



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

**“PROPIEDADES VISCOELÁSTICAS DE
COMPÓSITOS POLIESTIRENO/ASERRÍN”**

TESIS

QUE COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRÍA EN CIENCIA DE LOS MATERIALES

PRESENTA

LORENA ROMERO BALDERRAMA

Aseores:

Dr. SERGIO FLORES GALLARDO
Dr. RIGOBERTO IBARRA GÓMEZ

CHIHUAHUA, CHIH. MAYO DEL 2008



Ley doy gracias a Dios por darme la vida y permitirme realizar este estudio.

A mi madre por todo el amor y apoyo incondicional, padre siempre está en mis pensamientos.

A mis hermanos el soportar mis cambios de ánimo.

Amigos: Ananí, Cesar, Ivan, Jacquelín, Katia, Manuel, Marusia, Mónica, Victor Wilbert, por sus palabras de aliento.

Amigos todos gracias por su cariño los quiero mucho.



| | |
|---|-----------|
| Índice | i |
| Agradecimientos | iii |
| Resumen | iv |
| INTRODUCCIÓN | 1 |
| 1.- ANTECEDENTES..... | 2 |
| 1.1.- El Poliéstireno | 2 |
| 1.2.- Peso Molecular | 3 |
| 1.3.- Temperatura y velocidad de deformación | 4 |
| 1.4.- Deformación elástica | 4 |
| 1.4.1.- Deformación según su estructura | 4 |
| 1.5.- Deformación plástica | 5 |
| 1.6.- Punto de cedencia | 5 |
| 1.7.- Pruebas mecánicas | 6 |
| 1.7.1.- Prueba de fluencia | 6 |
| 1.7.2.- Prueba de relajación de esfuerzo | 6 |
| 1.7.3.- Prueba esfuerzo-deformación | 6 |
| 1.7.4.- Pruebas mecánico dinámicas | 6 |
| 1.8.- Los Compósitos | 7 |
| 1.8.1.- Módulo de compósitos rellenos con fibras..... | 9 |
| 1.8.2.- Resistencia del compósito relleno con fibras | 9 |
| 1.8.2.1.- Fibras orientadas uniaxialmente | 9 |
| 1.8.2.2.- Resistencia de compósitos de fibras orientadas aleatoriamente y laminares | 11 |
| 1.8.3.- Otras propiedades | 11 |
| 1.8.3.1.- Fluencia (Creep) | 11 |
| 1.8.3.2.- Fatiga | 11 |
| 1.8.3.3.- Resistencia al impacto | 12 |
| 1.8.3.4.- Propiedades mecánico dinámicas | 12 |
| Objetivo General | 14 |
| Objetivos Particulares | 14 |
| Hipótesis | 14 |
| 2.- METODOLOGÍA | 15 |
| 2.1.- MATERIALES..... | 16 |
| 2.2.- Tratamiento del aserrín | 16 |
| 2.2.1.- Clasificación de tamaño | 16 |
| 2.2.2.- Preparación de muestras con agente acoplante | 16 |
| 2.2.3.- Para las diferentes muestras | 17 |
| 2.3.- MEZCLADO..... | 17 |
| 2.3.1.- Incorporación mediante extrusor | 17 |
| 2.3.2.- Incorporación mediante cámara de mezclado..... | 18 |



| | |
|--|----|
| 2.4.- PROCESAMIENTO..... | 18 |
| 2.4.1.- Inyección | 18 |
| 2.4.2.- Compresión | 18 |
| 2.5.- MEDICIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS..... | 18 |
| 2.5.1.- Pruebas mecánicas | 18 |
| 2.5.2.- Pruebas mecánico dinámicas | 19 |
| 3.- RESULTADOS Y DISCUSIONES | 20 |
| 3.1.- Evaluación mecánica de los compositos con diferente agente acoplante | 20 |
| 3.2.- Compósitos empleando agente acoplante silano Z-6075 | 25 |
| 3.2.1.- Efecto del porcentaje de aserrín | 25 |
| 3.2.2.- Efecto de la distribución de tamaño de aserrín | 47 |
| 4.- COMPENDIO DE RESULTADOS | 53 |
| 5.- CONCLUSIONES | 54 |
| 6.- ANEXOS | 56 |
| Referencias | 61 |



Agradecimientos

Quiero agradecerle de una manera muy especial al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico que me brindaron, pues fue de gran ayuda para mi sostenimiento a lo largo de la maestría.

Para la realización de esta tesis no podría haber llevado a buen término todas las pruebas hechas en el DMA sin la paciencia y conocimiento de Mónica Mendoza, por ello y por tu amistad mil gracias.

Por su apoyo:

A mis asesores:

Dr. Sergio Flores Gallardo
Dr. Rigoberto Ibarra Gómez

A los técnicos:

Wilbert Antúnez
Claudia Hernández
Arturo Hernández
Daniel Lardizabal
Manuel Román
Roal Torres



Resumen

La adhesión poliéstireno/aserrín de compósitos con aserrín tratado con silano y sin tratar fue estudiada en relación a su comportamiento viscoelástico con pruebas en el Análisis Mecánico Dinámico (DMA). Las variables fueron: porcentaje de aserrín, distribución de tamaño de aserrín, silano utilizado y tres procesos de producción del compósito. Los compósitos fueron hechos en 10, 20, 30 y 40% en peso de aserrín y el silano fue agregado en un 1% en peso del Poliéstireno utilizado. Las pruebas de creep (fluencia) se realizaron a 200gf para permanecer dentro de la región lineal y a 2500gf para estar fuera de la región lineal ambas a 80°C, de las cuales se obtuvo que entre menor deformación tenga el compósito existe mejor adhesión entre el Poliéstireno/aserrín ya que la deformación se relaciona con los tiempos de retardación del compósito. Los barridos de frecuencia hechos de 99 a 0.01Hz con una amplitud de deformación de 0.06% a 105°C revelan el grado de entrelazamiento de cadenas del compósito midiendo la frecuencia en que se da el cruce del módulo de almacenamiento (E') y el módulo de pérdida (E''), dando que a mayor entrelazamiento en el compósito mejor compatibilidad.

INTRODUCCIÓN

El uso de compósitos a base de una matriz polimérica y fibras naturales como relleno han tomado un interés particular debido a las mejoras en propiedades que se generan. Utilizando fibras de madera además se combate un problema ecológico, según datos proporcionados por una empresa maderera local, en el proceso de fabricación de molduras se pierde poco más del 35% de la madera en forma de aserrín que no es utilizado.

La incorporación de fibras a un polímero provoca cambios en sus propiedades mecánicas. Las fibras de madera no son compatibles con los termoplásticos debido a que la madera tiene una naturaleza hidrofílica (37) mientras que el plástico exhibe características hidrofóbicas (38). Con el propósito de disminuir este problema, se han utilizado agentes compatibilizantes los cuales actúan como puente de unión entre la fibra y el polímero. Esta acción de utilizar un agente compatibilizante en un compósito, definido éste como un material de dos o más componentes, provoca que las fibras o partículas se dispersen mejor sobre la matriz (1). La forma de incorporar la matriz y las fibras, así como la cantidad de éstos, son decisivos para los cambios en sus propiedades mecánicas (2-7).

Diversos estudios se han realizado para entender el comportamiento del compósito mediante una matriz polimérica (5-36) en los cuales los cambios en propiedades se miden a nivel macromolecular y para caracterización térmica utilizan técnicas como: Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Análisis Termogravimétrico (TGA), entre otras. No obstante de la técnica Análisis Mecánico Dinámico (DMA), en la cual se mide la respuesta del material a un esfuerzo sinusoidal o periódico, no existen muchas referencias aunado a que es escasa la información sobre poliestireno/aserrín. El estudiar y entender el comportamiento del compósito servirá para obtener parámetros de procesamiento, así como para identificar el tipo de proceso al que puede ser sometido, para beneficio de la industria.

1.- ANTECEDENTES

1.1.- EL POLIESTIRENO

El poliestireno es un polímero vinílico. Estructuralmente, es una larga cadena hidrocarbonada, con un grupo fenilo unido cada dos átomos de carbono que se obtiene de la polimerización del estireno. El producto de la polimerización del estireno puro se denomina poliestireno cristal o poliestireno de uso general (GPPS, por sus siglas en inglés). Es un sólido transparente, duro y frágil. Es vítreo por debajo de 100 °C; por encima de esta temperatura es fácilmente procesable y puede dársele múltiples formas.

En las últimas décadas se ha desarrollado un nuevo polímero que recibe el nombre de poliestireno sindiotáctico. Se caracteriza por que los grupos fenilo de la cadena polimérica están unidos alternativamente a ambos lados de la misma, mientras que el poliestireno "normal" o poliestireno atáctico no conserva ningún orden con respecto al lado de la cadena donde están unidos los grupos fenilos. El "nuevo" poliestireno es cristalino y funde a 270 °C, pero es mucho más costoso. Sólo se utiliza en aplicaciones especiales de alto valor añadido.

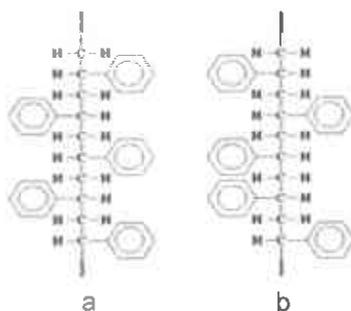


Figura 1.1.- Estructura del poliestireno a) poliestireno sindiotáctico b) poliestireno atáctico

El peso molecular promedio del poliestireno comercial varía entre 100.000 y 400.000 g/mol cuanto menor es el peso molecular, mayor es la fluidez y por tanto la facilidad de procesamiento del material pero menor es su resistencia mecánica. El poliestireno cristal es completamente atáctico, es decir, los grupos fenilo se distribuyen a uno u otro lado de la cadena central, sin ningún orden particular. Por ello se trata de un polímero completamente amorfo.

Hay que tener en cuenta que, además de los enlaces covalentes que mantienen unidas a las moléculas de los monómeros, suelen producirse otras interacciones intermoleculares e intramoleculares que influyen notablemente en las propiedades físicas del polímero, que son diferentes de las que presentan las moléculas de partida. El poliestireno, en general, posee elasticidad, cierta resistencia al ataque químico, baja densidad, buena resistencia mecánica, térmica y eléctrica.

El poliestireno es un polímero termoplástico. En estos polímeros las fuerzas intermoleculares son muy débiles y al calentar las cadenas pueden moverse unas con

relación a otras y el polímero puede moldearse. Cuando el polímero se enfría vuelven a establecerse las fuerzas intermoleculares pero entre átomos diferentes, con lo que cambia la ordenación de las cadenas.

Los materiales plásticos son usados porque tienen buenas propiedades mecánicas a un costo económico deseable. En general, las propiedades mecánicas se consideran las más importantes de todas las propiedades físicas y químicas del polímero para más aplicaciones.

Según Nielsen (45), al trabajar con dichos materiales es necesario tener un conocimiento elemental de su comportamiento mecánico y como éste puede ser modificado por numerosos factores estructurales, que pueden variar en el polímero. La interacción entre propiedades es importante por la necesidad de entender como las modificaciones a la estructura, hechas para obtener algunas propiedades deseables, pueden afectar otras propiedades al mismo tiempo. Los factores estructurales aunados a su composición química afectan de mayor forma a las propiedades mecánicas del polímero. Existen una gran variedad de factores estructurales que determinan la naturaleza del comportamiento de los materiales:

- 1.- Peso molecular
- 2.- Entrecruzamiento y ramificaciones
- 3.- Cristalinidad y morfología del cristal
- 4.- Copolimerización (al azar, bloque e injerto)
- 5.- Plastificación
- 6.- Orientación molecular
- 7.- Rellenos
- 8.- Mezclado
- 9.- Separación de fases y orientación en bloques, injerto y mezclas.

Además de la estructura y factores moleculares el medio ambiente o variaciones externas son importantes para determinar el comportamiento mecánico:

- 1.- Temperatura
- 2.- Tiempo, frecuencia, índice de esfuerzo o deformación
- 3.- Presión
- 4.- Amplitud de esfuerzo y deformación
- 5.- Tipo de deformación (corte, tensión, biaxial, etc.)
- 6.- Tratamiento térmico o historial térmico
- 7.- Naturaleza de atmósfera circulante, especialmente contenido de humedad

1.2.- PESO MOLECULAR

Polímeros de muy bajo peso molecular son líquidos viscosos, si la Tg está por debajo de la temperatura ambiente, por lo que a medida que aumenta el peso molecular, este se va a comportar como un caucho. Polímeros de muy bajo peso molecular pero que tienen la Tg por encima de la temperatura ambiente, son extremadamente frágiles, hasta que alcanzan un peso molecular específico de tal manera que logran soportar mayor carga. El peso molecular también tiene influencia en la descomposición térmica (39), siendo que para pesos moleculares bajos la descomposición es a bajas temperaturas. Los extremos de las cadenas actúan como imperfecciones, por lo que modifican sustancialmente las propiedades de resistencia, sin embargo no cambian el módulo. Los polímeros de bajo peso molecular

tendrán mayor cantidad de finales de cadena, si se compara con un material de alto peso molecular (40).

1.3.- TEMPERATURA Y VELOCIDAD DE DEFORMACIÓN

La elongación o deformación a la ruptura es muy pequeña a bajas temperaturas (por debajo de la T_g), e incluso el material no presenta fluencia, por lo que es muy frágil. A medida que se va incrementando la temperatura, la deformación a la ruptura aumenta y aparece la fluencia. Luego, la elongación a la ruptura incrementa enormemente, aunque vuelve a descender cuando el material es suave, por sobre la T_g o cercano a T_m . La deformación por fluencia generalmente decrece con un incremento en la temperatura para materiales amorfos, aunque es posible encontrar el efecto opuesto en materiales semicristalinos. El módulo, por otro lado, tiende a disminuir con el aumento de la temperatura (45). Cuando aumenta la velocidad de deformación el módulo y la fluencia aumenta, pero la elongación a la ruptura disminuye. Para materiales rígidos la velocidad de deformación afecta muy poco a las propiedades mecánicas, pero para un material dúctil (que tiene deformación plástica) el efecto puede ser importante, incluso de órdenes de magnitud.

Existe una fuerte dependencia de la temperatura y el tiempo en las propiedades de los polímeros. Esta dependencia a la temperatura y que tan rápido el material es deformado (en escalas de tiempo) es un resultado de la naturaleza viscoelástica del polímero, que en primera aproximación es producto de los altos tiempos de relajación de los procesos microscópicos, debido al alto peso molecular de ellos (44). En sistemas viscosos todo el trabajo es disipado en calor y en sistemas elásticos todo el trabajo es almacenado en energía.

1.4.- DEFORMACIÓN ELÁSTICA

A bajas deformaciones se dice que el material sufre una deformación elástica, término que manifiesta un proceso reversible, o sea el material almacena energía, por lo que cuando cesa la fuerza externa, el material en esa zona es capaz de volver a su estado (o longitud) inicial, eliminando la energía acumulada. La constante E se denomina Módulo de Elasticidad o de Young en pruebas de tensión o flexión: es la constante que relaciona, en la zona elástica-lineal, la tensión con la deformación. Un término muy utilizado en ingeniería es el de rigidez, el cual se relaciona con la dificultad que se tiene para deformar una muestra. No obstante, no debe confundirse éste término con el módulo de elasticidad.

1.4.1.- Deformación según su estructura

Los polímeros se pueden separar en dos clases: amorfos y cristalinos. Los primeros caracterizados por no tener un ordenamiento de corto alcance (como puede ser una estructura cristalina), por lo que no presentan un proceso de fusión, y los segundos caracterizados por tener un orden definido, por lo cual presentan fusión (destrucción del orden cristalino). Sin embargo, no existen los polímeros 100% cristalinos, y siempre se presentará una fase amorfa en unión con la fase cristalina, por lo que también se habla de polímeros semicristalinos. El comportamiento mecánico dependerá si estamos hablando de un polímero amorfo o semicristalino.

Si pensamos en un polímero amorfo, lo que tenemos son moléculas desordenadas, distribuidas según alguna función estadística, dependiente de la interacción con otras

moléculas. Luego, al aplicar una fuerza externa macroscópica, esta se va a traducir en una fuerza microscópica que tratara de deformar a las moléculas preferentemente en la dirección de la fuerza aplicada, alejándolas de su estado inicial de reposo y de equilibrio, luego estas moléculas tenderán a estar en su estado menos excitado y buscarán volver a su estado inicial; lo anterior es válido para pequeñas deformaciones, ya que sobre cierto valor de energía podrán acceder a una nueva conformación estable, por lo que el proceso no sería reversible.

1.5.- DEFORMACIÓN PLÁSTICA

Deformación plástica se puede definir como aquel proceso donde, producto de la deformación, el sistema pierde energía; es decir, parte de la energía que se le entrega al material para ser deformado no se recupera, por lo que el material sufre una deformación permanente. Es importante señalar que cuando se llega a esta zona de deformación plástica y al material se le retira la fuerza externa, existirá una recuperación, que no será total, la cual está asociada a la parte elástica de la deformación. Desde el punto de vista molecular, todo lo anterior quiere decir que los átomos que han sido sometidos a esa fuerza (por sobre la necesaria para comenzar la deformación plástica) han sido perturbados a una nueva conformación que es estable en ausencia de la tensión. Este tipo de deformación en el caso de un ensayo de tracción-deformación ocasionará un direccionamiento de las cadenas, lo que trae como consecuencia la anisotropía progresiva del material. Sin embargo, si nos enfocamos en la parte líquida viscoelástica del polímero (parte amorfa sobre la T_g) es posible que los movimientos brownianos volverán a relajar las cadenas, o volverlas a su estado inicial, por lo que la deformación se producirá por movimientos de las cadenas como un todo, en forma análoga a los metales.

1.6.- PUNTO DE CEDENCIA

El punto de transición, es decir, el límite entre los procesos elásticos y los plásticos, se denomina punto de cedencia (*yield point*) y queda caracterizado por una tensión y deformación particular denominados de cedencia. Es importante señalar que la aparición del punto de cedencia coincide generalmente con la aparición de un cuello en la probeta, caracterizado por una disminución muy marcada en la sección transversal de ésta, en un punto particular, por lo que el material en esa zona estaría recibiendo una carga o tensión mucho mayor que la que se gráfica normalmente (tensión nominal) producto de la disminución del área en ese punto; luego, se podría pensar que la aparición del máximo es consecuencia de la formación del cuello, producto de que la carga real sería mucho mayor que la carga nominal. Sin embargo, en gráficos donde se muestra la tensión verdadera sigue apareciendo un máximo en algunas muestras, por lo que se concluye que ésta disminución en el valor de la tensión por sobre el punto de cedencia es una propiedad inherente a los materiales poliméricos (aunque no aparece en todos los polímeros).

Con este criterio nos queda claro el significado del punto de cedencia: el material sufrirá una deformación elástica hasta que reciba una energía necesaria para poder superar las resistencias asociadas al cambio de conformación; por lo que la energía necesaria para el cambio microestructural estará relacionada con el punto de cedencia. Es bueno recordar que cuando al material se le somete a una fuerza externa y sufre deformación, está realizando trabajo (energía), entonces empezará a deformarse plásticamente.

Una vez que se produce la cedencia, en la zona donde se forma el cuello sucederá un endurecimiento del material, producto básicamente de la orientación que sufre éste al estar sometido a la deformación. Como consecuencia de lo anterior, en el material sucederá un fenómeno denominado deformación en frío (*cold-drawing*), el cual está asociado a la estabilidad del cuello, durante el cual éste se irá propagando, producto del endurecimiento por deformación que va sufriendo la zona relacionada con el cuello (44). Si el material no sufriera éste endurecimiento, en aquella región que tiene una primera fluencia se producirá una ruptura (o fractura) producto de la disminución en las dimensiones de la probeta por el cuello, lo que tiene asociada una alta tensión (material frágil).

Es importante señalar que materiales por debajo de la T_g sufrirán una fractura frágil (*brittle*), esto quiere decir sin mucha deformación plástica. En este caso las propiedades en tensión serán largamente determinadas por las pequeñas grietas presentes en la probeta.

De esta forma puede haber dos tipos de deformación, una interlamelar, la cual está asociada al estiramiento de la región amorfa entre cristalitas, y otra intralamelar, que se relaciona con deslizamiento de las cadenas poliméricas a través de los planos conteniendo el eje molecular (44).

1.7.- PRUEBAS MECÁNICAS

Teniendo claro que las propiedades mecánicas son parte fundamental en la caracterización y desempeño de los polímeros, es importante nombrar ahora algunas pruebas que nos llevan a obtenerlas:

1.7.1.- Prueba de fluencia.- Reporta importante información práctica y al mismo tiempo datos útiles en relación a la teoría de las propiedades mecánicas del material. En esta prueba se mide la deformación en un periodo de tiempo bajo una fuerza o carga constante.

1.7.2.- Prueba de relajación de esfuerzo.- En éstas, el material es rápidamente deformado y el esfuerzo requerido para mantener esta deformación constante es monitoreado a través del tiempo. Si el esfuerzo es dividido por la deformación constante un módulo que decrece con el tiempo es obtenido. Experimentos de relajación de esfuerzo son muy importantes para un entendimiento teórico de materiales viscoelásticos. Pero esta prueba es menos popular que la de fluencia. Esto es probablemente por dos razones: 1) el experimento de relajación de esfuerzos, especialmente en materiales rígidos, es más difícil de hacer que la prueba de fluencia. 2) las pruebas de fluencia son generalmente más útiles para ingenieros y diseñadores.

1.7.3.- Prueba esfuerzo-deformación.- En éstas, una fuerza (o esfuerzo) ascendente es aplicada al material que es deformada en un índice constante. Esta prueba puede ser más difícil de interpretar que otras porque el esfuerzo puede venir no homogéneo. (Por ejemplo, este varía de región a región en el material como en manejo de deformación en frío o cuellos en el rompimiento) Además, diferentes procesos pueden entrar en juego (por ejemplo, rompimiento de esferulitas o lamelas en polímeros cristalinos aunados a reordenamiento de segmentos de cadena amorfa).

1.7.4.- Pruebas mecánico-dinámicas.- De este tipo de pruebas se obtiene la respuesta de un material al aplicarse un esfuerzo o deformación sinusoidal o periódico. En general esta prueba da más información acerca del material que otras pruebas. Las pruebas dinámicas

presentan intervalos de temperatura y frecuencia asociados a la estructura química y física de los plásticos. Esta prueba es la más sensible que se conoce para el estudio de transiciones vítreas y transiciones secundarias en polímeros así como la morfología de polímeros cristalinos. Los resultados mecánico-dinámicos están generalmente dados en términos de módulo complejo. La notación para módulo de corte es G y en analogía para el módulo de Young es E .

El módulo complejo es definido por $G^* = G' + iG''$ donde G^* es el módulo complejo de corte e i =raíz de -1 , G' es la parte real del módulo y G'' es la parte imaginaria. G' es llamado módulo de almacenamiento y G'' módulo de pérdida. El ángulo que se refleja a lo largo del tiempo entre el esfuerzo aplicado y la deformación es δ y es definido por una razón llamada tangente de pérdida o factor de disipación: $\tan \delta = G'' / G'$.

Bajo determinadas condiciones la mayoría de los materiales no son perfectamente elásticos ni viscosos, sino que se comportan de una forma intermedia, y es posible explicar su comportamiento mediante una combinación de las leyes que rigen el comportamiento de ambos, la ley de Hooke y la ley de Newton, respectivamente. Este régimen viscoelástico incluye el tiempo como variable. La deformación resultante de un material viscoelástico sometido a un esfuerzo sinusoidal, también será del tipo sinusoidal, aunque fuera de fase respecto al esfuerzo aplicado, debido a la disipación de energía en forma de calor o amortiguamiento (45). En estos casos es común definir δ como la diferencia de fase entre el esfuerzo y la deformación; la tangente de esta fase ($\tan \delta$) es una medida de la fricción interna. Para describir el experimento se puede definir un módulo complejo donde la componente real del módulo es la que se mantiene en fase (la parte elástica de la deformación) mientras que la parte imaginaria es la componente fuera de fase (la parte viscosa de la misma). Esta división se puede aplicar para los tres tipos de módulos: Young, cizalla y volúmico. Del mismo modo, ambas partes del módulo se pueden relacionar con diferentes contribuciones a la energía disipada en función, exclusivamente, de la componente viscosa del módulo así como de la energía elástica acumulada a partir de la componente puramente elástica.

El Análisis Mecánico Dinámico (DMA) es un desarrollo más avanzado que el análisis termomecánico, ya que en este tipo de experimentos se añaden cambios periódicos (armónicos) en el esfuerzo o deformación aplicados a la muestra. La ventaja es el enlace directo del aparato de medida con la muestra, aunque representa cierta dificultad llegar a interpretar la medida macroscópica en función del origen microscópico. La técnica DMA aplica un esfuerzo dependiente del tiempo, generalmente de forma armónica, en las modalidades de extensión, compresión, flexión o torsión así como con variación de temperatura. Las variables relevantes con las que opera son esfuerzo, deformación, frecuencia, temperatura, tiempo y dimensiones de la muestra.

1.8.- LOS COMPÓSITOS

Aparte de la estructura, factores moleculares y medio ambiente; el utilizar material de relleno o reforzante en un polímero también afecta en sus propiedades mecánicas. W. G. Glasser et al. (10), observó que las propiedades mecánicas del compuesto varían según el tipo de fibra que se agregue, el tamaño de ésta y el porcentaje, lo cual puede ser medido por la variación del torque en el proceso de fundido.

Los compósitos pueden ser definidos como materiales hechos por dos o más componentes y consistentes de dos o más fases. Si a un material polimérico le agregamos una segunda fase no polimérica (resultando en lo que se denomina un compósito) como por ejemplo madera, arcillas, etc., al ser estos últimos materiales, en general, de mayor módulo que la matriz (fase polimérica), el compósito tendrá como resultado un mayor módulo que el polímero sólo (aunque menor que el de la segunda fase). Así, la función de muchos de los compósitos es crear materiales de mayor rigidez, o mayor módulo elástico (aunque con otras desventajas). Lo contrario sucede cuando a un material polimérico se le mezcla con otro material polimérico (resultando en lo que se denomina blendas), generalmente un elastómero, para aumentar, por ejemplo, su resistencia al impacto. En este caso (44), como los elastómeros tienen menor módulo, las blendas tendrán un menor módulo en comparación con la matriz original, sin embargo se incrementará su resistencia al impacto (equilibrio costo-beneficio). Tales materiales pueden ser heterogéneos en escala microscópica. Los compósitos pueden dividirse en tres clases: 1) materiales con partículas discretas de relleno consistentes de una fase matriz continua y una fase de relleno discontinua hecha por partículas discretas. 2) compuestos de fibras de relleno y 3) compuestos de interpenetración o esqueleto consistentes en dos fases continuas.

Existen varias razones para usar compósitos que el polímero por sí solo. Algunas de éstas son:

- a) Incremento de la dureza, esfuerzo y estabilidad dimensional
- b) Incremento en la resistencia al impacto
- c) Incremento en la temperatura de distorsión
- d) Reducción de permeabilidad de gases y líquidos
- e) Modificación de propiedades eléctricas
- f) Reducción de costos.

Al agregar (1) partículas a la matriz se observa un incremento en la resistencia al impacto y que dicha resistencia depende de la cantidad de partículas agregadas, el tamaño de ésta y su distribución.

Las propiedades de los compósitos son determinadas por las propiedades de los componentes, la forma de la fase de relleno, la morfología del sistema y por la naturaleza interfacial entre las fases (2). Una gran variedad de propiedades puede ser obtenida en el compósito justo por la alteración de uno de estos términos (por ejemplo las propiedades morfológicas o de interfase). Una propiedad importante en la interfase que puede afectar grandemente el comportamiento mecánico es la naturaleza de los enlaces ó adhesión entre fases. Para incrementar la adherencia entre las fases se hace uso de compatibilizantes (1-3), para lo cual Z. H. Liu et al (1), menciona que existe un grado óptimo de agente compatibilizante que debe agregarse.

La adhesión relleno-matriz tiene efectos considerables sobre las propiedades y sobre la fractura de múltiples compósitos. El grado de adhesión en los compósitos poliméricos que contienen cargas puede controlarse por medio de un tratamiento superficial que se aplica a la segunda fase previamente a su incorporación a la matriz. Normalmente se utilizan agentes acoplantes de tipo silano que pueden crear enlaces químicos entre el relleno y la matriz. En el anexo 1 se ejemplifican los pasos de reacción del silano.

La mayoría de los materiales tradicionales considerados compósitos tienen fibras como fase dispersa, su importancia se origina en gran parte de que tales materiales pueden tener extraordinariamente alta resistencia o rigidez por un peso dado de material. Así mismo, ambas propiedades pueden ser variadas a lo largo de amplios intervalos usando solamente una simple combinación fibra-resina, incluso (2) la forma de mezclar el compatibilizante, la fibra y la matriz, influyen en las propiedades; específicamente en el módulo de ruptura y el módulo de elasticidad.

1.8.1.- Módulo de compósitos rellenos con fibras

La mayoría de los compósitos rellenos con fibra son anisotrópicos, tales materiales tienen al menos 5 o 6 módulos elásticos independientes, así que sus propiedades son diferentes en direcciones diferentes (45). Por otro lado, las fibras son alineadas en una dirección para dar una orientación uniaxial al material. De los 5 o 6 módulos, 4 son considerados los más importantes en la mayoría de las situaciones. Estos son: 1) Módulo de Young longitudinal E_L , en el cuál la carga es aplicada paralela a la fibra; 2) Módulo de Young transversal E_T , en el cuál la carga es aplicada perpendicular a la fibra; 3) Módulo de corte longitudinal-transversal G_{LT} , en el cuál el esfuerzo de corte en el polímero actúa en una dirección a lo largo de las fibras; y 4) Módulo de corte transversal G_T , en el cuál el esfuerzo cortante es aplicado perpendicular a las fibras. Dichos módulos (13, 17, 19) incrementan con el aumento de concentración de relleno. Pero existe un porcentaje óptimo (19) después del cual los módulos pueden decrecer.

1.8.2.- Resistencia del compósito relleno con fibras

1.8.2.1.- Fibras orientadas uniaxialmente

El fenómeno de fractura de los compósitos rellenos con fibra es extremadamente complejo, no solamente por su anisotropía e heterogeneidad sino también por los modos posibles de fractura y la gran importancia de la adhesión interfacial, perfección de alineamiento de fibra, concentración de esfuerzo en los extremos de las fibras, el grado de traslape de los extremos de las fibras adyacentes, y la relativa naturaleza dúctil-frágil de los componentes.

Para fibras orientadas uniaxialmente en el compósito hay al menos tres modos importantes de falla y tres resistencias importantes. Estas resistencias son la resistencia a la tensión longitudinal σ_{L} , resistencia a la tensión transversal σ_{T} , y la resistencia al corte σ_{S} . La importancia relativa de estas resistencias depende, entre otros factores del ángulo entre las fibras y la carga aplicada. Entre 0 y cerca de 5°, donde la carga de tensión es aproximadamente paralela a las fibras, la resistencia a la tensión longitudinal σ_{L} es el factor importante en determinar el modo de falla. Para ángulos de orientación de fibra θ entre cerca de 5 y 45° el factor importante para determinar la resistencia y el modo de falla del compósito es la resistencia al corte σ_{S} . A altos ángulos la resistencia transversal σ_{T} es quien determina el modo de falla. Para la mayoría de los compósitos rellenos con fibras, el σ_{L} es más grande que la resistencia a la tensión de la matriz (σ_{1}). La resistencia al corte de los compósitos es comparable a la resistencia al corte de la matriz. La σ_{T} es generalmente menor que la resistencia a la tensión del material de la matriz a menudo, $\sigma_{1}/2$.

La mayoría de las fibras usadas en un compósito son muy frágiles. Sin embargo, en algunos casos, se usan fibras dúctiles tales como nylon o acero inoxidable. Las fibras dúctiles

pueden incrementar la elongación de cedencia en matrices frágiles, fibras dúctiles regularmente no producen mayor elongación antes del rompimiento debido a la concentración de altos esfuerzos en las grietas de la matriz. Elongaciones altas en el rompimiento pueden ser alcanzadas por reducción de adhesión entre las fibras dúctiles y la matriz frágil, tanto que los enlaces permiten que el esfuerzo sea distribuido sobre una mayor longitud de la fibra (20). Resistencia y durezas altas pueden ser alcanzadas por las fibras, en las cuales existen secciones alteradas a lo largo de las fibras que tienen buena adhesión a la matriz. Sin embargo es difícil cubrir una fibra con secciones diferentes que tiene diferentes grados de adhesión.

La resistencia a la tensión del compósito puede ser afectada significativamente por tales factores como la perfección de empaque, alineamiento de las fibras y por imperfecciones tales como vacantes, así como (20, 23, 26) la falta de interacción entre las fases.

Los compósitos que contienen fibras muy largas o continuas pueden ser hechos por tales métodos de fabricación como extrusión de filamentos. Sin embargo, otras técnicas de fabricación, tal como moldeo por inyección, requieren fibras discontinuas cortas.

Regularmente si todas las fibras son cargadas y orientadas en una dirección, compósitos de fibras discontinuas no son tan fuertes como los compósitos de fibras continuas. La razón para este decremento en resistencias es: 1) Distancias apreciables entre cada extremo de las fibras son inefectivos en transmisión de carga de la matriz a las fibras; 2) Los finales de las fibras actúan como concentraciones de esfuerzos e iniciadores de grietas; 3) Fibras que no tienen uno u otro traslape no pueden contribuir al refuerzo del compósito; y 4) En general, es imposible de alcanzar una orientación perfecta con fibras discontinuas a diferencia de con fibras continuas.

En estado fundido, la elaboración de compósitos envuelve varias combinaciones de corte y tensión (5). Las deformaciones de corte y tensión (o elongación) más o menos orientan las fibras para dar objetos terminados anisotrópicos. Las fibras no solamente incrementan la viscosidad del polímero fundido (6), los polímeros rellenos con fibra son más no-newtonianos que los polímeros sin relleno. Esto es, la viscosidad del sistema relleno-fibra decrece más rápidamente con un índice de corte que la viscosidad del polímero sin relleno. La viscosidad decrece debido a las fibras resultado de su orientación en el campo de flujo.

Un flujo convergente o flujo extensional da un alto grado de orientación de fibras paralela a la dirección del flujo. Un flujo divergente en la salida de un canal pequeño a uno largo da orientación perpendicular de fibras en dirección del flujo. En ambos casos, cerca de la superficie de un molde o canal de flujo, las fibras se orientan paralelamente a la superficie.

En compósitos de fibras cortas ó fibras discontinuas el polímero es comúnmente la fase continua. Esfuerzos de tensión longitudinal son añadidos a las fibras directo a los esfuerzos de corte en la matriz. Estos esfuerzos de corte en la matriz alcanzan un máximo cerca de las extremidades de las fibras y gradualmente decrecen a cero lejos de las extremidades. De esta manera la parte de las fibras cerca de las extremidades transporta menos carga que la sección del medio.

La porción de una fibra que es adyacente al extremo de otra fibra mayormente transporta más carga que el resto de la fibra. Esta es una de las razones por las que los compósitos que

contienen fibras discontinuas nunca pueden ser tan fuertes como los compósitos que contienen fibras continuas (45).

La resistencia del enlace interfacial entre las dos fases es un factor importante en determinar la resistencia del compósito, especialmente la resistencia transversal. La resistencia a la tensión longitudinal es afectada por la resistencia del enlace interfacial solamente en el caso de fibras relativamente cortas. La resistencia transversal σ_T es generalmente menor que la resistencia de la matriz σ_1 .

1.8.2.2.- Resistencia de compósitos de fibras orientadas aleatoriamente y laminares

Compósitos con las fibras orientadas uniaxialmente generalmente tienen propiedades deseables solamente en la dirección axial de la fibra. Con Fibras orientadas aleatoriamente en un plano o por producción de láminas multicapas en las cuales las fibras tienen direcciones de orientación diferentes, pueden ser construidos compósitos esencialmente isotrópicos en un plano; con ésto, tales compósitos tienen propiedades deseables en todas las direcciones en un plano. Si las fibras son alineadas en las tres direcciones, propiedades deseables pueden ser alcanzadas en las tres dimensiones. Sin embargo, las propiedades alcanzadas en 2 o 3 direcciones, son mayormente un sacrificio comparando la dirección longitudinal de un compósito con fibras orientadas uniaxialmente. El sacrificio mayor es generalmente en el módulo a la tensión, con algún decrecimiento pequeño en la resistencia a la tensión.

1.8.3.- Otras propiedades

1.8.3.1.- Fluencia (*Creep*)

El *creep* es reducido de manera importante por la adición de fibras a una matriz, pero este comportamiento (9) también depende de la temperatura a la que se realice la prueba.

El módulo de Young de los compósitos rellenos con fibras depende fuertemente en la clase y grado exacto de orientación de la fibra (17, 19). En el régimen de viscoelasticidad lineal, sin embargo es importante, qué tanta dependencia del tiempo tengan, el módulo o la deformación en *creep*.

Para un compósito blando en el cuál la matriz puede fluir, el *creep* del compósito relleno con fibra se reduce significativamente comparado con los polímeros rellenos con partículas explicado ésto en términos de tensión ó viscosidad elongacional del sistema relleno-fibra. Para un fluido viscoso newtoniano, la viscosidad tensil es 3 veces mayor que la viscosidad de corte normal. Sin embargo, fluidos rellenos con fibras largas orientadas en la dirección del estiramiento pueden tener viscosidades tensiles mucho mayores que la viscosidad de corte.

1.8.3.2.- Fatiga

El comportamiento de fatiga de compósitos rellenos con fibras es complejo y no claramente entendible. Sin embargo, el daño de fatiga generalmente está asociado con la generación de grietas en la matriz, o con desprendimiento y la destrucción de enlaces entre polímero-fibra, o por la combinación de ambos efectos. El tiempo de la fatiga decrece substancialmente con el incremento del esfuerzo aplicado (20, 22). Matrices dúctiles tienden

a tener un tiempo de fatiga más largo que las matrices frágiles. El tiempo de la fatiga incrementa con la longitud de las fibras. El incremento de calor puede ser otro factor en el decremento del tiempo de la fatiga en frecuencias altas. El amortiguamiento mecánico ($\tan \delta$) de un compósito, especialmente cerca de la interfase, genera más calor que no puede ser disipado fácilmente a altas frecuencias y cargas grandes. Con un incremento de temperatura, el amortiguamiento incrementa aún más, y la resistencia y rigidez del polímero decrecen. En muchos casos en los compósitos con fibras uniaxiales, el tiempo de la fatiga (o el tiempo en que un espécimen se quiebre en una prueba de fatiga) es directamente proporcional a la resistencia a la tensión del compósito. También, el tiempo de la fatiga depende de la reciprocidad del esfuerzo máximo aplicado. Las grietas que aparecen en la matriz durante la prueba de fatiga son perpendiculares a las fibras en un espécimen uniaxial en el cuál el esfuerzo es aplicado paralelo a las fibras. Si el esfuerzo es aplicado perpendicular a las fibras, las grietas provienen del amortiguamiento de las fibras. En algunos casos, compósitos con una matriz de polímero termofijo tienen un tiempo de fatiga más larga que su similar compósito con matriz de polímero termoplástico. Esto puede ser porque el material termofijo sin relleno tiene un tiempo de la fatiga mayor que la matriz termoplástica sin rellenar. Para la mayoría de los polímeros, la adición de fibras cortas incrementa el tiempo de la fatiga del material, se ha observado que con la ruptura de la fibra en una matriz con enlace/quebrado, el módulo elástico decrece, y el amortiguamiento mecánico incrementa. Pruebas mecánicas dinámicas pueden considerarse necesarias como una técnica en uso para monitorear fatiga. Si los cambios son graduales en las propiedades mecánicas dinámicas, un objeto puede ser removido del servicio antes del daño catastrófico de falla.

1.8.3.3.- Resistencia al impacto

La resistencia al impacto de los compósitos es poco menos compleja que la de polímeros sin relleno por el rol que juegan las fibras y la interfase en adición al polímero. Si la energía es concentrada en un volumen pequeño, el material falla de una manera frágil, y la resistencia el impacto es baja. La influencia de las fibras para la disipación de energía se dan al menos dos mecanismos: 1) Las fibras pueden salir fuera de la matriz y disipar energía por fricción mecánica. Al mismo tiempo la salida de las fibras impide la localización de esfuerzo en un área a lo largo de la fibra. 2) El deshumedecimiento controlado de las fibras, disipa energía y tiende a detener la propagación de la grieta. Las fibras (19) tienden a reducir la resistencia al impacto por dos maneras: 1) Las fibras generalmente reducen drásticamente la elongación al rompimiento y esto puede reducir el área bajo la curva esfuerzo-deformación, y 2) concentraciones de esfuerzos ocurren en la región cercana a las extremidades de las fibras, áreas de pobre adhesión, y regiones donde las fibras se contactan unas con otras.

1.8.3.4.- Propiedades Mecánico Dinámicas

Los compósitos con fibras discontinuas tienen más habilidad de perder energía que los compósitos de fibras continuas. Esto indica que mucha más energía puede ser disipada en las extremidades de las fibras y la interfase polímero-fibra en los compósitos con fibras cortas. El módulo de Young imaginario E'' incrementa con la concentración de fibras con aumento en fracción de volumen de fibras del 0.2, pero el E'' decrece a mucho muy altas concentraciones. En polímeros elastomericos rellenos con fibras cortas, ambos E' y E'' pueden ser 100 veces mas grandes que el polímero sin relleno.

Las propiedades mecánico dinámicas de los compósitos rellenos con fibras dependen fuertemente de la orientación de la fibra. El factor de disipación transversal $(E''/E')_T$

generalmente es mas grande que el factor de disipación en la dirección longitudinal $(E''/E')_L$. Esto se debe al hecho que las propiedades transversales son dominadas por la matriz, y el factor de disipación del polímero es mucho más grande que el de la fibra. Sin embargo, E''_L (módulo de Young imaginario paralelo a las fibras) puede ser más grande que E''_T (módulo imaginario en la dirección transversal). Esto es porque el módulo es muy alto en la dirección longitudinal. E''_T domina el índice $(E''/E')_T$, donde el pico del factor de disipación es una función de varias temperaturas con un ángulo de orientación.

En la deformación en corte se tiene más habilidad de perder energía que en la deformación en tensión. Las imperfecciones incrementan el factor de disipación, arriba de los valores críticos de esfuerzo o deformación, ambos módulo y factor de disipación son independientes del esfuerzo o la deformación. Alrededor del valor crítico, los módulos decrecen y el factor de disipación incrementa rápidamente. Grietas y deshumedecimiento de las fibras ambas incrementan el factor de disipación. En los pliegues transversales de entrecruzamientos laminares, el polímero es sujeto de muy altos esfuerzos. Esto altos esfuerzos incrementan el factor de disipación del propio polímero.

Los compósitos rellenos con fibras pueden ser caracterizados por su anisotropía siendo que usualmente con ésta poseen altas resistencias y dureza en una o más direcciones. Para sistemas de buenos enlaces cinco a seis módulos independientes pueden ser estimados razonablemente por ecuaciones sencillas para compósitos orientados uniaxialmente o aleatoriamente. Algunas propiedades, tales como resistencia tensil longitudinal, son determinadas primordialmente por las propiedades de las fibras. Otras propiedades, tales como la resistencia tensil transversal y la resistencia de corte interlaminar, son determinadas por las propiedades de la matriz.

La resistencia a la tensión y la resistencia al impacto son afectas por el largo de las fibras y por la resistencia de adhesión del enlace entre las fibras y la matriz. Para alcanzar una alta resistencia, las fibras deben alargarse cuando la resistencia del enlace de adhesión decrezca. Por otro lado, la resistencia al impacto tiende a incrementar cuando la resistencia del enlace decrece y cuando la longitud de la fibra decrece hasta el valor limite.

Objetivo General: Estudiar el efecto de la incorporación de aserrín modificado con silano y sin modificar en las propiedades viscoelásticas del poliestireno.

Objetivos Particulares:

- 1.- Detectar los cambios en viscoelasticidad del compósito con cargas de 10, 20, 30 y 40% en peso de aserrín.
- 2.- Ver el comportamiento viscoelástico del compósito con respecto a la distribución de tamaño del aserrín.
- 3.- Comparar los resultados de compósitos con aserrín tratado y sin tratar.
- 4.- Realizar pruebas mecánicas para obtener los cambios a nivel macromolecular.

Hipótesis: La compatibilidad inducida entre poliestireno y aserrín afecta significativamente en las propiedades viscoelásticas del compósito.

2.- METODOLOGÍA

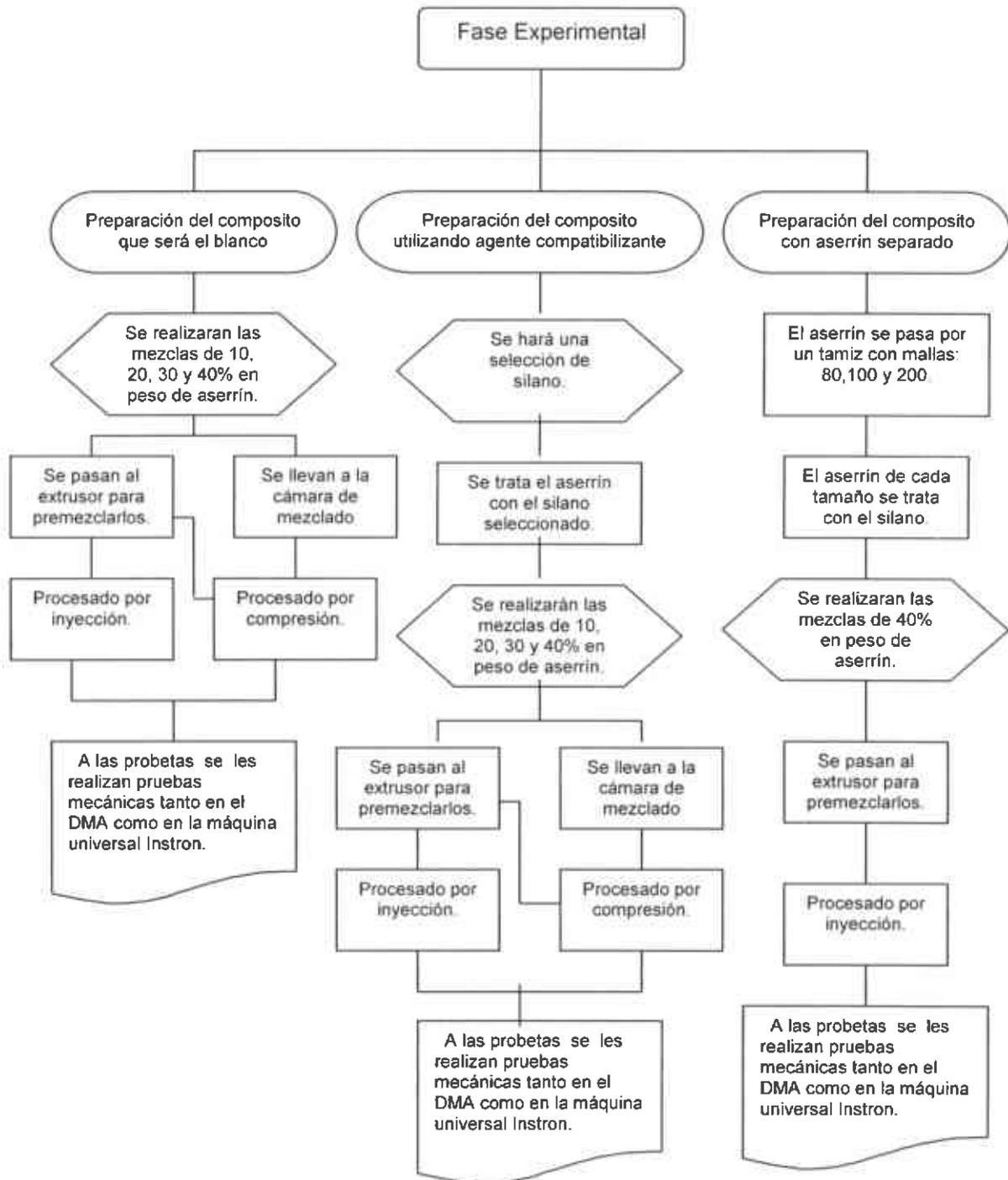


Figura 2.1.- Diagrama de flujo de la metodología

2.1.- MATERIALES

Poliestireno cristal surtido por Polímeros Nacionales, aserrín de pino de una fábrica de puertas de rejilla. Agente acoplante silano, de Dow Corning de acuerdo con la Tabla 2.1.

Tabla 2.1.- Descripción de los silanos utilizados.

| Silano | Nombre | Estructura | Descripción |
|--------|-------------------------------------|--|---|
| Z-6300 | Viniltrimetoxisilano | $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ | Agente acoplante para hules con relleno mineral, entrecruzador. |
| Z-6011 | Aminopropiltrietoxisilano | $\text{H}_2\text{NC}_3\text{H}_6 - \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ | Agente acoplante para termofijos y resinas, termo con relleno de vidrio o mineral. |
| Z-6020 | Aminoetilaminopropiltrimetoxisilano | $\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NHC}_3\text{H}_6 - \text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ | Agente acoplante para termofijos y resinas termo con relleno de vidrio y mineral. |
| Z-6030 | Metacriloxipropiltrimetoxisilano | $\text{H}_2\text{C} = \text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OC}_3\text{H}_6 - \text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ | Agente acoplante para sistemas de resinas insaturadas. |
| Z-6341 | Octiltrietoxisilano | $\text{C}_8\text{H}_{17} - \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ | Ideal para el tratamiento de una variedad de sustratos. Alta repelencia de agua y compatibilidad con orgánicos. |
| Z-6075 | Viniltriacetoxisilano | $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ | Promotor de adhesión para poliéster, Poliolefinas, sustratos de acrílico. |

Tabla 2.2.- Características de los silanos utilizados.

| Silano | Vida de uso (días) | Punto de Ebullición (C) | Viscosidad cinemática/cinética (cestlestok) | Temperatura mínima de Ignición (C) | Peso molecular (g/mol) | Pureza (%) | Gravedad específica (a 25 C) | Índice de refracción | Punto de Fusión (C) |
|--------|--------------------|--------------------------|---|-------------------------------------|------------------------|------------|------------------------------|----------------------|----------------------|
| Z-6300 | 1080 | 125 | 0.56 | | 148 | 99 | 0.97 | | |
| Z-6011 | 720 | | 1.1 | 96 | 221.37 | 98.5 | 0.946 | | |
| Z-6020 | 1080 | | 5 | 85 | 222 | 100 | 1.03 | 1.445 | |
| Z-6030 | 540 | | 2.5 | 138 | 248.35 | 98 | 1.04 | 1.43 | 190 |
| Z-6341 | 720 | | | 63 | 276 | 98 | 0.875 | | |
| Z-6075 | | 220 | | 88 | 232 | | 1.16 | | |

2.2.- TRATAMIENTO DEL ASERRÍN

2.2.1.- Clasificación de tamaño

El aserrín fue tamizado empleando las mallas 80, 100 y 200, sin aplicar secado previo y manteniendo un tiempo de agitación de 30 min en el tamiz. Los resultados fueron los siguientes:

| Malla | % | Tamaño (micras) |
|-------|-------|-----------------|
| 80 | 39.80 | >177 |
| 100 | 12.64 | 177-150 |
| 200 | 33.51 | 150-74 |
| Plato | 13.97 | <74 |

2.2.2.- Preparación de muestras con agente de acoplamiento

Primeramente se realizó una selección del silano; el aserrín sin separar, en lotes de 60g, se sometió a tratamiento con silano como sigue:

Los silanos se agregaron correspondiendo al 1% del peso del poliestireno a utilizar, esta cantidad se diluye en agua para tener una concentración de entre 0.1% y 0.5% del silano. La preparación de la solución es sencilla, tan sólo se vierte agua en un vaso de precipitado, se pone en agitación y se agrega el silano; después de 5 min., sin retirar la agitación, se agrega el aserrín y se deja 10 min para que se impregne, luego se coloca el aserrín en un recipiente, dejándolo ahí por 3 días para su secado. Después se prepararon mezclas de 40% en peso

de aserrín tratado con cada uno de los silanos y una con aserrín sin tratar, que fungió como blanco, en una cámara de mezclado Type 6 Mixer/Measuring Hand colocada en un C.W. Brabender PlastiCorde DIGI-SYSTEM Torque Rheometer modelo DDRV752, permaneciendo en ésta 10 min a una temperatura de 180° C. Una vez mezcladas se trituran, para después realizar las probetas por medio de compresión manejando la prensa CARVER INC. a 180° C con una presión de 4 Ton métricas durante 5 min.

Con el fin de seleccionar el silano que afectara más positivamente las propiedades mecánicas se practicaron pruebas de tensión en la maquina universal instron y en el DMA RSA3 TA Instruments: barrido de deformación, temperatura (en modo de flexión con una geometría de 3 puntos (25mm) a una frecuencia de 1 Hz y una amplitud de deformación de 0.1%) y creep (geometría de 3 puntos (40mm) a una fuerza de 600g), también las probetas fueron quebradas utilizando nitrógeno líquido y llevadas al SEM para observar su morfología.

2.2.3.- Para las diferentes muestras

Ya seleccionado el silano, se trato el aserrín de la forma arriba señalada para realizar las mezclas del estudio, aquí cabe señalar que el aserrín separado solo fue para mezclas al 40% para ver el efecto del tamaño del aserrín en el compósito.

2.3.- MEZCLADO

2.3.1.- Incorporación mediante extrusor

El aserrín (sin separar) tratado y sin tratar se mezclaron con el poliestireno en un extrusor BEUTELSPACHER tipo 2523 con 3 zonas de calentamiento, barril ¾", husillo de 30 mm de diámetro y una relación L/D = 25, preparando cantidades que corresponden a los porcentajes en peso de 10, 20, 30 y 40% de aserrín como se ejemplifica en la siguiente tabla:

| % | Aserrín (g) | Poliestireno (g) |
|----|-------------|------------------|
| 10 | 400 | 3600 |
| 20 | 800 | 3200 |
| 30 | 1200 | 2800 |
| 40 | 1600 | 2400 |

Nota 1: El peso de los materiales es para producir alrededor de 3 Kg. de compósito

Del aserrín separado y tratado se prepararon mezclas de 40% en peso utilizando el extrusor con la siguiente relación:

| Malla | Aserrín (g) | Poliestireno (g) |
|-------|-------------|------------------|
| 80 | 1053 | 1560 |
| 100 | 334 | 480 |
| 200 | 885 | 1290 |
| Plato | 369 | 540 |

Una vez pesados según su relación se colocaron el aserrín tratado/sin tratar y el poliestireno en un recipiente para premezclarlos, después se pasaron al extrusor previamente calentadas las 3 zonas a 170° C; manteniendo a esta temperatura el proceso y a 23 Hz. Después de extruido se tritura para poder procesarlo.

2.3.2.- Incorporación mediante cámara de mezclado

Para mezclar en la cámara: Type 6 Mixer/Measuring Hand colocada en un C.W. Brabender Plasti-Corder DIGI-SYSTEM Torque Rheometer Modelo DDRV752, se utilizan los mismos porcentajes como sigue:

| % | Aserrín (g) | Poliéstereno (g) |
|----|-------------|------------------|
| 10 | 6 | 55 |
| 20 | 11 | 44 |
| 30 | 15 | 40 |
| 40 | 18 | 27 |

Nota 2: Estas cantidades son en relación a la capacidad de la cámara, se realizaron 3 o 4 mezclas por cada porcentaje.

Se coloca primero el poliéstereno, una vez estabilizado el torque como a los 4 min se le agrega el aserrín tratado/sin tratar para continuar con 6 min de mezclado; obteniendo 10 min totales en la cámara a una temperatura de 180°C y 20 rpm. Después el compósito es triturado para su procesamiento posterior.

2.4.- PROCESAMIENTO

2.4.1.- Inyección

Los diferentes compósitos obtenidos por extrusión se llevan a una máquina de inyección: NegriBossi V55-200, en la cual el molde empleado tiene la forma de probetas ASTM necesarias para las pruebas mecánicas. El perfil de temperatura de inyección fue 185, 185, 190 y 195° C, con una carrera de dosificación de 100 mm, presión de primer paso 120 bar, presión de segundo paso 50 bar y la velocidad de rotación del husillo de 115 rpm. El molde se mantuvo a 70° C, con una presión de abertura de 40 bar, pausa de refrigeración de 45 s, presión de cierre del molde 100 bar, presión de expulsión 15 bar.

2.4.2.- Compresión

Los compósitos obtenidos por mezclado en la cámara se moldearon por compresión utilizando una prensa CARVER INC. con calentamiento y 12 Ton métricas de fuerza máxima de cierre, en este proceso se tiene una placa con la figura de las probetas necesarias para las pruebas mecánicas de tensión y otro para las probetas que se utilizan en el DMA. Se aplicó una temperatura de 180° C y a una presión de 5 Ton.

2.5.- MEDICIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS

A las probetas obtenidas de cada uno de los procesos anteriores se les realizaron las siguientes pruebas:

2.5.1.- Pruebas mecánicas

De acuerdo con la norma ASTM D638-99 se realizaron las pruebas de tensión con 5 repeticiones en una máquina universal Instron con capacidad de lectura desde .250Kg a 5000Kg. Se prepararon probetas del tipo III, con las dimensiones mostradas en la tabla 2.3. Las pruebas se realizaron a 25° C con una elongación en carga específica: 50lb, 100lb; carga en elongación específica: 1%, 2%; velocidad de muestreo 10 pts/s; velocidad de desplazamiento .200 in/min. Las pruebas de impacto se realizaron de acuerdo a la norma

ASTM D256 (5 repeticiones) en un equipo Tinius Olsen 406.75 J de acuerdo a el método de prueba E según esquematizado en la figura 2.2. De acuerdo a la norma ASTM D790 en la máquina universal Instron, se realizaron las pruebas de flexión con 5 repeticiones, en 3 puntos con una velocidad de muestreo de 10 (pts/s), velocidad de desplazamiento 0.25 (in/min), rango de carga total 1000 (lbf).

Tabla 2.3.- Dimensiones establecidas según la norma ASTM D638-99.

| Dimensions (see drawings) | 7 (0.28) or under | | Over 7 to 14 (0.28 to 0.55) In d | 4 (0.16) or under | | Tolerances |
|--|-------------------|-----------|----------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------------|
| | Type I | Type II | Type III | Type IV ^a | Type V ^{c,d} | |
| W—Width of narrow section ^{f,f} | 13 (0.50) | 6 (0.25) | 19 (0.75) | 6 (0.25) | 3.18 (0.125) | ±0.5 (±0.02) ^{b,c} |
| L—Length of narrow section | 57 (2.25) | 57 (2.25) | 57 (2.25) | 33 (1.30) | 9.53 (0.375) | ±0.5 (±0.02) ^c |
| WO—Width overall, min ^c | 19 (0.75) | 19 (0.75) | 29 (1.13) | 19 (0.75) | — | + 6.4 (+ 0.25) |
| WO—Width overall, min ^d | — | — | — | — | 9.53 (0.375) | + 3.18 (+ 0.125) |
| LO—Length overall, min ^h | 165 (6.5) | 183 (7.2) | 246 (9.7) | 115 (4.5) | 63.5 (2.5) | no max (no max) |
| G—Gage length ⁱ | 50 (2.00) | 50 (2.00) | 50 (2.00) | — | 7.62 (0.300) | ±0.25 (±0.010) ^c |
| G—Gage length ^j | — | — | — | 25 (1.00) | — | ±0.13 (±0.005) |
| D—Distance between grips | 115 (4.5) | 135 (5.3) | 115 (4.5) | 65 (2.5) ^j | 25.4 (1.0) | ±5 (±0.2) |
| R—Radius of fillet | 76 (3.00) | 76 (3.00) | 76 (3.00) | 14 (0.56) | 12.7 (0.5) | ±1 (±0.04) ^c |
| RO—Outer radius (Type IV) | — | — | — | 25 (1.00) | — | ±1 (±0.04) |

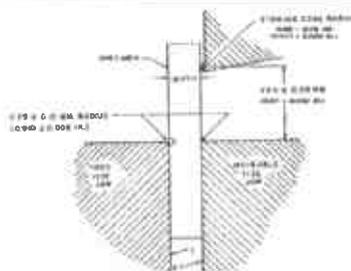


Figura 2.2.- Esquema del método de prueba E según la norma ASTM D256.

2.5.2.- Pruebas Mecánico- Dinámicas

El análisis mecánico dinámico se realizó tomando como base las normas ASTM D 4092-96 y D 4065-92, en un DMA RSA3 TA Instruments.

La primer prueba que se realizó a cada probeta fue un barrido de deformación a una frecuencia de 0.1 Hz a 35° C en modo de flexión con geometría de 3 puntos (40mm) con una pre-tensión de 100 gf, de la curva obtenida se aprecia la región lineal, siendo 0.1 la amplitud de deformación escogida para realizar las pruebas de barrido de temperatura a la misma frecuencia a un rango de temperatura de 35° C a 140° C con una velocidad de calentamiento de 5° C por minuto.

En seguida se realizaron pruebas multicroep a 80° C a las probetas de 10% en peso de aserrín tratado y a las de 40% en peso de aserrín sin tratar, con las cuales obtenemos la región viscoelástica lineal más larga y más corta para con esto marcar los parámetros de las pruebas de *creep*. Para permanecer dentro de la región viscoelástica lineal aplicamos una fuerza de 200g a una temperatura de 80° C, para las pruebas fuera de la región viscoelástica lineal una fuerza de 2500g a la misma temperatura.

De las pruebas multicroep tomamos una deformación de 0.3% estando dentro de la región viscoelástica lineal para realizar las pruebas de relajación de esfuerzo a una temperatura de 80° C.

Los barridos de frecuencia se realizaron en modo de compresión con la geometría plato-plato a una temperatura de 105° C y 0.06% de amplitud de deformación.

3.- RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1.- EVALUACIÓN MECÁNICA DE LOS COMPÓSITOS CON DIFERENTE AGENTE ACOPLANTE

Si bien, en la selección de un agente de acoplamiento adecuado, se puede aplicar en primera instancia la conocida regla de afinidad química de “lo similar disuelve (interacciona con) lo similar”, en el presente trabajo, más allá de confirmar la regla citada, se decidió aplicar criterios derivados de evaluaciones mecánicas y viscoelásticas para implicar la relación estructura-propiedad y, de esta forma, establecer las diferencias en el desempeño mecánico global.

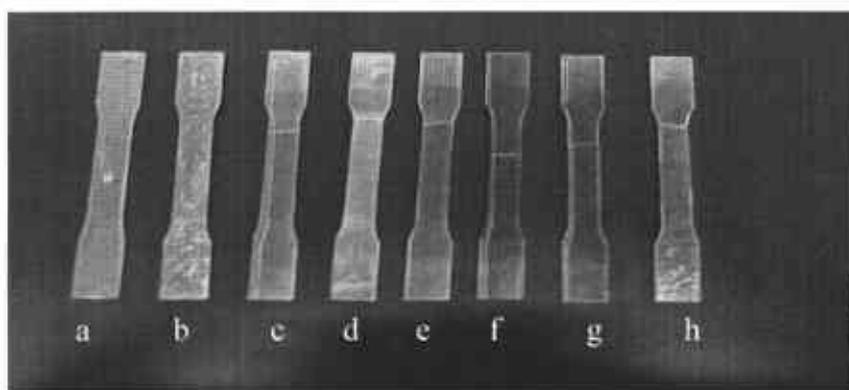


Figura 3.1.- Probetas de los compósitos con 40% en peso de aserrín para las pruebas de tensión a) PS b) PS/aserrín c) Z-6030 d) Z-6341 e) Z-6300 f) Z-6011 g) Z-6020 h) Z-6075.

En la Fig. 3.2 se muestran los resultados de las pruebas de tensión para los compósitos con 40% en peso de aserrín tratado con los diferentes silanos (cámara/compresión), en donde se aprecia que el poliestireno presenta el mayor valor de cedencia con respecto a los materiales compuestos con aserrín y agentes de acoplamiento (silano), asimismo considerando el valor promedio, los compósitos con aserrín tratado con silano Z-6030, Z-6075 y Z-6011 presentan mayor esfuerzo de cedencia que el compósito con aserrín sin tratar y los 3 compósitos restantes, siendo el mayor el Z-6030. Esto puede deberse a la cantidad de grupos hidroxilo presentes en el compósito, ya que una baja densidad de éstos en la superficie de las fibras, debida a la modificación con el silano, mejora su interacción con la matriz. Wolfgang et al. (10) concluyen que el carácter hidrofílico de las fibras es responsable de la pobre adhesión entre el polímero y la fibra.

En la Fig. 3.3 se observa que el esfuerzo máximo decrece al agregarle aserrín al poliestireno, solo los compósitos con los silanos Z-6030 y Z-6075 presentan un valor de esfuerzo promedio mayor que el compósito con aserrín sin tratar. Con esto podemos decir que con estos dos silanos tenemos una mejor interacción entre el aserrín y el poliestireno.

En la Fig. 3.4 se muestra que el módulo de Young en todos los compósitos presenta un valor muy por encima del poliestireno, los valores son muy cercanos pero es más alto en el compósito sin tratamiento y el valor mas bajo lo presenta el Z-6030. Thomas P. Selvin et al.

(18) hacen hincapié en que una pobre dispersión de las fibras provoca que el módulo decrezca, tomando esto en cuenta y los resultados del módulo tenemos que probablemente las fibras tratadas con los silanos se dispersen menos en el poliestireno, esto puede deberse a que por el efecto del silano estén unidas dos o más fibras. Cristian Neagu et al. (12) observaron que el módulo de Young longitudinal en los compósitos con fibras de madera es más alto que el módulo de Young transversal. Observando las barras de error nos damos cuenta que en cuanto a los compósitos no existe variación considerable entre tratar y no tratar el aserrín, esto podemos atribuirlo a que debido a la concentración que se tiene de silano aunado a las características del poliestireno, estas pruebas no resultaron sensibles para identificar beneficios de compatibilidad.

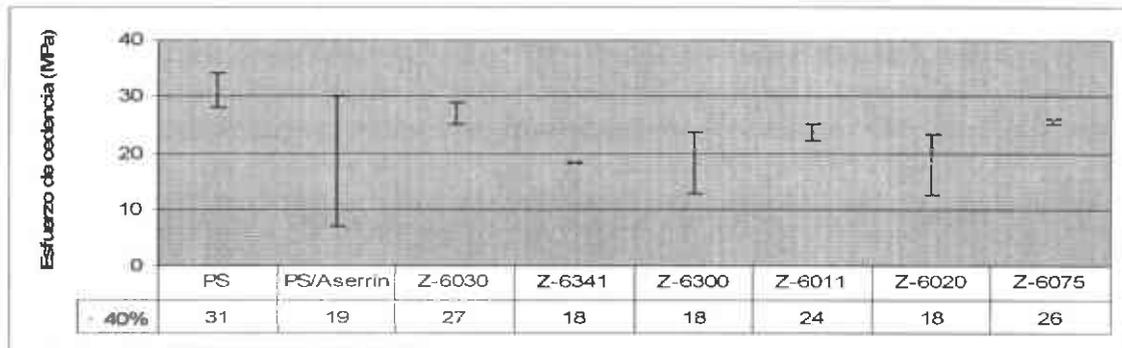


Figura 3.2.- Resultados de las pruebas de tensión con 5 repeticiones, mostrando el esfuerzo de cedencia de los compósitos con 40% de aserrín y el Poliestireno solo (cámara/compresión).

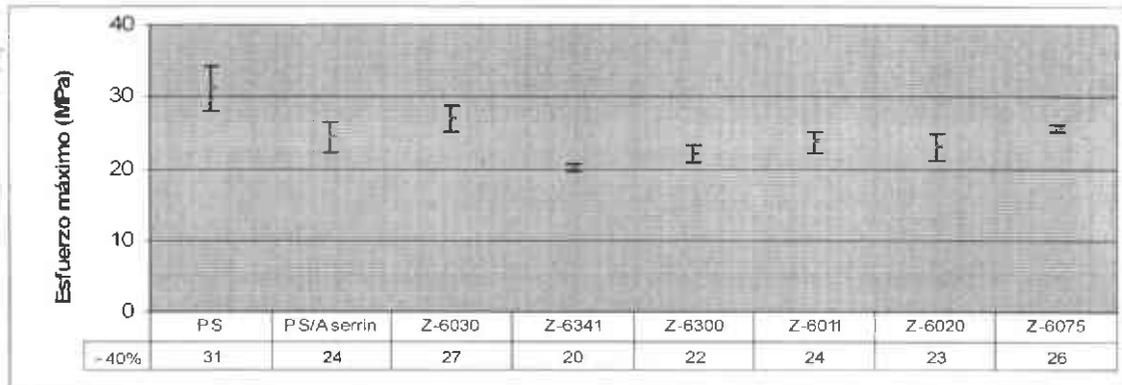


Figura 3.3.- Resultados de las pruebas de tensión con 5 repeticiones, mostrando el esfuerzo máximo de los compósitos con 40% de aserrín y el Poliestireno (cámara/compresión)

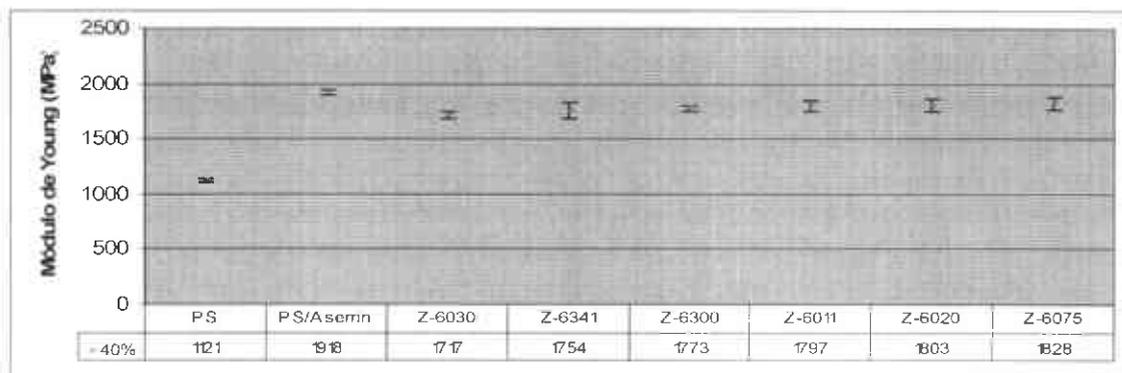


Figura 3.4.- Resultados de las pruebas de tensión con 5 repeticiones, mostrando el módulo de Young de los compósitos con 40% de aserrín y el Poliestireno solo (cámara/compresión).

De los resultados en el DMA, en la Fig. 3.5 puede observarse que después de la T_g , la presencia de aserrín eleva considerablemente el módulo de almacenamiento (E') con respecto al poliestireno puro; situación que obedece a la mayor contribución elástica derivada de la alta concentración de aserrín (45). Asimismo, los valores de módulo y la longitud de la región elastomérica no se ven significativamente afectados en función del tratamiento empleado. También, es importante señalar que la transición vítrea no se ve afectada por el relleno, independientemente del tratamiento.

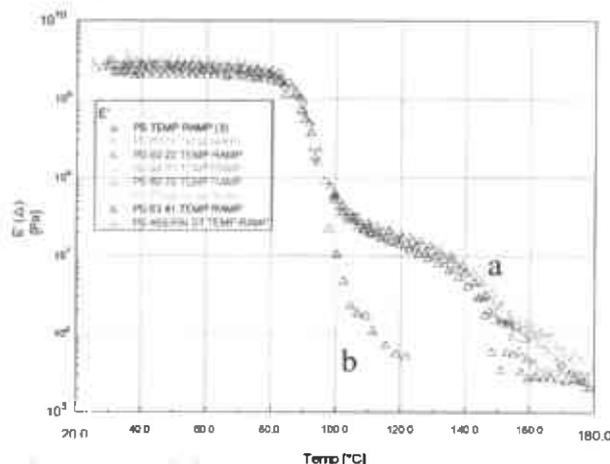


Figura 3.5.- Barrido de temperatura a) compósitos PS/aserrín con 40% en peso b) PS (cámara/compresión)

En la Fig. 3.6 se realizó un estudio multicreep a diferentes fuerzas o cargas a una temperatura de 80°C, para encontrar la fuerza que nos ubique fuera de la región viscoelástica lineal y realizar el siguiente estudio de creep. Esto tomando en cuenta que estamos dentro de la región viscoelástica lineal cuando la relación entre fuerza aplicada y deformación adquirida son proporcionales, una vez que esta proporcionalidad se pierde estamos fuera de la región viscoelástica lineal (49).

En creep (Fig. 3.7) se aprecian diferencias significativas en el porcentaje de deformación siendo el de menor grado el compuesto tratado con el silano Z-6075 mostrándose en las gráficas una diferencia de 1.85% de deformación para el poliestireno solo y un 0.85% para el compuesto con Z-6075. Encontrando que el llevar al sistema poliestireno/aserrín tratado a condiciones de alta temperatura (inmediaciones de T_g) y aplicando un esfuerzo mas allá del límite viscoelástico lineal, se observa que la deformación de los materiales en función del tiempo es dependiente del tipo de silano utilizado.

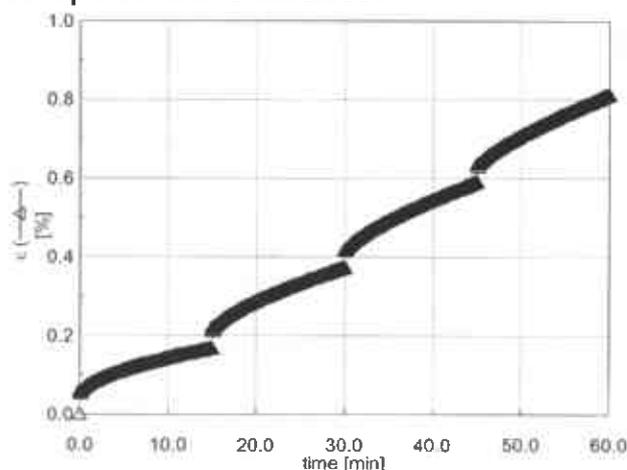


Figura 3.6.- Prueba multicreep a 80°C para el compuesto con 40% en peso de aserrín tratado con silano Z-6075 (cámara/compresión).

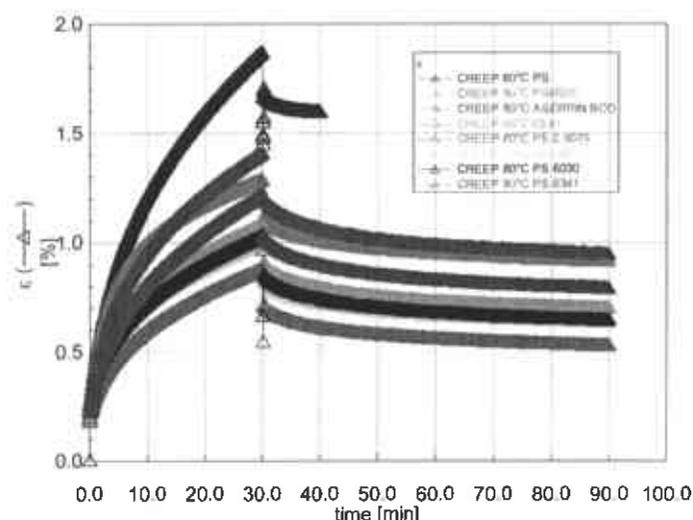


Figura 3.7.- Curvas de creep (fluencia) empleando una fuerza fuera de la región viscoelástica lineal para los compósitos con 40% en peso de aserrín tratado con los silanos y el PS.

La Fig. 3.8 contiene las micrografías de las cuales se aprecia que en todos los compósitos, tratando el aserrín con los silanos, existió adherencia entre la madera y el poliestireno; pero éstas por sí solas no pueden ser utilizadas para elegir con cual de ellos existe mayor compatibilización. En ellas solo se puede observar una diferencia en la forma en que se quiebra la astilla de la madera, encerrada en círculo azul, así como su apariencia.

En las pruebas de tensión los compósitos con más alto esfuerzo de cedencia fueron los tratados con los silanos Z-6030, Z-6075 y Z6011, de los compósitos con aserrín tratado el que presento mayor módulo de Young fue el compósito con silano Z-6075, con estas pruebas se obtiene que el compósito con aserrín tratado con silano Z-6075 es uno de los más resistentes y el más rígido de los compósitos tratados, en la tabla 3.1 se muestra en porcentajes los cambios en propiedades. En creep el que menos se deformó fue el compósito con silano Z-6075, por lo que se concluyó utilizar el silano Z-6075 para tratar el aserrín y preparar los compósitos siguientes. Para reforzar la selección del silano se realizaron pruebas de TGA en donde se aprecia el efecto de los silanos dándole mayor estabilidad térmica al compósito, pruebas de IR de las cuales se revela el grado de acción del silano en el aserrín midiendo en el espectro el pico característico de los grupos hidroxilo (OH), además para corroborar el efecto del silano en el aserrín se realizó una prueba de hidrofobicidad al aserrín tratado con el silano Z-6075. Las gráficas y fotografías de estas pruebas están en el apartado de anexos.

Tabla 3.1.- Efecto que tiene en las propiedades mecánicas y viscoelásticas del PS el agregar 40% en peso de aserrín tratado/sin tratar

| Silano | Pruebas de tensión | | | Creep | | |
|--------|--------------------|-----------------|----------------------|------------------|-------------------|-------|
| | Módulo de Young | Esfuerzo máximo | Esfuerzo de cedencia | % de deformación | % de recuperación | |
| 40% | sin tratamiento | ▲ 71.18% | ▼ 21.80% | ▼ 39.99% | ▼ 24.73% | ▲ 10% |
| | Z-6011 | ▲ 60.38% | ▼ 23.45% | ▼ 23.45% | ▼ 46.47% | ▲ 14% |
| | Z-6020 | ▲ 60.93% | ▼ 25.94% | ▼ 41.84% | ▼ 31.18% | ▲ 7% |
| | Z-6030 | ▲ 53.19% | ▼ 13.09% | ▼ 13.09% | ▼ 45.16% | ▲ 13% |
| | Z-6075 | ▲ 63.15% | ▼ 17.20% | ▼ 17.60% | ▼ 53.22% | ▲ 15% |
| | Z-6300 | ▲ 58.24% | ▼ 28.81% | ▼ 40.90% | ▼ 42.47% | ▲ 13% |
| | Z-6341 | ▲ 56.48% | ▼ 35.34% | ▼ 41.30% | ▼ 34.94% | ▲ 12% |

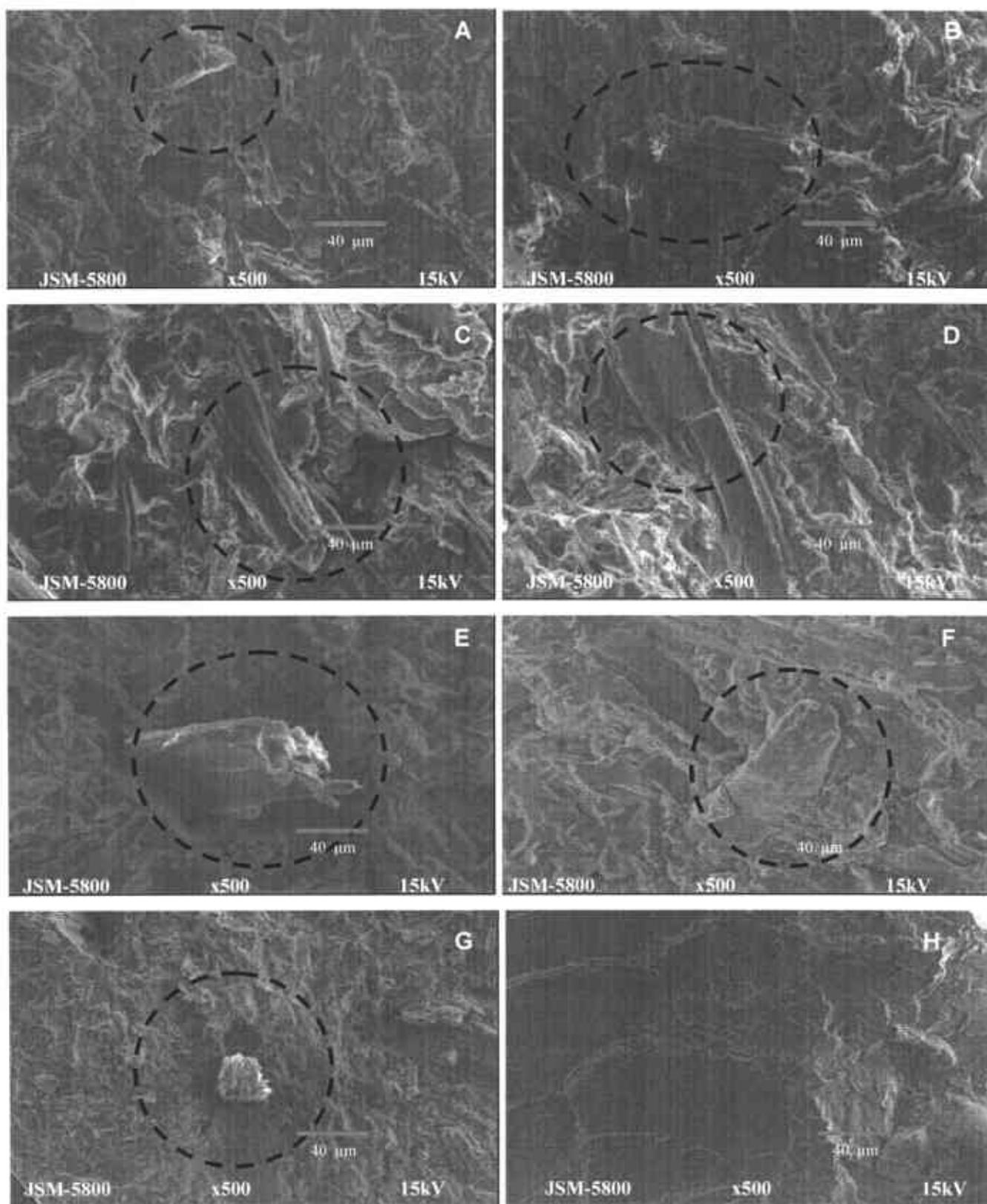


Figura 3.8.- Micrografías en SEM de los compósitos PS/40% aserrín (cámara/compresión) a una magnificación x500
A) Z-6030 B) Z-6075 C) Z-6300 D) Z-6341 E) Z-6011 F) Z-6020 G) aserrín sin tratar H) Poliestireno.

3.2.- COMPÓSITOS EMPLEANDO AGENTE ACOPLANTE SILANO Z-6075

3.2.1.- Efecto del porcentaje de aserrín

Los resultados de los compósitos extrusión/compresión se muestran en la Fig. 3.9 en donde se observa que el módulo aumenta con el incremento de aserrín, esto de entrada nos marca que el solo hecho de agregar el aserrín nos da un aumento de módulo. Los compósitos en compresión tienen una orientación aleatoria de fibras, Nielsen (45) propone la siguiente ecuación $\log E_{3D} = \varnothing_1 \log E_1 + \varnothing_2 \log E_2$ para este tipo de orientación, donde el módulo de la matriz y de la fibra son E_1 y E_2 respectivamente y la fracción en volumen de las fases son \varnothing_1 y \varnothing_2 . Wolfgang et al. (10) observaron que el módulo está ligado a la cantidad de fibras y su orientación. Los compósitos sin tratar presentan un valor de módulo ligeramente mayor que los compósitos tratados, tomando en cuenta la ecuación anterior esto puede deberse a que las fibras sin tratar ocupan mayor volumen que las fibras tratadas o como se mencionó en el apartado anterior que se deba a que las fibras tratadas se dispersen menos que las fibras sin tratar.

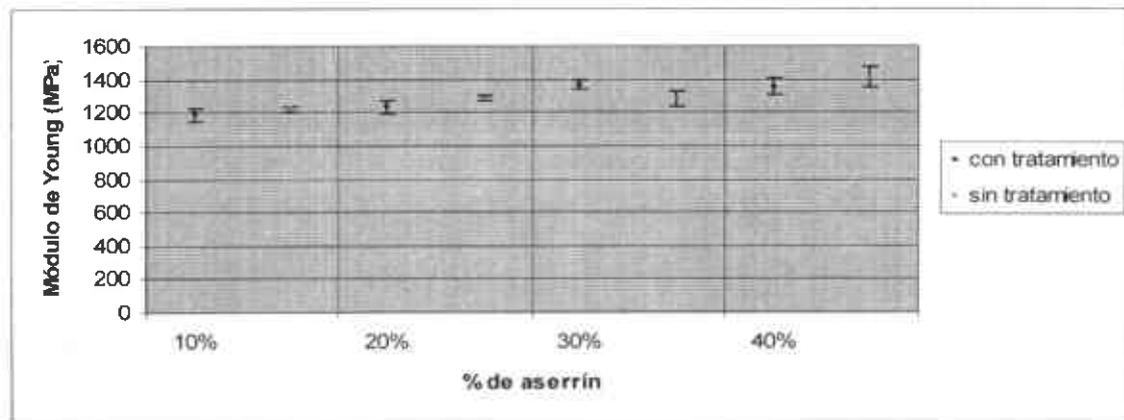


Figura 3.9.- Módulo de Young en pruebas de tensión con 5 repeticiones para los compósitos y el poliestireno (extrusión/compresión)

La resistencia tensil disminuye con el aumento de aserrín (Fig. 3.10) presentando valores muy cercanos los compósitos de 10, 20 y 40% con aserrín tratado y sin tratar, incrementándose la diferencia en los compósitos con 30%, siendo más alto el de aserrín tratado. Esto muestra que el aumento de aserrín vuelve menos resistente al compósito. Geum-Hyun Doh et al. (17) muestran que al agregar 10% de madera a PP, LDPE y HDPE el módulo aumenta y la resistencia disminuye.

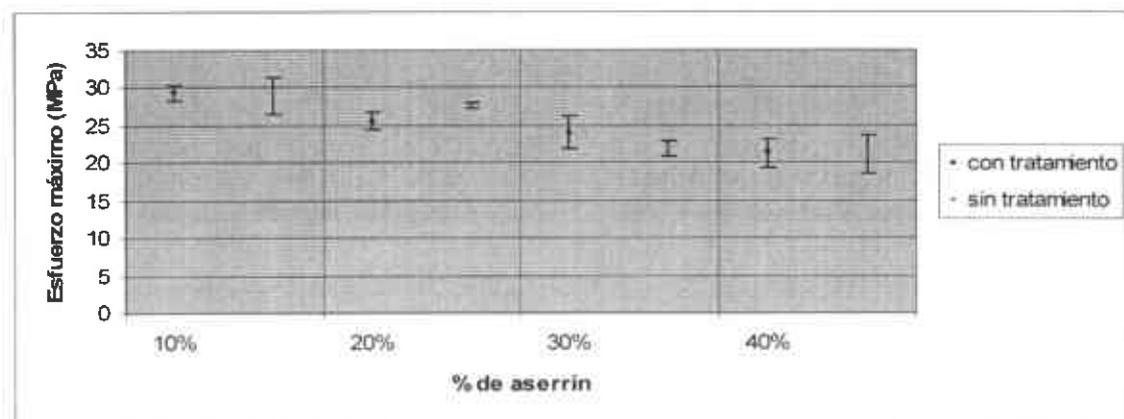


Figura 3.10.- Resistencia tensil con 5 repeticiones de los compósitos y del Poliestireno

Para los compósitos preparados en cámara/compresión también el módulo aumenta con el incremento de aserrín (Fig. 3.11), en 40% y 20% es mayor en aserrín sin tratar pero en 10 y 30% es mayor en aserrín tratado. Estos valores de módulo son mas altos que los mostrados en los compósitos extrusión/compresión, lo que nos indicaría que por este proceso tenemos mayor dispersión de fibras. En la Fig. 3.12 se aprecia que la resistencia tensil disminuye ligeramente con el aumento de aserrín, siendo más alta en los compósitos con aserrín tratado, cabe señalar que en el compósito de 20% con aserrín tratado se nota un aumento considerable en resistencia incluso por encima del poliestireno. En estos compósitos es marcada la diferencia entre aserrín tratado y sin tratar, con esto podemos decir que el mezclar en la cámara le proporciona una mayor interacción del silano con el poliestireno, reflejándose en mayor resistencia.

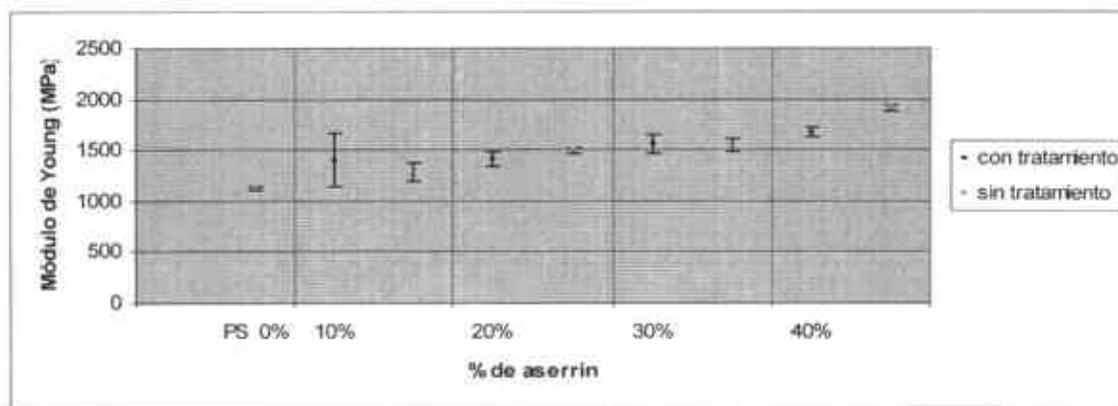


Figura 3.11.- Módulo de Young en pruebas de tensión con 5 repeticiones de los compósitos y del PS (cámara/compresión).

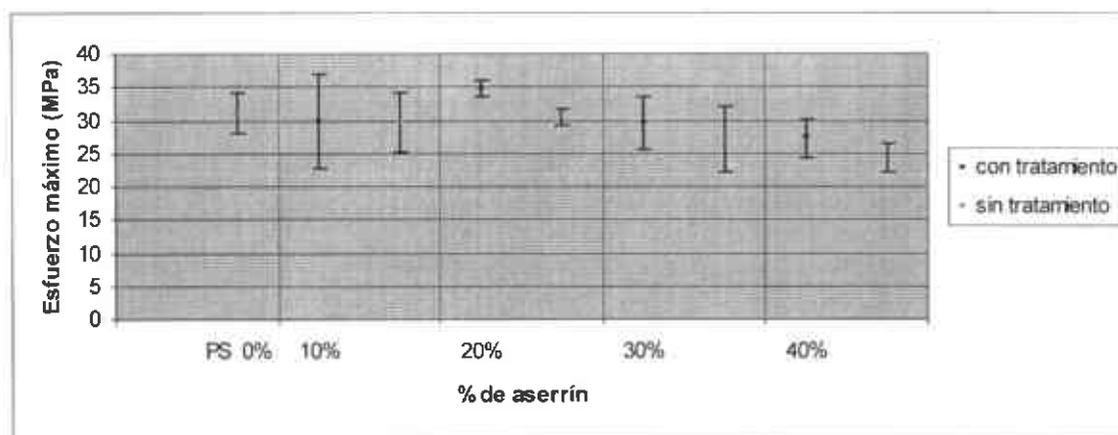


Figura 3.12.- Valores de la resistencia tensil con 5 repeticiones de los compósitos y del PS (cámara/compresión).

Es sabido que en el proceso de inyección es común la generación de líneas de soldadura en el moldeo de piezas con geometrías variadas, es por ello que se elaboraron probetas con línea de soldadura y sin línea. De los valores de la Fig. 3.13 (compósitos extrusión/inyección) se aprecia un aumento de módulo con el aumento de aserrín, siendo más altos los de aserrín sin tratar y sin línea de soldadura. Los compósitos extrusión/inyección presentan los valores de módulo más altos de los tres procesos, esto se atribuye a una mayor orientación de fibras por el proceso de inyección. La resistencia disminuye (Fig. 3.14) con el aumento de aserrín, siendo un poco más alta en compósitos con aserrín tratado y sin línea de soldadura. En estos compósitos se tienen mayores resistencias que los compósitos con los dos procesos

anteriores. Esto puede deberse a que por el proceso de inyección tenemos una orientación uniaxial de las fibras y esto puede favorecer a que se tenga una mayor área de interacción entre las fibras y el poliestireno.

Comparando los compósitos con y sin línea de soldadura no existe variación considerable en el módulo analizando el mismo porcentaje de aserrín, pero si existe un cambio drástico en lo que es la resistencia marcándose la diferencia entre más alto es el porcentaje de aserrín, teniendo menores resistencias los que tienen línea de soldadura. De acuerdo con lo anterior, se tiene que la línea de soldadura representa una región de alta concentración de esfuerzos en condiciones extremas, significándose como punto de falla y la efectividad del silano solo se aprecia en los compósitos con 10 y 20% en peso de aserrín.

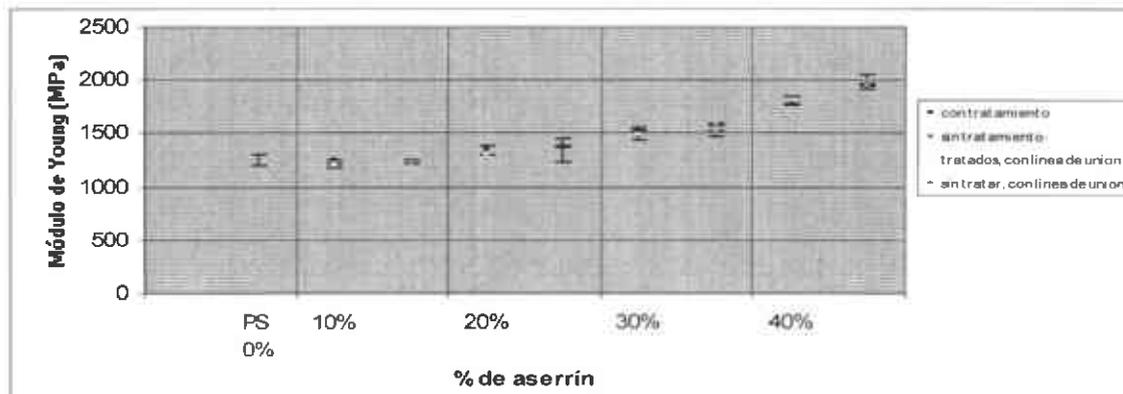


Figura 3.13.- Módulo de Young en pruebas de tensión con 5 repeticiones de los compósitos y el Poliestireno (extrusión/inyección).

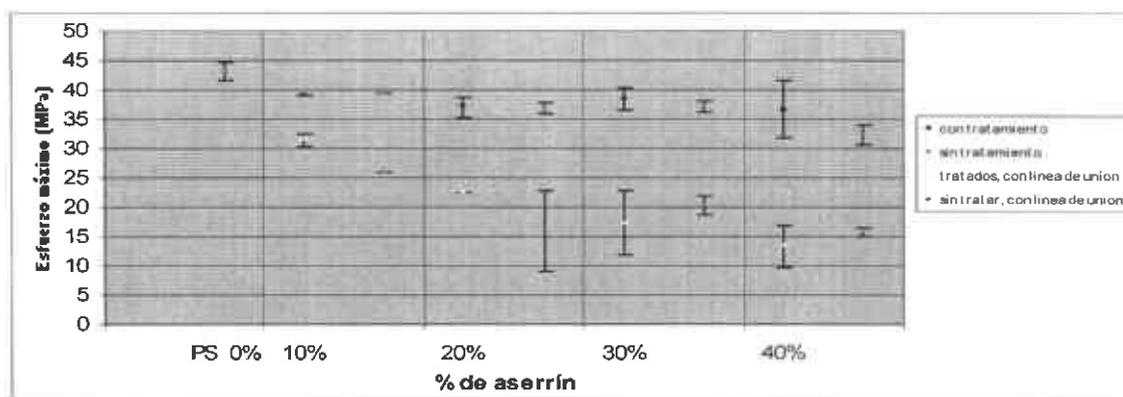


Figura 3.14.- Resistencia tensil con 5 repeticiones de los compósitos y el Poliestireno (extrusión/inyección).

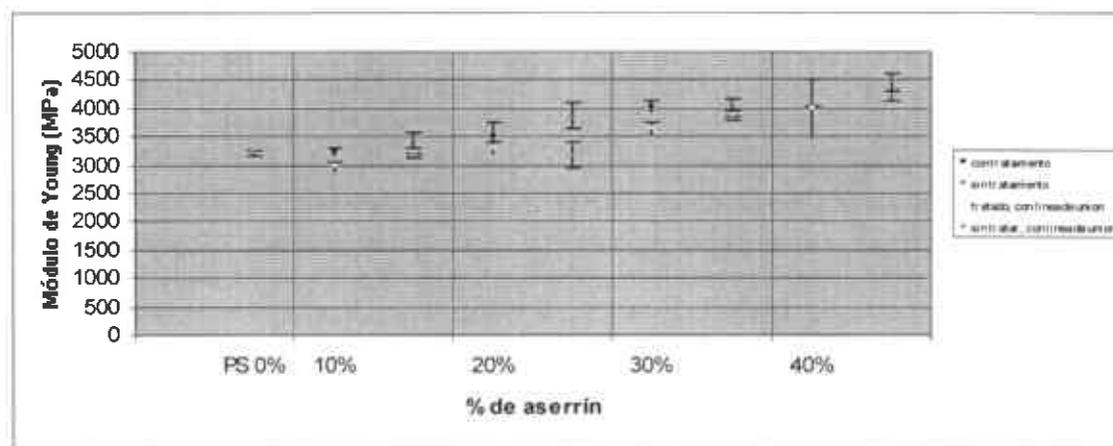
Los tres procesos dan la misma tendencia de incrementar el módulo de Young con el aumento de aserrín, mientras la resistencia a la tensión y la deformación en el rompimiento decrecen. En la tabla 3.2 se presenta en resumen como se ven afectadas las propiedades del poliestireno al incrementar el porcentaje de aserrín y las diferencias entre los procesos. En el compósito HIPS/henequen, P. Antich et al. (20) reportan en pruebas de tensión igual comportamiento aclarando que en su estudio solo utilizan un proceso cámara/compresión. Pero tomando en cuenta las barras de error, los compósitos no muestran variaciones significativas entre tener aserrín tratado o sin tratar, esto lo podemos atribuir a que por las características del poliestireno las pruebas se basan en la cantidad de relleno independientemente del tratamiento.

Tabla 3.2.- Efecto que tiene en las propiedades mecánicas del PS incrementar el porcentaje en peso de aserrín tratado/sin tratar, así como las diferencias entre procesos.

| % de Aserrín sin tamizar | Módulo de Young | | Esfuerzo máximo | | Esfuerzo de cedencia | | |
|--------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------------|-----------------|----------|
| | con tratamiento | sin tratamiento | con tratamiento | sin tratamiento | con tratamiento | sin tratamiento | |
| Cámara/compresión | 10 | ▲ 24.53% | ▲ 14.67% | ▼ 4.02% | ▼ 4.46% | ▼ 5.51% | ▼ 4.46% |
| | 20 | ▲ 26.01% | ▲ 34.05% | ▲ 12.04% | ▼ 1.93% | ▼ 2.75% | ▼ 4.42% |
| | 30 | ▲ 38.51% | ▲ 37.82% | ▼ 4.89% | ▼ 12.62% | ▼ 19.69% | ▼ 12.62% |
| | 40 | ▲ 49.33% | ▲ 71.18% | ▼ 12.04% | ▼ 21.80% | ▼ 25.70% | ▼ 39.99% |
| Extrusión/compresión | 10 | ▲ 6.16% | ▲ 9.01% | ▼ 5.42% | ▼ 6.40% | ▼ 5.42% | ▼ 6.40% |
| | 20 | ▲ 9.90% | ▲ 14.86% | ▼ 17.47% | ▼ 10.82% | ▼ 17.47% | ▼ 10.82% |
| | 30 | ▲ 21.78% | ▲ 14.51% | ▼ 22.40% | ▼ 29.41% | ▼ 22.40% | ▼ 29.41% |
| | 40 | ▲ 20.45% | ▲ 25.75% | ▼ 31.52% | ▼ 32.16% | ▼ 31.52% | ▼ 32.16% |
| Extrusión/inyección | 10 | ▼ 1.00% | ▲ 0.12% | ▼ 9.46% | ▼ 8.68% | ▲ 11.97% | ▲ 11.73% |
| | 20 | ▲ 7.12% | ▲ 12.81% | ▼ 14.02% | ▼ 14.50% | ▲ 7.79% | ▲ 2.20% |
| | 30 | ▲ 22.50% | ▲ 25.59% | ▼ 10.83% | ▼ 13.89% | ▲ 10.23% | ▲ 1.20% |
| | 40 | ▲ 44.26% | ▲ 60.00% | ▼ 15.15% | ▼ 24.79% | ▼ 15.82% | ▼ 20.19% |

La Fig. 3.15 muestra los resultados de las pruebas de flexión de los compósitos extrusión/inyección en donde el módulo aumenta con el aumento de aserrín siendo mayor en aserrín sin tratar y sin línea de soldadura, estos valores de módulo son mayores que los módulos obtenidos por tensión, esto nos comprueba la anisotropía de los compósitos y que son más rígidos en flexión que en tensión. El esfuerzo disminuye con el aumento de aserrín (Fig. 3.16), es más alto en aserrín tratado en 30 y 40% y mayor para 10 y 20% en aserrín sin tratar, aunque las diferencias son pequeñas con estas pruebas se puede apreciar que el silano le proporciona una mejor interacción al aserrín y al poliestireno.

A diferencia de las pruebas de tensión en las pruebas de flexión podemos apreciar un ligero cambio en el módulo de los compósitos con y sin línea de soldadura siendo más altos los módulos de los compósitos con aserrín sin tratar y sin línea de soldadura. En esta prueba en cuanto a cantidad de aserrín la resistencia varía muy poco, pero la resistencia de los compósitos sin línea de soldadura es casi el doble de la resistencia de los compósito con línea de soldadura, esto podemos atribuirlo a que el esfuerzo aplicado esta justo en la parte central de la probeta, región donde se generó la línea de soldadura.


Figura 3.15.- Módulo de Young en la prueba de flexión con 5 repeticiones para los compósitos y el Poliestireno (extrusión/inyección).

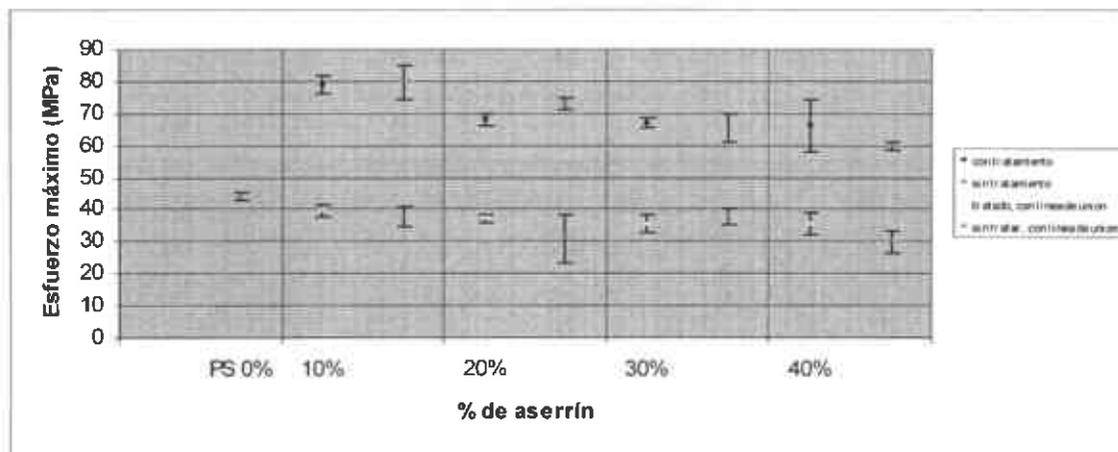


Figura 3.16.- Resistencia a la flexión con 5 repeticiones para los compósitos y el Poliestireno (extrusión/inyección).

Las pruebas de impacto no reflejaron cambios considerables debido a que la fuerza de impacto de la prueba fue demasiado alta y no fue sensible el equipo para identificar cambios. Pero en el trabajo de Thomas P. Selvin et al. (19) concluyen que la energía de impacto en el compuesto PS/TiO₂ disminuye con el aumento de TiO₂ y lo atribuyen a la naturaleza frágil del PS. Siendo más alta la energía en compósitos tratados que sin tratar.

La Fig. 3.17 es una muestra de los resultados de las pruebas en el DMA de los barridos de deformación en los cuales se aprecia el aumento de módulo de almacenamiento al aumentar el porcentaje de aserrín. Estas pruebas se llevaron a cabo con la finalidad de identificar la deformación a emplear en los barridos de temperatura, debiendo permanecer dentro de la región viscoelástica lineal.

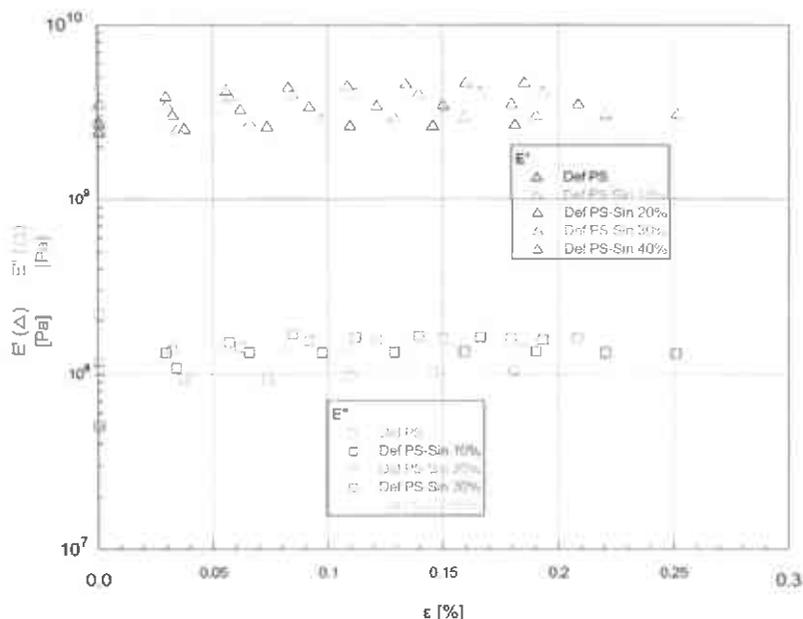


Figura 3.17.- Barrido de deformación para los compósitos con aserrín sin tratar y PS solo procesados en extrusión/compresión.

En las Figuras 3.18, 3.19 y 3.20 se observa que al incrementar el contenido de aserrín no cambia el valor de la T_g de las diferentes muestras, sin embargo genera cambios apreciables en la caída del módulo de almacenamiento, siendo más notorios dichos cambios por encima de la temperatura de transición vítrea (alrededor de 100 °C) dándonos una estabilidad en la región elastomérica en valores de módulo de almacenamiento más altos con el aumento de aserrín. Si bien, después de la T_g las moléculas de poliéstereno presentan gran movilidad, la incorporación de aserrín aporta globalmente un mayor carácter elástico, en principio, por efecto hidrodinámico, es decir, la ocupación per se por parte de la fase sólida de un mayor volumen del sistema. Al comparar los materiales tratados y sin tratar, no se advierte algún cambio significativo atribuible a la acción de acoplamiento del agente silano.

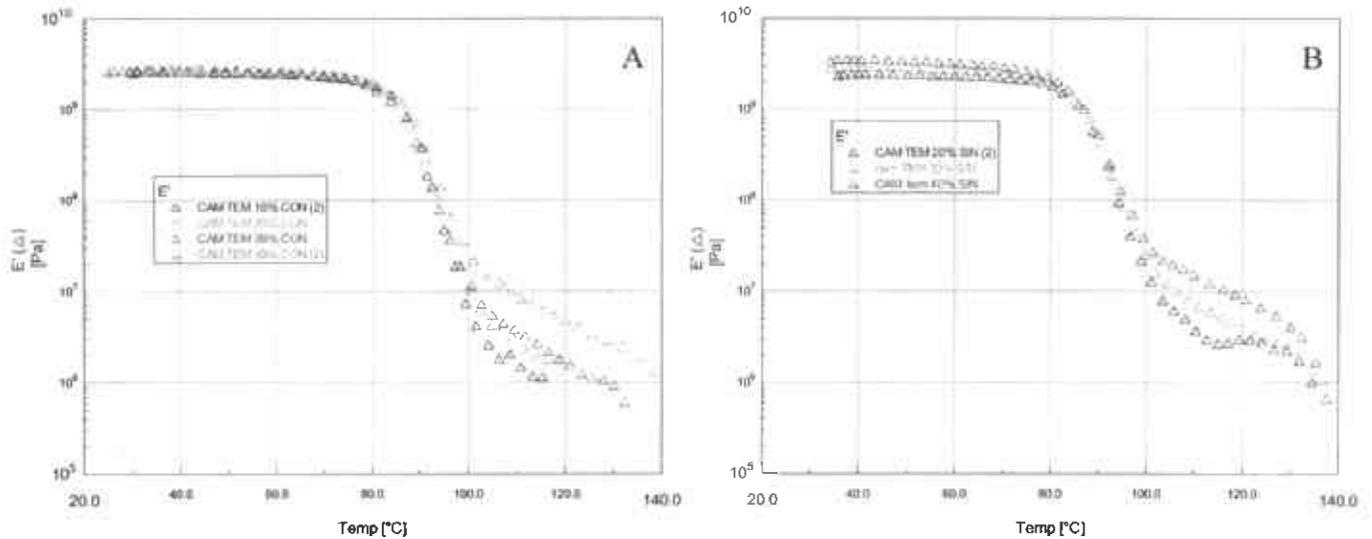


Figura 3.18.- Módulo de almacenamiento (E') A) compósitos con aserrín tratado B) compósitos con aserrín sin tratar (cámara/compresión).

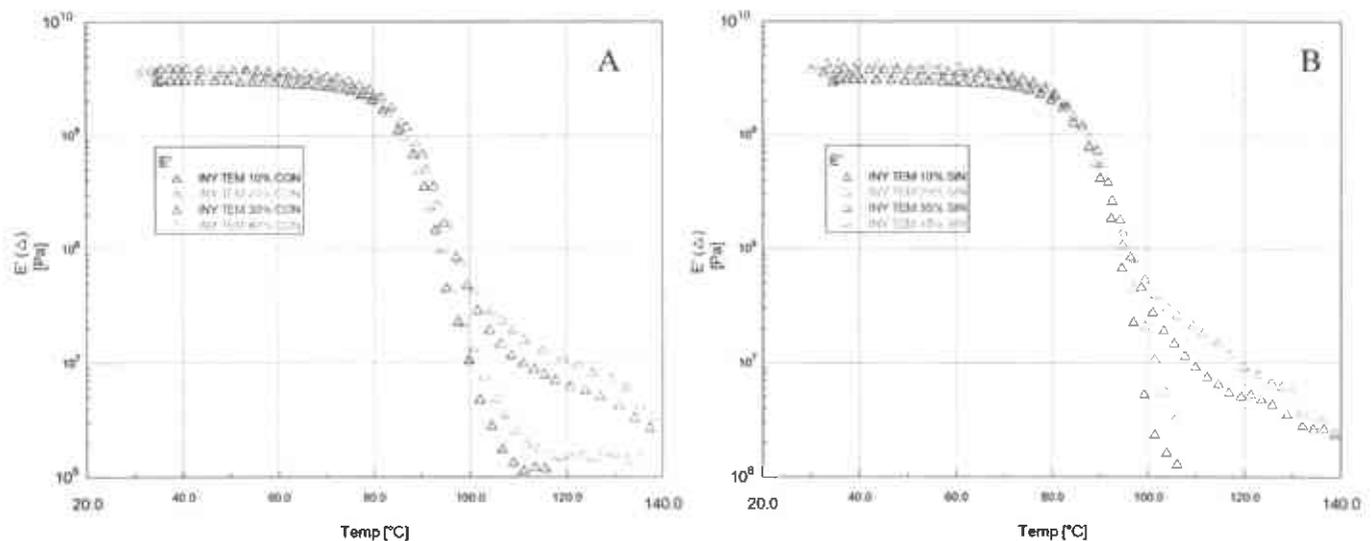


Figura 3.19.- Módulo de almacenamiento (E') A) compósitos con aserrín tratado B) compósitos con aserrín sin tratar (extrusión/inyección).

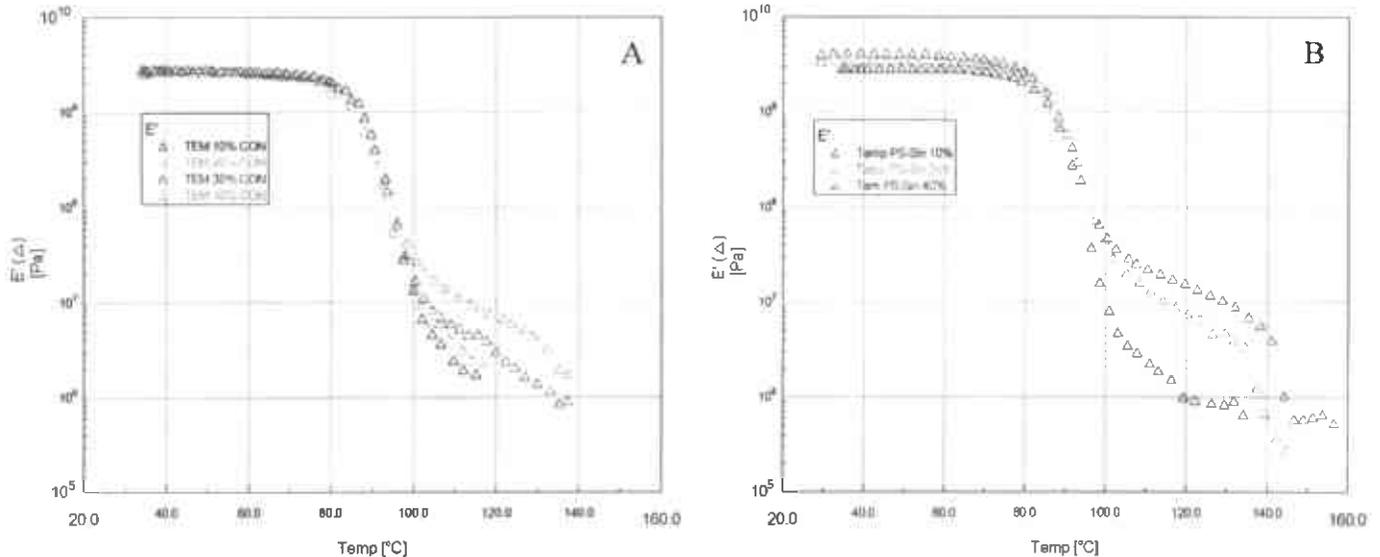


Figura 3.20.- Módulo de almacenamiento (E') A) compósitos con aserrín tratado B) compósitos con aserrín sin tratar (extrusión/compresión).

La temperatura donde se presenta el pico de $\tan \delta$ no presenta cambios significativos (Figuras 3.21, 3.22 y 3.23), lo que concuerda con la literatura (45). Por otro lado, en cuanto a la intensidad de $\tan \delta$, es conocido que la incorporación de cargas y/o rellenos generalmente disminuye la capacidad disipativa del sistema, atribuida a la fase polimérica, al incrementar la fase sólida y carácter elástico y por lo tanto la disminución de intensidad de $\tan \delta$. Sin embargo, en el estudio presente, puede observarse especialmente para el caso del sistema extrusión/inyección, que muestras con 40% en peso de aserrín elevan la intensidad del pico inesperadamente. Este hecho puede estar relacionado con mecanismos de fricción interna adicionales a los generados por la fase polimérica. Uno de estos podría asociarse a las fricciones fibra-fibra debido a la alta concentración de aserrín, similar a lo que ocurre en elastómeros reforzados con negro de humo o silica, en los cuales se presenta una importante disipación adicional provocada por la destrucción-reformación de la red de partículas. En el caso del compuesto PS/fibras de henequén K.C. Manikandan Nair et al. (18) encontraron que la variación de $\tan \delta$ tiene que ver con la orientación de las fibras, teniendo que aumentaba el pico de $\tan \delta$ con el aumento de fibra y que respecto a la orientación de las fibras los picos se ensanchaban si la fibra estaba perpendicular a la longitud de la probeta.

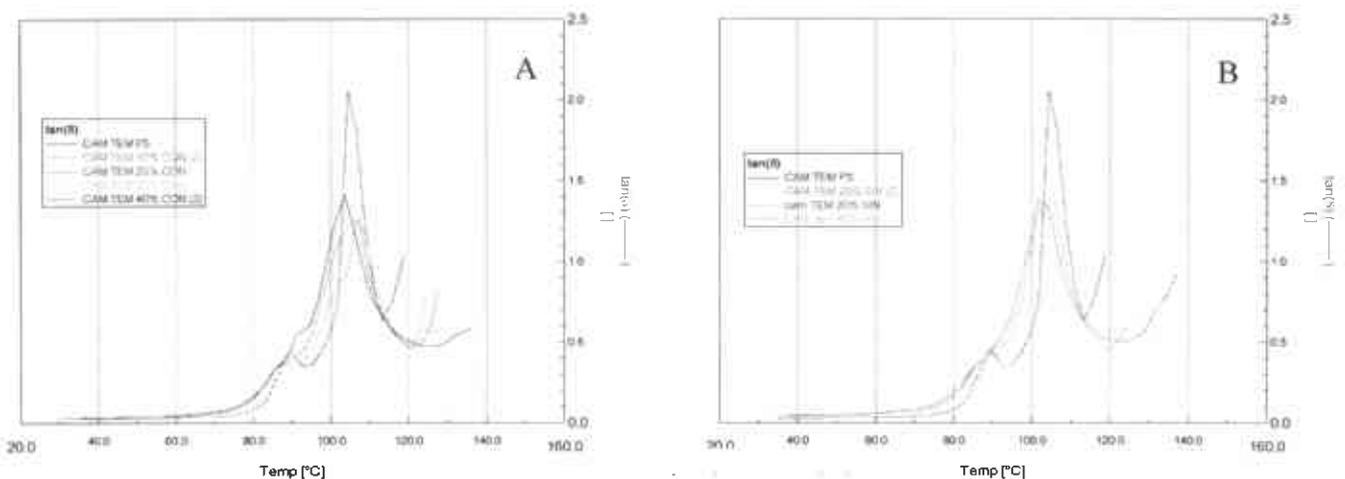


Figura 3.21.- Factor de disipación ($\tan \delta$) A) compósitos con aserrín tratado B) compósitos con aserrín sin tratar (cámara/compresión).

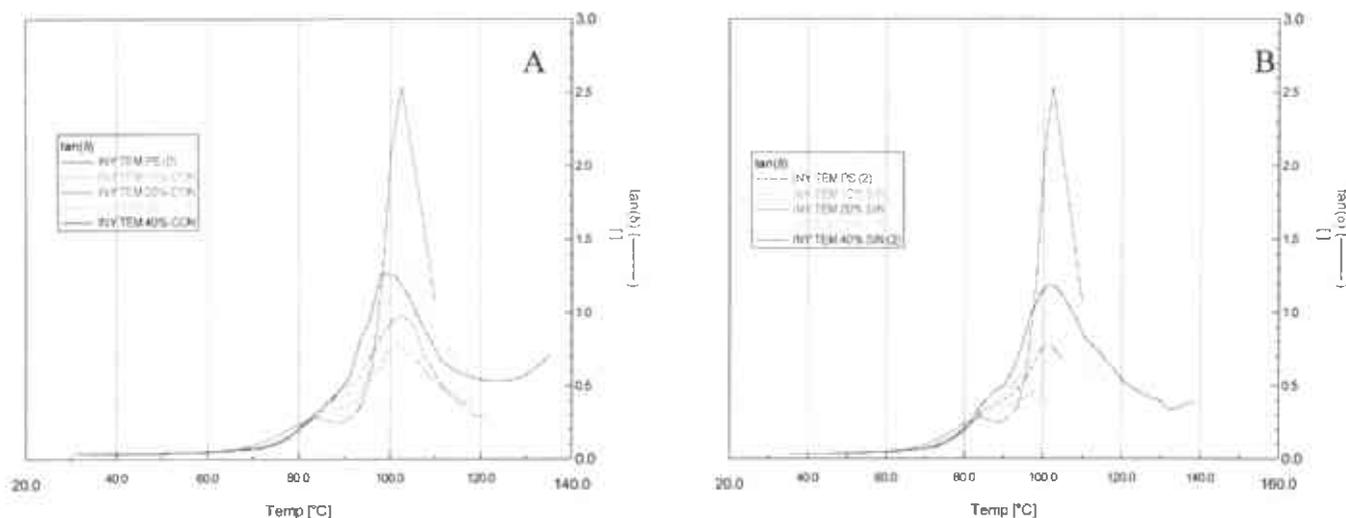


Figura 3.22.- Factor de disipación ($\tan \delta$) A) compósitos con aserrín tratado B) compósitos con aserrín sin tratar (extrusión/inyección).

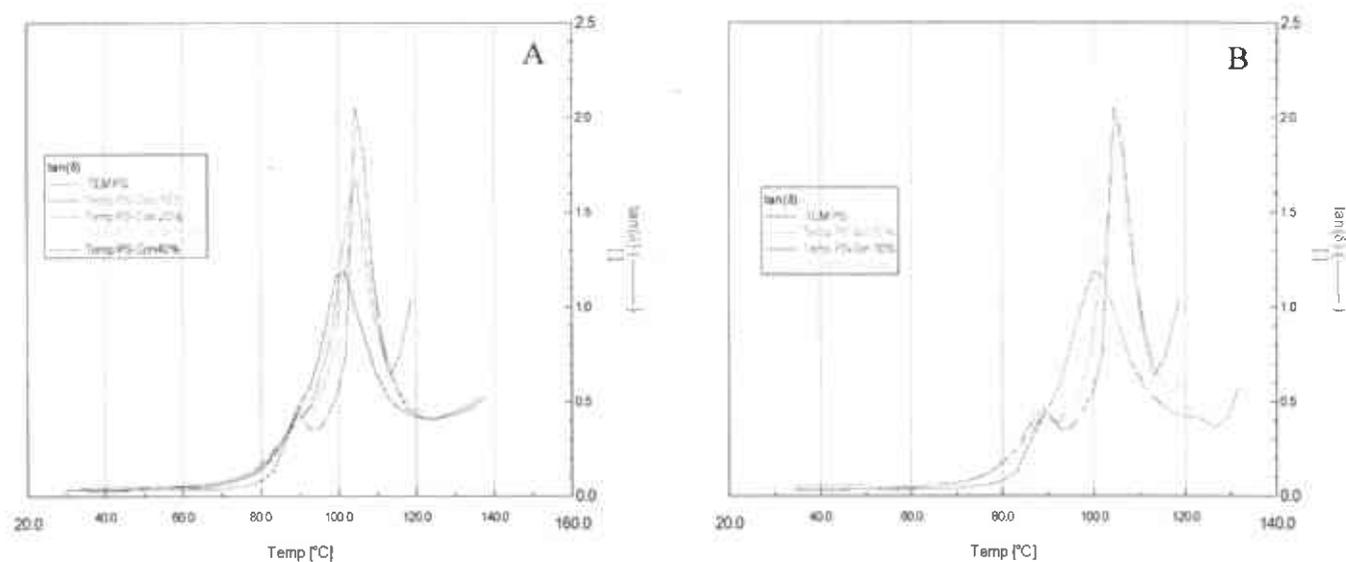


Figura 3.23.- Factor de disipación ($\tan \delta$) A) compósitos con aserrín tratado B) compósitos con aserrín sin tratar (extrusión/compresión).

Tratando de realizar una comparación puntual se aíslan en las figuras 3.24, 3.25 y 3.26 las muestras con y sin tratamiento para un 40% en peso, dado que este porcentaje apunta como más atractivo desde un punto de vista de reuso de desecho. Se puede observar mucha similitud en el módulo de ambas muestras en los tres casos, sin embargo en la figura 3.25 si se percibe un ligero incremento del módulo en la región hulsosa (rubbery plateau) para la muestra tratada, lo que en principio sugiere una mejoría de la estabilidad dimensional a alta temperatura. Por otro lado, el comportamiento de las $\tan \delta$ no arrojan diferencias que aporten información relevante.

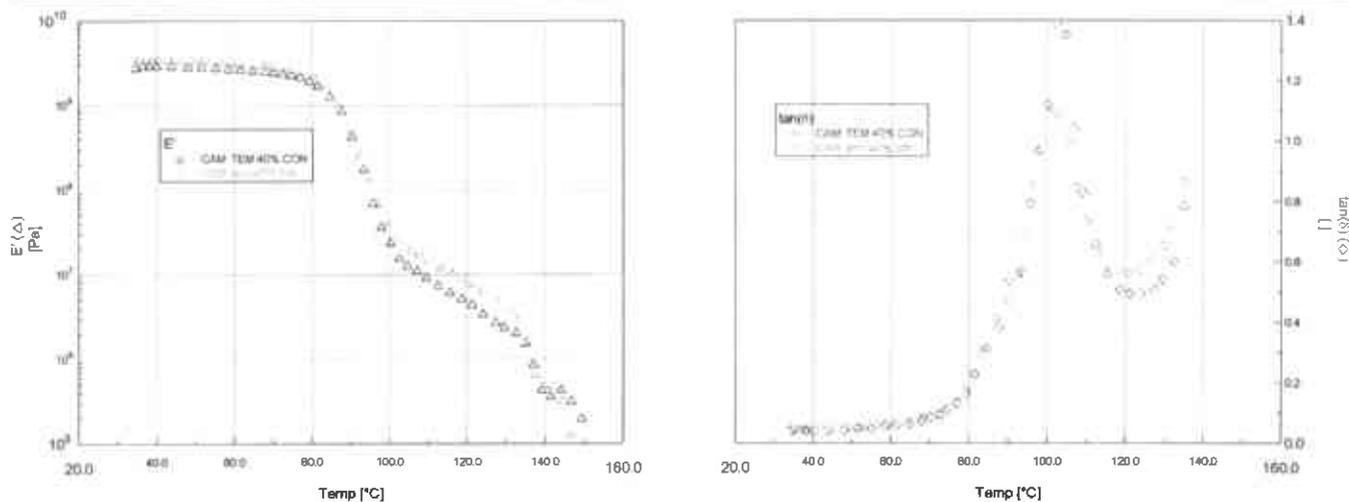


Figura 3.24.- Barrido de temperatura para los compósitos de 40% de aserrín tratado y sin tratar procesados en cámara/compresión.

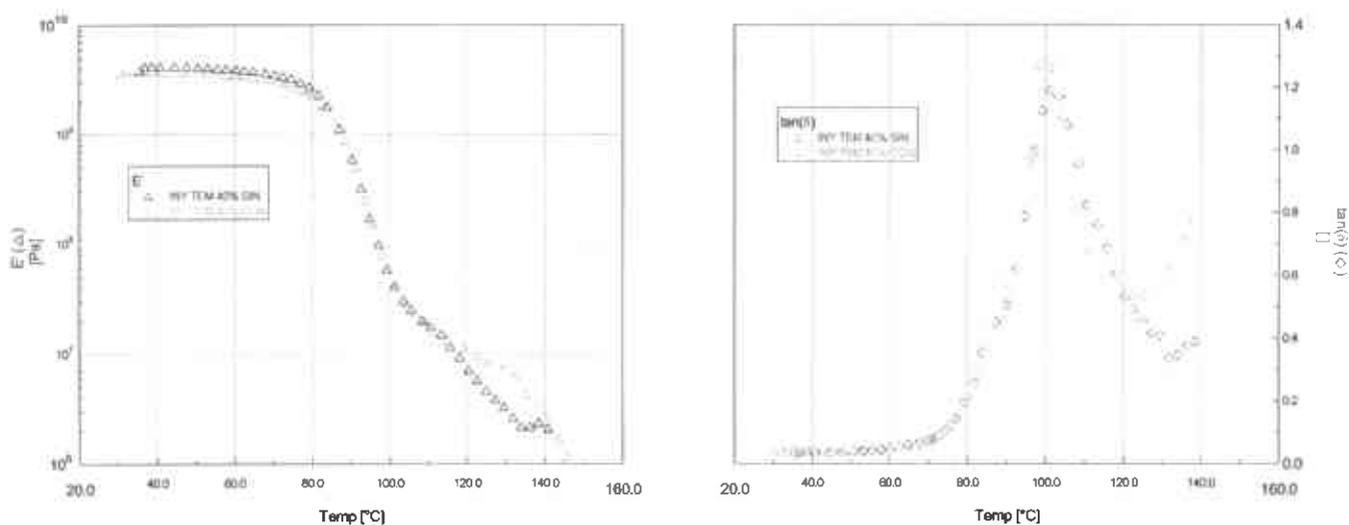


Figura 3.25.- Barrido de temperatura para los compósitos de 40% de aserrín tratado y sin tratar procesados en extrusión/inyección.

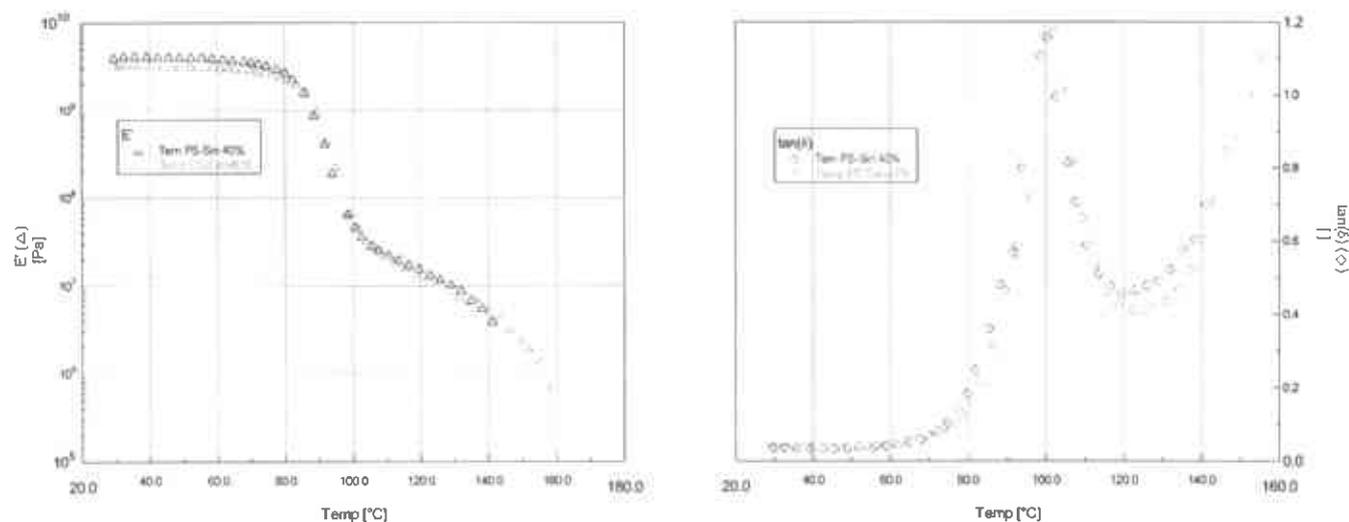


Figura 3.26.- Barrido de temperatura para los compósitos de 40% de aserrín tratado y sin tratar procesados en extrusión/compresión.

En las pruebas de creep fuera de la región viscoelástica lineal (Figuras 3.27, 3.28 y 3.29) se aprecia el efecto que tiene el porcentaje de aserrín en el grado de deformación denotando que al aumentar el porcentaje de aserrín la deformación disminuye. Debido a que el movimiento del transductor en el RSA III alcanzó su límite, algunas curvas están cortadas ya que no estaba sensando cambios. Tomando en cuenta los resultados de las pruebas mecánicas en donde al aumentar la cantidad de aserrín aumenta el módulo esto también nos habla de una disminución en la deformación. En las pruebas de creep no solo podemos ver esta misma tendencia sino además se visualizan los cambios tanto en el módulo de almacenamiento como el de pérdida, teniendo que al agregar aserrín se aumenta la deformación transitoria del compósito y disminuye la deformación permanente. Esto debido a que el aserrín aumenta la respuesta elástica en el compósito.

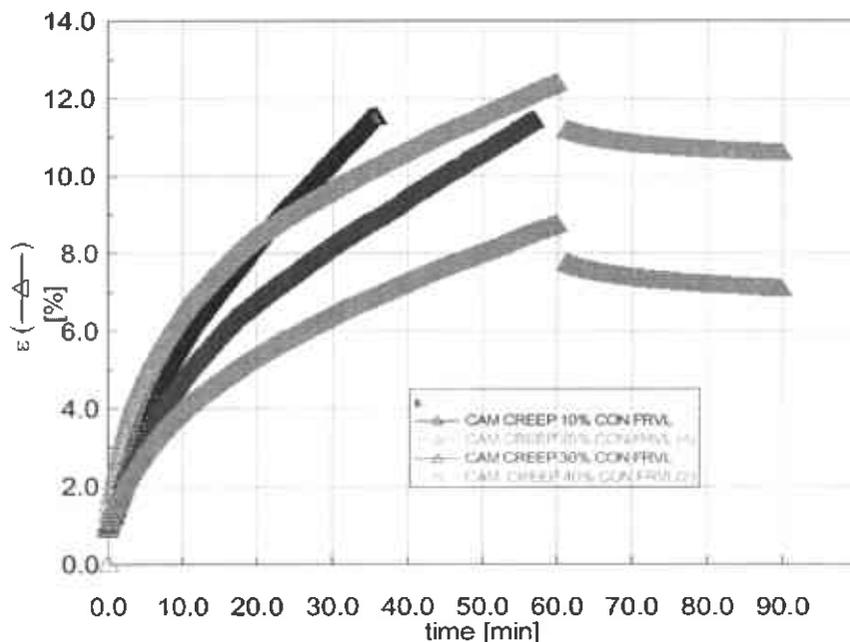


Figura 3.27.- Creep fuera de la región lineal para los compósitos con aserrín tratado preparados en cámara/compresión.

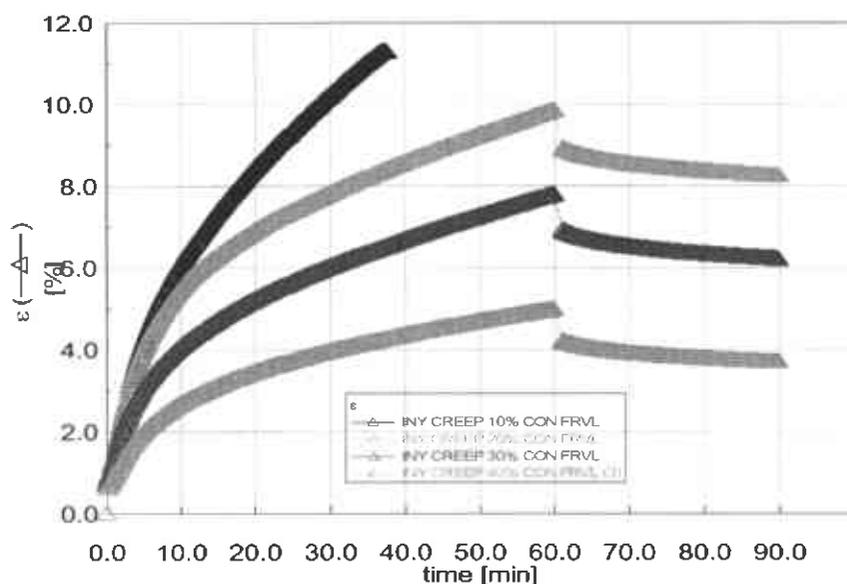


Figura 3.28.- Creep fuera de la región lineal para los compósitos con aserrín tratado preparados en extrusión/inyección.

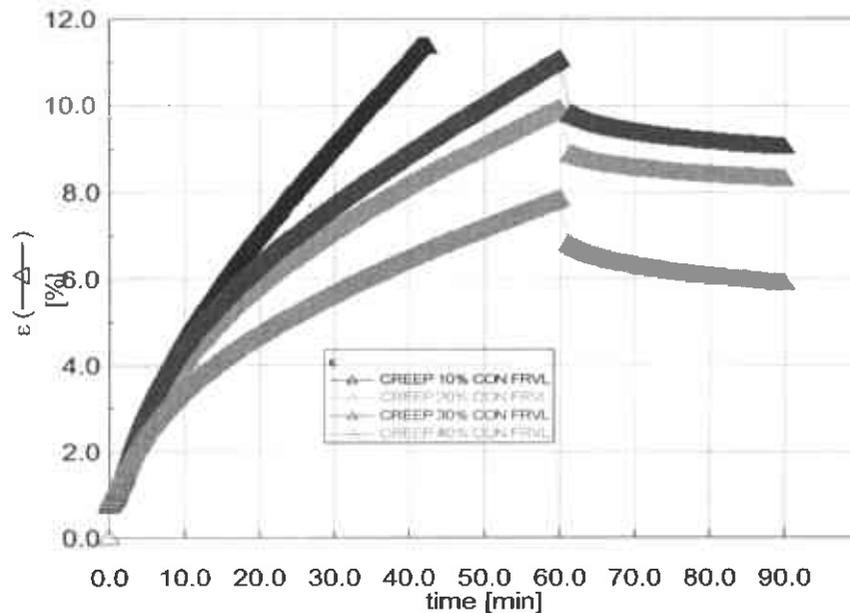


Figura 3.29.- Creep fuera de la región lineal para los compósitos con aserrín tratado preparados en extrusión/compresión.

Dentro de la región viscoelástica lineal (Figuras 3.30, 3.31 y 3.32) no se aprecia una tendencia pero sigue siendo menor la deformación en los compósitos con 40% en peso de aserrín. Puede observarse que para los tres sistemas de procesamiento, el tiempo de análisis empleado en la fase de fluencia (creep) es suficiente para que las curvas, después de la región transiente, evidencien la generación de flujo estable descrito por una pendiente constante desde alrededor de 30 min. aproximadamente antes de la remoción del esfuerzo. La presencia de flujo estable es debido a la temperatura empleada (80°C), que se ubica en las inmediaciones de la transición vítrea, zona de gran carácter viscoelástico.

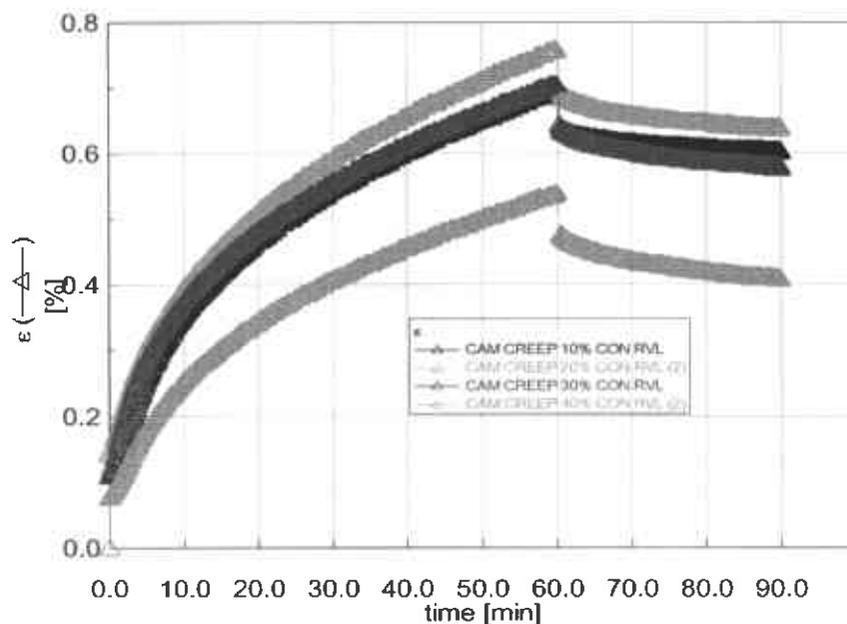


Figura 3.30.- Creep dentro de la región lineal para los compósitos con aserrín tratado preparados en cámara/compresión.

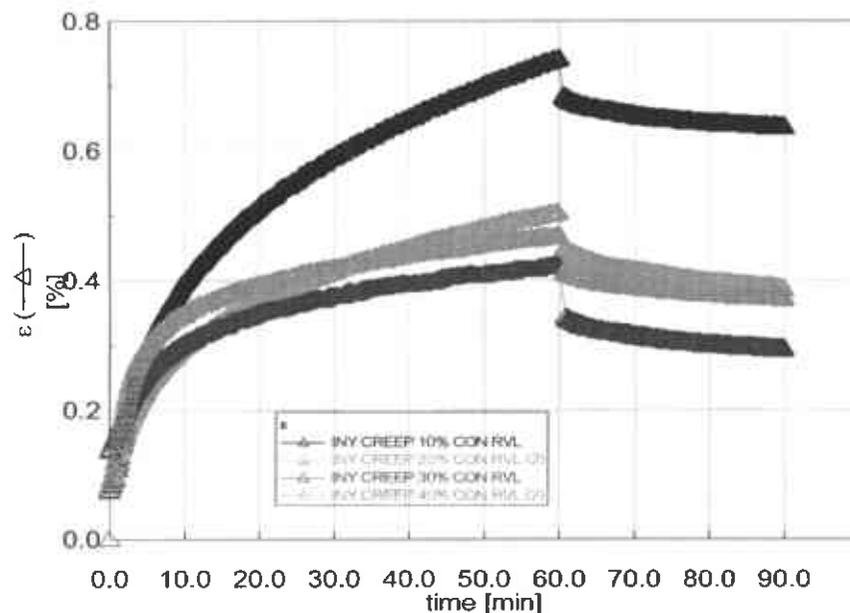


Figura 3.31.- Creep dentro de la región lineal para los compósitos con aserrín tratado preparados en extrusión/inyección.

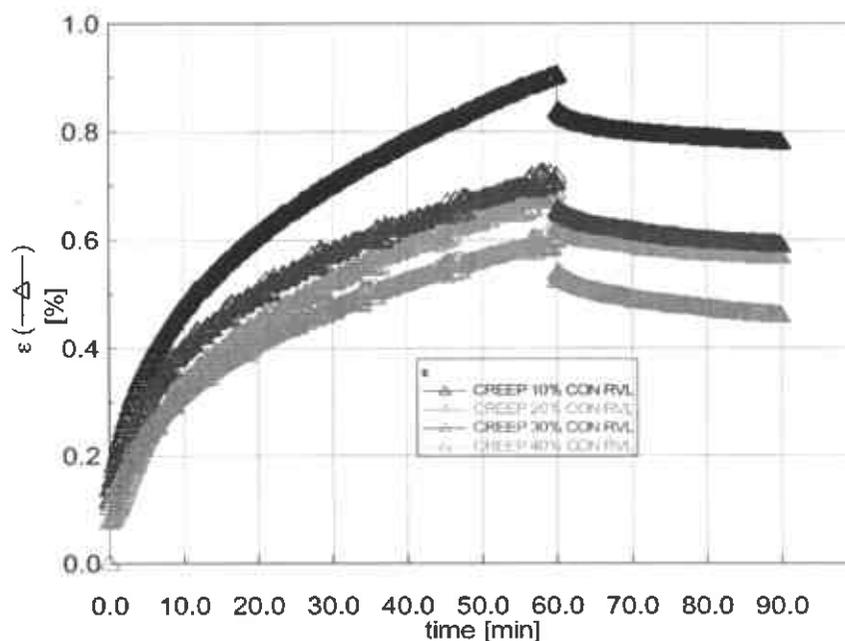


Figura 3.32.- Creep dentro de la región lineal para los compósitos con aserrín tratado preparados en extrusión/compresión.

En las pruebas de creep fuera de la región viscoelástica lineal se aprecia que sufren menor deformación los compósitos con el aserrín tratado que los compósitos con aserrín sin tratar (Figuras 3.33, 3.34 y 3.35). M. M. Sain et al. (9) encontraron una reducción en el porcentaje de deformación en creep deformándose menos los compósito (PE, PVC, PP) con fibras de madera tratada que los con fibra sin tratar. Los compósitos de extrusión/inyección, cámara/compresión dan valores menores de deformación en 10% y 20% con aserrín sin tratar y es hasta el 30% y 40% en donde se ve el efecto del aserrín tratado y la deformación es mas baja. En cuanto a los compósitos extrusión/compresión en todos los porcentajes es menor la deformación en los de aserrín tratado. Como ya observamos con pruebas

anteriores los módulos entre compósitos con aserrín tratado o sin tratar son muy cercanos, pero en estas sobre todo por estar a una temperatura cercana a la T_g vemos como el tratamiento del aserrín le proporciona estabilidad dimensional al compuesto, marcándose la diferencia entre aserrín tratado y sin tratar entre mas cantidad de aserrín contenga el compuesto, esto podemos atribuirlo a que existen mas enlaces entre silano-aserrín e interacciones poliéstereno-silano.

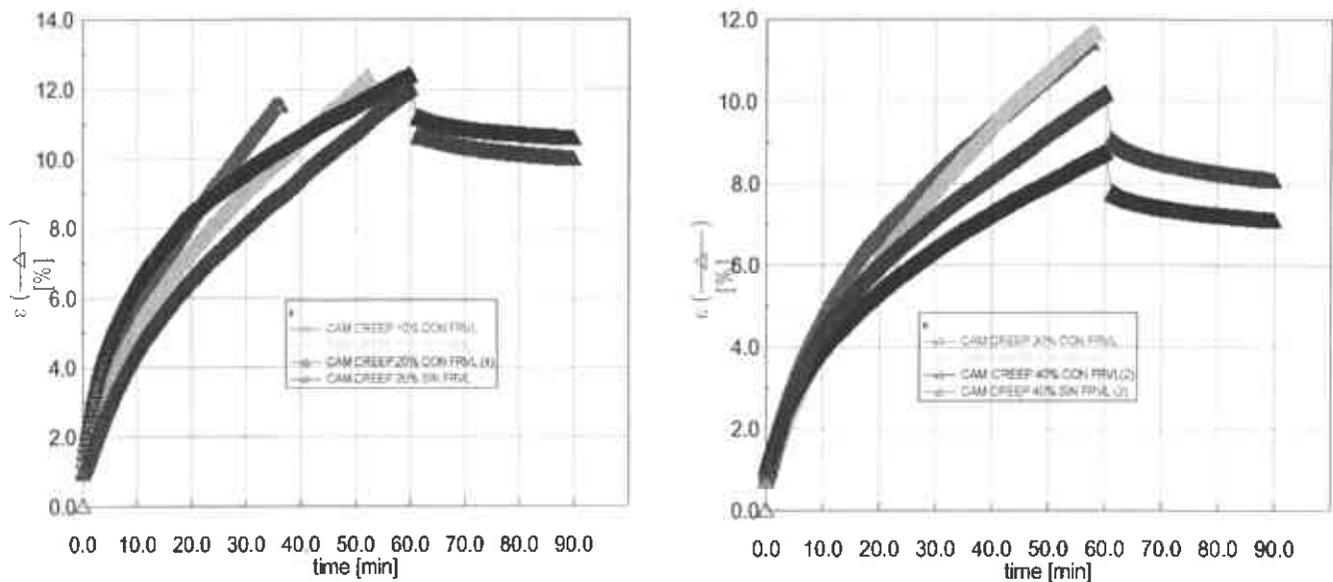


Figura 3.33.- Comparación de los compósitos con aserrín tratado y sin tratar, fuera de la región lineal (cámara/compresión).

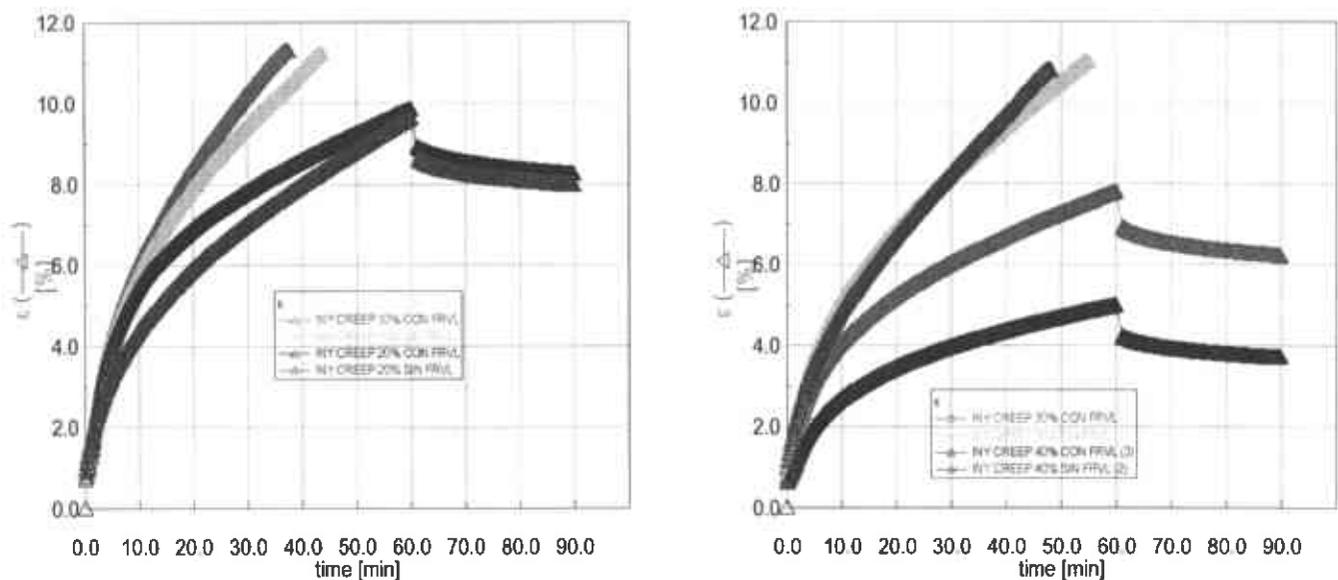


Figura 3.34.- Comparación de los compósitos de aserrín tratado y sin tratar, fuera de la región lineal (extrusión/inyección).

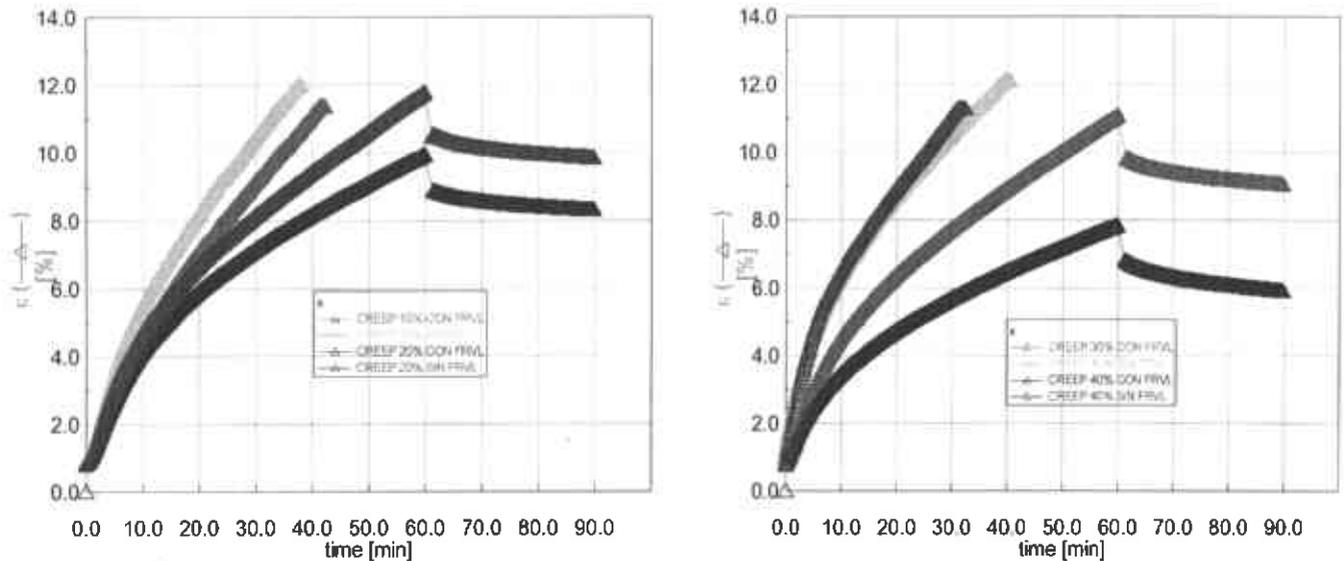


Figura 3.35.- Comparación de los compósitos de aserrín tratado y sin tratar, fuera de la región lineal (extrusión/compresión).

Comparando los resultados entre los diferentes procesos se ve una diferencia entre ellos en cada uno de los porcentajes, dando mas bajas deformaciones los compósitos extrusión/inyección siendo más notorio en 30% y 40% (Figuras 3.36, 3.37). Estos resultados nos indican que, si bien, la orientación per se contribuye a una mayor resistencia a la deformación y fluencia, la gran exposición de área superficial promovida por la orientación favorece la interacción entre las fibras tratadas y la matriz, de tal forma que el efecto compatibilizante se magnifica. Tal hecho es evidente en el tipo de curva que generan el sistema tratado y sin tratar, para el proceso de inyección; mientras el primero presenta una amplia región transiente de deformación, especialmente a 40% de aserrín, el segundo define a tiempos cortos un comportamiento de flujo de estado estable, descrito por el modelo de Maxwell de viscosidad (45). En este sentido podría aducirse que los tiempos de relajación son significativamente diferentes en ambos sistemas, siendo menor para los compósitos sin tratamiento.

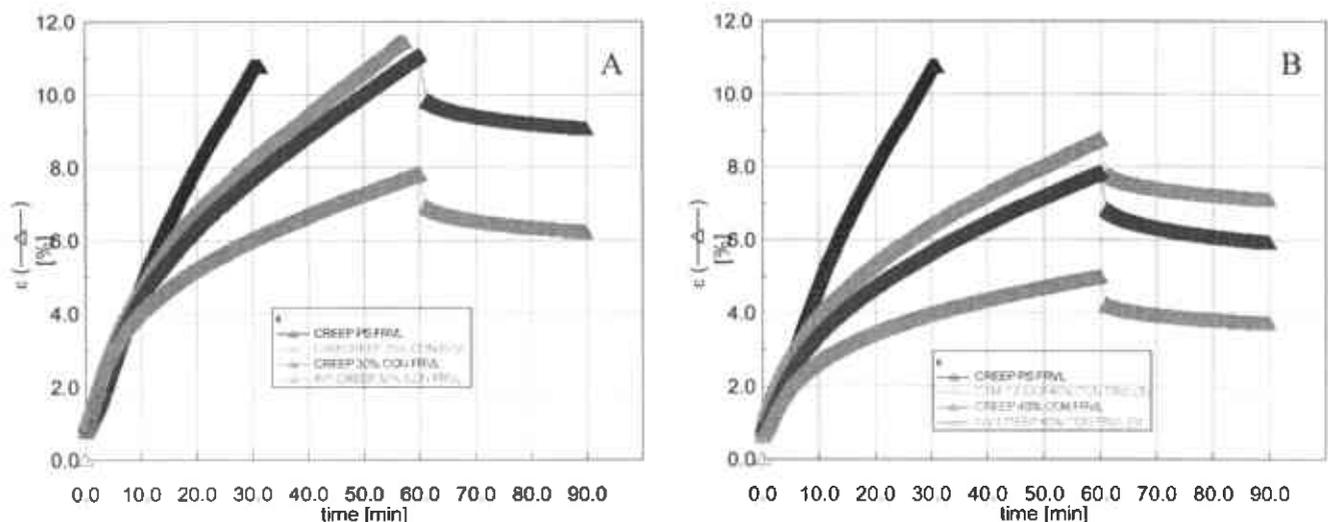


Figura 3.36.- Comparación de procesos de aserrín tratado y PS, creep fuera de la región lineal. A) 30% B) 40%

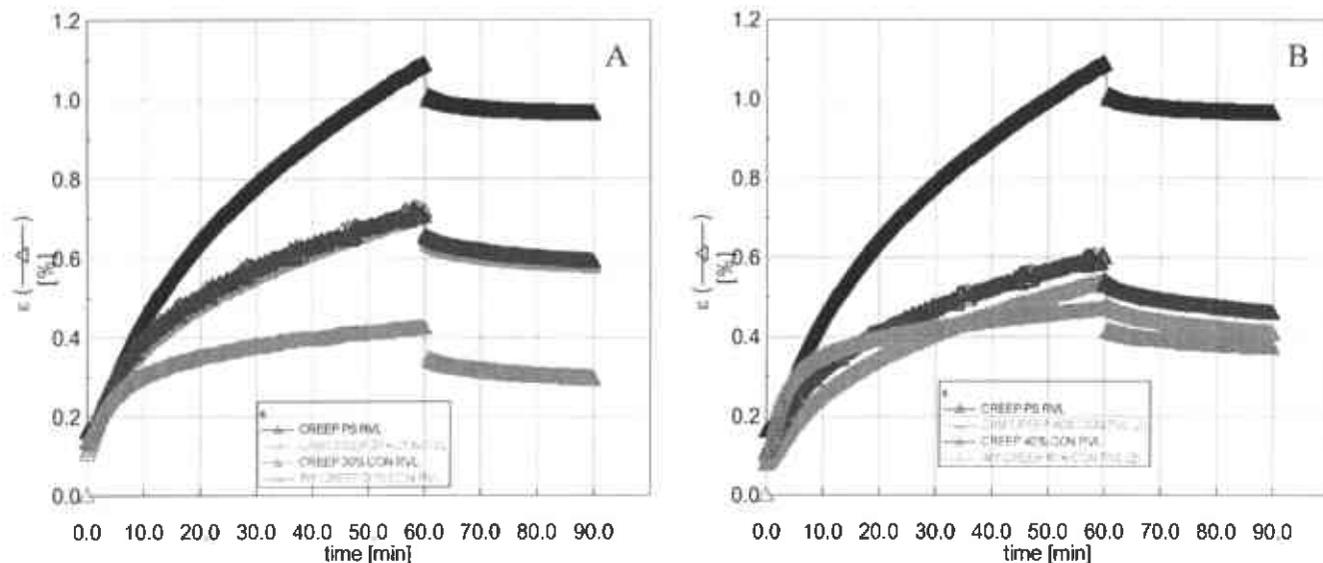


Figura 3.37.- Comparación de procesos de aserrín tratado y PS, creep dentro de la región lineal. A) 30% B) 40%

En las Figuras 3.38, 3.39 y 3.40 se presentan los resultados referentes a las pruebas de relajación de esfuerzo de los tres procesos, observándose la influencia del tratamiento en el módulo de relajación, a las diferentes concentraciones de aserrín. Se aprecia una tendencia de disminuir el módulo de relajación con el aumento de aserrín, solo en los compósitos extrusión/inyección es mayor el módulo de relajación para los compósitos del 30%.

En relación a las Figuras 3.38 y 3.40 (compósitos de cámara/compresión y extrusión/compresión respectivamente) se observa primeramente que en ambos casos, sistema tratado y no tratado, el aumento de la concentración no afecta significativamente el espectro de relajación en una buena parte del intervalo de tiempo aplicado. Lo anterior sugiere que al menos para estos procesos el tratamiento con silano no afecta de manera significativa el proceso de relajación del módulo, caracterizado por λ , que representa el tiempo de relajación o tiempo característico necesario para generar en términos moleculares reajustes de la cadena principal mediante movimientos Brownianos a la deformación impuesta, primero presentes en segmentos de moléculas y gradualmente en conformaciones de largo alcance.

Con respecto a la Figura 3.39 (extrusión/inyección) el escenario es diferente. Salvo para el compósito con menor concentración, las muestra tratadas presentan una tendencia al equilibrio del módulo, dándose éste a mayores valores de módulo con el aumento de aserrín, mientras que en las muestras sin tratar, el módulo continua en declive al menos en el intervalo de tiempo estudiado. Este hecho está en acuerdo con la literatura para compósitos que presentan buena interacción polímero/partícula (45), tal como es el caso de los compósitos elastoméricos con negro de humo, en los cuales se observa que la presencia de la carga afecta la distribución de tiempos de relajación, observándose una estabilidad del módulo de relajación. Ante este resultado se tiene que enfocar ahora la pregunta de porqué no se sigue un comportamiento similar cuando se aplica un proceso diferente como es el de compresión. Tomando en cuenta que ambos sistemas, tratado y sin tratar, se someten al mismo grado de orientación en el proceso de inyección, es válido argüir que ésta misma orientación promueve una mayor exposición de área superficial, o intercalamiento "capa polimérica/plano de fibras" que eficientizan la interacción y reflejan una mayor estabilidad del

módulo. El comportamiento de los otros dos procesos podemos atribuirlo a que en los compósitos con aserrín tratado tenemos menos dispersión de fibras, ya que la interacción entre el aserrín y el poliestireno incrementan el torque y son tratados a los mismos esfuerzos de corte que los de sin tratamiento.

Con estos resultados podemos apreciar que la orientación de las fibras juega un papel importante ya que son los compósitos de extrusión/inyección los que tienen una mayor orientación de fibras originada por el proceso en sí, y es en éstas donde se aprecia el efecto de la compatibilidad del aserrín y el poliestireno. E. Chabert et al. (23) concluyen que el módulo de relajación del nanocomposito PS/PBA decrece rápidamente con la temperatura cuando la concentración de PS incrementa, sugiriendo una dependencia con la temperatura de las interacciones del relleno.

Sólo en el caso de los compósitos extrusión/inyección se encontró que los compósitos tratados presentan tiempos de relajación mayores, en promedio, en todas las concentraciones que los compósitos sin tratar (Tabla 3.3). Lo anterior confirma que el proceso de inyección promueve la interacción polímero/fibra.

Tabla 3.3.- Tiempos de relajación obtenidos por las pruebas de relajación de esfuerzos con 3 repeticiones de los compósitos con aserrín tratado y sin tratar (extrusión/inyección).

| Porcentaje de aserrín | 0 | 10 | | 20 | | 30 | | 40 | |
|---------------------------|------|---------|------------|---------|------------|---------|------------|---------|------------|
| | | Tratado | Sin tratar |
| Tiempos de relajación (s) | 4.59 | 37.62 | 27.3 | 47.1 | 34.12 | 62.8 | 60.85 | 66 | 61 |

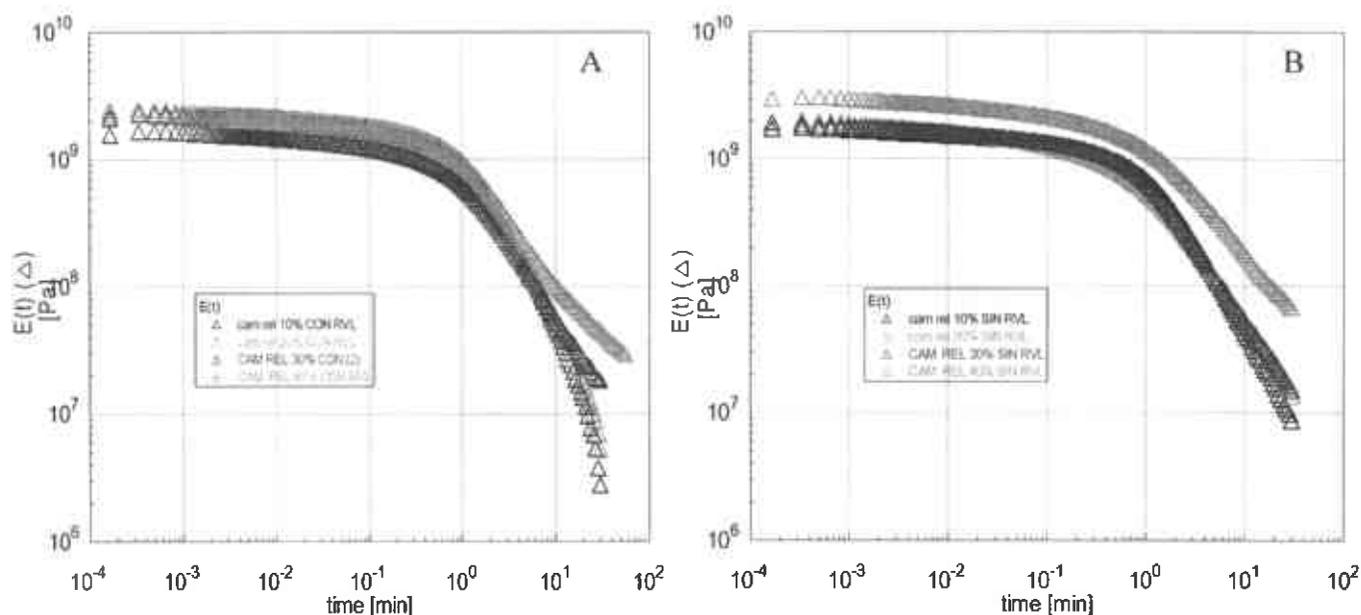


Figura 3.38.- Prueba de relajación de esfuerzo A) compósitos con tratamiento B) compósitos sin tratamiento (cámara/compresión).

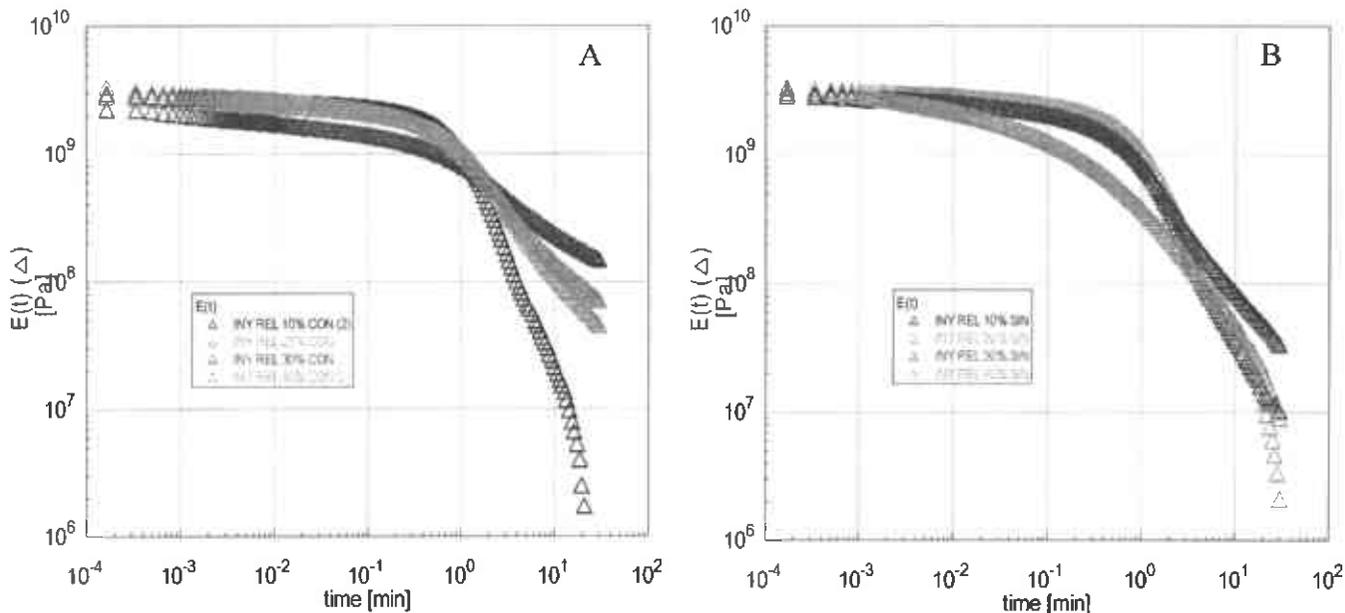


Figura 3.39.- Prueba de relajación de esfuerzo A) compósitos con tratamiento B) compósitos sin tratamiento (extrusión/inyección).

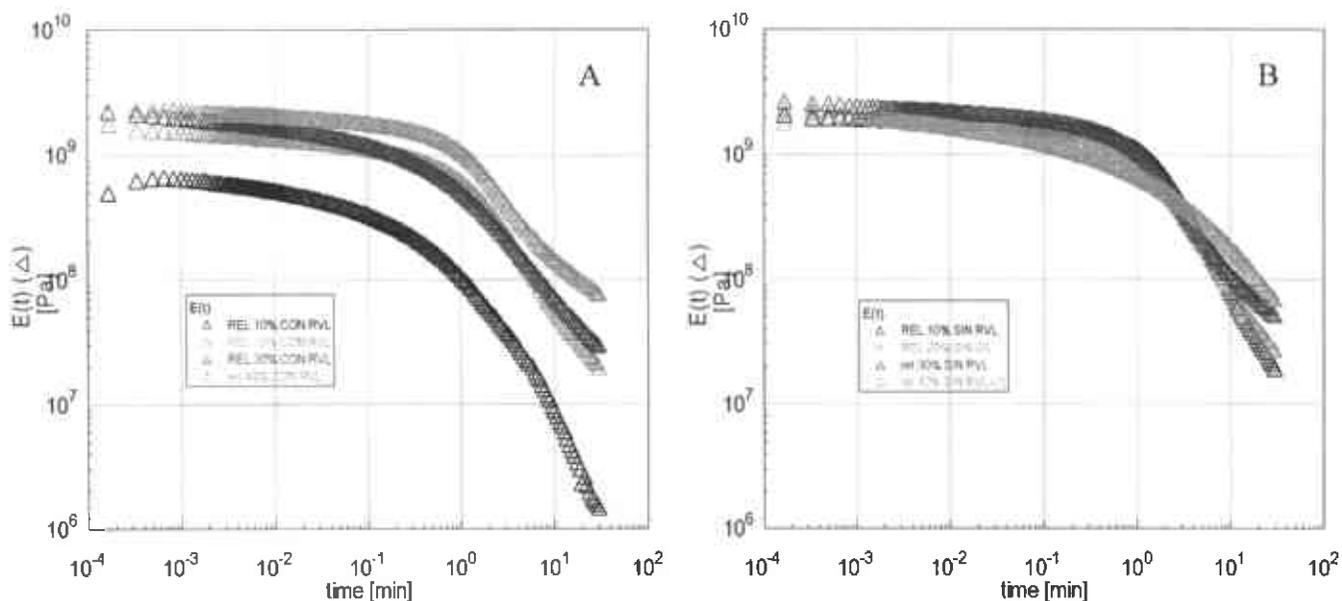


Figura 3.40.- Prueba de relajación de esfuerzo A) compósitos con tratamiento B) compósitos sin tratamiento (extrusión/compresión).

En relación a las Figuras 3.41, 3.42, 3.43 y 3.44 (cámara/compresión) en primera instancia comparando el trayecto que sigue la curva del módulo elástico, se aprecia que el incremento de aserrín no afecta los tiempos de relajación (tiempo al cual se genera la transición) a las condiciones de estas pruebas, más sin embargo la pendiente de la curva en la zona de transición disminuye con el aumento de aserrín. En los compósitos con silano la disminución en la pendiente es mayor en los porcentajes 10, 20, 30% que en los compósitos sin tratamiento, los compósitos con tratamiento presentan pendientes más altas que los compósitos sin tratamiento, lo que sugiere una mejora en la interacción polímero/fibra. La diferencia de módulo es más marcada en los de 30 y 40% que en los de 10 y 20% (tratado,

sin tratar). El módulo E' es mas alto en los compósitos con aserrín tratado, solo en el de 20% es más alto el de aserrín sin tratar. Una vez que existe la intersección la separación entre E' y E'' se acorta con el aumento de aserrín. Jin Zhas et al. observaron que el número de partículas por unidad de volumen tiene que ver con la separación de las curvas de E' y E'' entre las intersecciones de los módulos siendo que entre más cerrada esta esta separación mayor número de partículas existen por un volumen dado.

La intersección de E' y E'' , refiriéndonos a el punto donde comienza a predominar nuevamente la componente elástica y es el inicio de la segunda zona de estabilidad del módulo o zona elastomerica, se recorre a frecuencias más altas con el aumento de aserrín, esto nos indica que con el aumento de aserrín disminuye el tiempo en el cual el compósito llega a la segunda zona de estabilidad del módulo o en otras palabras el tiempo de la transición disminuye con el aumento de aserrín (ver tabla 3.4). La intersección de E' y E'' ocurre a la misma frecuencia en los compósitos tratados y sin tratar en los porcentajes de 10 y 20%, pero en 30 y 40% se da la intersección a más bajas frecuencias en los compósitos con tratamiento, esto en primera instancia nos sugiere que en los compósitos con tratamiento el tiempo que toma la transición es mayor que en los compósitos sin tratamiento. La frecuencia a la que se presenta esta intersección se puede relacionar con el entrelazamiento de cadenas (*entanglements*) que exista en el compósito, ya que es sabido (48) que la zona elastomerica está asociada con los entrelazamientos o con el peso molecular promedio entre puntos de entrelazamiento (M_e), siendo que a frecuencias altas existe menor entrelazamiento (49). Con esto podemos decir que el aumento en el porcentaje de aserrín y los impedimentos que este produce en el polímero, se reduce el volumen disponible para la generación de entrelazamientos en la matriz y que la disminución de la frecuencia en la intersección en los compósitos tratados nos sugiere una buena interacción entre el aserrín y el poliéstereno.

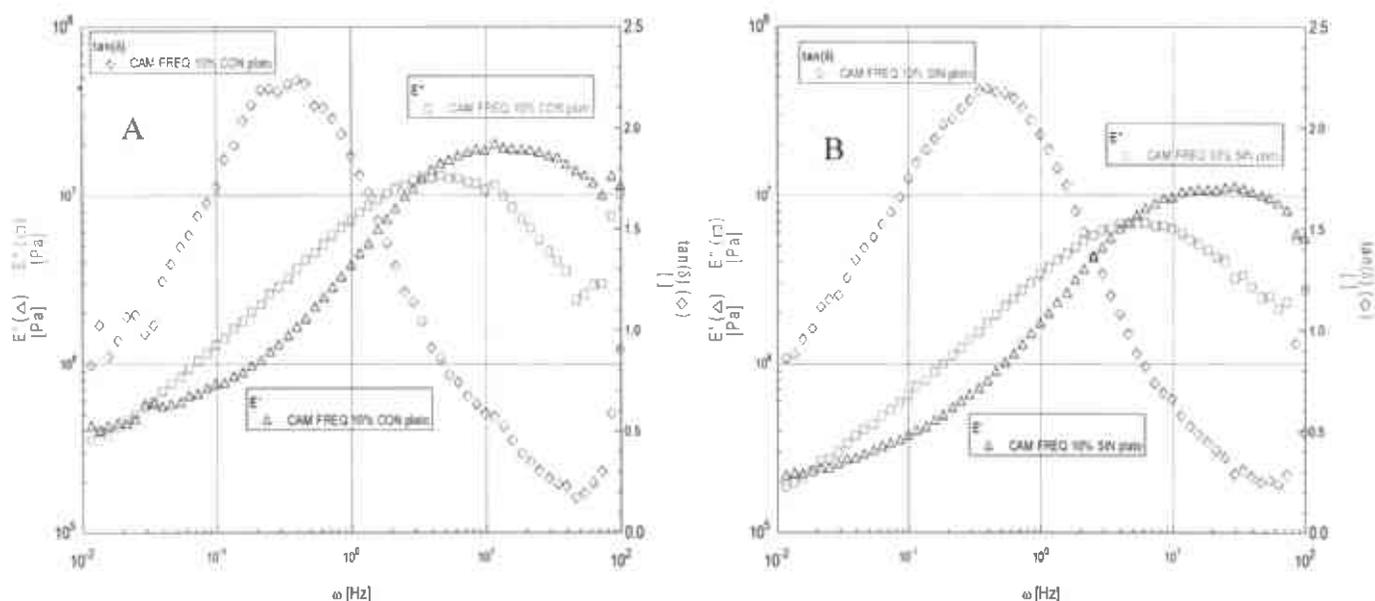


Figura 3.41.- Barrido de frecuencia compósito con 10% de aserrín
 A) tratado B) sin tratar (cámara/compresión).

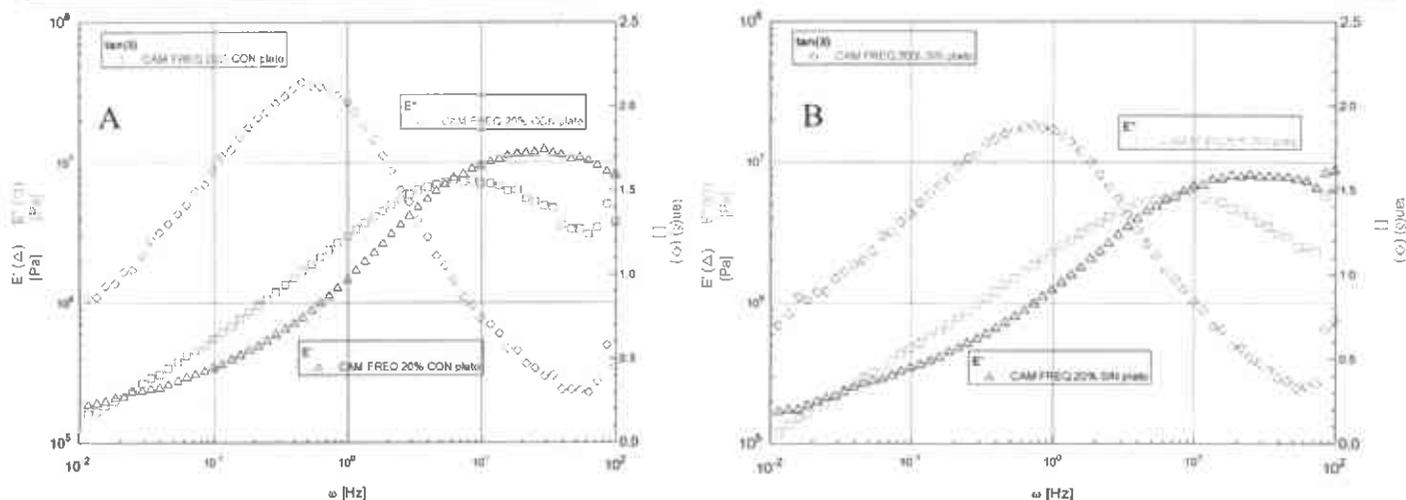


Figura 3.42.- Barrido de frecuencia compuesto con 20% de aserrín
A) tratado B) sin tratar (cámara/compresión).

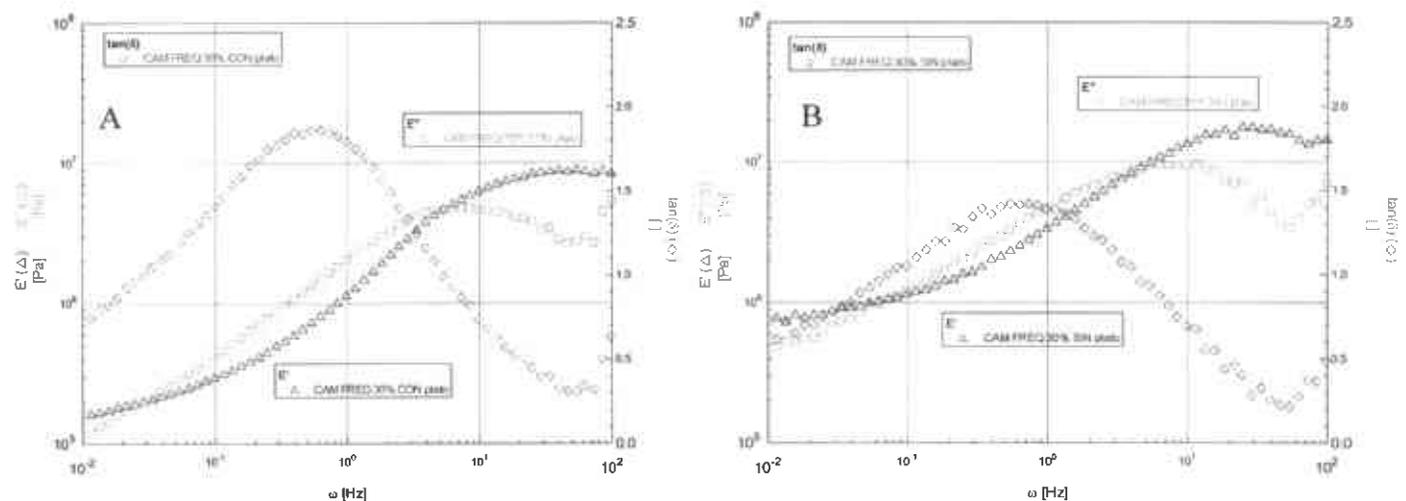


Figura 3.43.- Barrido de frecuencia compuesto con 30% de aserrín
A) tratado B) sin tratar (cámara/compresión).

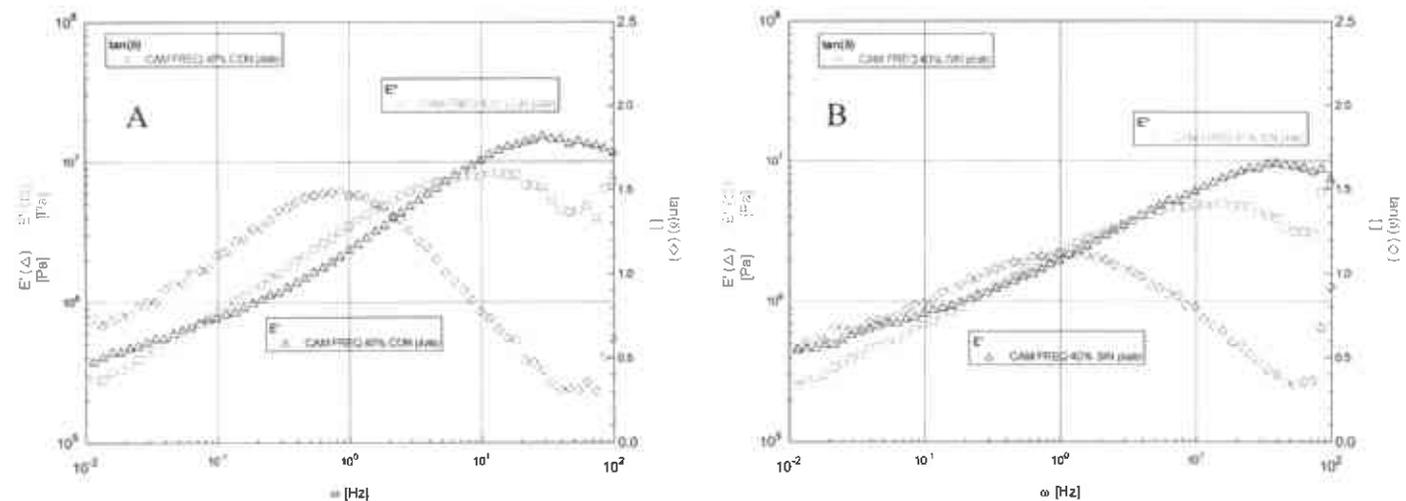


Figura 3.44.- Barrido de frecuencia compuesto con 40% de aserrín
A) tratado B) sin tratar (cámara/compresión).

En las Figuras 3.45, 3.46, 3.47 y 3.48 (extrusión/inyección) se observa que el incremento de aserrín no modifica el tiempo de relajación del compósito, la pendiente que sigue la curva del módulo elástico en la transición disminuye con el incremento de aserrín. En el porcentaje de 10% la pendiente es igual para los compósitos con y sin tratamiento, en 20 y 30% la pendiente es más baja en los compósitos con tratamiento y en 40% es más alta la pendiente en los compósitos con tratamiento.

La intersección se da a más bajas frecuencias con menor cantidad de aserrín. Se repite que la separación de módulos se va cerrando con el aumento de aserrín. En este bloque E' es mas alto al 10% con tratamiento, en 20% esta igual, en 30% se separan siendo mayor en sin tratamiento y en 40% dan similar valor. En estas pruebas podemos decir que el proceso de inyección tiene una orientación uniaxial de fibras y que por dicha orientación no existen cambios significativos para este tipo de prueba en cuanto al tratamiento.

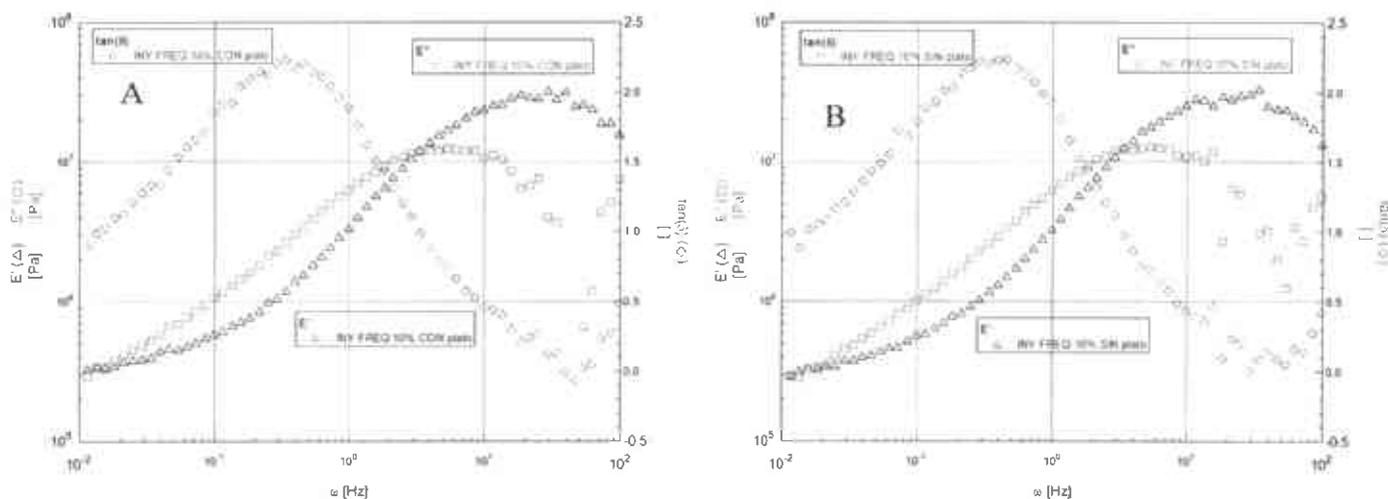


Figura 3.45.- Barrido de frecuencia compósito con 10% de aserrín
A) tratado B) sin tratar (extrusión/inyección).

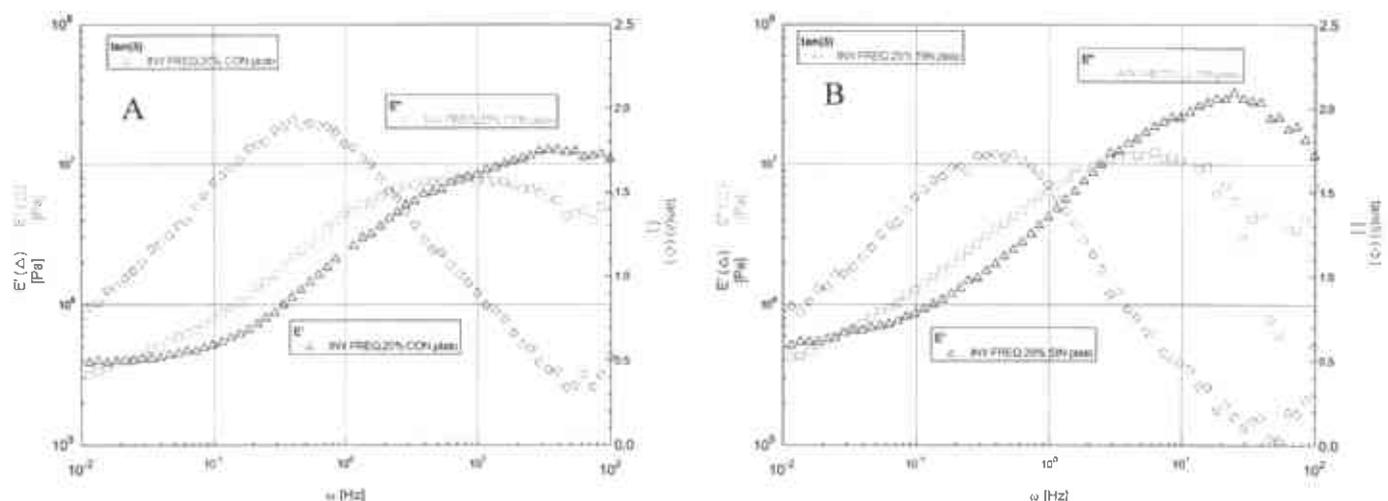


Figura 3.46.- Barrido de frecuencia compósito con 20% de aserrín
A) tratado B) sin tratar (extrusión/inyección).

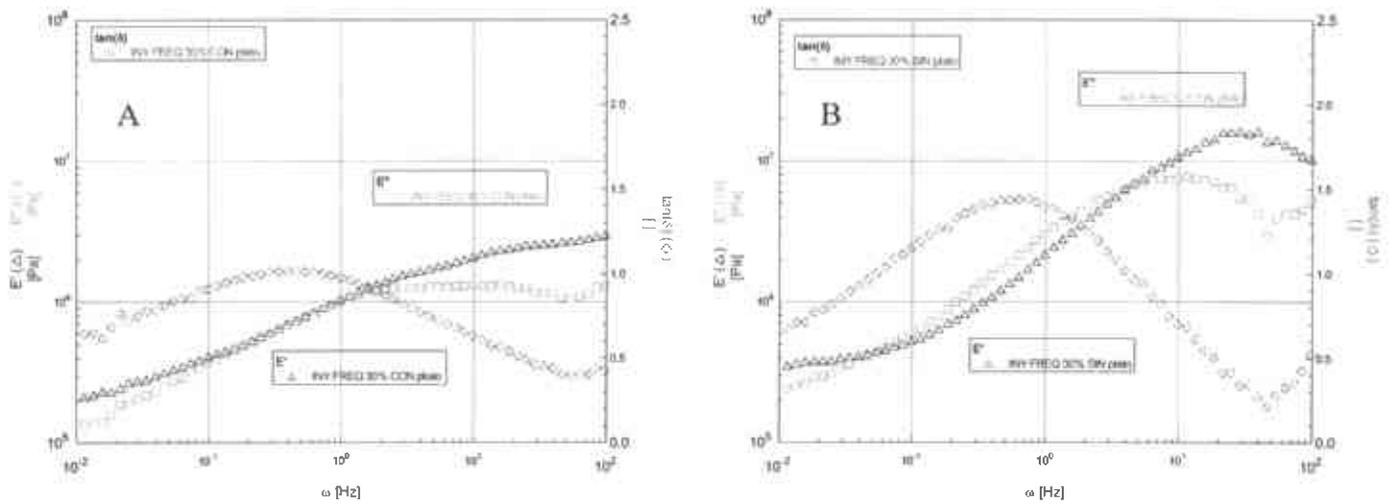


Figura 3.47.- Barrido de frecuencia compósito con 30% de aserrín
A) tratado B) sin tratar (extrusión/inyección).

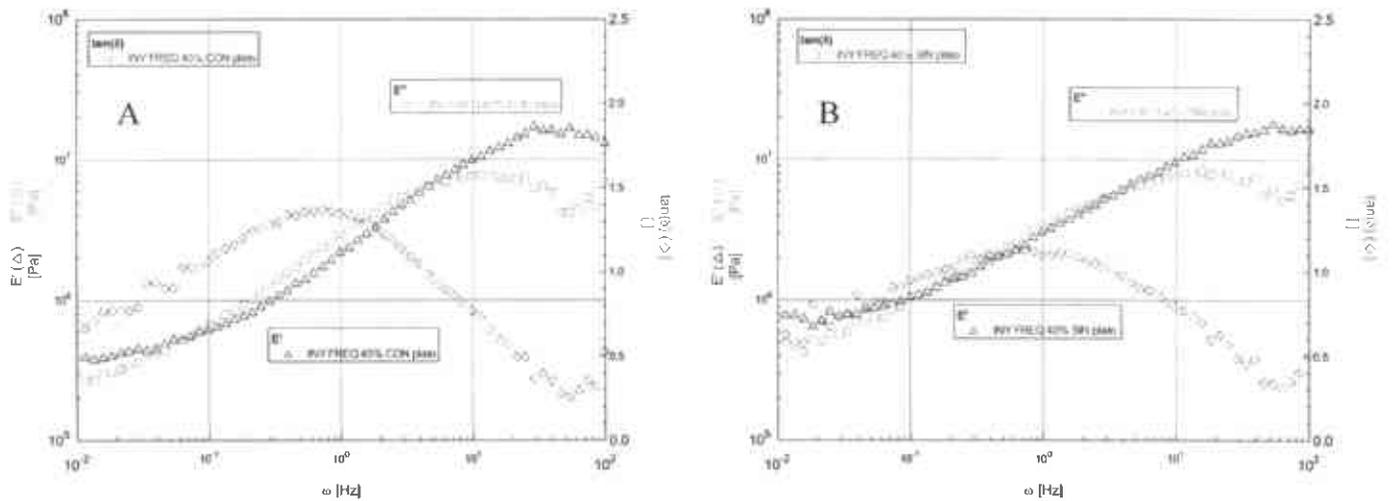


Figura 3.48.- Barrido de frecuencia compósito con 40% de aserrín
A) tratado B) sin tratar (extrusión/inyección).

Las Figuras 3.49, 3.50, 3.51 y 3.52 (extrusión/compresión) revelan que E' es más alto en los compósitos con tratamiento. La pendiente de la curva también disminuye con el aumento de aserrín y es más baja en los compósitos con tratamiento.

Aquí también se da la tendencia de aumentar la frecuencia del punto de cruce con el aumento de aserrín. También sigue la tendencia de disminuir la separación de módulos con el aumento de aserrín. Aquí los cambios son más notorios entre tratadas y no tratadas, así que podemos decir que para compósitos con fibras orientadas aleatoriamente este tipo de pruebas son buenas para evaluar la interacción entre la fibra y el polímero.

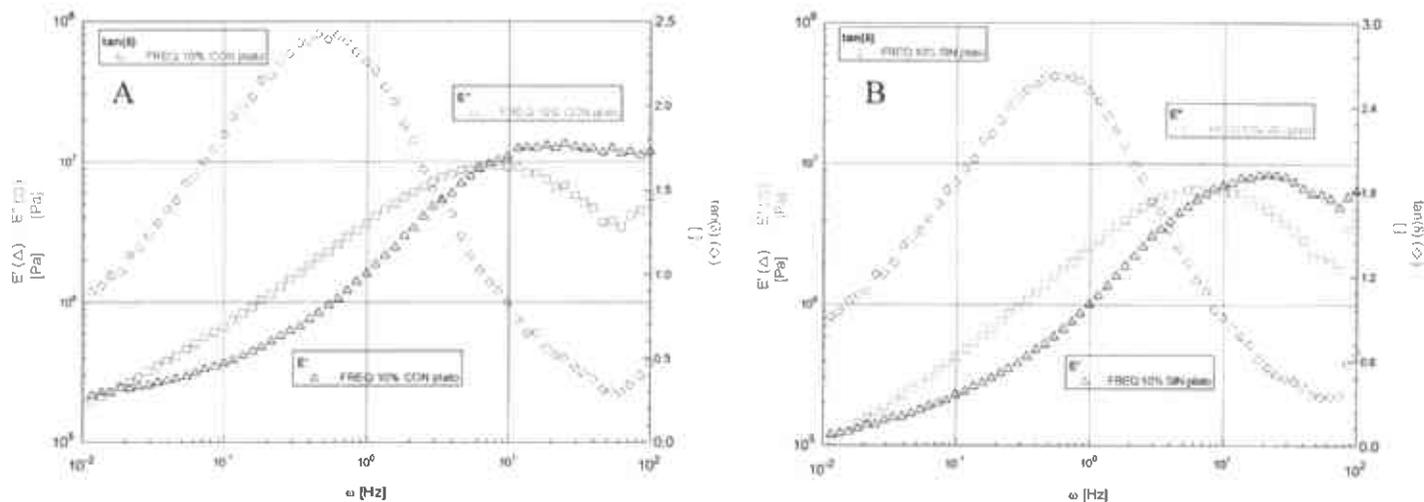


Figura 3.49.- Barrido de frecuencia compósito con 10% de aserrín
A) tratado B) sin tratar (extrusión/compresión).

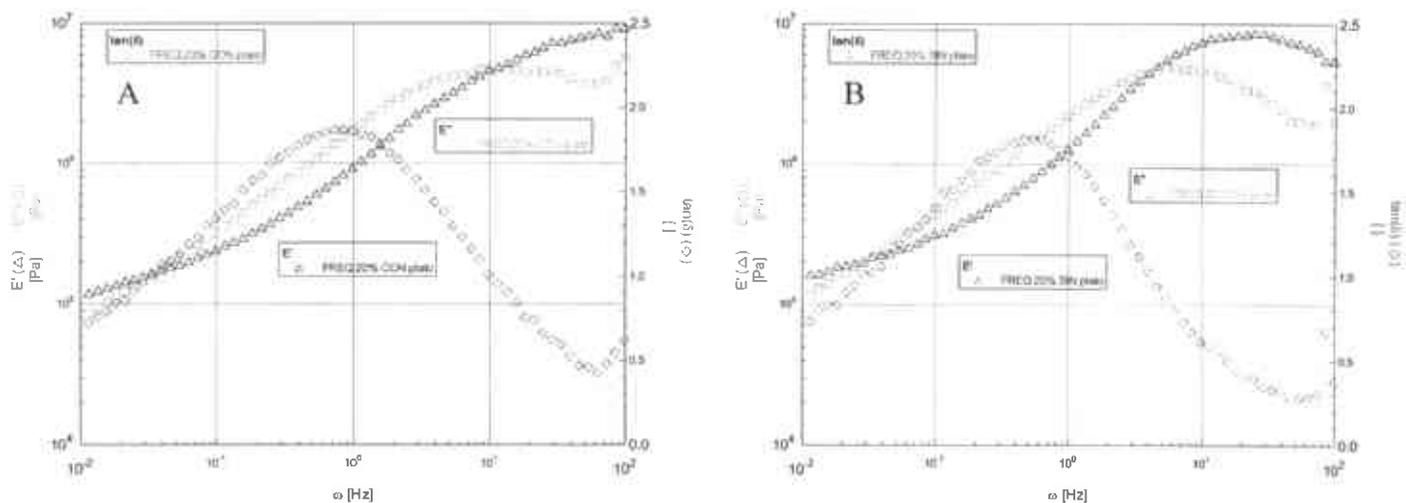


Figura 3.50.- Barrido de frecuencia compósito con 20% de aserrín
A) tratado B) sin tratar (extrusión/compresión).

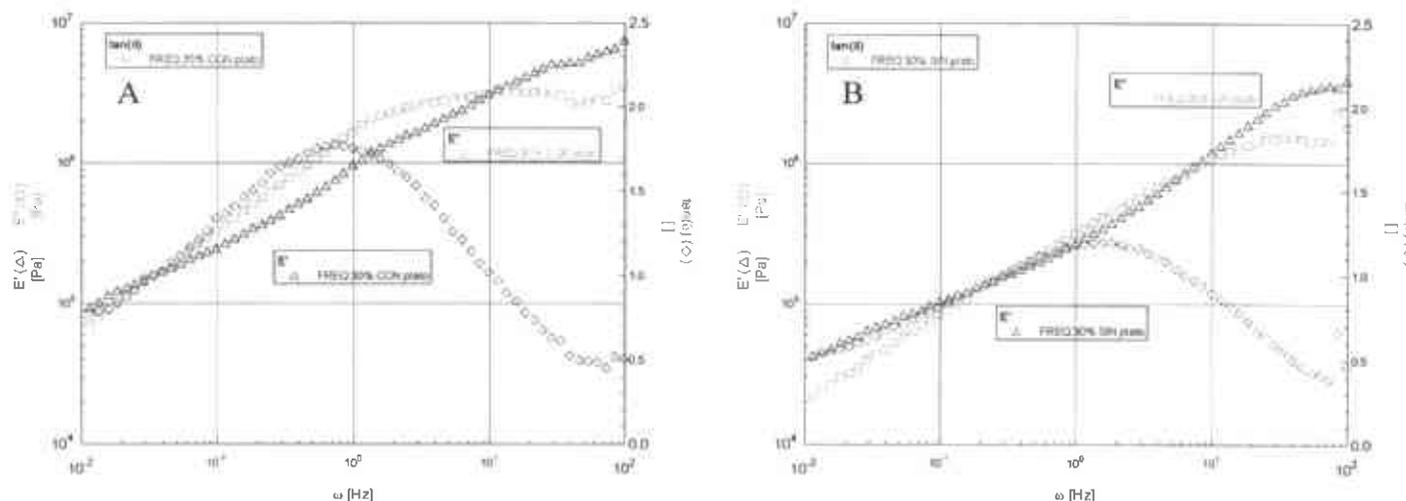


Figura 3.51.- Barrido de frecuencia compósito con 30% de aserrín
A) tratado B) sin tratar (extrusión/compresión).

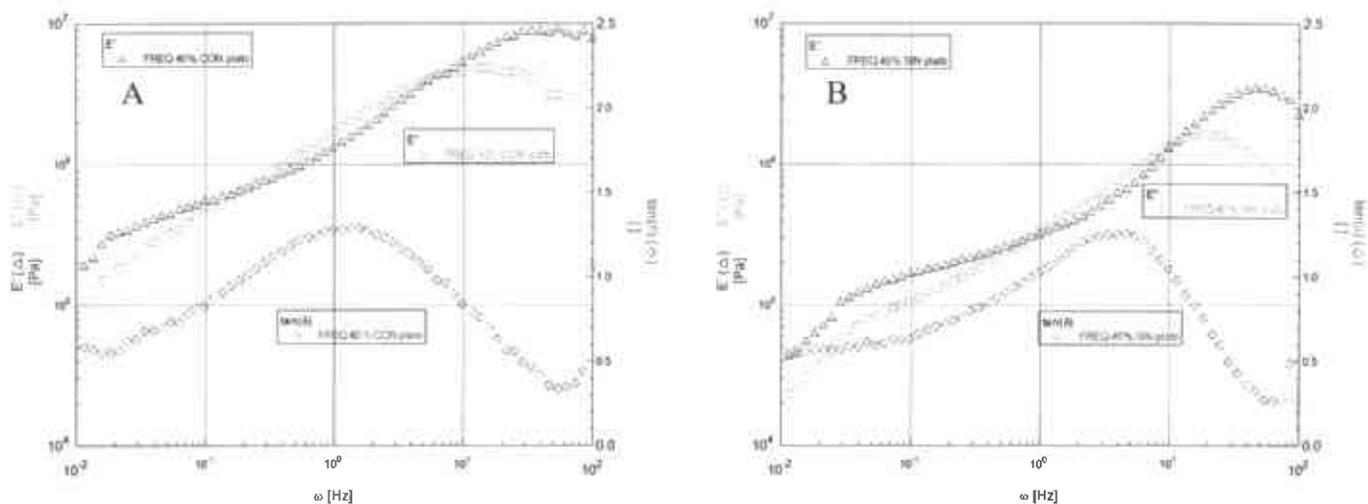


Figura 3.52.- Barrido de frecuencia compuesto con 40% de aserrín
 A) tratado B) sin tratar (extrusión/compresión).

Tabla 3.4.- Tiempos a los que se intersectan E' y E'' obtenidos de los barridos de frecuencia para los compósitos con aserrín tratado y sin tratar

| % de aserrín | cámara/compresión | | extrusión/inyección | | extrusión/compresión | |
|--------------|-------------------|------------|---------------------|------------|----------------------|------------|
| | tratado | sin tratar | tratado | sin tratar | tratado | sin tratar |
| 10 | 4.71 s | 8.70 s | 8.70 s | 10.14 s | 10.14 s | 10.14 s |
| 20 | 7.47 s | 4.71 s | 4.71 s | 5.49 s | 6.39 s | 5.49 s |
| 30 | 5.49 s | 2.18 s | 4.71 s | 0.54 s | 1.18 s | 2.97 s |
| 40 | 2.18 s | 0.34 s | 0.13 s | 0.18 s | 2.54 s | 1.18 s |

Tomando en cuenta que el punto de cruce entre módulos nos indica el entrelazamiento de cadenas en el compuesto, podemos observar que los compósitos con aserrín tratado favorecen a dicho entrelazamiento, el cual lo podemos atribuir a la interacción que se genera entre el aserrín y el poliestireno gracias al silano, y que dicha interacción también favorece a la disipación de energía observando esto en que los valores de $\tan \delta$ son mayores en los compósitos con aserrín tratado y esta disipación disminuye con el aumento de aserrín.

3.2.2.- Efecto de la distribución de tamaño de aserrín

Para los compósitos con 40% en peso de aserrín tamizado y tratado los valores mayores de resistencia tanto en tensión como en flexión se dan en el compuesto de la malla 80 (Fig. 3.53), teniendo todos los compósitos mejor resistencia en flexión. Comparando estos con los compósitos con 40% de aserrín sin tamizar extrusión/inyección, tienen mayor resistencia tanto en tensión como en flexión los de aserrín sin tamizar. La respuesta de los compósitos en estas pruebas no siguen una tendencia, en relación al tamaño del aserrín pero si son mayores los valores del compuesto de la malla 80, seguidos por los de la malla 200, lo que se puede apreciar es que como en el aserrín sin tamizar se tiene un porcentaje casi igual de estas mallas, los valores del compuesto con aserrín sin tamizar están dominados por estos tamaños de aserrín.

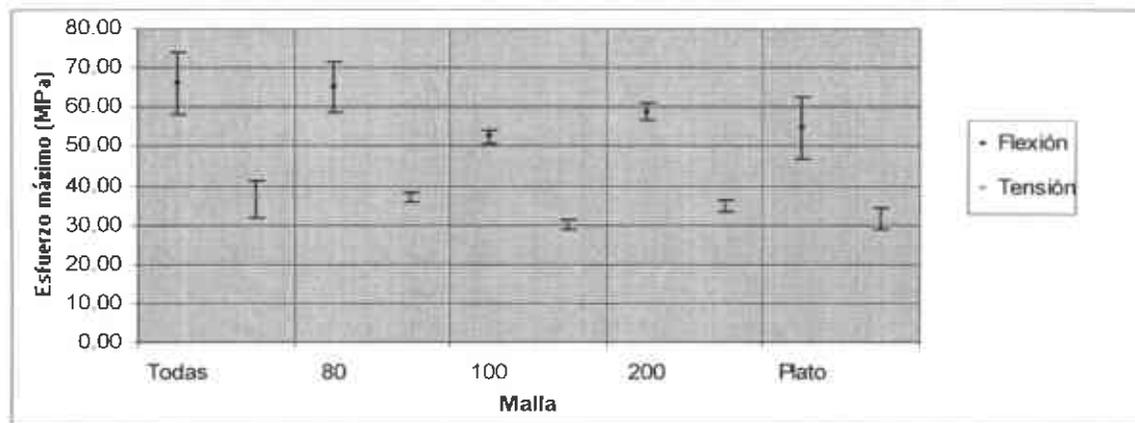


Figura 3.53 - Datos de resistencia en los compósitos con 40% en peso de aserrín tamizado (extrusión/inyección)

El módulo de Young en tensión es mas alto en el compósito del plato y en flexión en el compósito de la malla 80, siendo mayores los de flexión (Fig. 3.54). Los valores del módulo en tensión son ligeramente mayores que los del compósito 40% de aserrín sin tamizar extrusión/inyección y aumentan con la disminución de tamaño; pero en flexión dan mayores módulos los compósitos con el aserrín tamizado, siendo el mayor el compósito de la malla 80. Esto lo podemos atribuir a que el módulo en tensión se basa en la orientación del aserrín teniendo que entre mas pequeño se orienta mejor, pero en flexión el largo de la fibra es el que domina. En la tabla 3.5 se muestra en porcentajes como se ven afectadas las propiedades del compósito con la variación de distribución de tamaño de aserrín.

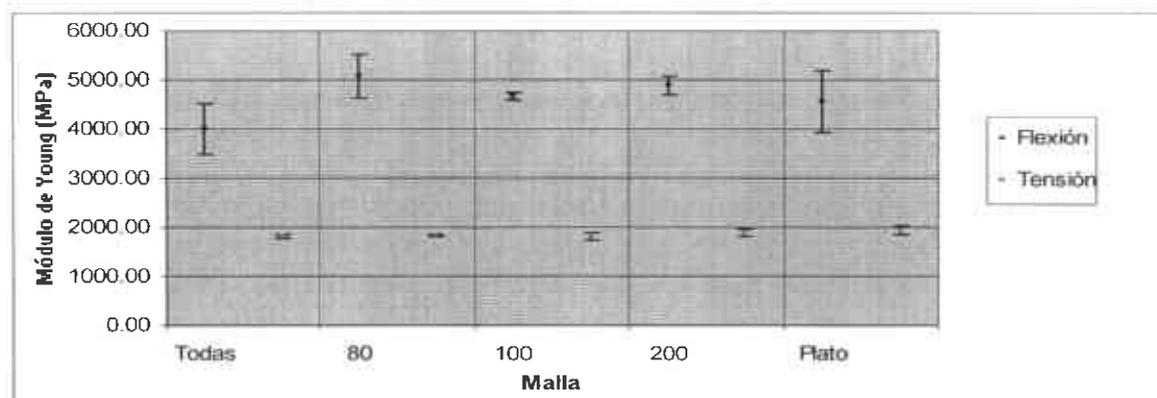


Figura 3.54.- Módulo de Young en los compósitos con 40% en peso de aserrín tamizado (extrusión/inyección)

Tabla 3.5.- Efecto que tiene en las propiedades mecánicas y viscoelásticas del compósito con 40% en peso de aserrín tratado el utilizar diferentes distribuciones de tamaño.

| Aserrín tamizado | Pruebas de tensión | | | Creep | | |
|------------------|--------------------|-----------------|----------------------|------------------|-------------------|---------|
| | Módulo de Young | Esfuerzo máximo | Esfuerzo de cedencia | % de deformación | % de recuperación | |
| 40% | malla 80 | ▲ 46.05% | ▼ 14.59% | ▼ 9.06% | ▼ 31.18% | ▲ 2.79% |
| | malla 100 | ▲ 44.04% | ▼ 30.21% | ▼ 26.84% | ▼ 22.93% | ▼ 3.44% |
| | malla 200 | ▲ 50.45% | ▼ 18.88% | ▼ 14.70% | ▲ 12.47% | ▼ 3.97% |
| | Plato | ▲ 54.52% | ▼ 27.01% | ▼ 17.62% | ▲ 114.88% | ▼ 6.12% |

Con el barrido de deformación corroboramos que seguimos dentro de la región lineal a 0.1% de amplitud de deformación, en las diferentes mallas se aprecia un valor igual de módulo de almacenamiento (Fig. 3.55), en cuanto al módulo de pérdida si se ve una diferencia entre ellos mostrando menor módulo los compósitos de la malla 80. Con esto podemos decir que el módulo en relación a la deformación del compuesto, al menos dentro de la región viscoelástica lineal, se basa en la cantidad de aserrín y no en el tamaño de este.

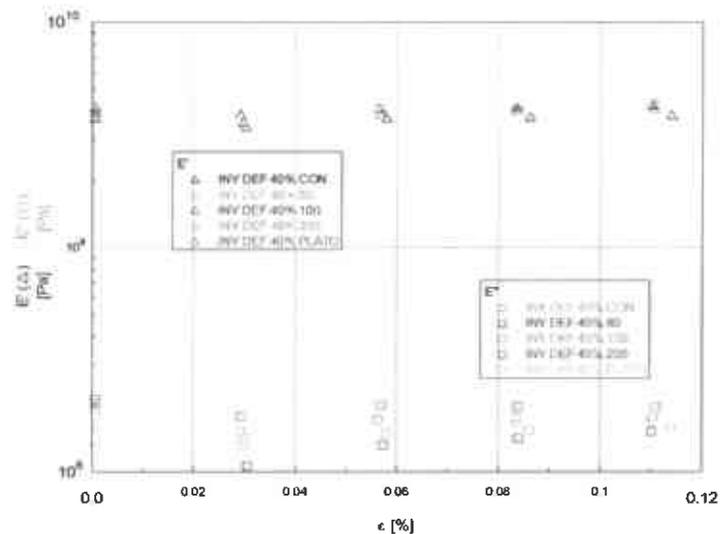


Figura 3.55.- Barrido de deformación para los compósitos con 40% de aserrín tamizado y sin tamizar (extrusión/inyección).

Comparando el cambio del módulo de almacenamiento (Fig. 3.56) en el barrido de temperatura se ve un ligero desplazamiento en la caída del módulo que va de 80°C en el compuesto con aserrín del plato a 90 °C con los aserrines de las mallas 80 y 100. Esto podemos atribuirlo a que el aserrín de tamaños mayores le deja menos volumen libre a las cadenas y es por ello que necesitan de una temperatura mayor para comenzar a moverse.

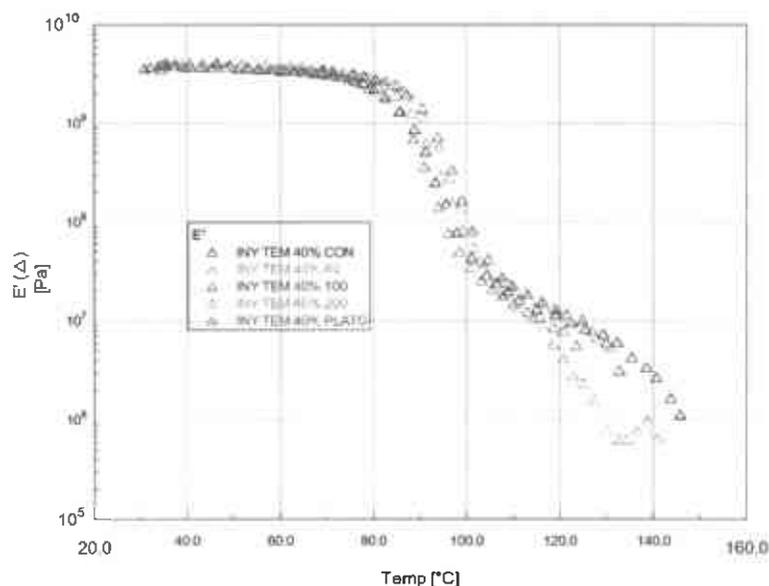


Figura 3.56.- Barrido de temperatura para los compósito con 40 % de aserrín clasificado (extrusión/inyección).

El factor de disipación no sufre cambio significativo en la temperatura donde se presenta el pico, pero si en la altura de éste (Fig. 3.57). Como habíamos mencionado antes la altura del pico tiene que ver con la orientación de las fibras en el compuesto, con las pruebas en la instron y los barridos de temperatura observamos que el aserrín de el plato se orientan más paralelamente a la longitud de la probeta. Esto podemos atribuirlo a que las fibras más pequeñas no cambian su orientación al momento de conformarse de nuevo la cadena del polímero.

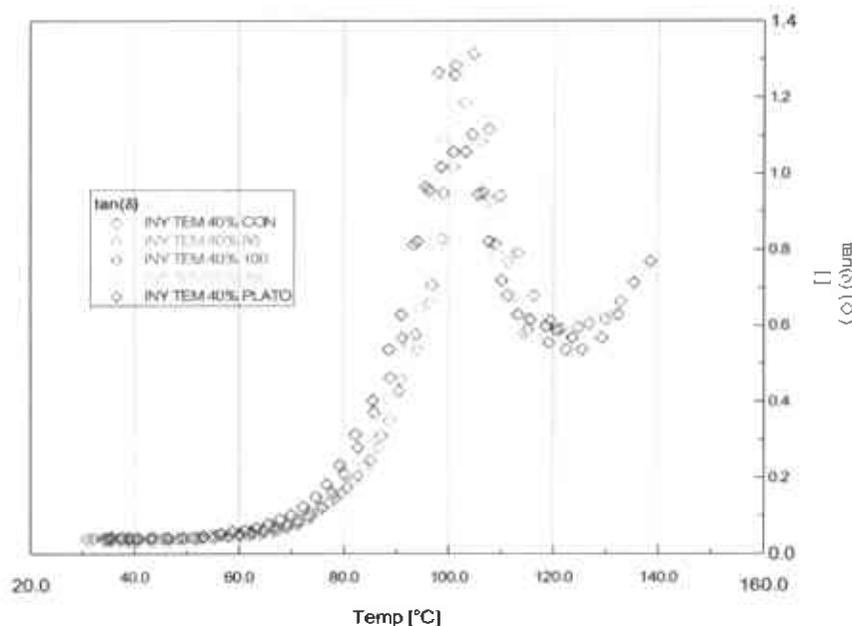


Figura 3.57.- Factor de disipación ($\tan \delta$) de los compósitos con 40% de aserrín clasificado (extrusión/inyección).

Los valores más significativos del efecto del tamaño del aserrín se ven en las pruebas de creep (Fig. 3.58) siendo menor el porcentaje de deformación en los compósitos con aserrín de las mallas 80 y 100 que el porcentaje de deformación en el compuesto con el aserrín sin tamizar, pero los de las mallas 200 y el plato dan mayor grado de deformación, siendo la más grande la del plato. Con estas pruebas se puede observar que entre más grande sea el aserrín le da mayor estabilidad dimensional al compuesto, esto podemos atribuirlo a que talvez el aserrín de el plato posea un menor diámetro debido a la separación de fibras de celulosa y hemicelulosa de la madera provocándole pérdida de resistencia.

En cuanto a la relajación de esfuerzo (Fig. 3.59) en el compuesto de la malla 100 termina con un módulo más alto y el menor módulo lo presenta el compuesto con el aserrín del plato. Con esto podemos observar que el tamaño del aserrín si tiene efecto en los tiempos de relajación del compuesto teniendo que tamaños mayores favorecen a que sea menor la relajación.

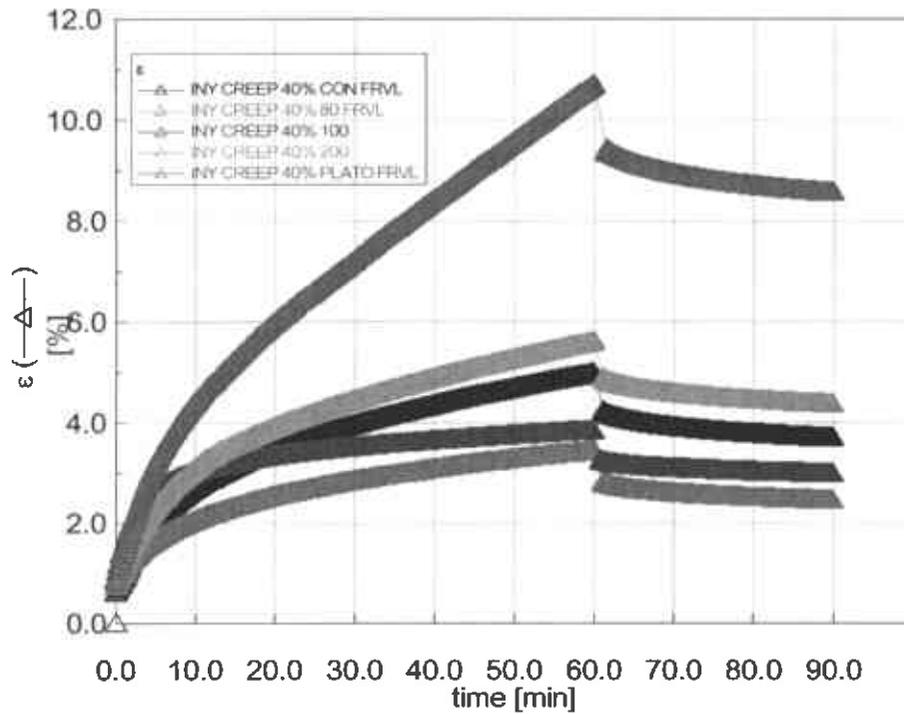


Figura 3.58.- Creep fuera de la región lineal para los compósitos con 40% de aserrín tamizado (extrusión/inyección).

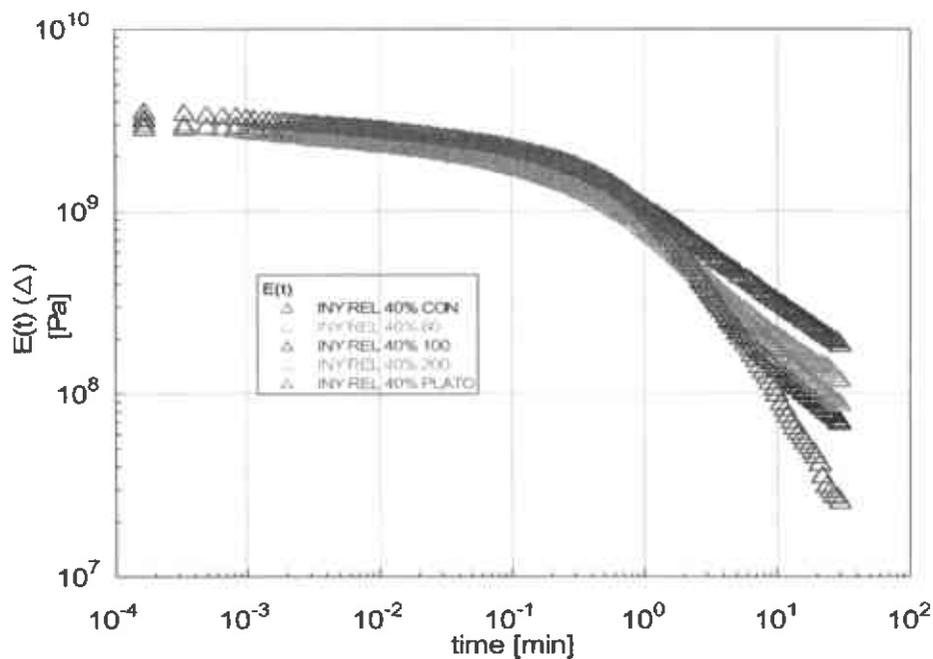


Figura 3.59.- Prueba de relajación de esfuerzo dentro de la región lineal para los compósitos con 40% de aserrín tamizado (extrusión/inyección).

En los barridos de frecuencia (Figuras 3.60 y 3.61) el módulo de almacenamiento E' disminuye con el aumento de tamaño del aserrín, el punto donde se da la intersección de módulos E' y E'' no presenta una tendencia con el tamaño de aserrín pero si la separación de la curvas, cerrándose estas con la disminución de tamaño del aserrín. Con estas pruebas podemos observar que para efectos de frecuencia un tamaño mayor de aserrín provoca más entrelazamientos de cadenas en el compuesto, en el caso de estos compósitos el óptimo fue el de la malla 100 y que un aumento de tamaño disminuye el módulo disipando mayor energía.

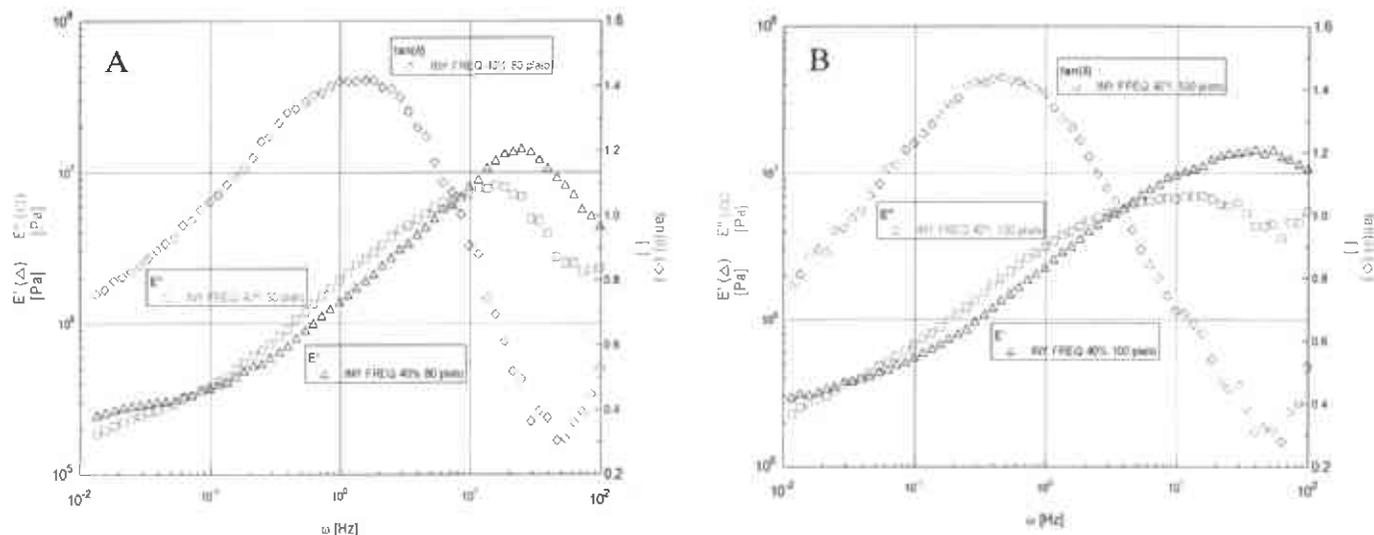


Figura 3.60.- Barrido de frecuencia compósitos con 40% de aserrín de las mallas A) 80 B) 100 (extrusión/inyección).

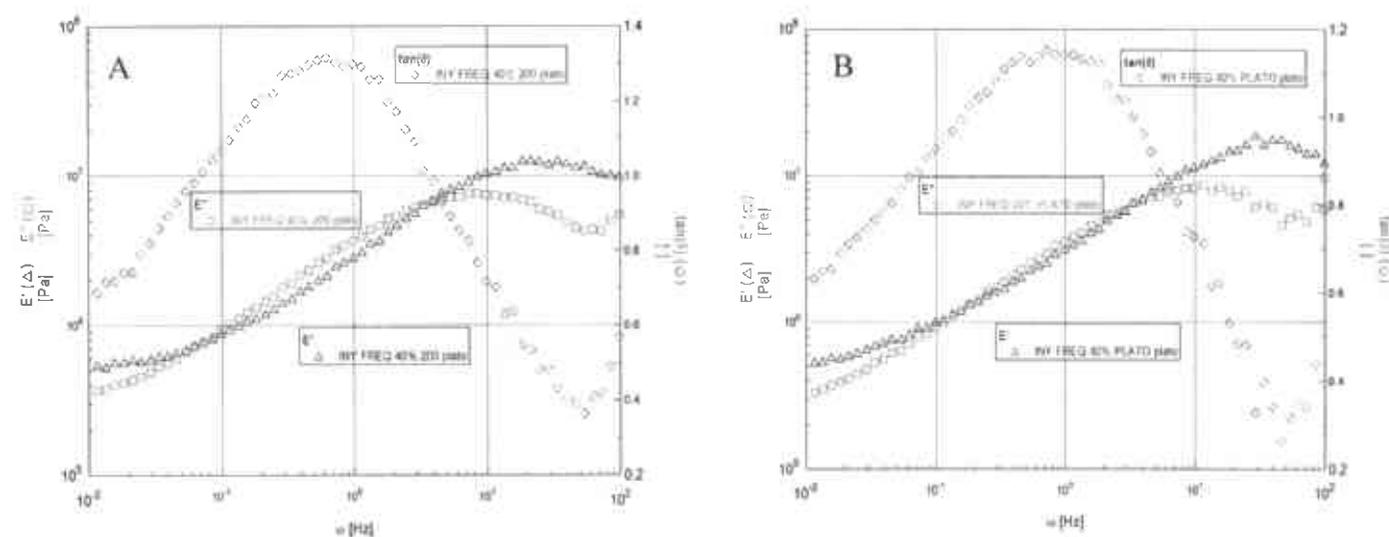


Figura 3.61.- Barrido de frecuencia compósitos con 40% de aserrín A) malla 200 B) plato (extrusión/inyección).

4. - COMPENDIO DE RESULTADOS

De las pruebas de tensión el módulo aumenta con el incremento de aserrín, la resistencia tensil por el contrario disminuye con el incremento de aserrín así como el porcentaje de deformación. Dando valores más altos en módulo de Young los compósitos con aserrín sin tratar pero en cuanto a resistencia tensil y carga dan valores mayores los compósitos con aserrín tratado.

En las pruebas de flexión se aprecia también un incremento del módulo con el aumento de aserrín, una disminución de la resistencia tensil y carga aplicada con el incremento de aserrín. Los módulos son más altos en los compósitos con aserrín sin tratar pero valores mejores de resistencia y carga aplicada los compósitos con aserrín tratado.

Los barridos de temperatura demuestran una disminución de la caída en el módulo de almacenamiento E' con el aumento de aserrín, mostrando valores mayores los compósitos con aserrín sin tratar. De esta prueba el dato relevante es el valor del factor de disipación ($\tan \delta$) que presenta un incremento en la altura del pico con el aumento de aserrín y esta altura es menor en los compósitos con aserrín sin tratar.

Las pruebas de fluencia revelan una disminución de deformación con el aumento de aserrín, sufriendo menores deformaciones los compósitos con aserrín tratado. Comparando procesos dan menores deformaciones los compósitos extrusión/inyección.

Pruebas de relajación de esfuerzo dan la misma tendencia que los barridos de temperatura de disminuir la caída del módulo E con el aumento de aserrín teniendo también valores más altos los compósitos con aserrín sin tratar. En cuanto a tiempo de relajación, este aumenta con el aumento de aserrín, siendo mayor en los compósitos con aserrín tratado.

Con los barridos de frecuencia se aprecia que la intersección entre E' y E'' se da a mayores frecuencias con el aumento de aserrín, la separación que siguen las curvas de E' y E'' después de la intersección disminuye con el aumento de aserrín y en estas los valores de ambos módulos son mayores en los compósitos con aserrín tratado.

En las pruebas de flexión y tensión en los compósitos con aserrín tamizado, los valores de módulo y resistencia son mayores en las pruebas de flexión en tanto los valores de carga son más altos en las pruebas de tensión. Dando resistencias mayores en ambas pruebas el compósito con aserrín de la malla 80. Pero no existe variación significativa en comparación con el compósito de aserrín sin tamizar.

Utilizando el aserrín tamizado en los barridos de temperatura se ve un cambio en la caída de E' aumentando el primer tramo estable de la curva con tamaños mas grandes de aserrín, el pico de $\tan \delta$ aumenta con tamaños mayores de aserrín. En relajación de esfuerzo la caída del módulo disminuye con el aumento de tamaño del aserrín. El valor de módulo en los barridos de frecuencia es más alto con aserrín más pequeño y la separación de las curvas de E' y E'' se va acortando con la disminución de tamaño del aserrín. La frecuencia donde se da la intersección no representa una tendencia con respecto al tamaño de aserrín.

5.- CONCLUSIONES

El agregar aserrín al poliestireno nos da un compósito más rígido que el polímero solo pero menos resistente. El utilizar compatibilizante le proporciona mayor resistencia al compósito pero es un poco menos rígido que el compósito sin compatibilizar. Esto a temperatura ambiente estando por debajo de su T_g (100°C) ya que las propiedades mecánicas están dominadas por la respuesta de la orientación del aserrín en el poliestireno, así como su distribución. El separar el aserrín no proporciona cambios drásticos en las propiedades mecánicas del compósito.

Para elegir el compatibilizante es necesario identificar el grupo funcional que va actuar con la matriz, ya que el silano puede darle características hidrofóbicas al aserrín pero con esto no necesariamente tendrá mejor afinidad con la matriz.

Los materiales compuestos con aserrín tratado, independientemente del proceso empleado, no reflejan una influencia significativa de la acción compatibilizante en el comportamiento de los módulos dinámicos E' y E'' , comparados con sus contrapartes sin compatibilizar, en función de la temperatura. Por ejemplo, ni la temperatura de transición vítrea ni la magnitud de la caída en E' asociada a la misma presentan diferencias con respecto a los compuestos con aserrín sin tratar. Debido a las bajas deformaciones (dentro de la región viscoelástica lineal) y frecuencias empleadas en la prueba dinámica, es posible que la interfase polímero/aserrín no se vea sometida a una alta concentración de esfuerzo suficiente para evidenciar el efecto compatibilizante.

El efecto compatibilizante del silano se evidenció con claridad en las pruebas transientes. En los análisis de fluencia las muestras compatibilizadas, provenientes de los tres procesos, mostraron mayor resistencia a la deformación transiente en los dos escenarios, empleando fuerzas dentro y fuera de la región lineal. Muy acentuado fue este resultado para el caso de muestras inyectadas; en este sentido puede decirse que la alta orientación generada por el proceso de inyección promueve la interacción polímero fibra al exponer más superficie de ésta última, favoreciendo la acción de acoplamiento del silano. Con las pruebas de fluencia se puede medir la resistencia de la interacción poliestireno/aserrín ya que con estas se obtienen los tiempos de retardación del compósito, reflejados en menor deformación para los compósitos con aserrín tratado a un tiempo determinado.

La prueba de relajación de esfuerzo mostró, en concordancia con los barridos de temperatura, que no existe influencia del efecto compatibilizante sobre los tiempos de relajación de los compuestos. Por otro lado, sin embargo, en las muestras tratadas e inyectadas, el efecto de acoplamiento pudo evidenciarse como una tendencia clara a estabilizar el módulo después de la transición, proveyendo una mayor estabilidad dimensional, tal como se pudo apreciar también en los análisis de fluencia.

Los análisis dinámicos de barrido de frecuencia mostraron un efecto elástico asociado con la acción del agente de acoplamiento. Lo anterior se reflejó en un desplazamiento del segundo punto de cruce, E' y E'' , hacia menores frecuencias, los puntos de cruce entre E' y

E'' se pueden relacionar con el grado de entrelazamiento en el compósito, teniendo que entre más entrelazamiento de cadenas en el compósito existe mayor compatibilidad.

De los resultados de las pruebas en el DMA también se pueden ver cambios de distribución de tamaño del aserrín, así como diferencias en el tipo de procesamiento del compósito que tienen que ver con la distribución que tenga el aserrín en el polímero. Teniendo que entre más pequeño es el tamaño del aserrín aumenta su deformación, o sea, que para reforzarlo es mejor utilizar tamaños de fibra mayores a 150 micras. Para el tipo de procesamiento, la cuestión es que si tiene sensibilidad para detectar los cambios de orientación de las fibras.

En los barridos de temperatura la variación de tamaño de aserrín provoca un ligero aumento en la temperatura en donde se presenta la caída de E' y en la cual se presenta el pico de $\tan \delta$, sugiriendo una tendencia de incremento en la temperatura de transición vítrea con el aumento de tamaño de aserrín, esto nos indica que la relación longitud/diámetro de las fibras de aserrín tiene relación en la interacción poliestireno/aserrín siendo que a mayor longitud existe una menor movilidad de cadenas en el poliestireno.

El efecto del tamaño de fibra se evidencio en la prueba transiente de fluencia, teniendo que un tamaño de fibra mayor a 150 micras le proporciona elasticidad al compósito y que con fibras menores a 74 micras la ganancia en elasticidad por la concentración de aserrín se pierde.

De las pruebas de relajación de esfuerzo tenemos que utilizando una distribución más cerrada de tamaño de fibra le proporciona estabilidad dimensional a los compósitos.

Con todo esto podemos decir que el DMA es una buena técnica para saber si existe compatibilidad entre la matriz y el relleno en un compósito y las pruebas preponderantes son fluencia y barrido de frecuencia.

6.- ANEXOS

Anexo 1

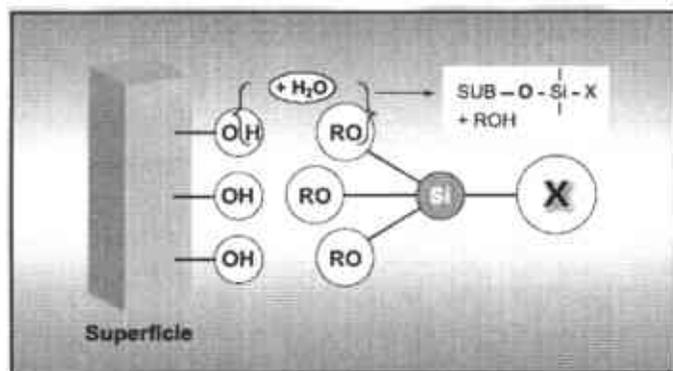


Ilustración 6.1.- Ejemplificación de la interacción del silano con el aserrín. Donde RO es un grupo alcoxi, en general metoxi o etoxi, con la capacidad de reaccionar con los grupos hidroxilos (OH) del aserrín. X es un grupo orgánico, como butil, octil o vinil. Los grupos orgánicos brindan hidrofobicidad y protección en medios con un nivel alto de alcalinidad.

Figure 4. Hydrolysis of alkoxy silanes.

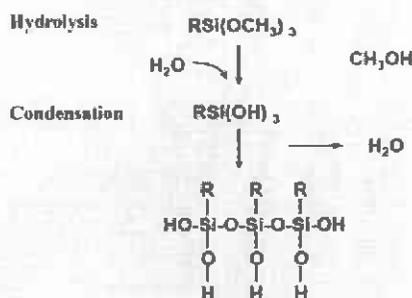


Figure 5. Bonding to an inorganic surface.

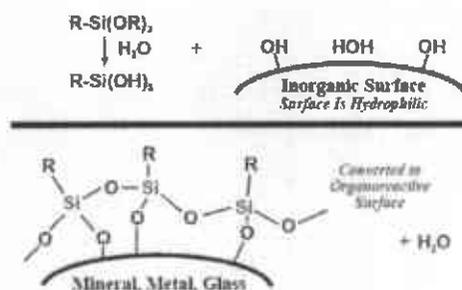
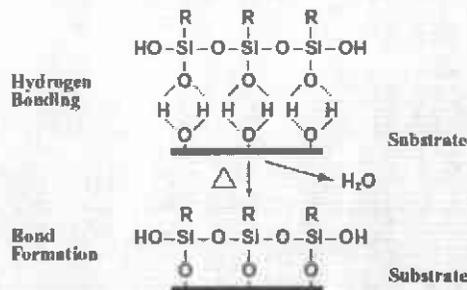
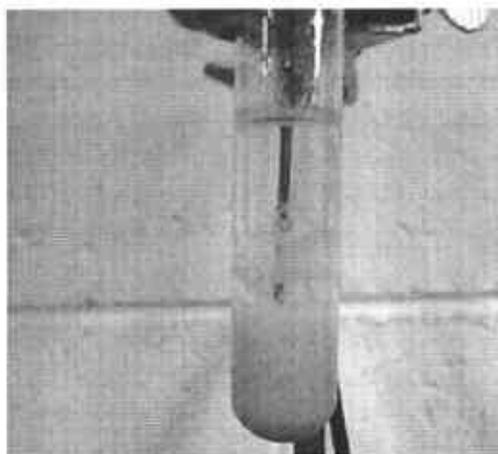
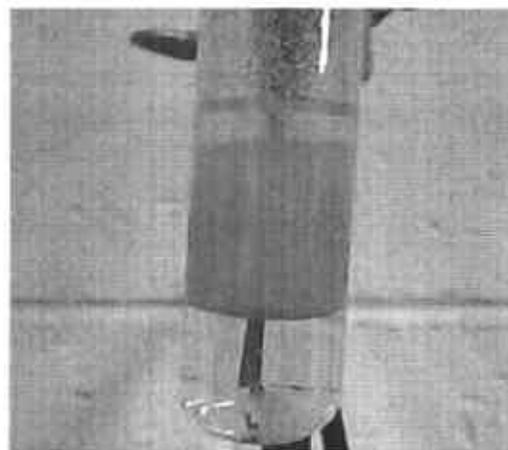


Ilustración 6.2.- Pasos que sigue el silano para hidrófobar al aserrín. En el caso del Z-6075 R es (-CH=CH₂) y en vez de metoxi es acetoxi (OCOCH₃)

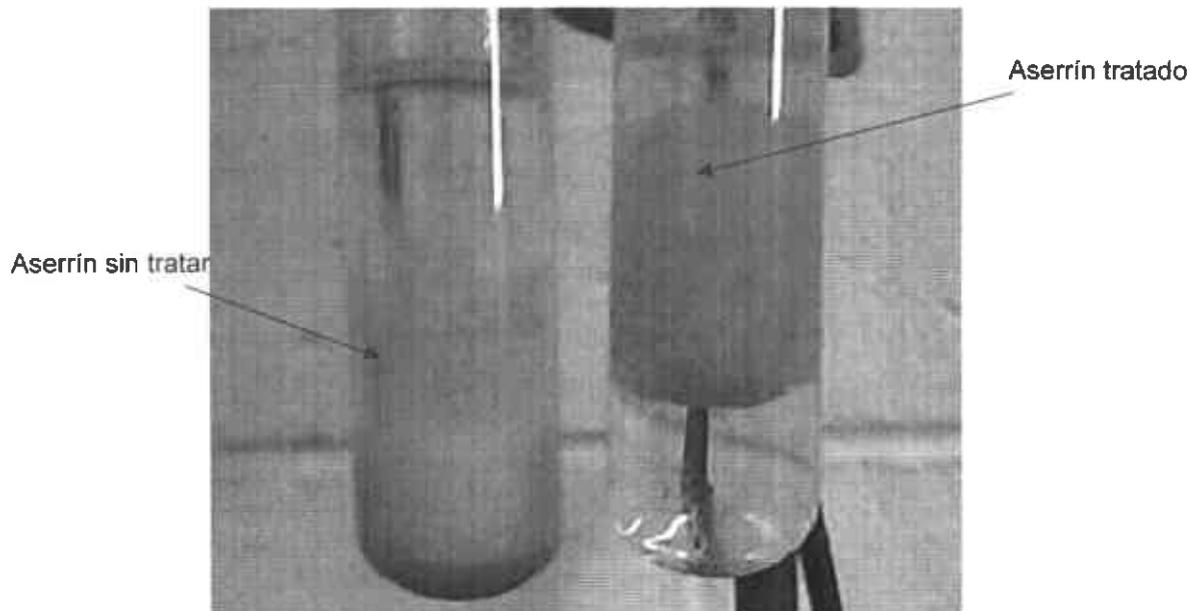
Anexo 2



a



b



c

Ilustración 6.3.- Se colocaron 10ml de agua en un tubo de ensayo y se agregó el aserrín estos se mezclaron hasta estar totalmente humedecido el aserrín, sobre estos se colocaron 10ml de aceite mineral una vez los tres se agita el tubo.

- Muestra los tres elementos antes de agitar.
- Se ve como el aserrín tratado se va con el aceite.
- En esta se aprecia como el aserrín sin tratar se queda en el agua y el aserrín tratado se hidrofobiza.

Anexo 3

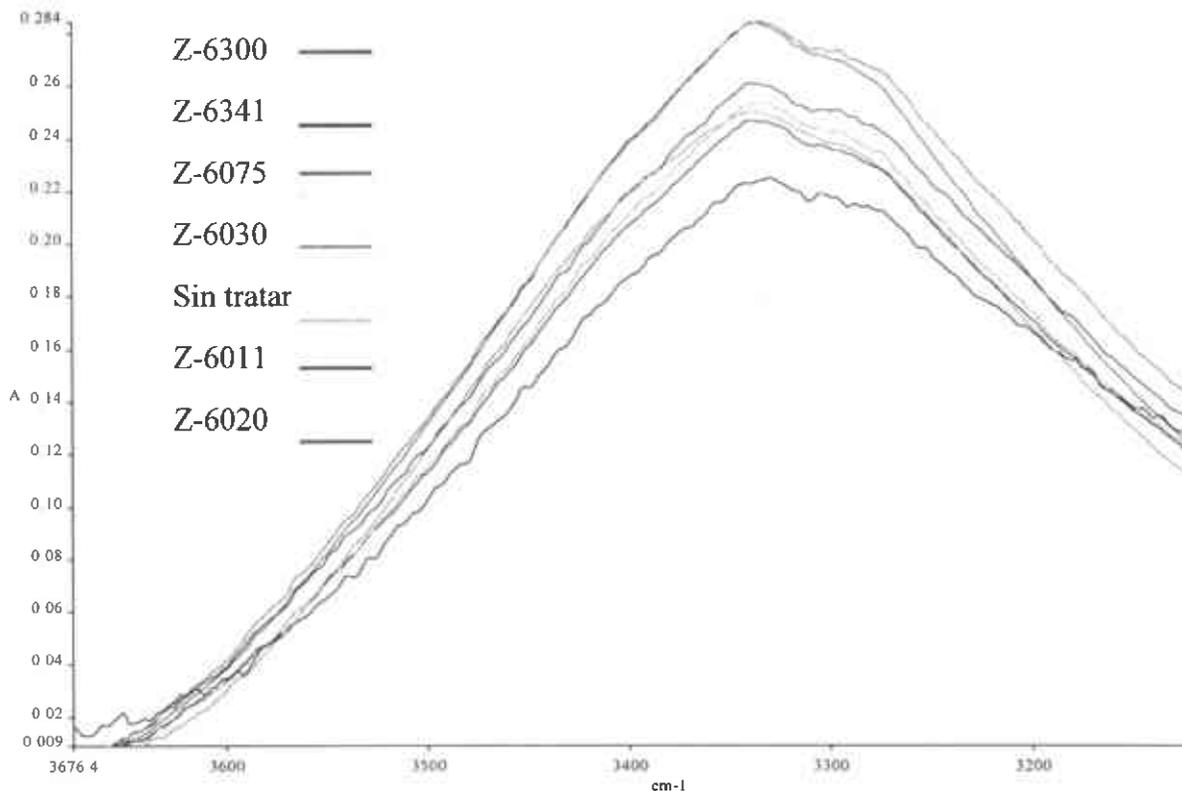
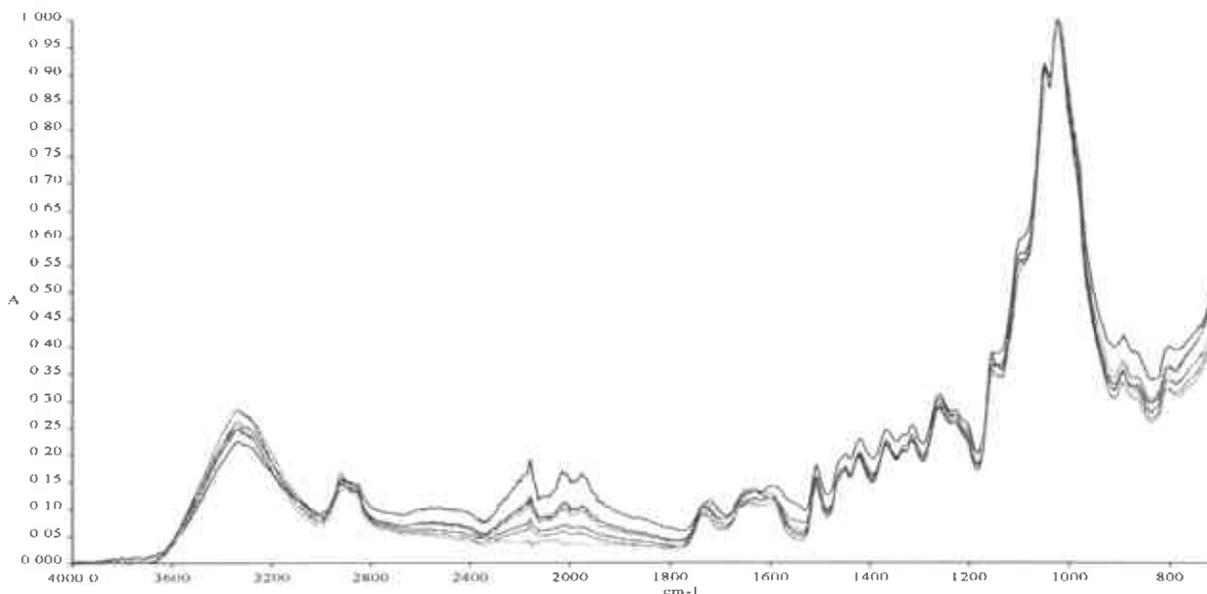


Ilustración 6.4.- Graficas IR de los aserrines tratados con los diferentes silanos y del aserrín sin tratar. Enlistados en forma descendente en el orden de las curvas. La sección ampliada corresponde a los enlaces R-OH, con esto se muestra que el silano que elimina más OH de la celulosa del aserrín es el Z-6020, o sea, que vuelve más hidrófobo al aserrín que los otros silanos.

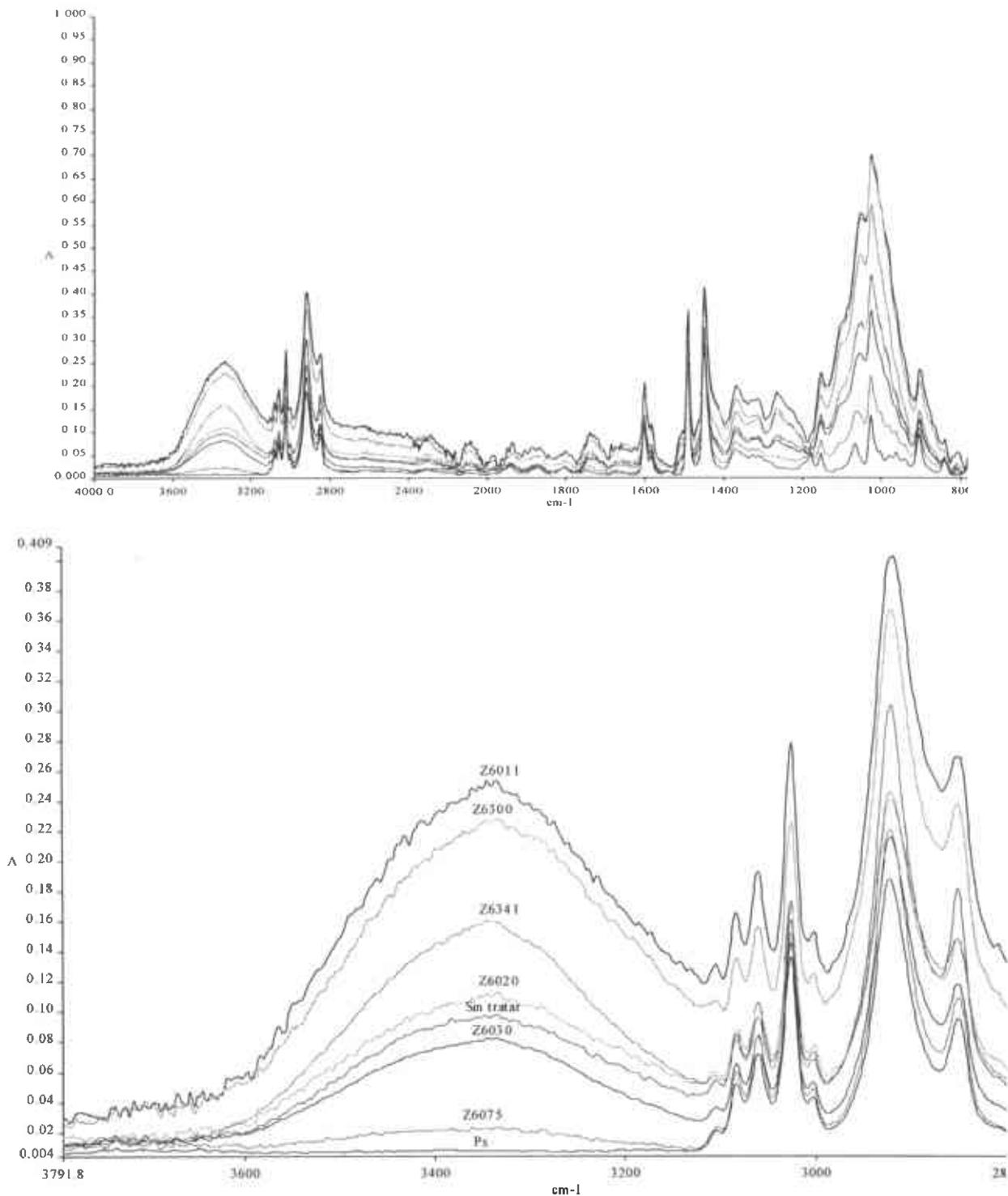


Ilustración 6.5.- Gráficas IR de los compósitos con aserrín tratado y sin tratar, así como del poliestireno. La sección ampliada corresponde a los enlaces R-OH, con esto se muestra que el compósito con menos grupos OH es en el que se utilizó silano Z-6075, demostrando con ello que existe mayor recubrimiento de aserrín por el polímero.

Anexo 4

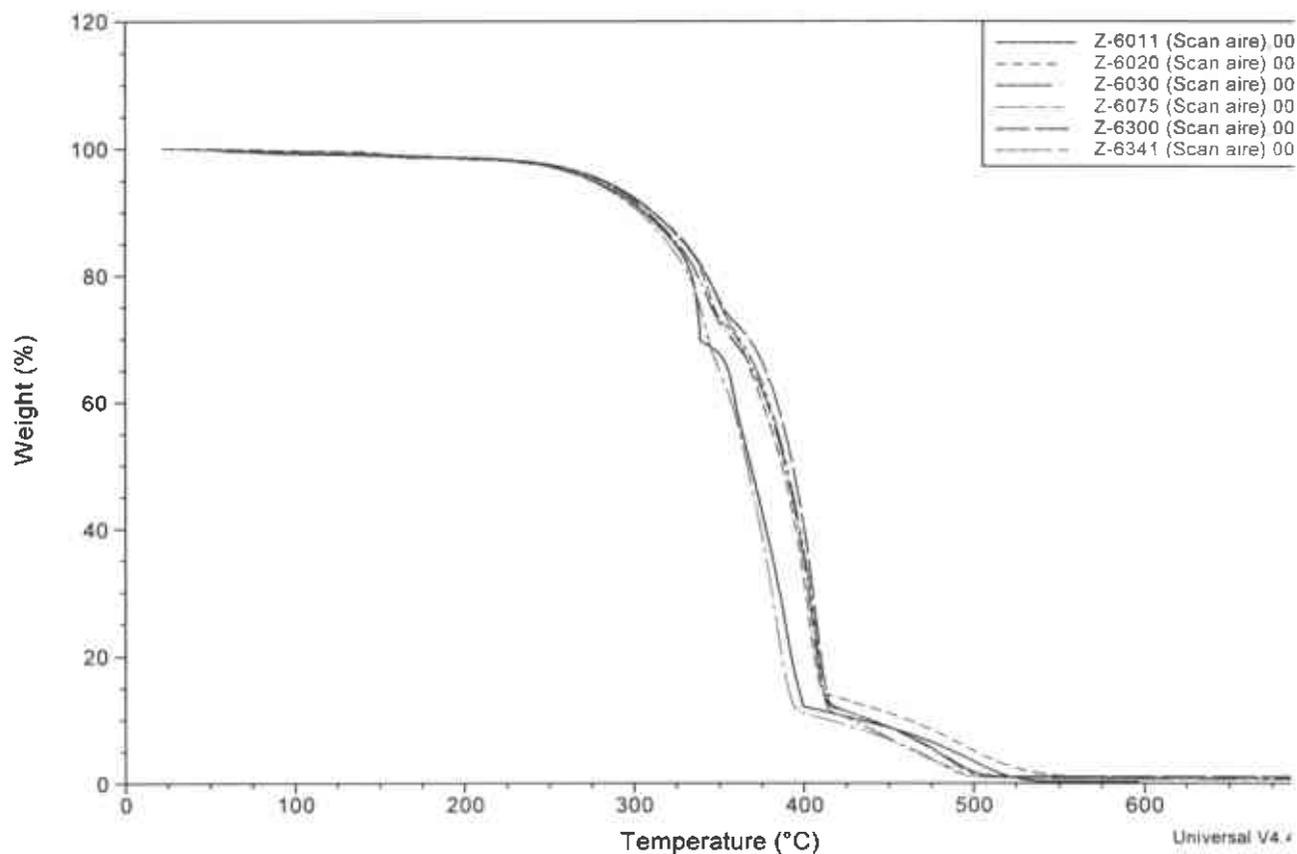


Ilustración 6.6.- Graficas de TGA de los compósitos tratados con los diferentes silanos, todos muestran una estabilidad hasta los 300 grados, pero después de esta temperatura se aprecia la diferencia en utilizar uno u otro, siendo que el que mas estabilidad térmica proporciona al compósito es el Z-6300 seguido por el Z-6075 y el de mas baja estabilidad es el compósito con silano Z-6341.

Referencias

- 1.- Z. H. Liu, K. W. Kwok, R. K. Y. Li, C. L. Choy. 2002. Effects of coupling agent and morphology on the impact strength of high density polyethylene/CaCO₃ composites. Elsevier Science Ltd. *Polymer* 43: 2501-2506.
2. - Y. Geng, K. Li, J. Simonsen. 2004. Effects of a new compatibilizer system on the flexural properties of wood-polyethylene composites. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 91: 3667-3672.
3. - David Harper, Michael Wolcott. 2004. Interaction between coupling agent and lubricants in wood- polypropylene composites. Elsevier Ltd. *Composites: Part A* 35: 385-394.
4. - Qingxiu Li, Laurent M. Matuana. 2003. Foam extrusion of high density polyethylene/wood flour composites using chemical foaming agents. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 88: 3139-3150.
5. - P.W. Balasuriya, L. Ye, Y.-W. Mai. 2001. Mechanical properties of wood flake-polyethylene composites. Part I: Effects of processing methods and matrix melt flow behavior. Elsevier Science Ltd. *Composites: Part A* 32: 619-629.
6. - T. Q. Li, M. P. Wolcott. 2005. Rheology of wood plastics melt: Part 1. Capillary rheometry of HDPE filled with maple. *Polymer Engineering and Science*. Wiley Interscience: 549-559.
7. - Mehdi Tajvidi, Robert H. Falk, John C. Hermanson, and Colin Felton. Influence of natural fibers on the phase transitions in high-density polyethylene composites using dynamic mechanical analysis. *The Seventh International Conference on Wood fiber-Plastic Composites*.
8. - Gwo-Geng Lin, His-Hsin Shih, Ping-Chang Chai and Shio-Jin Hsu. 2002. Influence of side-chain structure on the viscoelasticity and elongation viscosity of polyethylene melts. *Polymer Engineering and Science*, Vol. 42, No. 11: 2213-2221.
9. – M. M. Sain, J. Balatinez, S. Law. 2000. Creep fatigue in engineered wood fiber and plastic compositions. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 77: 260-268.
10. - W. G. Glasser, R. Taib, R. K. Jain, R. Kander. 1999. Fiber-Reinforced cellulose thermoplastic composites. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 73: 1329-1340.
11. - T. Zimmermann, Evelyn Pöhler and T. Geiger. 2004. Cellulose fibrils for polymer reinforcement. *Advanced Engineering Materials*, Vol6, No. 9:754-761.
12. - R. C. Neagu, E. K. Gamstedt, M. Lindström. 2005. Influence of wood-fiber hygroexpansion on the dimensional instability of fiber mats and composites. Elsevier Ltd. *Composites: Part A* 36: 772-788.
13. - T. G. Gopakumar, J. A. Lee, M. Kontopoulou, J. S. Parent. 2002. Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites. Elsevier Science Ltd. *Polymer* 43: 5483-5491.
14. – A.C. Backman, K. A. H. Lindberg. 2004. Interaction between wood and polyvinyl acetate glue studied with dynamic mechanical analysis and scanning electron microscopy. *Journal of Applied polymer Science*, Vol. 91: 3009-3015.
15. – Jin Zhao, Alexander B. Morgan, Joseph D. Harris. 2005. Rheological characterization of polystyrene-clay nanocomposites to compare the degree of exfoliation and dispersion. Elsevier Ltd. *Polymer* 46: 8641-8660.
16. – Geum-Hyun Doh, Sun-Young Lee, In-Aeh Kang, Young-To Kong. 2005. Thermal behavior of liquefied wood polymer composites (LWPC). Elsevier Ltd. *Composite Structures* 68: 103-108.
17. – Geum-Hyun Doh, In-Aeh Kang, Sun-Young Lee, Young-To Kong, Chan-Seo Jeong, Byeong-SEo Lim. 2005. Mechanical properties and creep behavior of liquefied wood polymer composites (LWPC). Elsevier Ltd. *Composite Structures* 68: 225-233.

18. – K.C. Manikandan Nair, Sabu Thomas, G. Groeninckx. 2001. Thermal and dynamic mechanical analysis of polystyrene composites reinforced with short sisal fibres. Elsevier Science Ltd. *Composites Science and Technology* 61: 2519-2529.
19. – Thomas P. Selvin, Joseph Kuruvilla, Thomas Sabu. 2004. Mechanical properties of titanium dioxide-filled polystyrene microcomposites. Elsevier B.V. *Materials Letters* 58: 281-289.
20. – P. Antich, A. Vázquez, I. Mondragón, C. Bernal. 2006. Mechanical behavior of high impact polystyrene reinforced with short sisal fibers. Elsevier Ltd. *Composites: Part A* 37: 139-150
21. – Magnus Bengtsson, Kristiina Oksman. 2006. Silane crosslinked wood plastic composites processing and properties. Elsevier Ltd. *Composites Science and Technology* xxx: xxx-xxx.
22. – Chen-Feng Kuan, Hsu-Chiang Kuan, Chen-Chi M. Ma, Chien-Ming Huang. 2005. Mechanical, thermal and morphological properties of water-crosslinked wood flour reinforced linear low-density polyethylene composites. Elsevier Ltd. *Composites: Part A*: xxx: xxx-xxx.
23. – E. Chabert, M. Bornert, E. Bourgeat-Lami, J-Y. Cavallé, R. Dendievel, C. Gauthier, J. L. Putaux, A. Zaoui. 2004. Filler-filler interactions and viscoelastic behavior of polymer nanocomposites. Elsevier Ltd. *Materials Science and Engineering A* 381: 320-330.
24. – A. R. Sousa, K. L. E. Amorim, E. S. Medeiros, T. J. A. Mélo, M. S. Rabello. 2006. The combined effect of photodegradation and stress cracking in polystyrene. Elsevier Ltd. *Polymer Degradation and Stability* 91: 1504-1512.
25. – Hanifi Binici, Orhan Aksogan, Mehmet Nuri Bodur, Erhan Akca, Selim Kapur. 2006. Thermal isolation and mechanical properties of fibre reinforced mud bricks as wall materials. Elsevier Ltd. *Construction and Building Materials* xxx: xxx-xxx.
26. – Mario Solís Jara, Justo Lisperguer Muñoz. 2002. Compuestos mixtos a base de plásticos y Madera. *Theoria*, Vol. 11: 35-40.
27. – R. Artiaga, M. Suárez, A. García, R. Losada, L. García, S. Naya, P. Lamas. 2002. Estudio mecano-dinámico de distintos tipos de madera. VIII Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos, Gandia.
28. – Kuruvilla Joseph, Sabu Thomas. 1994. Effect of ageing on the physical and mechanical properties of sisal-fiber-reinforced polyethylene composites. Elsevier Science Ltd. *Composites Science and Technology* 53: 99-110.
29. – Shane B. Elvy, Gary R. Dennis, and Loo-Teck Ng. 1995. Effects of coupling agent on the physical properties of wood-polymer composites. Elsevier Science S.A. *Journal of Materials Processing Technology* 48: 365-372.
30. – Francis Reny Costa, Mahmoud Abdel-Goad, Udo Wagenknecht, Gert Heinrich. 2005. Nanocomposites based on polyethylene and Mg-Al layered double hydroxide. I. Synthesis and characterization. Elsevier Ltd. *Polymer* xx: 1-7.
31. – Mohammed A. Sharaf, James E. Mark. 2004. Monte Carlo simulations on the effects of nanoparticles on chain deformations and reinforcement in amorphous polyethylene networks. Elsevier Ltd. *Polymer* 45: 3943-3952.
32. – B. Monasse, P. Ferrandez, F. Delamare, P. Montmitonnet, and J. M. Haudin. 1997. Crystallization temperature effect on the solid-state rheology of a high-density polyethylene under compression. *Polymer Engineering and Science*, Vol. 37, No. 10: 1684-1693.
33. – Deeba M. Ansari, Gareth J. Price. 2004. Chromatographic estimation of filler surface energies and correlation with photodegradation of kaolin filled polyethylene. Elsevier Ltd. *Polymer* 45. 1823-1831.
34. – S. Nikolov, J. Doghri. 2000. A micro/macro constitutive model for the small-deformation behavior of polyethylene. Elsevier Science Ltd. *Polymer* 41: 1883-1891.

35. – F. v. Lacroix, J. Loos, K. Schulte. 1999. Morphological investigations of polyethylene fibre reinforced polyethylene. Elsevier Science Ltd. Polymer 40. 843-847.
36. – S. C. Tjong and J. Z. Bei. 1998. Degradation behavior of Poly (caprolactone)-Poly (Ethylene Glycol) block copolymer/low-density polyethylene blends. Polymer Engineering and Science, Vol. 38, No. 3. 392-402.
37. - Lindberg, L.E., Willfor, S.M., Holmbom, B. R. 2004. Antibacterial effects of knotwood extractives on paper mill bacteria. Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology 31(3):137-147
38. - Reza, M. S., Quadir, M. A., Harder, S. J. 2003. Comparative evaluation of plastic hydrophobic and hydrophilic polymers as matrices for controlled-release drug delivery. Journal of Pharmaceutical Science 6(2):282-291.
- 39.- K.Chrissafis, K. M. Paraskevopoulos and D. N. Bikiaris. 2006. Effect of molecular weight on thermal degradation mechanism of the biodegradable polyester poly (ethylene succinate) Thermochimica Acta, Volume 440: 166-175.
- 40.- Denny Mahlia, Johan Unga, Annika Ridell, Göran Frenning, Suen Engström. 2005. Influence of polymer molecular weight on the solid-state structure of PEG/monoolein mixture. Polymer 46: 12210-12217.
- 41.- Goki Eda, James Liu, Satya Shivkumar. 2006. Flight path of electrospun polystyrene solutions: Effects of weight and concentration. Materials Letters xx: xxx-xxx.
- 42.- Makoto Miyajima, Akiko Koshika, Jun'ichi Okada, Masaru Ikeda and Kenji Nishimura. 1997. Effect of polymer crystallinity on papaucrine release from poly (L-lactic acid) matrix. Journal of controlled Release, Volume 49, Issues 2-3: 207-215.
- 43.- A. Mattozzi, B. Neway, M.S. Hedenquist, U. W. Gedde. 2004. Morphological interpretation of n-hexane diffusion in polyethylene. Elsevier Ltd. Polymer 46: 929-938.
44. - Ortiz, L., 1995. Aprovechamiento energético de la biomasa forestal. Círculo virtuoso. Chile
Forestal 232: 24-25.
45. - L. Nielsen; Mechanical Properties of Polymers and Composites.
- 46.- Laly A. Pothan, Sabu Thomas, G. Groeninckx. 2006. The role of fibre/matrix interactions on the dynamic mechanical properties of chemically modified banana fibre/polyester composites. Composites: Part A 37: 1260-1269.
- 47.- M. Abdelmouleh, S. Boufi, M. N. Belgacem, A. Dufresne. 2007. Short natural-fibre reinforced polyethylene and natural rubber composites: Effect of silane coupling agents and fibres loading. C
48. - John D. Ferry. Viscoelastic Properties of Polymers.
49. - Kevin P. Menard. Dynamic Mechanical Analysis; A Practical Introduction.
50. - L. H. Sperling. Introduction to Physical Polymer Science.
- 51.- N.C. Bleach, S.N. Nazhat, K. E. Tanner, M. Kellomäki, P. Törmälä. 2002. Effect of filler content on mechanical and dynamic mechanical properties of particulate biphasic calcium phosphate-polytactide composites. Biomaterials 23: 1579-1585.
- 52.- Akbar Afaghi-khatibi, Yiu-Wing Mai. 2002. Characterisation of fibre/matrix interfacial degradation under cyclic fatigue loading using dynamic mechanical analysis. Composites: Part A 33: 1585-1592.
- 53.- Lipinghi Li, Bin Li, FeiTang. 2007. Influence of maleic anhydride-grafted EPDM and flame retardant on interfacial interaction of glass fiber reinforced PA-66. European Polymer Journal 43: 2604-2611.
- 54.- B. Wielage, Th. Lampke, H. Utschick, F. Soergel. 2003. Processing of natural-fibre reinforced polymers and the resulting dynamic-mechanical properties. Journal of Materials Processing Technology 139: 140-146.

- 55.- E. Devaux, C. Campagne, C. Caze. 2001. New micromechanical experimental approach for the characterization of fibre-matrix adhesion in composites materials. *Polymer Testing* 20: 671-676.
- 56.- S. Díez-Gutiérrez, M. A. Rodríguez-Pérez, J. A. De Saja, J. I. Velasco. 1999. Dynamic mechanical analysis of injection-moulded discs of polypropylene composites. *Polymer* 40: 5345-5353.
- 57.- Y. H. Lai, M. C. Kuo, J. C. Huang, M. Chen. 2007. On the PEEK composites reinforced surface-modified nano-silica. *Material Science and Engineering A* 458: 158-169.
- 58.- H. Demir, U. Atikler, D. Balköse, F. Tihminlioglu. 2006. The effect of fiber susface treatments on the tensile and water sorption properties of polypropylene-luffa fiber composites. *Composites: Part A* 37: 447-456.
- 59.- A. Bergeret, N. Alberola. 1995. A study of the interphase in styrene-metracrylic acid copolymer glass bead composites. *Polymer Volume* 37: 13: 2759-2765.
- 60.- Thais H. S. Costa, Daisy L. Carvalho, Denise C. S. Souza, Fernanda M. B. Coutinho, José Carlos Pinto, Bohuslav V. Kokta. 2000. Statistical experimental design and modeling of polypropylene-wood fiber composites. *Polymer testing* 19: 419-428.
- 61.- Angelo G. Facca, Mark T. Kortschot, Ning Yan. 2007. Predicting the tensile strength of natural fibre reinforced thermoplastics. *Composites Science and Technology* 67: 2454-2466.
- 62.- A. Godora, D. Raabe. 2007. Influence of fiber orientation on global mechanical behavior and mesoscale strain localization in a short glass-fiber-reinforced epoxy polymer composite during tensile deformation investigated using digital image correlation. *Composites Science and Technology* 67: 2417-2427.