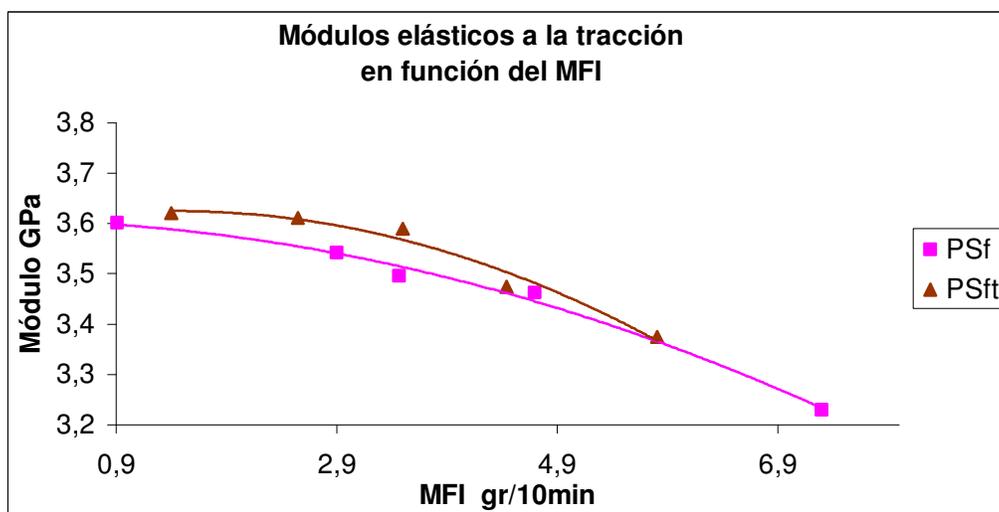
Figura 4.5.34 Evolución de la correlación entre el MFI de la matriz y el Módulo específico a tracción.

Sin lugar a dudas las relaciones mas importantes son las que ofrece la posibilidad de predecir el valor de una determinada propiedad en función de una medida sencilla y rápida como es el índice de fluidez del material.

En este sentido, en la tabla 4.5.24 se agrupan las evoluciones correspondientes a los módulos a tracción y de los índices de fluidez de cada uno de los materiales estudiados. En la figura 4.5.35 se presenta en valor de los módulos a tracción de los materiales reforzados con cáñamo en función de su índice de fluidez. las relaciones entre puede ver la evolución de los materiales reforzados con cáñamo, PSf y PSft. En la figura 4.5.36 la evolución del material reforzado con fibras de vidrio PSfv.

**Tabla 4.5.24** Módulo a tracción e índice de fluidez de los 4 materiales y ciclos .

| Material<br>Ciclos | E <sub>T</sub> [GPa] |       |       |      | MFI   |      |      |       |
|--------------------|----------------------|-------|-------|------|-------|------|------|-------|
|                    | PS                   | PSf   | PSft  | PSfv | PS    | PSf  | PSft | PSfv  |
| 1                  | 2,324                | 3,601 | 3,62  | 4,29 | 4,17  | 0,91 | 1,40 | 4,19  |
| 7                  | 2,235                | 3,542 | 3,611 | 4,13 | 8,50  | 2,90 | 2,55 | 10,13 |
| 12                 | 2,173                | 3,496 | 3,59  | 3,89 | 11,63 | 3,47 | 3,50 | 14,18 |
| 18                 | 2,128                | 3,463 | 3,475 | 3,38 | 14,30 | 4,70 | 4,44 | 18,08 |
| 24                 | 2,116                | 3,23  | 3,375 | 2,80 | 20,64 | 7,30 | 5,81 | 24,00 |



**Figura 4.5.35** Módulo elástico a la tracción del PSf y PSft en función del MFI de cada material.

De la observación experimental se puede deducir que el índice de fluidez, obtenido con el uso de un plastómetro, se puede predecir el módulo elástico a tracción del compuesto estudiado. En la figura 4.5.36 se puede ver la evolución que sigue el modulo elástico a tracción del PSfv en función del índice de fluidez

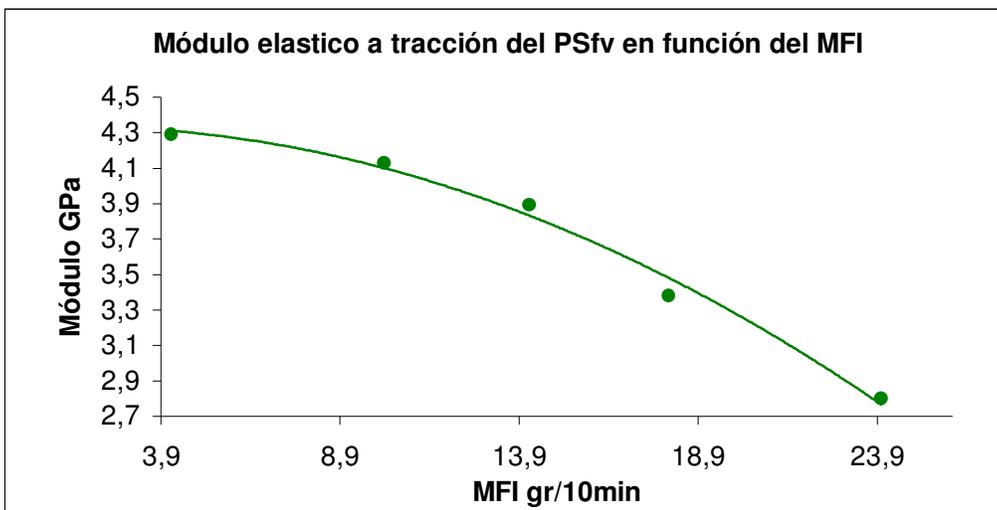


Figura 4.5.36 Módulo elástico a la tracción del PSfv en función del MFI.

#### 4.5.6.2 Efecto sobre la carga máxima a tracción

En la tabla 4.5.25 se presentan los datos correspondientes a la carga específica en función del peso molecular y el índice de fluidez de la matriz.

Tabla 4.5.25 Cargas específicas a la tracción de los materiales, Pm y MFI de la matriz.

| Ciclo \ Material | PSf                              | PSft                             | PSfv                             | Matriz de PS |         |
|------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------|---------|
|                  | C <sub>ET</sub> [MPa/<br>/gr/cc] | C <sub>ET</sub> [MPa/<br>/gr/cc] | C <sub>ET</sub> [MPa/<br>/gr/cc] | MFI          | Pm      |
| 1                | 37,21                            | 37,87                            | 34,44                            | 4,170        | 241.000 |
| 7                | 36,76                            | 37,14                            | 30,91                            | 8,500        | 205.000 |
| 12               | 36,01                            | 35,78                            | 27,00                            | 11,630       | 183.000 |
| 18               | 35,63                            | 34,15                            | 23,66                            | 14,300       | 171.000 |
| 24               | 34,32                            | 33,15                            | 17,35                            | 20,640       | 167.000 |

Hemos visto en el apartado anterior que se puede determinar el modulo en función del Pm de la matriz y hacer lo mismo respecto al MFI. Ahora se representa únicamente el valor de la carga en función del MFI de la matriz, tal como muestra la figura 4.5. 37. .

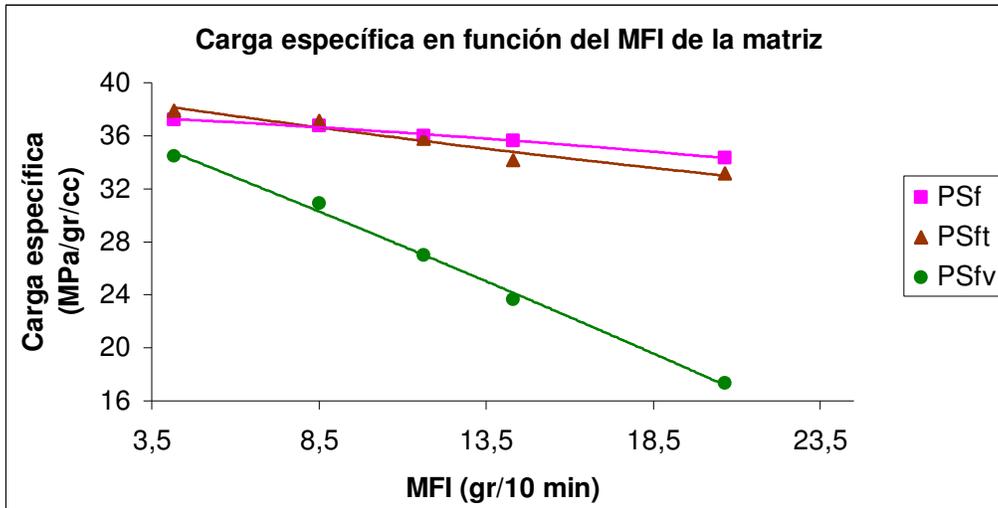


Figura 4.5.37 Carga específica a rotura por tracción en función del MFI de la matriz.

De acuerdo con lo analizado en este capítulo, la carga es más sensible que el módulo a los cambios de la viscosidad de la matriz, que es la variable que se mide con el MFI. De la observación de los resultados se deduce que índices de fluidez elevados conllevaran una carga específica del compuesto menor. Y este fenómeno será más acusado cuando se fabrique un compuesto reforzado con fibra de vidrio y mucho menos en compuestos reforzados con fibras de cáñamo.

Tal vez la explicación a este fenómeno habría que buscarlo en la interdifusión que sufre la matriz con los refuerzos. Con la fibra de vidrio, al ser mucho más lisa que las fibras de cáñamo, una matriz demasiado fluida puede empeorar el anclaje o adhesión mecánica fibra-refuerzo. Mientras que con las fibras de cáñamo, por su superficie de naturaleza rugosa, una matriz muy fluida puede igualmente anclarse al refuerzo, por lo que no sería tan importante el índice de fluidez de la matriz. Aunque con las fibras de cáñamo, la tendencia también es que disminuiría la carga del compuesto al aumentar la fluidez de la matriz.

#### 4.5.6.3 Evolución de los Factores de alineación y acoplamiento en la Interfase

Se desarrolló inicialmente este tema cuando se trató el primer ciclo de los cuatro materiales. Se obtuvo un coeficiente global para cuantificar la eficacia de los agentes de acoplamiento, el tamaño de las fibras y su grado de alineación. El coeficiente se aplicaba a la regla de las mezclas afectando al parámetro fibras, de tal forma que para una perfecta alineación y acoplamiento su valor era la unidad. Para los tres materiales reforzados se obtuvieron valores entre 0,31 y 0,37. (Tabla 4.2.17)

Se dijo entonces que esta cantidad, respecto a la unidad, indicaba la eficacia de la unión matriz-fibra. En este sentido, partiendo de los valores de los módulos de la matriz correspondientes a cada ciclo y los valores del módulo de cada material compuesto, también para cada ciclo, se deducen los coeficientes que se presentan en la tabla 4.5.26.

**Tabla 4.5.26** Factores de alineación.

| <b>Material</b><br><b>Ciclos</b> | <b>PSf</b> | <b>PSft</b> | <b>PSfv</b> |
|----------------------------------|------------|-------------|-------------|
| <b>1</b>                         | 0,3131     | 0,3127      | 0,3760      |
| <b>7</b>                         | 0,3147     | 0,3249      | 0,3622      |
| <b>12</b>                        | 0,315      | 0,3294      | 0,3324      |
| <b>18</b>                        | 0,3153     | 0,3157      | 0,2556      |
| <b>24</b>                        | 0,2767     | 0,3001      | 0,1634      |

La representación gráfica de la evolución de los coeficientes se representa en la figura 4.5.38.

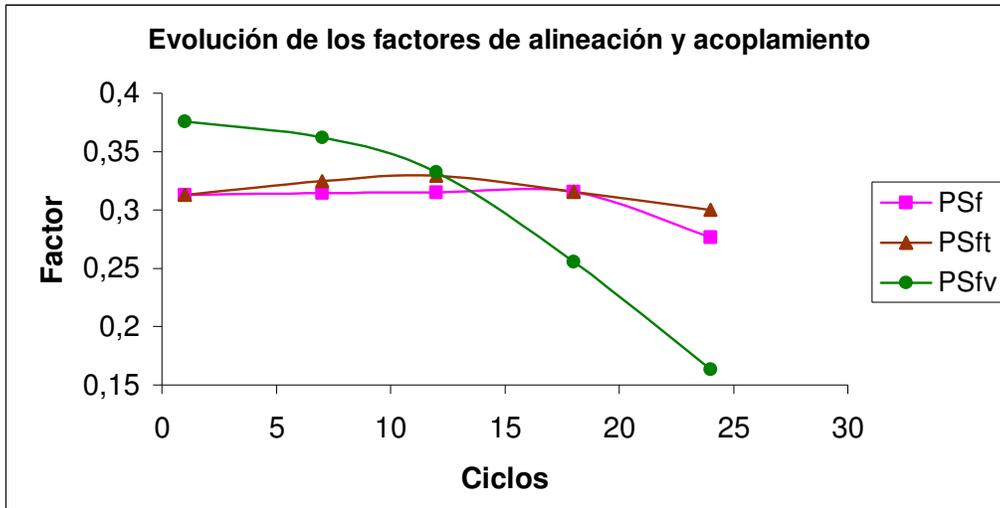


Figura 4.5.38 Factores de alineación y acoplamiento en la interfase.

De la observación de las tres series de datos se deduce que el compuesto reforzado con fibras de cáñamo es más estable, de tal forma que el factor global se mantiene durante los primeros 18 ciclos para disminuir un 45% hacia el ciclo 24.

En el compuesto formado con fibras de cáñamo tratadas, el factor no es solo estable, sino que además sufre un ligero incremento durante los ciclos 1 a 18 y disminuir 1,5% hacia el ciclo 24, igual que le ocurre con el PSf .

Según esto, se puede deducir que a menor dimensión de la fibra mejora el factor de acoplamiento global, seguramente debido al aumento de la superficie de contacto de las fibras y mientras que la relación L/D no entra en las condiciones críticas que hemos visto en este mismo capítulo.

La tendencia que siguen los factores correspondientes a las fibras de cáñamo no tratadas y tratadas es muy semejante.

Respecto a las fibras de vidrio el panorama es diferente, los ciclos y la influencia sobre la morfología de esta fibra repercute en el coeficiente global, que de una forma progresiva disminuye desde el primer ciclo, acentuándose en cada ciclo y produciéndose una clara divergencia a partir del ciclo 12 donde decae a valores inferiores a los alcanzados con las fibras de cáñamo.

#### 4.5.6.4 Estimación de la longitud de las fibras a partir del índice de fluidez

Después de analizar la dependencia de algunas propiedades mecánicas con el peso molecular y con el índice de fluidez del compuesto, y dado que la variación que ofrece el MFI es mucho más acusada, se pensó en la posibilidad de poder estimar la longitud de las fibras de refuerzo a partir de las lecturas de MFI. Evidentemente, en caso de encontrar correlación, ésta sería únicamente aplicable para un mismo tipo de materiales; esto es, a PSf, PSft y PSfv.

En la tabla se muestran los valores de MFI y de longitud de fibra de refuerzo de cada material.

**Tabla 4.5.27** Estimación del tamaño de las fibras según el MFI del material.

| Ciclo \ Material | PSf               |                        | PSft              |                        | PSfv              |                        |
|------------------|-------------------|------------------------|-------------------|------------------------|-------------------|------------------------|
|                  | MFI<br>[gr/10min] | L <sub>f</sub><br>[mm] | MFI<br>[gr/10min] | L <sub>f</sub><br>[mm] | MFI<br>[gr/10min] | L <sub>f</sub><br>[mm] |
| <b>1</b>         | 0,91              | 0,296                  | 1,40              | 0,331                  | 4,19              | 0,215                  |
| <b>7</b>         | 2,90              | 0,193                  | 2,55              | 0,160                  | 10,13             | 0,112                  |
| <b>12</b>        | 3,47              | 0,115                  | 3,50              | 0,121                  | 14,18             | 0,048                  |
| <b>18</b>        | 4,70              | 0,097                  | 4,44              | 0,113                  | 18,08             | 0,040                  |
| <b>24</b>        | 7,30              | 0,079                  | 5,81              | 0,104                  | 24,00             | 0,030                  |

En este caso se representan separadamente las evoluciones de los compuestos de fibra de cáñamo (figura 4.5.39), del compuesto de fibra de vidrio (figura 4.5.40). A partir de ellas, sería posible deducir la longitud media de las fibras que contiene el material o compuesto formado por esa misma matriz y refuerzo, a partir de la medida de su índice de fluidez.

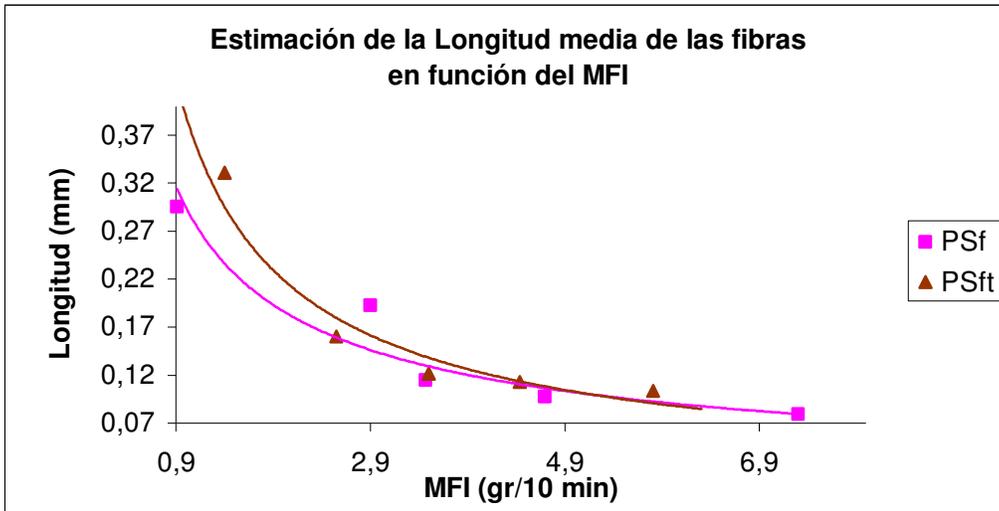


Figura 4.5.39 Estimación de la longitud de la fibra en el PSf y PSft en función del MFI.

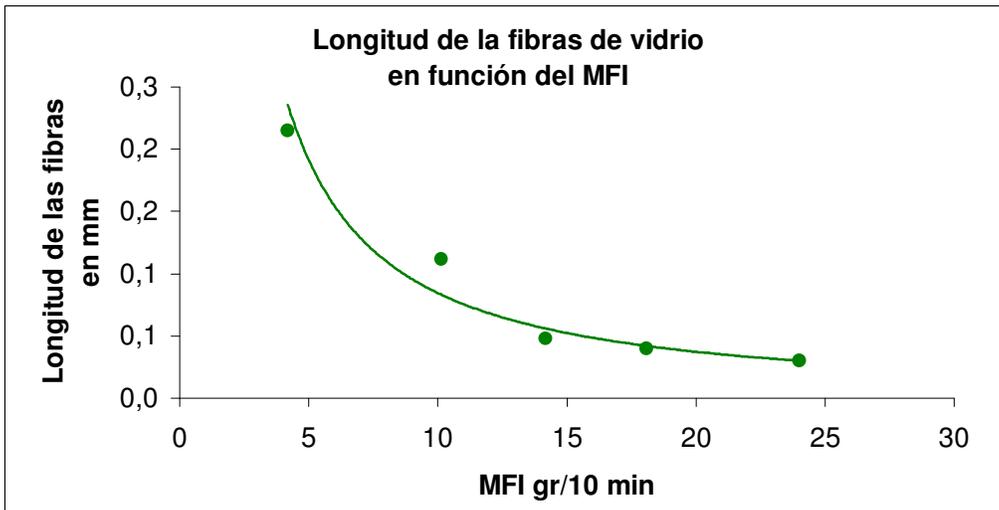


Figura 4.5.40 Estimación de la longitud de la fibra de vidrio en el PSfv en función del MFI.

**4.5.7 ECUACIONES DE REGRESIÓN Y CONCLUSIONES DEL CAPITULO**

**Tabla 4.5.29** Ecuaciones de regresión de las gráficas mostradas en este capítulo

| Figura | Propiedad                 | Variable relacionada | Ecuación                            | R <sup>2</sup> |
|--------|---------------------------|----------------------|-------------------------------------|----------------|
| 4.5.1  | Fuerza T. PS              | Ciclos               | $y = -8,1913x + 1842$               | 0,9492         |
| 4.5.1  | Fuerza T. PSf             | Ciclos               | $y = -6,0763x + 1870,3$             | 0,9604         |
| 4.5.1  | Fuerza T. PSft            | Ciclos               | $y = -11,073x + 1950,7$             | 0,9866         |
| 4.5.1  | Fuerza T. PSfv            | Ciclos               | $y = -41,088x + 2015,9$             | 0,987          |
| 4.5.2  | Alargamiento T. PS        | Ciclos               | $y = -0,0573\text{Ln}(x) + 2,2864$  | 0,996          |
| 4.5.2  | Alargamiento T. PSf       | Ciclos               | $y = -0,0976\text{Ln}(x) + 2,191$   | 0,996          |
| 4.5.2  | Alargamiento T. PSft      | Ciclos               | $y = -11,073x + 1950,7$             | 0,9866         |
| 4.5.2  | Alargamiento T. PSfv      | Ciclos               | $y = -0,137\text{Ln}(x) + 2,1376$   | 0,9728         |
| 4.5.3  | Fuerza T. PS              | Alargamiento         | $y = -6117,5x^2 + 27943x - 30058$   | 0,9945         |
| 4.5.3  | Fuerza T. PSf             | Alargamiento         | $y = -2518,3x^2 + 10669x - 9429,8$  | 0,9957         |
| 4.5.3  | Fuerza T. PSft            | Alargamiento         | $y = -883,26x^2 + 4235,8x - 3112,7$ | 0,9751         |
| 4.5.3  | Fuerza T. PSfv            | Alargamiento         | $y = -5578,4x^2 + 23218x - 22217$   | 0,9463         |
| 4.5.4  | Módulo elástico T. PSf    | Ciclos               | $y = -14,501x + 3646,2$             | 0,8484         |
| 4.5.5  | Carga máxima T. PSf       | Ciclos               | $y = -0,1386x + 42,936$             | 0,9598         |
| 4.5.6  | (C T. – E T.) PSf         | Ciclos               | $y = 34,379x^2 - 226,58x + 412,55$  | 0,9178         |
| 4.5.7  | Índice (C T. – E T.) PSf  | Ciclos               | $y = 0,1038x^2 - 19,07x + 967,74$   | 0,9178         |
| 4.5.9  | Modulo T. PSft            | Ciclos               | $y = -11,05x + 3671,2$              | 0,878          |
| 4.5.10 | Carga T. PSft             | Ciclos               | $y = -0,2491x + 43,801$             | 0,9845         |
| 4.5.11 | (C T. – E T.) PSft        | Ciclos               | $y = 86,209x^2 - 583,46x + 1025,2$  | 0,9548         |
| 4.5.12 | Índice (C T. – E T.) PSft | Ciclos               | $y = 0,261x^2 - 48,79x + 2368,2$    | 0,9548         |
| 4.5.14 | Modulo T. PSfv            | Ciclos               | $y = -65,709x + 4513,6$             | 0,9463         |
| 4.5.15 | Carga T. PSfv             | Ciclos               | $y = -0,922x + 45,249$              | 0,9869         |
| 4.5.16 | (C T. – E T.) PSfv        | Ciclos               | $y = 3,3707x^2 - 10,361x + 25,024$  | 0,9781         |

|        |                           |                 |                                     |        |
|--------|---------------------------|-----------------|-------------------------------------|--------|
| 4.5.17 | Índice (C T. – E T.) PSfv | Ciclos          | $y = 15,224e0,0186x$                | 0,982  |
| 4.5.22 | Trabajo T. PS             | Ciclos          | $y = -3058,6\ln(x) + 51944$         | 0,984  |
| 4.5.22 | Trabajo T. PSf            | Ciclos          | $y = -4898,5\ln(x) + 60031$         | 0,9852 |
| 4.5.22 | Trabajo T. PSft           | Ciclos          | $y = -13,546x^2 - 475,75x + 61257$  | 0,8871 |
| 4.5.22 | Trabajo T. PSfv           | Ciclos          | $y = -4092,2\ln(x) + 61811$         | 0,9846 |
| 4.5.25 | (C F. – E F.). PS         | Ciclos          | $y = -0,0002x^2 + 0,8247x - 1012,7$ | 0,9887 |
| 4.5.25 | (C F. – E F.). PSf        | Ciclos          | $y = -0,0001x^2 + 0,8235x - 1346,4$ | 0,9421 |
| 4.5.25 | (C F. – E F.) PSft        | Ciclos          | $y = 4E-05x^2 - 0,3058x + 575,03$   | 0,8946 |
| 4.5.25 | (C F. – E F.) PSfv        | Ciclos          | $y = 8E-06x^2 - 0,0399x + 86,83$    | 0,9656 |
| 4.5.32 | Energía EI. PSf           | Longitud fibras | $y = 1,2138\ln(x) + 9,5413$         | 0,9724 |
| 4.5.32 | Energía EI. PSft          | Longitud fibras | $y = 1,4211\ln(x) + 9,8367$         | 0,9714 |
| 4.5.32 | Energía EI. PSfv          | Longitud fibras | $y = 0,508\ln(x) + 10,583$          | 0,9675 |
| 4.5.35 | Modulo T. PSf             | MFI             | $y = -0,0065x^2 - 0,004x + 3,6067$  | 0,9913 |
| 4.5.35 | Modulo T. PSft            | MFI             | $y = -0,0136x^2 + 0,0392x + 3,5965$ | 0,969  |
| 4.5.36 | Modulo T. PSfv            | MFI             | $y = -0,0031x^2 + 0,0084x + 4,3298$ | 0,9892 |
| 4.5.38 | Factores PSf              | Ciclos          | $y = -0,0002x^2 + 0,003x + 0,3072$  | 0,8651 |
| 4.5.38 | Factores PSft             | Ciclos          | $y = -0,0002x^2 + 0,0033x + 0,3099$ | 0,9695 |
| 4.5.38 | Factores PSfv             | Ciclos          | $y = -0,0004x^2 + 0,001x + 0,3758$  | 0,9988 |
| 4.5.39 | Longitud f                | MFI             | $y = 0,2951x - 0,6595$              | 0,9108 |
| 4.5.39 | Longitud ft               | MFI             | $y = 0,3905x - 0,8295$              | 0,931  |
| 4.5.40 | Longitud fv               | MFI             | $y = 1,2779x - 1,1796$              | 0,954  |

## **CONCLUSIONES**

En este capítulo se han estudiado la evolución de las propiedades mecánicas de los tres materiales reforzados.

- Con los ciclos el PSf disminuye módulo elástico y carga a rotura, se observa un punto de inflexión en la evolución que pone de manifiesto la no linealidad de esta evolución.
- Los materiales aumentan progresivamente su rigidez y la fragilidad, rompiendo con fuerzas menores. Los reforzados con fibras de cáñamo responden mejor que el reforzado con fibras de vidrio, este último pierde progresivamente las propiedades logradas, rompiendo con fuerzas del orden del 40% menor. La evolución que sigue el comportamiento a flexión es semejante al de tracción.
- El valor de los módulos y cargas a tracción y también flexión, se reducen con los ciclos, Los materiales con fibras de cáñamo mantienen las diferencias logradas respecto al PS. El material reforzado con fibras de vidrio pierde las propiedades.
- El trabajo necesario para producir la rotura por tracción disminuye con los ciclos, siguiendo en valor absoluto, una evolución semejante en todos los materiales.
- La energía necesaria para producir rotura por impacto Charpy, en los materiales reforzados, decrece con los ciclos siguiendo trayectorias semejantes, y manteniendo las diferencias iniciales.
- La dureza evoluciona decreciendo ligeramente en todos los materiales, siendo la mayor en el reforzado con fibras de vidrio.

- Los tamaños de las fibras influyen en las propiedades de los materiales, mientras que las longitudes son superiores a los 0,125 mm las características se mantienen, para valores inferiores las disminuyen.
- El trabajo específico a rotura por tracción, es mayor en los materiales reforzados con fibras de cáñamo que con los reforzados con fibras de vidrio.
- La energía específica para provocar la rotura por impacto disminuye de forma semejante a como lo hacen las longitudes de las fibras. A partir de longitudes de 0,1 mm la caída de propiedades es mayor.
- El índice de fluidez MFI destaca sobre otros procedimientos para poder predecir las principales propiedades de los materiales compuestos. Para un intervalo de variación del módulo específico a la tracción de un 11%, la variación del peso molecular de la matriz es del 30,54% y la variación del índice de fluidez lo hace un 394%.
- Los factores de acoplamiento y alineación de las fibras para los materiales reforzados con fibras de cáñamo se mantienen durante los 18 primeros ciclos, los correspondientes al material reforzado con fibras de vidrio solo lo mantiene durante los 12 primeros ciclos, en los siguientes decrecen.

## Capítulo 5

RESULTADOS DEL CONTRASTE DE HIPÓTESIS

CONCLUSIONES

Y

PROPUESTAS PARA PROSEGUIR LA INVESTIGACION



## **5.1 RESULTADOS DEL CONTRASTE DE LAS HIPÓTESIS**

**1. Con los materiales obtenidos por inyección del PS reforzado con fibras celulósicas o minerales, se logra mejorar sensiblemente las propiedades mecánicas del PS.**

Se confirma la hipótesis sólo en parte: se mejoran los módulos elásticos a tracción y flexión, y se logran materiales más rígidos. En la zona elástica a tracción el módulo y la carga aumentan proporcionalmente a los módulos de las fibras de refuerzo. En el límite de rotura, la carga es semejante para los cuatro materiales. (Conclusiones del capítulo 4.2)

**2. La mejora de las propiedades alcanzadas es proporcional a las características de las fibras de refuerzo.**

Se confirma la hipótesis, siempre que se mantengan las mismas proporciones de participación de las fibras en el compuesto. (Conclusiones del capítulo 4.2)

**3. Si se usan fibras de cáñamo como refuerzo del PS se logra un material con mejores propiedades. Estas propiedades son mejores si las fibras han sido tratadas con AKD.**

La hipótesis se confirma matizándola. Los módulos de las fibras tratadas con AKD son un 2 % superior a los módulos de las fibras sin tratar. Las cargas a rotura son del mismo orden de magnitud para ambas. El alargamiento es ligeramente inferior en las fibras con AKD que en las sin AKD. En resumen, se mejoran las prestaciones en un mínimo porcentaje. (Conclusiones del capítulo 4.2)

**4. Si se refuerza el PS con fibras de vidrio, se logra un material con mejores propiedades que si se refuerza con fibras de cáñamo.**

Contrastada la hipótesis, se confirma que las propiedades del PS reforzado con fibras de vidrio son superiores a las del PS. El módulo aumenta un 84 %, el alargamiento se reduce un 7,42 %, el trabajo a rotura aumenta un 19 %. En cambio, la carga máxima a rotura aumenta sólo un 2,73 %. (Conclusiones del capítulo 4.2)

**5. Si el PS, o los materiales de PS reforzados con cualquiera de los tres tipos de fibras, se recicla mediante un proceso de recuperación del material (tratamiento mecánico y nueva inyección) las propiedades mecánicas iniciales disminuyen.**

Se acepta la hipótesis, matizándola. Durante los siete primeros ciclos no se observan variaciones apreciables en la evolución de las propiedades. Llevando los ciclos a 24, sí que se observa una reducción sensible de las propiedades.

El PS reduce su módulo un 8,95 %, y su carga un 12,19 %.

El PS reforzado con fibras de cáñamo reduce su módulo un 10,30 %, y su carga un 7,76 %.

El PS reforzado con fibras de cáñamo tratadas con AKD reduce su módulo un 6,77 %, y su carga un 12,47 %.

El PS reforzado con fibras de vidrio reduce su módulo un 34,75 %, y su carga un 49,61 %.

(Conclusiones del capítulo 4.3 y 4.5)

**6. Al reciclar los materiales de PS reforzados con fibras de cáñamo (para ser nuevamente inyectados) las fibras se destruirán progresivamente por acción del calor.**

Hipótesis rechazada. Las fibras de cáñamo y las de cáñamo tratadas con AKD, recuperadas después de cada inyección acusan las agresiones reduciendo la longitud y el diámetro. Analizadas con DSC y con FTIR, no acusan ninguna modificación de sus características intrínsecas. (Conclusiones del capítulo 4.5)

**7. Al reciclar el material de PS reforzado con fibras de vidrio (para ser nuevamente inyectado) las fibras no se destruirán por acción del calor.**

Hipótesis rechazada. Durante los primeros ciclos no se observa ninguna pérdida de características de las fibras. No obstante, a partir del décimo ciclo, se observa una pérdida de propiedades que se detecta con los espectros de infrarrojo de las fibras recuperadas después de cada ciclo. La transmitancia correspondiente al enlace Si-O se atenúa progresivamente con los ciclos. Con las propiedades mecánicas del PS reforzado con fibra de vidrio se observa una pérdida de propiedades que se correlaciona con la medición efectuada con el espectrofotómetro. Por lo tanto, podemos concluir: las fibras de vidrio resultan afectadas por los procesos de reciclaje. (Conclusiones del capítulo 4.5)

**8. Las propiedades de los materiales reforzados con fibras de vidrio comparados con los reforzados con fibras de cáñamo tienen mayores probabilidades de estabilidad ante los ciclos de reciclado.**

Hipótesis rechazada. Hemos constatado que son más estables, ante 24 ciclos, las fibras de cáñamo, tratadas y no tratadas, que las fibras de vidrio. Esta conclusión se refuerza con el contraste de la hipótesis anterior. (Conclusiones del capítulo 4.5)

**9. Las propiedades de los materiales de PS y de PS reforzado con fibras no se mantendrán más allá de 5 o 6 ciclos de reciclado.**

Hipótesis rechazada. El PS con 7 ciclos, tal como se ha contrastado en la discusión de la hipótesis 5, no acusa pérdida de sus propiedades mecánicas. Es necesario prolongar el número de ciclos para detectar, de forma estable, la pérdida de propiedades. En los reforzados con fibras de vidrio, la pérdida de propiedades se detecta mucho antes que en los reforzados con fibras de cáñamo. Y siempre después de 10 o 12 ciclos.

## 5.2 CONCLUSIONES

1º Las fibras de cáñamo, a pesar de su polaridad, son susceptibles de poder ser empleadas para obtener materiales compuestos de matriz polimérica mejorando las propiedades mecánicas del nuevo material.

2º El tratamiento de las fibras de cáñamo tratadas con AKD disminuye su polaridad, la absorción de humedad y el tiempo de flotación.

3º Los dos materiales de matriz de PS reforzados con fibras de cáñamo, unas tratadas con AKD y otras sin tratar, cuando se analizan en el límite de rotura por tracción dan unos resultados muy semejantes, pero ambos superiores a los de la matriz de PS sin reforzar e inferiores a los que se obtienen con el poliestireno reforzado con fibra de vidrio.

4º Analizando los resultados obtenidos en el límite elástico con los reforzados con fibras de cáñamo, la carga a tracción aumenta progresivamente desde las de cáñamo sin tratar, hasta las de cáñamo tratado, situándose muy próxima a la del poliestireno reforzado con fibras de vidrio.

5º Las propiedades específicas a la tracción en el límite elástico son sensiblemente iguales para los materiales reforzados con cáñamo y fibra de vidrio, solo el módulo del compuesto de fibra de vidrio es ligeramente superior.

6º Las propiedades a flexión en el límite elástico, evolucionan con el tipo de refuerzo de forma semejante a la indicada en el punto 4º. pero de un modo más acusado que a la tracción.

7º En el límite elástico, la carga a flexión específica de los compuestos de cáñamo supera a los de fibra de vidrio. A su vez los módulos a flexión del poliestireno con fibra tratada y con fibra de vidrio se igualan.

8º La resistencia al impacto tiene el comportamiento típico de los materiales reforzados, siendo superior para el poliestireno reforzado con fibra de vidrio.

9º Las fibras utilizadas como refuerzo acusan la agresión de todas las manipulaciones a que se somete el material compuesto. Esta agresión se manifiesta en la disminución de longitud y del diámetro de las fibras.

10º Las fibras de vidrio acusan las operaciones de reciclado en mayor cuantía que las de cáñamo. Desde la primera operación las fibras de vidrio se separan en los monofilamentos que las constituyen, mientras que las fibras de cáñamo mantienen mejor la estabilidad dimensional.

11º Las fibras de cáñamo tratadas con AKD acusan un efecto de agrupamiento en el sentido diametral de forma más acentuada que las fibras no tratadas.

12º Sometiendo al material de poliestireno sin refuerzo a ciclos repetitivos de reciclado mecánico y procesos de inyección se observa: una disminución del peso molecular medio del polímero, un aumento del índice de fluidez y una disminución de las propiedades mecánicas.

13º Existe una alta correlación entre la disminución del peso molecular del poliestireno y la disminución de sus propiedades mecánicas.

14º Con una disminución del peso molecular del 30% el módulo elástico a la tracción se reduce un 9% y la carga máxima a rotura un 13%.

15º Existe una alta correlación entre la disminución del peso molecular y los ciclos de reciclado, de forma que éste disminuye en proporción con el aumento de los ciclos.

16º La estabilidad térmica y mecánica de las fibras de cáñamo no se altera con los ciclos. Las fibras de vidrio disminuyen de forma progresiva su estabilidad, y de forma más acusada entre los ciclos 7 y 12.

17º La estabilidad del material de las fibras de refuerzo se acusa en las propiedades de los materiales de que forman parte. Los materiales reforzados con fibras de cáñamo disminuyen sus propiedades mecánicas siguiendo la

variación observada en la matriz de poliestireno. Los materiales reforzados con fibras de vidrio disminuyen progresivamente sus propiedades con los ciclos de una forma mucho más acusada que los reforzados con fibras de cáñamo.

18º La variación progresiva del tamaño de las fibras de cáñamo, no influye en las propiedades de los materiales de los que forman parte, hasta que no alcanzan una relación longitud /diámetro inferior a 10. Es partir de esa medida que las propiedades decaen.

19º En 24 ciclos la disminución del modulo elástico a tracción es del 10% y la de la carga a rotura del 14%.En el material reforzado con fibras de vidrio en los 24 ciclos disminuye el 50% el modulo y 60% la carga a rotura.

20º La medida del índice de fluidez para los polímeros sin reforzar y para los polímeros reforzados con fibras, se demuestra que es una buena herramienta para predecir el comportamiento de las propiedades mecánicas de los cuatro materiales estudiados.

21º Se han establecido una serie de ecuaciones de predicción del comportamiento de los cuatro materiales en base al número de ciclos al que se someten, al tamaño de las fibras y a las medidas del índice de fluidez de los materiales.

### **5.3 PROPUESTAS DE TRABAJOS PARA PROSEGUIR LA INVESTIGACIÓN**

1º Comportamiento de las fibras de cáñamo al ser diluidas en diferentes matrices poliméricas.

2º Profundizar en el conocimiento de la acción del agente de encolaje AKD sobre las propiedades de la interfase.

3º Profundizar en el procedimiento para la determinación de las longitudes críticas de las fibras.

4º Análisis de las propiedades de los materiales compuestos reforzados a partir de fibras elementales de celulosa.

## **Capítulo 6**

### **REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**



**6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS POR ORDEN ALFABÉTICO**

- Adams, D.F., Doner, D.R.** 1967 J Comp. Mater.1.152-64.
- Adamson, A.W.** 1982 In Physical Chemistry of Surfaces. 4a Ed. John Wiley and Sons. Nueva York. 294-318. 332-368.
- Agopyan V.** 1997 Seminario Iberoamericano 1997 de materiales compuestos fibrorreforzados. Universidad del Valle/ Cytel
- Aklonis,J.J., MacKinight, W.J.** 1983 Introduction to Polymer Viscoelasticity. 2a Ed. Wiley Interscience. Nueva York.
- Alberola, N., Bergeret, A.** 1994 Polymer composites. Vol.15. N6.442-452.
- Allen, N.S.** 1995 “Current trends in polymer photochemistry”. New York: Ellis Horwood.
- Antikow, P.** 1994 Fills et fibres synthetiques au usages textiles. Rhône Poulenc Fibres France. Documento interno para formación de Cadres.
- Arencan, D., Velasco, J.I.** 2002 J. Thermoplast Comp. Mater. 15:317-36.
- Askeland, D.** 2001 Science and engineering of materials. Ed. Paraninfo. Madrid.
- Aveston, J. Nelly, A.** 1973 J. Mater. Sci. 8, 352-62.
- Baer. E.** 1972 Engineering desing for plastics. PE Polymer Science and Engineering series. Ed. Reinhold publishing. NY.

- Baijal, M.D. 1982**                      Plastics polymer science and technology. Wiley-Interscience. Nueva York.
- Bakker, M. 1995**                      The Wiley encyclopedia of packaging technology. Willey-Interscience. Nueva York.
- Balart et al. 2002**                      “Problemes resolta d’enginyeria dels materials polimèrics i compostos”. Monografies de la UPV.
- Barron, H. 1949**                      Modern Plastics. Chapman and may, Ltd. Londres. 460-484.
- Bataille, P. et al 1989**                      Polym. Compos. 10,103.
- Belgacem, M.N., Bataille, P., Sapieha, S. 1994**                      J Appl Polym Sci; 53:379-385.
- Berger, E.J., Eckstein, Y. 1984**                      Adhesive Joints. Ed. Mittal, K.L. Plenum Press. Nueva York. 51.
- Berry, J.P. 1961**                      Journal of Polymer Science.50.313.
- Bigg, D.M. et al. 1988**                      J.Thermoplastic Compo. Material, 1,146.
- Bisanda E. 1991**                      “Efectos del tratamiento con silanos sobre las propiedades mecánicas y físicas de los composites de sisal-epoxi”. Composites Science and Technology. Oxford. Vol. 41.
- Bisanda, E.T.N., Ansell, M.P. 1991**                      Comp Sci Techn; 165-178.
- Bledzki, A.K. 1991**                      “Composites reinforced with cellulose based fibres”. Progress in Polymer Science 999;24:221–74.

- Bledzki, A.K., Reihmane, S.,** J Appl Plym Sci. 59:1329-1336  
**Gassan, J.J. 1996**
- Bledzki, A.K., Gassan, J.** Progress in Polymer Science. 24:221-74.  
**1999**
- Boundy, R.H. 1977** Styrene: Its Polymers, copolymer and derivatives.  
 AchS, monograph series. Reinhols Publishing. Nueva  
 York.
- Broutman, L.J. 1969** Interfase in Composite Materials. ASTM Special  
 Technical Publication. 452. American Society for  
 Testing and Materals.
- Brown, G. 1965** “Operaciones básicas de la ingeniería química” Ed.  
 Marin. Barcelona. 1965.
- Brown, W.E. 1963** Desing and Engineering criteria for plastics.  
 Publication 1004. Building Research Institute.
- Brown, W.E. 1965** Estructural design criteria for plastics materials.  
 Technical report N93. Reimpreso de Western plastics.
- Brown, W.E. 1968** Direct process glass reinforcement of thermo-plastics.  
 Society of automotive engineers paper nº 680059.
- Buggy, M., Farragher, L.,** Journal of Materials Processing Technology 55. 448-  
**Madden, W. 1995** 456
- C.E.P. 2001** “El sector de los plásticos, estadísticas, situación,  
 perspectivas Edición 2001. Centro Español del  
 plástico”
- Caroll, B.J. 1976** J colloid. Interface Sci. 57. 488-495.
- Corrales, B.F. 2002** Tesis doctoral por la Universidad de Girona.

- Coskun, M., Demirelli, K.** Polymer Degradation and Stability. 51. 173-178  
**1996**
- Cox, H.L.** 1952 Br. J. appl.Phys. 3, 72-9.
- Chamis, C.C.** 1974 Composites Materials. Vol.6. E.P. Plueddeman, Ed.  
Academic Press. Nueva York. 31-77.
- Chishoim, B.J., Fong, P.M.,  
Zimmer, J.G., Hendrix, R.**  
**1999** J. Appl. Polym. Sci. Vol.74. 889-99.
- Chon, C.T., Sun, C.T.** 1980 J Mater Sci. 15 :931.
- Darlington, M.V., McGinley,  
P.L., Smith. G.R.** 1976 J Mater Sci. 877-86.
- Davies, MST.** 1965 Identificación de fibras textiles. Ed. Blume de la 5a  
edición inglesa Ed. CEM. Londres.
- Denes F.** 1997 "Lignocellulosic-Plastics Composites". Ed. Unesp  
Publisher. Botucatu.Brasil.
- Dingle, L.D.** 1974 Journal of Materials Science. 5. 357-363.
- Doménech X.** 1995 "Química ambiental. El impacto de los residuos  
sólidos" 3ªEd. Miraguano Ediciones Madrid.
- Dong, S., Sapieha, S.,  
Schreiber, H.P.** 1992 Polym Engng Sci; 32: 1734-1739.
- Dow Chemical Co.** 1965 Trouble shooting injection molding technology. Boletín.  
Midland.
- Ehrburge, P., Donet, J.B.**  
**1980** Phil Trans R Soc. Londres. A294. 495-505.

- Eichhorn, S.J. 2003 )** Composites Science and Technology. 63 :1225-1230.
- Ericsson, P.W.,  
Plueddemann, E.P. 1974** Composites Materials, Vol.6. Ed. E.P. Plueddemann. Academic Press. 1-29.
- FAO. 1999a** “Food and Agriculture Organization of the United Nation”. Intergovernmental Group on Hard Fibres / Interbovermental Group on Jute, Kenaf and Allied Fibres. Intersessional note FAO.
- FAO. 1999b** “Agriculture statistical database at. <http://apps.fao.org/default.htm>.
- Felix, F. 1993** Tesis doctoral por la Universidad de Tecnologia de Chalmers. Goteborg. Suecia.
- Felix, J.M., Gatenholm, P. 1991** J. Appl Polym Sci; 42:609-620.
- Ferry, J.D. 1980** Viscoelastic Properties of Polymers. 3a Ed. John Willey. Nueva York.
- Fink, H.P. et al, 1994** “Azko-Nobel viskose chemistry seminar challenge in cellulosic man-made fiber”, Estocolmo.
- Folkes, M.J., Russel, D.M.A. 1980** Polymer 21. 1252-8.
- Frados, J. 1986** Plastics engineering handbook. 4a Ed. Van Nostrand Reinhold. Nueva York.
- Gañán, P. 2000** “Desarrollo de materiales poliméricos reforzados con fibras de fique”. Tesis doctoral. UPV.
- Gañán, P., Mondragon, I. 2003** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. Vol.73. 783-795

- Garcen, J. 1991**                      Fibras téxtils. Ed. UPC. IITT.Terrasa.
- Garnier, J., Wright, L.,**      Colloids and Surfaces. 145. 153-165.  
**Godbout, L., Yu, L. 1998**
- Gassan, J., Bledzki, A.K.**      Die Angew Makromol Chem; 236: 129-138.  
**1996**
- Gassan, J., Bledzki, A.K.**      Composites Part A ; 28A: 1001-1005.  
**1997**
- Gassan, J., Bledski A.K.**      Compos Sci Technol. 59:1303-9.  
**1999**
- Gatenholm, P., Bertilsson,**      J Appl Polym Sci; 49: 197-208.  
**H., Mathiasson, A. 1993**
- Geßner, W. 1989**                      Chemiefasern / Textilind (Ind-Text);39, 91(7/8):185-  
187.
- Ghosh, P., Biswas, S.,**              J Mater Sci; 24:205-212.  
**Datta. C. 1989**
- Gilbert, A.H., Goldstein, B.**      Composites. 408-414.  
**Marom, G. 1990**
- Goa, S., Zeng, Y. 1993**              J Appl Polym Sci; 47:2065-2071.
- Gordillo, A. 2000a**                      Tesis doctoral por la UPC. 2000.
- Gordillo, A. 2000b**                      Tesis doctoral por la UPC. 2000.
- Gutowski, W. 1990**                      Controlled Interfaces in Composite Materials. Proc.  
ICCI-III. Ed. Ishida, I. Elsevier. Nueva York. 505-520.

- Ha, K.C., Hwang, J.R., Doong, J.L. 1996** Polym. Polym. Compos. 4:563-76.
- Halpi, J.C., Tasai, S.W. 1976** Environmental factors in composite materials design. Air Force Materials Laboratory Technical Report. AFML-TR-67-423.
- Halpin, J.C. 1969** Mater Comp J. 3. 732-4.
- Handfeld, J.L. 1987** Styrene Polymers. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, John Wiley & Sons, Nueva York.
- Hashin, Z. 1979** J Appl Mech. 46:543-50.
- Hashin, Z., Rosen, B.W. 1964** ASME J Appl Mech; 31:223-32.
- Hashin, Z., Rosen, Z. 1964** ASME J Appl Mech. 31:223-32.
- Hellerich, W. 1992** Materiales Plásticos. Ed. Hanser. Barcelona.
- Hellerich, W. 1992** Materiales plásticos. Ed. Hanser. Barcelona.
- Hua, L., Flodin, P., Rönnhult, T. 1987a** Polym Comp; 8(3):203-207.
- Hua, L., Zadorecki, P., Flodin, P. 1987b** Polym Comp; 8(3):199-202.
- Hull, D. 1970** Journal of Materials Science, 5, 357-363.
- Hull, D. 1981** An Introduction to Composite Materials. Cambridge University Press. Cambridge.

- Ishida, H., Koenig, J.L. 1980** Proceedings of the 35<sup>th</sup> SPI/RP. Annual Technology Conference. Society of Plastics Industry. Nueva York.
- Isogai, A. 1999** Journal of Pulp and Paper Science. 25.251
- Isogay, A. 2000** Journal of pulp and paper science. Vol.26. nº 9.
- Jacobson, R.E. 1985** "US base agricultural 'waste products' as fillers in a polypropylene homopolymer". Proceedings, biomass conference of the Americas: Energy, environment, Agriculture and Industry. August, Potland.
- Kamarker, A.C. y Youngquist, F.A. 1996** Journal of applied polymer science, 62, 1147.
- Kerner, E.H. 1956** Proc. Phys. Soc. 69B, 808.
- Kerner, E.H. 1956** The elastic and termo-elastic of composotes media. Proc. Phys. Soc. 69B. 808.
- Khazanchi, A.C., Saxena, M., Rao, T.C. 1990** Text Comp Build Constr; 69-76.
- Kinloch, A.J., Kodokian, G.K.A., Watts, J.F. 1992** Phil Trans Roy Soc. Londres. A338.83-112.
- Klason, C. 1986** "Cellulose in Polymer Composites". Compositesystems from natural and synthetic polymers. Elsevier science, Amsterdam.
- Kleiber-Karsten, P. 1930** "Tratado de física" Doceava edicion de la 27 alemana. Ed. G.G. 1930.

- Koslowski, H.J. 2000** Dictionary of man-made fibers. Special edition 2000. Sachtleben Chemie GmgH.
- Krock, R.H. 1967** Modern Composite Materials. Ed. L.J. Broutman y R.H. Krock, Addison-Wesley. Massachusetts.
- Kroschwitz, J.I. 1990** Polymers: fibres and textiles. New York: Wiley.
- Lee, N.J., Jang, J. 1999** The effect of fibre content on the mechanical properties of glass fibre mat/polypropylene composites. Composites: Part A 1999.30:80.15-22.
- Lee, Sw., Joun, J.R. 1999** Characterization of short glass fiber filled polystyrene by fiber orientation and mechanical properties. Macromol. Symp. 148:211-28.
- Lees, J.K. 1968** Polym. Enging. Sci. 8, 186-94.
- Lewin, M.L., Pearce, E.M. 1985** Handbook of fiber science and technology. Ed. Marcel Dekker, Nueva York. Vol.4.
- Li, Y., Mai, Y.W. 2000** Compos Sci Technol 60 :2037-55.
- López, P. 2002** Trabajo de final de carrera. Universidad de Gerona.
- Madras, G., McCoy, J. 1997** Chemical Engineering Science. Vol.52. 2707-2713
- M.A.P.A. 2002** "Estadísticas de producciones agrarias 2002". Ministerio de agricultura, pesca y alimentación de España.
- Maldas, D., Kokta, B.V., Daneault, C. 1989a** J Appl Polym Sci; 37: 751-775.

- Maldas, D., Kokta, B.V., Daneault, C. 1989b** J Vinyl Techn; 11(2): 90-99.
- Mark, H.I. 1993** A century of progress. AchS. Washington.
- Martínez, M. 1976** Química y física de las fibras textiles. Ed. Alambra. Pag. 168.
- Massardier, V. 2002** C.R.Chimie 5. 507-512.
- Matthews, J.M. 1947** Textile fibres physical, microscopical and chemical properties. Ed. John Willey & Sons. Nueva York.
- Michaeli /W/C 1987** "Tecnología de los composites". Ed. Hanser.
- Michaeli, W. y Wegener, N. 1989** Tecnología de los composites / plásticos reforzados. Ed. Hanser. Barcelona.
- Michaeli, W., Wegner, M. 1992** Tecnologia de los composites/plásticos reforzados. Ed. Hanser. Barcelona
- Michell, A.J. 1989** Wood cellulosic-organic polymer composite. Composite Asia Pacific.Adelaide. Vol. 89. 19-21.
- Mieck, K.P., Nechwatal, A. Knobelsdorf, C. 1994** Melliand Textilberichte; 11:892-898.
- Milewski, J.V. 1978** Handbook of Fillers and Reinforced for plastics. Ed. H.S. Katz & J.V. Milewski. Van Nostrad Reinhold.68.
- Miller, J.D., Ishida, H. 1986** Chimically Modified Surfaces. Vol.1. Silane. Surfaces and Interfases. Ed. K. Leyden. Gordon and Breach. Nueva York. 525.
- Mittal, K.L. 1992** Silanes and other coupling agents. Netherlands: VSP BV.

- Morawetz, H. 1985** The origin of growth of science. Ed. Willey. Nueva York.
- Mutjé, P. 1989** Tesis doctoral Universitat Politècnica de Catalunya
- Nabi, D. et al. 1999** “Natural fiber polymer composites: A review“ Avances in Polymer Technology. Vol.18.4. 351-363.
- Narkis, M., Nicolais, L., Joseph, E. 1976** Journal of Applied Polymer Science. Vol 20. 1597-1606.
- Nevel, T.P. et al. 1985** “Cellulose chemistry and its applications”. New Cork. Wiley.
- Nielsen, L.E. 1966** Journal of Appl. Polym. Sci. Vol.10.97-103.
- Nielsen, L.E. 1967** J. Appl. Phys., 41, 4626.
- Nielsen, L.E. 1972** Mechanical properties of polymers and composites. Vol. 2. Ed. Marcel Dekker, Nueva York.
- Nielsen, L.E . Landel, R.F. 1994** Mechanical properties of polymers and composites. 2 Ed. Marcel Dekker, Nueva York.
- Novell, T.P., Zeronian, S.H. 1985** Cellulose chemistry and its applications. New York: Wiley.
- Owens Corning, 2002** Comunication particular
- Pagano, N.J., Halpin J.C. 1968** J Compos Mater. 2:18-31.
- Parvizi, A., Bailey, J.E. 1978** J Mater Sci. 2131-6.
- Paul, B.1960** Trans. Met. Soc. AIME 218, 36.

- Pavithran, C. 1991** Reinforced Plastic Composites.10:91-101.
- Pavlock, M.A. 1992** ANTEC '92, 2146.
- Plueddemann, E.P. 1974** Composites Materials. Vol.6. E.P. Plueddeman, Ed. Academic Press. Nueva York.
- Pogorzelsky J. 2000** “Propiedades térmicas de los composites de cáñamo usados en los componentes de construcción”. Tirad International Symposium on Natural polymers and Composites. S.Pedro. Brasil.
- Polimeri Europa, 2003** Hoja de características de Polystirène Existir N1841. División Elastomeri e Stirenici. Milano.
- Rabek, J.F. 1993** “Polymer photodegradation—mechanisms and experimental methods”. London: Chapman & Hall.
- Rabek, J.F. 1996** “Photodegradation of polymers. Physical characteristics and applications”. Berlin: Springer Verlag.
- Raj, R.G., Kokta, B.V. , Dembele, F., Sanschagrain, B. 1989** J Appl Polym Sci; 38: 1987-1996
- Ranalli, P, 1998** Advances in hemp research. Ed. Food Products Press. Impreso de Haworth Press. Nueva York. 61-84.
- Ray, P.K., Chakravarty, A.C., Bandyopadhyay S.B. 1976.** J Appl Polym Sci; 20:1765-1766.
- Riba, R. 1998** “Diseño de maquinas IV”. Selección de materiales. 2ª edición. Ediciones UPC. Barcelona.

- Riesen, R., Schawe, J. 2003** The glass transition temperature measured by different Ta techniques (Mettler Toledo thermal analysis systems)
- Rosen, B.W., Hashin, Z. 1987** Analysis of materials properties. Engineered materials handbook. Vol.1: Composites. Material park (OH): ASM international. 185-205.
- Safonov, V.V. 1991** Treatment of textile materials. Moscow: Legprombitizdat.
- Saha, AK., Das, S. Bhatta, D. Mitra, B.C. 1999** J Appl Polymer Sci. 71:1505-13.
- Saheb, D.N., Job, J.P. 1999** Advanced in Polymer Technology. 18:351-63.
- Sakata, I., Morita, M., Tsuruta, N., Morita, K. 1993** J Appl Polym Sci ; 49:1251-1258.
- Sanadi, A.R. 1985** J.Material Science, 21 4299.
- Sanadi, A.R. 1993** Engineering for sustainable development: AICHE summer national meeting, paper 24f.
- Sanadi, A.R. et al 1994a** International Jute and allied fiber symposium on biocomposites and blends, New Dehli, India, 163.
- Sanadi, A.R. et al 1994b** Plastic Engineering, vol L(4):27.
- Sato, Y. 1962** Rubber Chem. Tech. 35, 857.
- Sato, Y. 1963** Rubber Chem. Tech. 36, 1081-1106.

- Scolar, D.A. 1974** Composites materials. Vol.6. E.P. Plueddemann Ed. Academic Press. Nueva York. 217-284.
- Schick, M.J. 1977** Surface characteristics of fibres and textiles. Part II. New York: Marcel Dekker.
- Schneider, M.H., Brebner, K.I. 1985** Wood Sci Technol; 19:67-73.
- Schwartz, S.S. 1992** Plastics materials and processes. Ed. Van Nostrand Reinhold, N.Y.
- Semsarzadeh, M.A. 1986** Polym Comp; 7(2):23-25.
- Semsarzadeh, M.A., Lotfali, A.R., Mirzadeh, H. 1984** Polym Comp; 5(2):2141-2142.
- Senju, R. y Sakata, I., 1953** Journal Japan Tappi. 1953.
- Shan, A.N., Lakkard, S.C. 1981** Fibre Sci Technol; 15:41-46.
- Shen, W., Parker, I.H. 2001** Journal of colloid and Interface Science. 240. 172-181.
- Snijeder, M.H.B.1999** "Polyolefins and engineering plastics reinforced with annual plant fibers", 4th Int. Conf. Woodfiber-plastic Composites, Madison (Wisconsin), USA, p. 181-191.
- SPI, 1973** Handbook of Technology and Engineering of Reinforced Plastics/composites. Ed. J.G. Mohr. Van. Nostrand. Reinhold. Nueva York.
- Strella, S. 1959** ASTM Bulletin. 59-60 Feb.
- Tian, C.M., Shi, Z.H., Zhang, H.Y., Xu, J.Z., Shi,** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.

- J.R., Guo, H.Z. 1999** Vol.55. 93-98
- Timoshenko, S. 1948** Resistencia de materiales. Ed. Espasa-Calpe.
- Titow, W.V. 1980** Termoplásticos reforzados. Ed. Hansen. Barcelona.
- Toussant, A.F., Luner, P. 1988** The wetting properties of hydrophobically modified cellulose surfaces. Proc. 10<sup>th</sup> Cellulose Conf., Syracruse, Nueva York. Vol. 29.5-29.6. 1515-1530.
- Ugbolue, S.C.O. 1990** Text Inst; 20(4):41-43.
- Van Roekel, G.J., Lips, S.J.J., Op den Kamp, R.G.M. , Baron, G. 1995** Extrusion pulping of true hemp bast fibre (Cannabis sativa L.) Tappi Conference. Chicago. USA. 477-485.
- Van Voorn, B., Smit, H.H.G., Sinke, R.J. de Klerk, B. 2001** Natural fibre reinforced sheet moulding compound. Composites: Part A 2001. 32:1271-9.
- Varma, S.D., Varma, M., Varma, I.K. 1985** J Reinf Plast Comp; 4: 419-431.
- Villetti, M.A., Crespo, J.S., Soldi, M.S., Pires, A.T.N., Borsali, R., Soldi, V. 2002** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol. 67. 295-303.
- Vincent, M., Agassant, J.F. 1984** Interrelations between processing structure and properties of polymeric materials. J.C. Sefirs and P.S. Theocaris. Ed. Elsevier Science Pulp. BV, Amserdam. 241-248.
- Vogler J. 1991** Small scale recycling of plastics. Ed. Intermediate Tech Pub. UK.
- Wake, W.C 1978** Polymer. 19. 291-308.

- Wang, Q., Kaliaguine, S., Ait-Kadi, A. 1993** J Appl Polym Sci ; 1993; 48: 121-136.
- Watson 1985** "Polystyrene and Styrene". AchS. Polymer Science Applied.
- Watson, W.D., Wallace, T. 1985** Applied Polymer Science. ACHS. 364-382.
- Weir, A. 1982** "Photo-oxidative reactions of polystyrene and of ring substituted polystyrenes. In: Grassie N, editor. Developments in polymer degradation—4. London: Applied Science Publishers; 1982. p. 143 (Chapter 5)."
- Westenbroek, A.P.H. 2000** Tesis doctoral por la Univesidad de Twente.
- Williams, J.G., Donnellan, M.E., James. M.R., Morris, W.L. 1990** Mater. Sci. Eng. A126. 305-312.
- Wollerdorfert, M., Bader, H. 1998** Crops and Products. 8:105-12.
- Wulfhorst, B., Tetzlaff, G., Kaldenhoff, R. 1992** Techn Text; 35(3):10-11.
- Young, R.A. 1997** Lignocellulosic-Plastics Composites. Ed. Leao, A.L., Carvalho, F.X., Frolini, E. Sao Paulo. State University.
- Zadorecki, P., Flodin, P., 1986b** J Appl Polym Sci; 31: 1699-1707.
- Zeronian, S.H., Kawabata, H., Alger, K.W. 1990** Text Res Inst; 60(3):179-183.