

**MODIFICACION DE LAS PROPIEDADES  
INTERFACIALES EN MATERIALES  
COMPUESTOS POLIETILENO DE  
ALTA DENSIDAD-FIBRA DE HENEQUEN**

**TESIS QUE PRESENTA EL**

**ING. IND. EN QUIM. LUIS FELIPE CARRILLO LARA**

**PARA OBTENER EL TITULO DE:  
MAESTRO EN QUIMICA**

**ENERO DE 1998.**

**UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA  
DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA**

---

## SINOPSIS

En esta tesis se modificaron las interacciones interfaciales entre la fibra de henequén y el polietileno de alta densidad para mejorar las propiedades mecánicas de este material polimérico. Esta modificación se realizó con un tratamiento inicial a la fibra de henequén consistente en un lavado con una solución acuosa de hidróxido de sodio, con el propósito de eliminar lignina y hemicelulosas que funcionan como adhesivos aglutinantes de las microfibras de celulosa que componen a la fibra entera.

Posteriormente se sometió a la fibra a dos tratamientos: uno físico, una pre-impregnación de la fibra con una solución de HDPE-xileno para que el polímero penetrara en las microcavidades de la fibra y resultase una mejor interacción mecánica entre la fibra y la matriz; y uno químico utilizando un agente de acoplamiento de tipo silano. Este compuesto posee una estructura química que le permite interactuar con la fibra y la matriz al mismo tiempo, resultando en una mejor adherencia. En este último caso, el tratamiento se le aplicó a la fibra tanto en forma natural como a la tratada con la solución acuosa de hidróxido de sodio. La verificación del efecto de los tratamientos realizados en la fibra sobre las propiedades del material compuesto se efectuó mediante dos tipos de prueba: uno micromecánico y otro mecánico. En el método micromecánico se aplicaron dos técnicas: la del desprendimiento por tensión (pull-out) y la de fragmentación de una sola fibra. De los resultados de ambas se obtuvo un indicador de las propiedades de adherencia entre la fibra de henequén y el PEAD. Por el método mecánico se obtuvieron propiedades mecánicas efectivas del material compuesto.

De las micrografías de las fibras tratadas con la solución acuosa de NaOH se observó que los cambios morfológicos de la fibra, resultan en un incremento en la adherencia entre la fibra y la

matriz. Sin embargo, dicha adherencia se mejora por la pre-impregnación de la fibra con la matriz de PEAD antes de fabricar el material compuesto. El tratamiento con el agente de acoplamiento incrementó mas aún el nivel de adherencia entre la fibra y la matriz pero no a un nivel mucho mayor que el obtenido por la pre-impregnación. Esto puede atribuirse al hecho de que el tratamiento con el hidróxido de sodio no elimina totalmente las ligninas y hemicelulosas presentes en la fibra y por lo tanto la exposición de la celulosa al silano es limitada. El agente de acoplamiento fue aplicado a la fibra utilizando dos métodos utilizados por otros investigadores en trabajos similares con fibras de madera. El primero consistió en tratar al silano en un medio de tetracloruro de carbono y segundo por medio acuoso en presencia de un alcohol, efectuándose en ambos casos una hidrólisis. No se notó una diferencia entre los niveles de adherencia entre ambos métodos, pero los resultados de estudios de espectroscopía por medio de FTIR, indican que el grupo silano sí permaneció en la superficie de la fibra. El segundo método de aplicación del silano por medio acuoso es mucho mas conveniente y fácil puesto que se realiza a temperatura ambiente, y los solventes utilizados son menos tóxicos que el tetracloruro de carbono.

De mezclas realizadas entre el polietileno de alta densidad y el agente de acoplamiento de tipo silano, se realizaron estudios de espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier. Dichas mezclas fueron disueltas en xileno, que es un solvente tanto del PEAD y del silano. Cualquier cantidad de polietileno que pudo reaccionar con el silano no fue disuelto y este se precipitó al evaporar el solvente. Los espectros de infrarrojo confirman que posiblemente existe una interacción química entre el silano y el polietileno pues se notó una pequeña banda que corresponde a enlaces de tipo Si-O-C, característico del organosilano. Esto es una evidencia de que sí es posible una reacción entre la matriz poliolefínica y el agente de acoplamiento tipo silano. Adicionalmente, de experimentos de desprendimiento de una fibra a tensión (pull-out), se hizo notorio que la

presencia del peróxido promovió la reacción entre el grupo vinil del agente de acoplamiento con los grupos etilo del polietileno. Por la diferencia en la forma de la curva de esfuerzo-deformación de estos experimentos, es evidente que las propiedades mecánicas de la matriz cambian y esto es posiblemente atribuible a entrecruzamiento de la misma en la zona interfacial y en consecuencia, se incrementó la resistencia interfacial al cortante entre el silano y la matriz.

También en los materiales compuestos de fibra corta de henequén-PEAD se observó un nivel de adherencia mayor cuando se utilizó el agente de acoplamiento organosilano. Debe notarse que el incremento en las propiedades mecánicas a la tensión del material no fueron proporcionales a los incrementos en el nivel de adherencia observados en las pruebas micromecánicas. Esto se puede atribuir al hecho de que cuando se utiliza una fibra corta en un material compuesto existen concentraciones de esfuerzos que disminuyen la capacidad de refuerzo de la fibra. Dicha disminución ocurre por desprendimientos interfaciales en los extremos de la fibra y en consecuencia una disminución de la superficie de transferencia de cargas entre fibra y matriz.

## AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi agradecimiento al Dr. Humberto Vázquez Torres, Profesor del Departamento de Física, Area de Polímeros de la Unidad de Ciencias Básicas e Ingeniería de la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa por su valiosa asesoría en la elaboración de esta tesis, así como su apoyo y constante motivación.

Al Dr. Rodolfo Esquivel Olea, Jefe del Departamento de Química de la División de Ciencias Básicas e Ingeniería por las facilidades otorgadas para realizar esta tesis.

A mi compañera y amiga Ana María Soto Estrada, M.Q. del Departamento de Química de la misma división, por su amistad, apoyo y ayuda brindada.

Al Dr. Pedro J. Herrera Franco, Investigador de la Unidad de Materiales del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., por su asesoría y amistad y a quién gracias a su valiosa ayuda pude concluir con éxito la tesis.

Al M.C. Alex Valadez González y al Q.I. Manuel Cervantes Uc por sus valiosos comentarios y ayuda y a todo el personal de la Unidad por todo el apoyo brindado durante la realización de una parte de la fase experimental de esta tesis.

A mi esposa Celia Elena y a mis hijos Edwin, Felipe de Jesús y Josué por su apoyo y motivación y por permitirme todas las horas necesarias para dedicarme a la realización de mi tesis.

A mis padres y hermanos por su confianza y apoyo que fue muy motivante para mi.

Al Director y a todos mis amigos y compañeros del Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica del Instituto Tecnológico de Mérida por su apoyo.

## INDICE

SINOPSIS	i
AGRADECIMIENTOS	iv
LISTA DE FIGURAS	vii
CAPITULO 1. INTRODUCCION	
1.1. ANTECEDENTES	1
1.2. Matrices Poliméricas	7
1.3. Refuerzo	7
CAPITULO 2. MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES	
2.1. INTRODUCCION	9
2.2. MATERIALES	
2.2.1. Polietileno de Alta Densidad (HDPE)	9
2.2.2. Fibra de Henequén (Agave Fourcroydes)	10
2.3. TRATAMIENTOS SUPERFICIALES A LAS FIBRAS	
2.3.1. Preparación de la fibra	15
2.4. MODIFICACION DE LA INTERFASE FIBRA-MATRIZ	
2.4.1. Pre-impregnación de la fibra con HDPE	18
2.4.2. Pretratamiento de la fibra con Silano	18
2.4.3. Preparación de la mezcla con fibra corta	19
2.5. MEDICION DE LA RESISTENCIA INTERFACIAL	
2.5.1. Elaboración de probetas de tensión y descripción del procedimiento experimental: fibra corta	19
2.5.2. Pruebas con micro-compuestos de una sola fibra	20
2.5.2.1. Técnica de desprendimiento a tensión	20

2.5.2.2.Técnica de fragmentación de una sola fibra	21
2.5.2.3.Elaboración de probetas para el método de desprendimiento a tensión y descripción del procedimiento experimental	26
2.5.2.4.Elaboración de probetas para el método de fragmentación y descripción del procedimiento experimental	27
2.5.3 Pruebas de Tensión a las Fibras de Henequén	28
2.6 MODO DE REACCION DE LOS SILANOS ORGANOFUNCIONALES	29
2.7 ANALISIS ESPECTROSCOPICO DE LAS FIBRAS DE HENEQUEN	31
2.8 CARACTERIZACION POR ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO DE LA INTERACCION DEL AGENTE DE ACOPLAMIENTO Y LA MATRIZ	31
CAPITULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES	
3.1. INTRODUCCION	34
3.2 ESPECTROSCOPIA DE LAS FIBRAS DE HENEQUEN DESPUES DE LOS TRATAMIENTOS SUPERFICIALES	34
3.3 VERIFICACION DE LA INTERACCION ENTRE EL AGENTE DE ACOPLAMIENTO Y LA MATRIZ DE POLIETILENO	39
3.4 EFECTO DE LA MODIFICACION SUPERFICIAL DE LA FIBRA CON UNA SOLUCION DE HIDROXIDO DE SODIO	41
3.5 PRUEBAS DE MICROMECHANICA PARA FIBRAS CON DIVERSOS TRATAMIENTOS SUPERFICIALES	44
3.6 EFECTOS DE LAS INTERACCIONES INTERFACIALES EN LAS PROPIEDADES EFECTIVAS DEL MATERIAL COMPUESTO	51
CAPITULO 4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	
57	
BIBLIOGRAFIA	
60	

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1. Interfase entre la fibra y la matriz polimérica
- Figura 2.1. Celulosa
- Figura 2.2. Monómeros de hemicelulosas
- Figura 2.3. Unidades monoméricas de la lignina
- Figura 2.4. Superficie efectiva de contacto entre fibra y matriz: a) Esquema de la superficie de la fibra sin tratamiento y tratada con solución acuosa de NaOH al 2%; (b) Micrografía de una fibra tratada con solución acuosa de NaOH al 2%.
- Figura 2.5. Efecto del tratamiento con solución de NaOH a diferentes tiempos sobre la resistencia a la tensión de la fibra
- Figura 2.6. Probeta para prueba de desprendido por tensión
- Figura 2.7. Probeta para prueba de fragmentación
- Figura 2.8. Molde construido para la elaboración de láminas
- Figura 2.9. Representación esquemática de la probeta utilizada para las pruebas de desprendido por tensión
- Figura 2.10. Reacción del agente silano con la fibra (a) hidrólisis del silano, (b) reacción de condensación
- Figura 2.11. Interacción del silanol con el polietileno
- Figura 3.1. Espectro infrarrojo de la fibra natural de henequén
- Figura 3.2. Espectro infrarrojo de la fibra tratada con solución de hidróxido de sodio
- Figura 3.3. Espectro infrarrojo de la fibra tratada con solución de hidróxido de sodio y con agente silano
- Figura 3.4. (a) Espectros del PEAD sin tratamiento y tratada con silano y peróxido de dicumilo (b) y ampliación de la zona de  $1400-800\text{ cm}^{-1}$ .
- Figura 3.5. Posible enlace entre el polietileno y el silano
- Figura 3.6. Micrografías de Microscopía Electrónica de Barrido de fibras de henequén preimpregnadas.



- Figura 3.7 Efecto del tipo de tratamiento sobre la relación L/D de los fragmentos resultantes de fibras (Técnica de Fragmentación de una sola Fibra).
- Figura 3.8. Efecto del tipo de tratamiento sobre el esfuerzo cortante (técnica de desprendimiento).
- Figura 3.9 Curvas de esfuerzo cortante interfacial contra desplazamiento/longitud embebida para distintas condiciones interfaciales y propiedades de la matriz de PEAD.
- Figura 3.10. Efecto del tipo de tratamiento sobre el módulo de elasticidad en el material compuesto
- Figura 3.11. Efecto del tipo de tratamiento sobre la resistencia a la tensión en el material compuesto
- Figura 3.12. Efecto del tipo de tratamiento sobre la deformación a la ruptura en el material compuesto

# CAPITULO 1

## INTRODUCCION

### 1.1 ANTECEDENTES

Los materiales compuestos presentan características únicas y pueden ser utilizados eficientemente en aplicaciones estructurales. Las propiedades presentadas por los materiales compuestos son determinadas por los materiales constituyentes; es decir, la fibra y la matriz, y, en muchos casos por la interfase fibra-matriz. La palabra “interfase” será usada como un término general para categorizar la región polimérica que rodea a la fibra. Actualmente es más aceptado el concepto de que las propiedades de la interfase no son similares a las de la matriz polimérica, ni a las de la fibra. La interfase consiste de material polimérico formado por la interacción química del tratamiento superficial o recubrimiento sobre la fibra y el de la matriz adyacente a ésta durante el proceso de fabricación del compuesto<sup>1</sup>.

Las cargas inorgánicas tales como fibra de vidrio, mica, etc. han sido usadas extensivamente en materiales compuestos de matriz termoplástica para mejorar la rigidez y la resistencia. Pero hasta la presente fecha, el uso de materiales celulósicos para el reforzamiento/cargado de polímeros termoplásticos ha sido limitado. En años recientes, como se ha reportado en la literatura, ha nacido un gran interés en la utilización de estas fibras naturales<sup>2-6</sup>. Comparadas con las cargas inorgánicas, las fibras cortas naturales usadas en el reforzamiento de termoplásticos ofrecen considerables ventajas tales como: (a) menor costo por unidad de volumen; (b) flexibilidad durante el procesamiento; (c) no produce desgaste del equipo de procesamiento; (d) no dañan la salud; (e) es posible la modificación de las propiedades superficiales; y, (f) uso de fuentes renovables y abundantes.

Por otro lado, las principales desventajas en el uso de fibras naturales en termoplásticos son: (1) es difícil realizar la mezcla entre el polímero y la fibra en comparación con las cargas minerales y (2) existen problemas en la obtención de una compatibilización satisfactoria entre las fibras hidrofílicas y los polímeros generalmente hidrofóbicos<sup>7</sup>. El problema de compatibilidad de fibras celulósicas con termoplásticos podría solucionarse por un tratamiento adecuado del refuerzo (fibra) con agentes promotores de adhesión. Los agentes de acoplamiento tales como los silanos<sup>8</sup> y los titanatos<sup>9</sup> han sido usados para mejorar la eficiencia en el reforzamiento con fibras de celulosa.

La adhesión entre fibra y matriz y su efecto en las propiedades del material compuesto ha sido motivo de estudios continuos a partir del nacimiento de los materiales compuestos en los años 60. Inicialmente una adhesión “aceptable” entre la fibra y la matriz fue un criterio “necesario” para producir un compuesto con propiedades mecánicas “aceptables”. La selección de materiales compuestos comerciales fue limitada y el nivel de adhesión fibra-matriz fue considerado como un factor secundario. En efecto, muchos de los primeros intentos micromecánicos para describir el comportamiento de los materiales compuestos dependieron de las propiedades de los materiales usados y de la suposición de que ocurría una fuerte adhesión entre la fibra y la matriz. Sin embargo, conforme se fue expandiendo el uso de materiales compuestos, la aparición de nuevas matrices poliméricas y nuevas fibras como agentes reforzantes, unidas al deseo de crear materiales compuestos hechos de metal y matrices cerámicas, condujo a la necesidad de una investigación fundamental de los mecanismos de adhesión entre fibra y matriz y su efecto en las propiedades del material resultante.

Puesto que la compatibilización de una fibra de carácter hidrofílico con un polímero

de carácter hidrofóbico, hace necesario el revisar los conceptos de compatibilización de dos materiales. Desde el punto de vista termodinámico, las mezclas de polímeros pueden clasificarse siguiendo el criterio de energía libre ( $\Delta G$ )<sup>10</sup>: (1) mezclas miscibles ( $\Delta G < 0$ ) que involucran solubilidad térmica y se caracterizan por la presencia de una fase y una sola temperatura de transición vítrea; (2) mezclas inmiscibles ( $\Delta G > 0$ ) que presentan dos ó más fases separadas, exhibiendo las temperaturas de transición vítrea y/o de fusión de cada uno de los componentes de la mezcla y (3) aunque termodinámicamente no sea correcto, se acepta otra categoría mas, la de las mezclas parcialmente miscibles ( $\Delta G < 0$  al menos en una fase)<sup>11</sup>.

Las mezclas inmiscibles también se dividen en: (1) mezclas compatibles, en donde se presenta una fase finamente dispersa, normalmente son homogéneas a nivel macroscópico y comercialmente atractivas; (2) mezclas incompatibles, en donde hay una marcada separación de fases y con propiedades muy pobres; y (3) mezclas compatibilizadas, se conocen también como aleaciones, resultando de las mezclas incompatibles que mediante otro compuesto o técnica de procesado se obtiene una morfología estable, la cual puede ser aplicada comercialmente. Estas mezclas deberán presentar al menos dos características: (1) una interacción entre las fases que asegure la transferencia de esfuerzos de la matriz a la fase dispersa y (2) una morfología que realce las propiedades útiles de los componentes en el producto final. Para que esto suceda, el compatibilizante deberá en primer lugar, reducir la energía interfacial, ayudar a que la dispersión sea más fina durante el mezclado, evitar la separación de fase durante el procesado de la mezcla, y mejorar la adhesión interfacial.

Algunos de los métodos más empleados para compatibilizar los materiales poliméricos serían los siguientes:

*Adición de copolímeros de bloque e injerto*<sup>12</sup>. Un copolímero de bloque ó injerto adecuado

deberá poseer un segmento miscible con uno de los componentes de la mezcla y otro segmento miscible con otro componente. Los segmentos del copolímero no deben de ser necesariamente idénticos a los componentes base de las mezclas. Se espera que exista una cantidad significativa del copolímero en la interfase, reduciendo la tensión interfacial y el tamaño de la fase dispersa.

*Adición de agentes acoplantes de bajo peso molecular*<sup>13</sup>. La adición de compuestos reactivos de bajo peso molecular con diferentes grupos funcionales terminales pueden servir para compatibilizar mezclas a través de formación de copolímeros.

*Interacciones específicas sin enlace químico*<sup>14</sup>. Interacciones como ión-dipolo, dipolo-dipolo, donador-aceptor, puentes de hidrógeno, entre otras, son útiles para mejorar la compatibilidad en las mezclas de polímeros.

*Compatibilización reactiva*<sup>15</sup>. Copolímeros de bloque o al azar que posean grupos funcionales en la cadena principal o en los extremos son buenos candidatos para la compatibilización reactiva. Estos copolímeros pueden formarse *in situ* mediante enlaces covalentes ó iónicos durante el mezclado de polímeros funcionalizados.

La Tabla 1.1 muestra algunas reacciones químicas que pueden llevarse a cabo durante la compatibilización.

Aunque la literatura está llena de modelos del fenómeno de adhesión, ninguno es efectivo para predecir el tipo de tratamiento superficial de la fibra natural requerido para una determinada combinación fibra-matriz y poder obtener una adhesión fibra-matriz deseada para optimizar las propiedades mecánicas requeridas en el compuesto. La causa de esta carencia de desarrollo teórico recae en la sobresimplificación de la composición y naturaleza de la interfase fibra-matriz. La atención ha sido enfocada a mecanismos sencillos, los cuales se

Tabla 1. Algunos tipos de reacciones que suceden durante la compatibilización de polímeros

Tipo de reacción	Grupo reactivo	Grupo coreactivo	Reacción ( $P_A$ y $P_B$ representan a los polímeros A y B respectivamente)
Amidación	Ácido carboxílico	Amina	$P_A - \text{COOH} + P_B - \text{NHR} \rightarrow P_A - \text{CO} - \text{NR} - P_B + \text{H}_2\text{O}$
Imidación	MAAn	Amina	$  \begin{array}{c}  \text{CO} \\  \diagup \quad \diagdown \\  P_A - \text{C} \quad \text{O} \\  \diagdown \quad \diagup \\  \text{C} \quad \text{CO}  \end{array}  + P_B - \text{NH}_2 \rightarrow  \begin{array}{c}  \text{CO} \\  \diagup \quad \diagdown \\  P_A - \text{C} \quad \text{N} - P_B \\  \diagdown \quad \diagup \\  \text{C} \quad \text{CO}  \end{array}  + \text{H}_2\text{O}  $
Esterificación	Ácido carboxílico y MAAn	Hidroxil	$P_A - \text{COOH} + P_B - \text{OH} \rightarrow P_A - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - P_B + \text{H}_2\text{O}$
Formación de Urea	Carbodiimida	Ácido carboxílico	$P_A - \text{N}=\text{C}=\text{NR} + P_B - \text{COOH} \rightarrow P_A - \text{NH} - \text{C}(=\text{O}) - \text{N}(\text{R}) - \text{C}(=\text{O}) - P_B$
Formación de Uretano	Isocianato	Hidroxil	$P_A - \text{N}=\text{C}=\text{O} + P_B - \text{OH} \rightarrow P_A - \text{NH} - \text{CO} - \text{O} - P_B$
Substitución	Amina	Hidroxil/haluro	$P_A - \text{NH}_2 + P_B - \text{X}(\text{X}=\text{OH}, \text{Br}) \rightarrow P_A - \text{NH} - P_B + \text{HX}$
Aminólisis	Éster	Amina	$P_A - \text{COOR} + P_B - \text{NH}_2 \rightarrow P_A - \text{CO} - \text{NH} - P_B + \text{R} - \text{OH}$
Transterificación	Éster	Hidroxil fenol	$P_A - \text{COOR} + P_B - \text{OH} \rightarrow P_A - \text{COO} - P_B + \text{R} - \text{OH}$
Intercambio amida-éster	Amida	Éster	$  \begin{array}{l}  P_A - \text{CO} - \text{NH} - P_A + P_B - \text{COO} - P_B \rightarrow \\  P_A - \text{CO} - \text{NH} - P_B + P_B - \text{COO} - P_A  \end{array}  $
Anillo epóxico	Epóxico	Hidroxil	$  \begin{array}{c}  \text{O} \\  \diagup \quad \diagdown \\  P_A - \text{C} \quad \text{C} \\  \diagdown \quad \diagup \\  \text{C} \quad \text{C}  \end{array}  + P_B - \text{OH} \rightarrow P_A - \text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2 - \text{O} - P_B  $
		Amina	$  \begin{array}{c}  \text{O} \\  \diagup \quad \diagdown \\  P_A - \text{C} \quad \text{C} \\  \diagdown \quad \diagup \\  \text{C} \quad \text{C}  \end{array}  + P_B - \text{NH}_2 \rightarrow P_A - \text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2 - \text{NH} - P_B  $
Enlace iónico	Piridina/amina	Ácido	$P_A - \text{NR}_3 + P_B - \text{SO}_3\text{H} \rightarrow P_A - \text{NH}^+\text{R}_3\text{SO}_3^- - P_B$
	Ionómero	Ionómero	$(P_A - \text{SO}_3^-)_2 \text{Zn}^{+2} + (P_B - \text{SO}_3^-)_2 \text{Zn}^{+2} \rightarrow P_A - \text{SO}_3^- \text{Zn}^{+2} \text{SO}_3^- - P_B$

supusieron que eran los únicos responsables de la adhesión fibra-matriz. Por ejemplo, se ha prestado mucha atención al aspecto químico de la superficie de adhesión y se han descuidado otros relacionados a cambios que ocurren en las regiones adyacentes en la interfase fibra-matriz. Ha habido intentos para explicar la adhesión mediante fuerzas químicas, interacciones electrostáticas, consideraciones energéticas superficiales, etc.; los cuales han sido infructuosos. Una revisión de los modelos propuestos, comparados con el aumento de evidencia experimental, muestra que una región diferente en estructura y composición cercana a la interfase fibra-matriz ha conducido a una re-examinación del papel que juegan los aspectos superficiales e interfaciales de adhesión. El concepto de una interfase bidimensional entre fibra y matriz ha conducido a la evolución conceptual de una región tridimensional<sup>16</sup>. Dicha interfase es representada en forma esquemática en la Figura 1.1, ilustrando algunos de los parámetros que posiblemente afecten sus propiedades. Algunos investigadores<sup>9, 17</sup> han trabajado sobre materiales compuestos formados por matrices poliméricas de polietileno de baja densidad (PEBD), polietileno lineal de baja densidad (PELBD) y polietileno de alta densidad (PEAD); como agentes de refuerzo se usaron fibras duras de madera, aserrín y sisal, y como agentes de acoplamiento, compuestos de silano. Raj, Kokta, Groleau y Daneauls<sup>9</sup> reportaron un incremento significativo en la resistencia a la tensión, módulo elástico y la elongación a la ruptura usando como agente de acoplamiento el Tri (Etoxi 2-Metoxi) vinil silano (silano A-172, Union Carbide). También reportaron un incremento en las propiedades mecánicas de poliestireno reforzado con fibras de madera dura injertada con estireno. La naturaleza polar de los refuerzos celulósicos facilita la modificación química de la superficie del refuerzo.

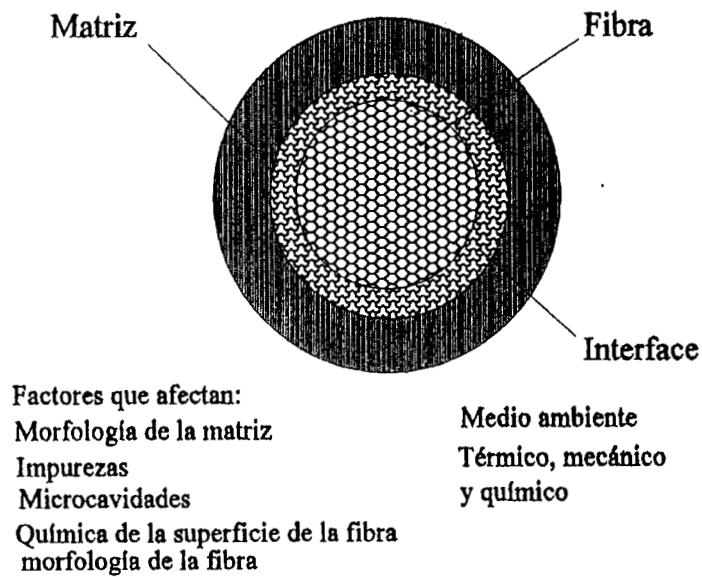


Figura 1.1. Interfase entre la fibra y la matriz polimérica

## 1.2 Matrices poliméricas

Los plásticos ofrecen ventajas sobre otros materiales, pues proporcionan una buena combinación de propiedades y permiten aplicaciones que no son posibles con otros materiales; además que sus costos son relativamente bajos; proporcionan un mejor rendimiento en algunas aplicaciones críticas, tales como medios ambientes corrosivos, etc.; son ligeros y tienen una mayor relación resistencia a peso; dan una mejor apariencia durante más tiempo; y requieren menos mantenimiento.

## 1.3.- Refuerzo

Los refuerzos son pequeñas inclusiones usadas para modificar características



estructurales de un material. Estos se combinan permanentemente con el material aglutinante en una escala macroscópica para dar lugar a los materiales compuestos<sup>18</sup>, y pueden dar al material compuesto mejoras en sus propiedades eléctricas, incrementan la resistencia a la tensión, flexión, torsión, a la ruptura, al impacto, etc. Los refuerzos más comunes son las fibras, las cuales pueden ser: sintéticas como la fibra de vidrio, el rayón, el poliéster, etc.; minerales como el asbesto, las fibras de carbón, el boro, etc.; y naturales tales como las fibras del henequén, el ixtle, el sisal, etc.

El objetivo del presente trabajo es crear una interfase entre el polietileno de alta densidad y la fibra de henequén utilizando dos procedimientos: Primero se modificará la morfología superficial de la fibra y se intentará lograr una mejor impregnación superficial por medio de una solución del polímero usado como matriz; como segundo mecanismo, se utilizará un agente de acoplamiento de tipo silano. Dicha mejora en el nivel de adherencia se verificará por medio de procedimientos de micromecánica y los resultados se relacionarán con las propiedades efectivas del material compuesto resultante.

## CAPITULO 2

### MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES

#### 2.1 INTRODUCCION

El programa experimental de este estudio está enfocado al estudio del efecto de la modificación del nivel de adherencia entre una matriz polimérica termoplástica y una fibra natural en las propiedades del material compuesto. Una modificación de la morfología superficial de la fibra se combinará con un procedimiento para mejorar la impregnación de la fibra con la matriz y con el uso de un agente de acoplamiento. La respuesta mecánica de la interfase fibra-matriz se evaluará utilizando la prueba de fragmentación de una fibra y la de desprendimiento por tensión. Las propiedades mecánicas del material compuesto elaborado con fibras cortas de henequén y una matriz termoplástica serán medidas por tensión.

#### 2.2 MATERIALES

##### 2.2.1 Polietileno de Alta Densidad (PEAD)

El material termoplástico usado fué polietileno de alta densidad (PEAD), (Quantum Chemical Corp.). El PEAD es un termoplástico no polar con una densidad de 0.940 - 0.970 g/ml; es un material de muy alta cristalinidad (85 - 95%) y una temperatura de fusión de 135°C. De las tres propiedades mencionadas anteriormente, la cristalinidad es fundamental y las restantes son consecuencia de ella. A su vez, la alta cristalinidad de este tipo de polietileno se debe a que sus cadenas tienen muy pocas ramificaciones, por lo que pueden acomodarse fácilmente en la red cristalina, a lo cual contribuye también la flexibilidad de las cadenas<sup>19</sup>.

Cabe hacer mención que entre los principales motivos por los cuales se seleccionó al PEAD

es que es un material abundante y de un costo relativamente bajo. Asimismo, las propiedades mecánicas que ofrece este polímero comparado con otros como el polietileno de baja densidad, lo hacen un material conveniente para a ser utilizado como matriz en un compuesto que tenga aplicaciones estructurales<sup>20</sup>. En la Tabla I se dan las propiedades mecánicas del polietileno de alta densidad<sup>21</sup>.

Tabla I. Propiedades mecánicas del polietileno de alta densidad

Módulo Elástico (GPa)	Resistencia a la Tensión (MPa)
0.66	24.3

### 2.2.2 La fibra de henequen (agave fourcroydes)

La fibra empleada como refuerzo fue fibra de henequén del Estado de Yucatán. En este caso, se utilizó ésta porque es un recurso abundante en la región y que presenta buenas propiedades físicas y mecánicas<sup>22</sup> para ser utilizado como refuerzo. Es importante mencionar que aun cuando la disponibilidad de esta fibra se ha visto reducida en años recientes, existen grandes esfuerzos para reactivar su cultivo y alcanzar niveles de producción similares a los que se tenían entonces. La composición de la fibra se presenta en la Tabla II<sup>23</sup>. Los tres componentes principales de la fibra de henequén son:

*Celulosa.* La celulosa es un polisacárido cuya fórmula condensada es  $(C_6H_{10}O_5)_n$  en donde  $n$  es el grado de polimerización, que normalmente se encuentra entre 700 y 11000<sup>24,25</sup>. Esto resulta en un peso molecular elevado que oscila entre 1 y 2 millones, en estado nativo, y cuyo valor disminuye al ser extraída, dependiendo de la manera en que es aislada y purificada. La celulosa (Figura 2.1) está constituida por cadenas lineales de moléculas de un monosacárido (glucosa) unidas entre sí por enlaces beta 1-4 glucosídicos. Esto quiere decir que si se hidroliza por completo la molécula de

celulosa, se obtienen moléculas de glucosa; en la hidrólisis parcial el producto se denominará hidrocélulosa (celobiosa ó celotriosa). Como puede observarse, cada unidad monomérica posee tres grupos hidroxilo disponibles con los cuales la celulosa presenta sus distintas reacciones.

*Hemicelulosas.* Son polisacáridos cuyos monómeros están unidos entre sí generalmente por enlaces beta 1-4 glucosídicos como en la celulosa <sup>25, 26</sup>.

Tabla II. Composición de la fibra de henequén (*Agave fourcroydes*)

Fibra	Componentes (%)			
	Celulosa	Hemicelulosa	Lignina	Extraíbles
Henequén ( <i>Agave fourcroydes</i> )	59.5	28.0	8.0	4.0

Sus principales componentes (monómeros) son: xilosa, arabinosa, manosa y galactosa. Los componentes mencionados son más fáciles de escindir por ácidos y de disolver por álcalis que la celulosa. Tienen propiedades adhesivas, por lo general sus monómeros son monosacáridos diferentes a la glucosa, como se puede ver en la Figura 2.2.

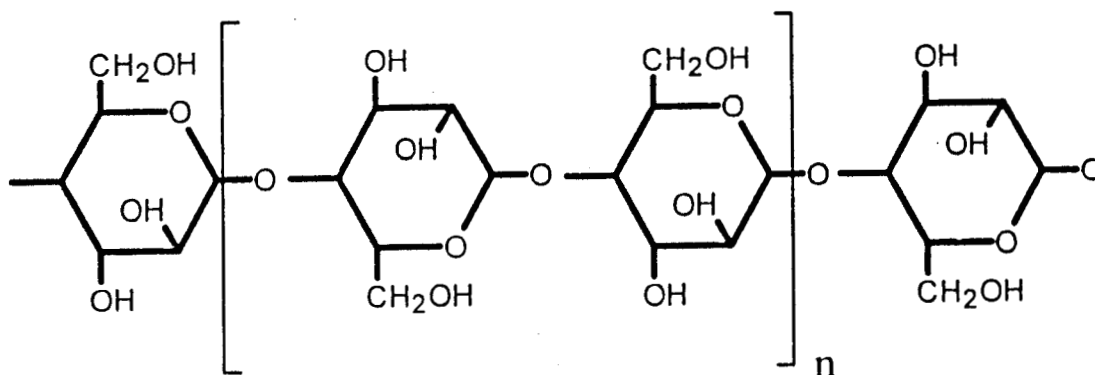


Figura 2.1. Celulosa

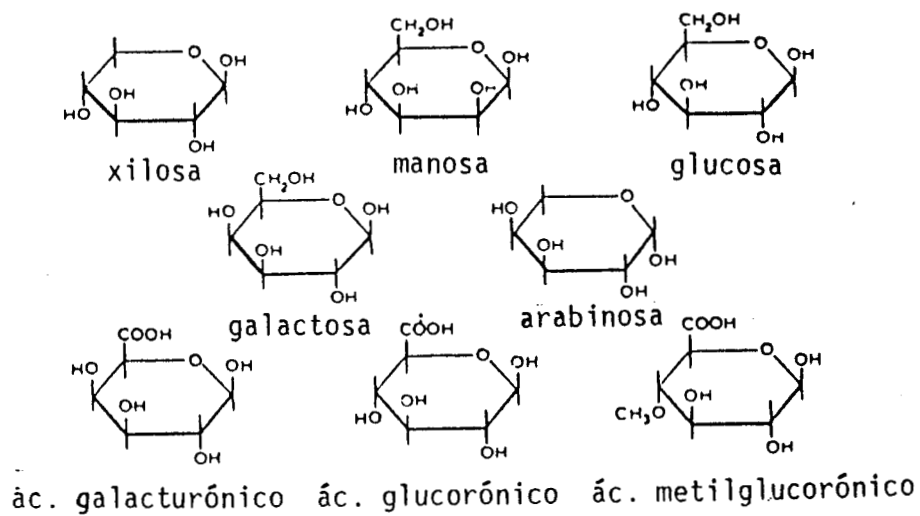


Figura 2.2. Monómeros de hemicelulosas

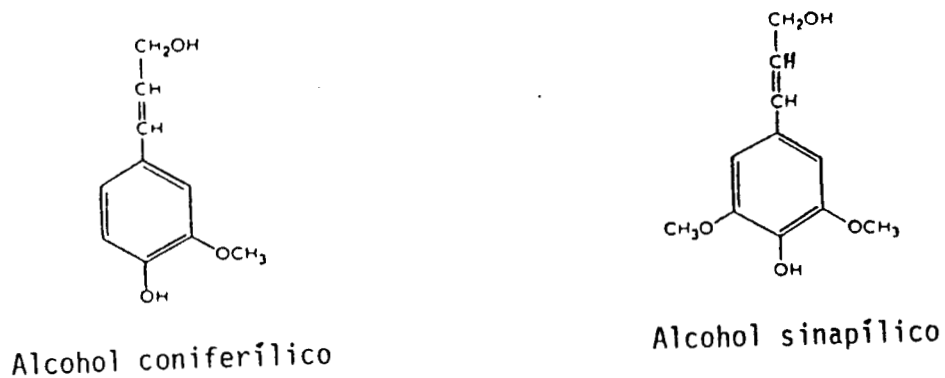


Figura 2.3. Unidades monoméricas de la lignina

*Lignina*. Es un polímero de alto peso molecular de origen netamente natural, está constituido por unidades de fenil-propano (Figura 2.3) y similares interconectados para formar una estructura tridimensional<sup>25,26</sup>. No existe una fórmula definida genérica para la lignina, pues el arreglo y tipo de estructuras varían de planta a planta. Están entretejidas y/o combinadas químicamente con hemicelulosas u otros componentes diferentes a la lignina, sin embargo, sí puede establecerse que su principal función, a la vez que imparte rigidez es la de adhesivo para aglutinar las fibras celulósicas microscópicas que componen la fibra entera.

Las propiedades geométricas y mecánicas de la fibra de henequén se dan en la tabla III. Es conveniente hacer notar que los valores mostrados representan valores promedio. Se ha determinado que estas propiedades cambian a lo largo de la fibra, sin embargo en el presente trabajo se utilizó la fibra de la porción central que es la que muestra dimensiones y propiedades más uniformes<sup>22</sup>.

Tabla III. Propiedades geométricas y mecánicas de la fibra de henequén (*Agave fourcroydes*)

Diámetro ( $\mu\text{m}$ )	Resistencia a la tensión $\sigma$ (Mpa)	Módulo elástico E (GPa)	Deformación a la ruptura, $\epsilon$ (%)
180	600.0	12.0	4.0-6.6

### 2.3 TRATAMIENTOS SUPERFICIALES A LAS FIBRAS

Cabe recordar que uno de los posibles mecanismos de adherencia entre la fibra y la matriz puede ser de tipo mecánico. Por lo tanto, una modificación de la morfología superficial de la fibra resultará en un aumento en la superficie de contacto entre ambos materiales y en consecuencia en un "amarre" mecánico. Desde este punto de vista, este tipo de adherencia se traduce en un incremento en las fuerzas de fricción en la interface fibra-matriz<sup>27</sup>. Es necesario verificar que la modificación de la superficie de la fibra no resulte en una variación en las propiedades mecánicas deseables en la fibra

debido a que se elimina parte de la lignina, resultando en una disminución en su capacidad de refuerzo en el material compuesto.

Las fibras naturales pueden sufrir varios niveles de degradación cuando son expuestas a un ambiente alcalino. Sin embargo, la magnitud del ataque, evidenciado por una pérdida de resistencia de las fibras puede ser tan diferente, desde un decremento rápido de la resistencia a una reducción limitada de dicha resistencia, dependiendo del tipo de fibra.

Las fibras de henequén (*Agave fourcroydes*) sometidas a una inmersión en una solución de NaOH a diferentes concentraciones y durante diversos tiempos de exposición y posteriormente lavadas con agua destilada para eliminar completamente el hidróxido de sodio y secadas a 60°C durante 24 h, sufren una disminución de aproximadamente un 20% de su resistencia a la tensión.

Los mecanismos de degradación alcalina de las fibras naturales han sido discutidos ampliamente por Gram<sup>28</sup> y en particular a las fibras de sisal. Los dos mecanismos considerados fueron:

- (a) Un efecto de 'erosión', en el cual el extremo de la cadena molecular es desprendido y grupos en los extremos son continuamente liberados. Este es el resultado de la reacción entre los grupos reductores y los iones OH de la fibra. El efecto de degradación de este mecanismo es probablemente pequeño, puesto que su velocidad de degradación a temperaturas por debajo de 75°C es bajo, y su efecto en la larga molécula de celulosa (con un grado de polimerización de 25000) es pequeño.
- (b) Una hidrólisis alcalina, que causa una división de la cadena molecular y el grado de polimerización es reducido significativamente. La lignina y las hemicelulosas son particularmente sensibles a este efecto de degradación.

Gram<sup>28,29</sup> sugirió que el mecanismo principal de degradación de las fibras de sisal sometidas al ataque alcalino esta asociado con una la disolución y descomposición de las hemicelulosas y la

lignina en la lamela media y por lo tanto deshaciendo la unión entre las celdas individuales de las fibras de celulosa, resultando esto, en una pérdida de la capacidad de refuerzo de la fibra. Velpari<sup>30</sup> también ha hallado efectos similares en estudios realizados con el yute que fue inmerso en una solución de un extracto de cemento con un pH de aproximadamente 13, y después de una inmersión de treinta días se notó una disminución de la resistencia de 50 a 12 MPa.

### **2.3.1. Preparación de la fibra**

La fibra de henequén fué cortada en tramos cortos de aproximadamente 5 mm de largo y también en tramos de aproximadamente 25 ó 30 cm, y se secaron en una estufa a 105°C durante 24 horas. Se utilizaron fragmentos de la parte central de la fibra, porque es la sección de diámetro más uniforme<sup>22</sup> en ésta. Posteriormente, se le sometió a un proceso de blanqueo que consistió en un tratamiento con una solución acuosa de sosa cáustica de acuerdo al siguiente programa:

1. Lavado con solución acuosa de hidróxido de sodio al 2% durante 1 hora con agitación constante a temperatura ambiente (25°C aproximadamente).
2. Lavado con solución acuosa de hidróxido de sodio al 2% durante 1.5 hora con agitación constante a temperatura ambiente.
3. Lavado con solución acuosa de hidróxido de sodio al 2% durante 1 hora con agitación constante a 50°C.
4. Lavado con solución acuosa de hidróxido de sodio al 2% durante 1.5 hora con agitación constante a 50°C.

### **2.3.2 Propiedades mecánicas de las fibras tratadas con una solución de hidróxido de sodio**

El tratamiento ayudó a eliminar parte de la lignina y hemicelulosas presentes en la superficie



de la fibra y tuvo entonces, como resultado, un aumento en la superficie efectiva de contacto entre fibra y matriz (Figura 2.4). En la Figura 2.5 se muestran resultados de experimentos de tensión realizados en fibras tratadas con una solución acuosa de NaOH al 2% a diferentes tiempos y temperaturas. También se puede apreciar que un incremento en el tiempo de residencia, resultará en una disminución de la resistencia a la tensión de la fibra. Es conveniente aclarar que el tratamiento seleccionado en este estudio fué el de 1 hora a 25°C, que no disminuye apreciablemente la resistencia a la tensión de las fibras utilizadas para la elaboración de los materiales compuestos.

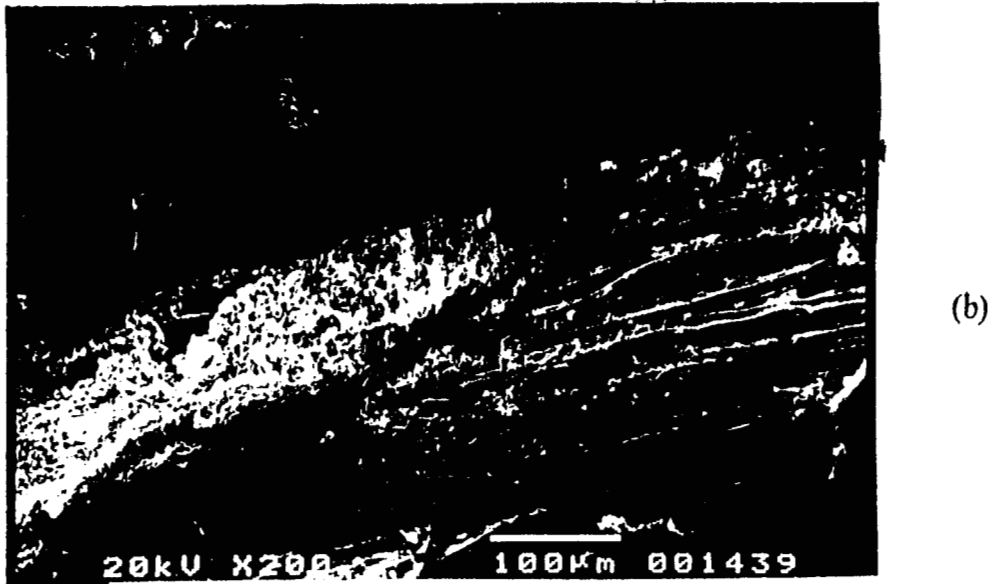


Figura 2.4. Superficie efectiva de contacto entre fibra y matriz: a) Esquema de la superficie de la fibra sin tratamiento y tratada con solución acuosa de NaOH al 2%; (b) Micrografía de una fibra tratada con solución acuosa de NaOH al 2%.

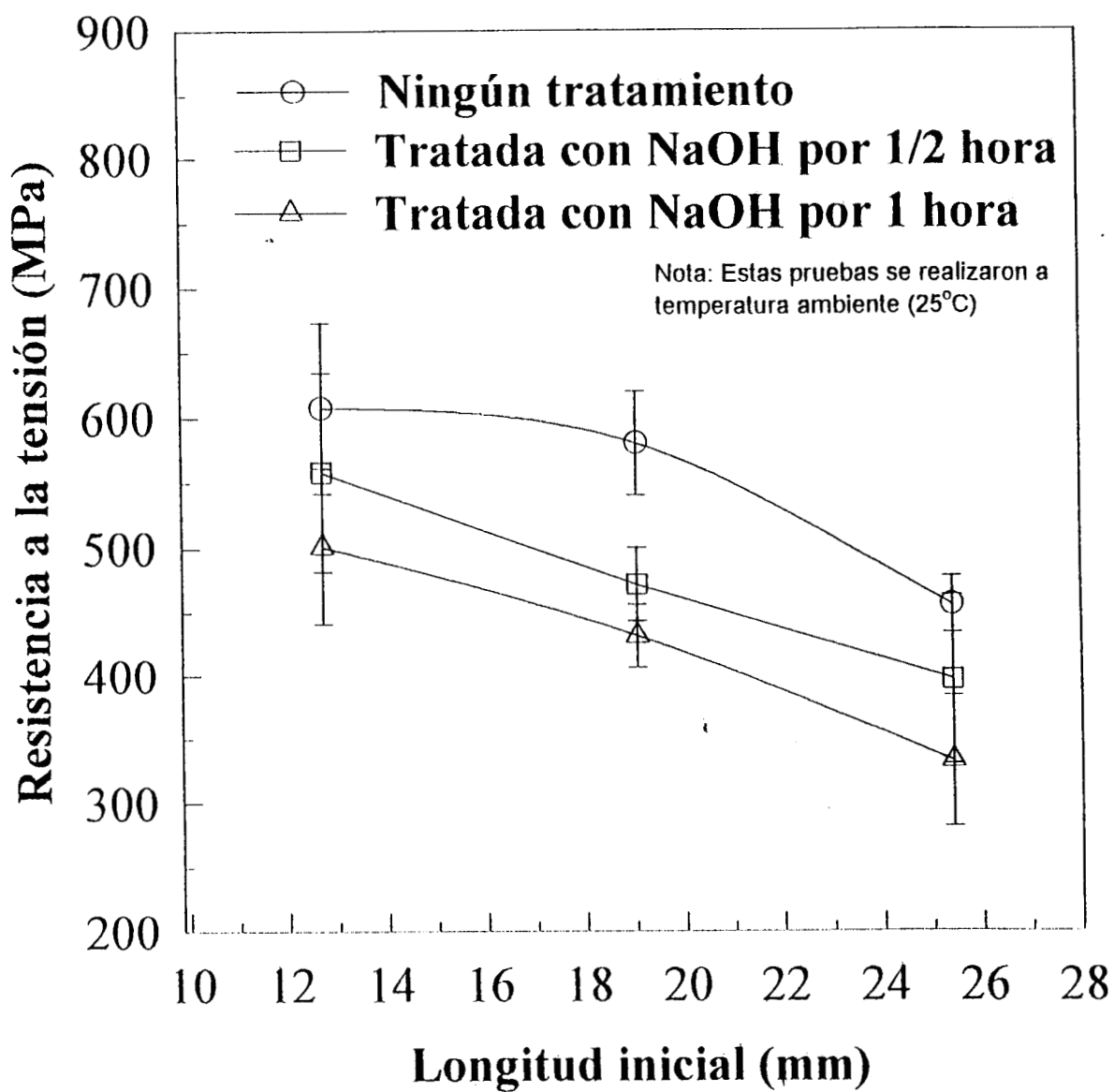


Figura 2.5. Efecto del tratamiento con solución de NaOH a diferentes tiempos sobre la resistencia a la tensión de la fibra

## **2.4- MODIFICACION DE LA INTERFASE FIBRA-MATRIZ**

### **2.4.1- Preimpregnación de la fibra con PEAD.**

Se preparó una solución de PEAD en xileno al 1% usando un reactor de vidrio, el cual fue calentado a 120°C, para permitir que el PEAD se disolviera en el solvente con agitación constante durante 2 horas, luego se le adicionó la fibra y se dejó que fuera impregnada con el PEAD durante 3 horas. Después del enfriamiento, se evaporó el xileno, y la fibra preimpregnada se secó en una estufa a 55°C durante 24 hora para eliminar el xileno que hubiese quedado sobre las fibras. La cantidad de fibra adicionada a la solución fue la necesaria para que la impregnación fuera al 10% en peso con respecto a la fibra. El mismo procedimiento se usó para preparar soluciones al 2 y 3% en peso de PEAD en xileno; solamente que en estas soluciones se adicionaron cantidades de fibra de tal manera que la impregnación quedase al 20 y 30% en peso con respecto a la fibra.

### **2.4.2- Pretratamiento de la fibra con silano**

Para mejorar la adhesión entre la fibra y el PEAD se usó el tri (etoxi-2-metoxi) vinil silano (silano A-172, Union Carbide Corporation) como agente acoplante. Se utilizaron dos métodos para aplicar el agente de acoplamiento a la fibra de henequén: El primer método fue el siguiente: se colocaron 25 gramos de fibra de henequén en un reactor de vidrio al cual se le adicionaron 150 ml de tetracloruro de carbono, peróxido de dicumilo al 0.5% y silano A-172 al 1% (con respecto al peso de fibra). La mezcla se reflujo a 70°C con agitación constante durante 3 horas. Después del enfriamiento, se evaporó el tetracloruro y se secó la fibra en una estufa a 55°C durante 24 horas<sup>9</sup>. El segundo consistió en depositar el peróxido y el silano en la superficie de la fibra usando una

solución de metanol/agua (10:90) con un pH ajustado a 3.5 con ácido acético a 25°C. La concentración de silano fué de 1% y del peróxido de 0.5% con respecto al contenido de fibra, y posteriormente las fibras fueron secadas por 24 horas a 60°C<sup>17</sup>.

### **2.4.3 Preparación de la mezcla con fibra corta**

La mezcla de PEAD-fibra de henequén fué homogeneizada con un plastógrafo Brabender. Se seleccionó una concentración para la mezcla del 20% en peso de fibra con respecto a la matriz. Cabe aclarar que se utilizó una sola concentración puesto que el propósito de este trabajo fue únicamente el de optimizar las relaciones interfaciales fibra-matriz en el compuesto. La temperatura de mezclado fue de 180°C y la velocidad varió de 10 r.p.m. para la homogeneización del PEAD a 30 r.p.m. para la mezcla con la fibra durante 10 minutos. La mezcla obtenida fue moldeada a compresión en una prensa de laboratorio Carver a una temperatura de 180°C y una presión de 5000 Lb/pulg<sup>2</sup>. en láminas de 15 x 15 x 0.07 cm. Las condiciones de moldeo por compresión se determinaron en base a prueba y error.

## **2.5 MEDICION DE LA RESISTENCIA INTERFACIAL**

### **2.5.1. Determinación de propiedades mecánicas de tensión del material compuesto**

La elaboración de las probetas para realizar las pruebas de tensión se hicieron con base en el estándar ASTM-638. Estas se llevaron a cabo en un Automatic Hollow Die Punch Code 6050/000 Compagnia Europea Apparecchi Scientifici Torino, (CEST). Las propiedades mecánicas de los compuestos fueron estudiadas usando una máquina de pruebas universales Instron modelo 1125, empleando una celda de carga de 500 Kgf. a una velocidad de cabezal de 2 mm/min y una distancia entre las mordazas de 7 cm. Las probetas fueron acondicionadas a 25°C y 65% de humedad relativa

durante 24 horas, y se probaron 8 muestras en cada serie, de acuerdo a la norma mencionada. Las propiedades mecánicas reportadas fueron: la elongación a ruptura, el esfuerzo máximo y el módulo de Young. Los resultados fueron obtenidos directamente en una computadora PC adaptada a la máquina de pruebas universales Instron .

### **2.5.2 Pruebas con micro-compuestos de una sola fibra.**

Los métodos de prueba de una sola fibra ofrecen una forma alterna para cuantificar la adhesión fibra-matriz. Aunque se han propuesto varios métodos, la mayoría puede reducirse a tres variantes básicas como: (a) de desprendimiento de la fibra por tensión<sup>31</sup>; (b) de fragmentación de una sola fibra<sup>32</sup>; y, (c) de microindentación<sup>31</sup>

Es importante remarcar que las interacciones que ocurren en la interfase fibra-matriz tienen lugar en regiones del orden de una cuantas capas moleculares. Dichas regiones constituyen una zona cuyas propiedades no pueden ser determinadas con técnicas analíticas usadas en la actualidad y por lo tanto es necesario utilizar técnicas que de una manera indirecta, a través de la cuantificación de otro parámetro, tal como la falla por cedencia de la matriz que circunda a la fibra, ó a través de la deformación y el campo de esfuerzos en la matriz. Estos métodos son comunmente denominados “técnicas de micromecánica, debido a que la escala que se estudia se encuentra a un nivel microscópico.

De estos tres métodos, los dos primeros fueron los aplicados en este trabajo, mismos cuyas características se resumen a continuación.

#### **2.5.2.1. Técnica de desprendimiento por tensión.**

En las pruebas de desprendimiento por tensión, un extremo de una fibra es embebida en un

bloque de la matriz (Figura 2.6). Al extremo libre se le aplica una carga de tensión que se incrementa hasta que la fibra es desprendida de la matriz. El valor de la carga y el desplazamiento son registrados continuamente durante la prueba. La carga máxima ( $F$ ) medida justo antes de la separación de la fibra de la matriz está relacionada con el valor promedio de la resistencia interfacial al esfuerzo cortante de la fibra-matriz ( $\tau$ ) mediante la ecuación

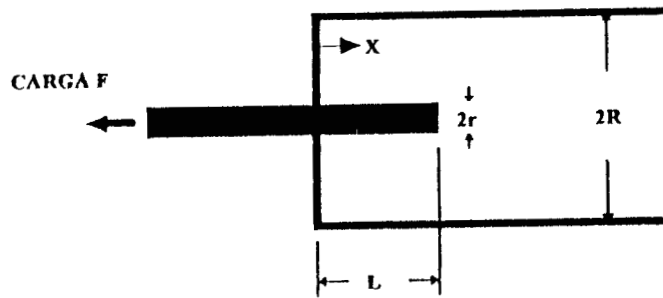
$$F = \tau(\pi d)L \quad (1)$$

donde ( $\pi d$ ) es la circunferencia de la fibra y  $L$  es la longitud de la fibra embebida en la matriz.

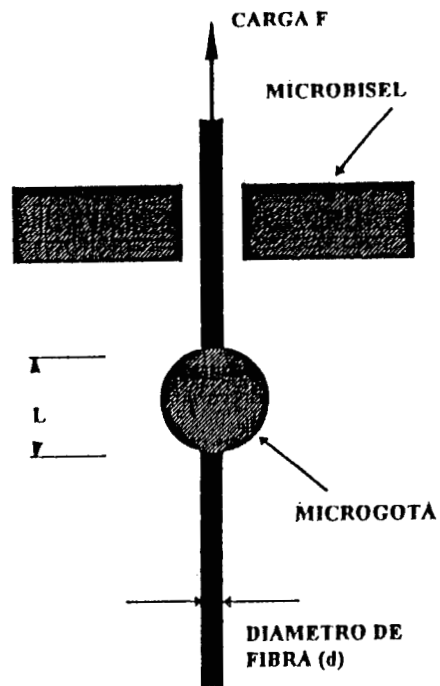
Debe tenerse cuidado especial en el manejo y sujeción de la fibra en el momento de aplicación de la carga para evitar su ruptura.

#### 2.5.2.2. Técnica de fragmentación de una sola fibra.

En este caso una sola fibra es embebida en una probeta de tensión fabricada del material de la matriz (figura 2.7). Es deseable en esta prueba que la deformación de ruptura de la matriz sea cuando menos tres veces mayor que la de la fibra. Una carga de tensión se aplica a la probeta y un mecanismo interfacial de transmisión de fuerzas entre fibra y matriz será el que sirva para inducir una fuerza de tensión en la fibra<sup>32</sup>. El esfuerzo axial en la fibra aumenta conforme aumenta la fuerza aplicada a la probeta, hasta que se alcanza la resistencia a la tensión ( $\sigma_f$ ) de la fibra. La fibra se fracturará en algún punto donde exista algún defecto o punto débil. Al aumentar de nuevo la carga aplicada a la probeta, el proceso de fragmentación continúa hasta el punto en que los fragmentos de fibra resulten tan cortos de forma que las fuerzas axiales inducidas en la fibra por el mecanismo interfacial no produzcan esfuerzos de tensión lo suficientemente altos que alcancen el esfuerzo último de ésta. A la longitud final del fragmento de la fibra se le denomina “*longitud crítica*”.



(a) PIGGOTT



(b) MILLER

Figura 2.6. Probeta para prueba de desprendido por tensión

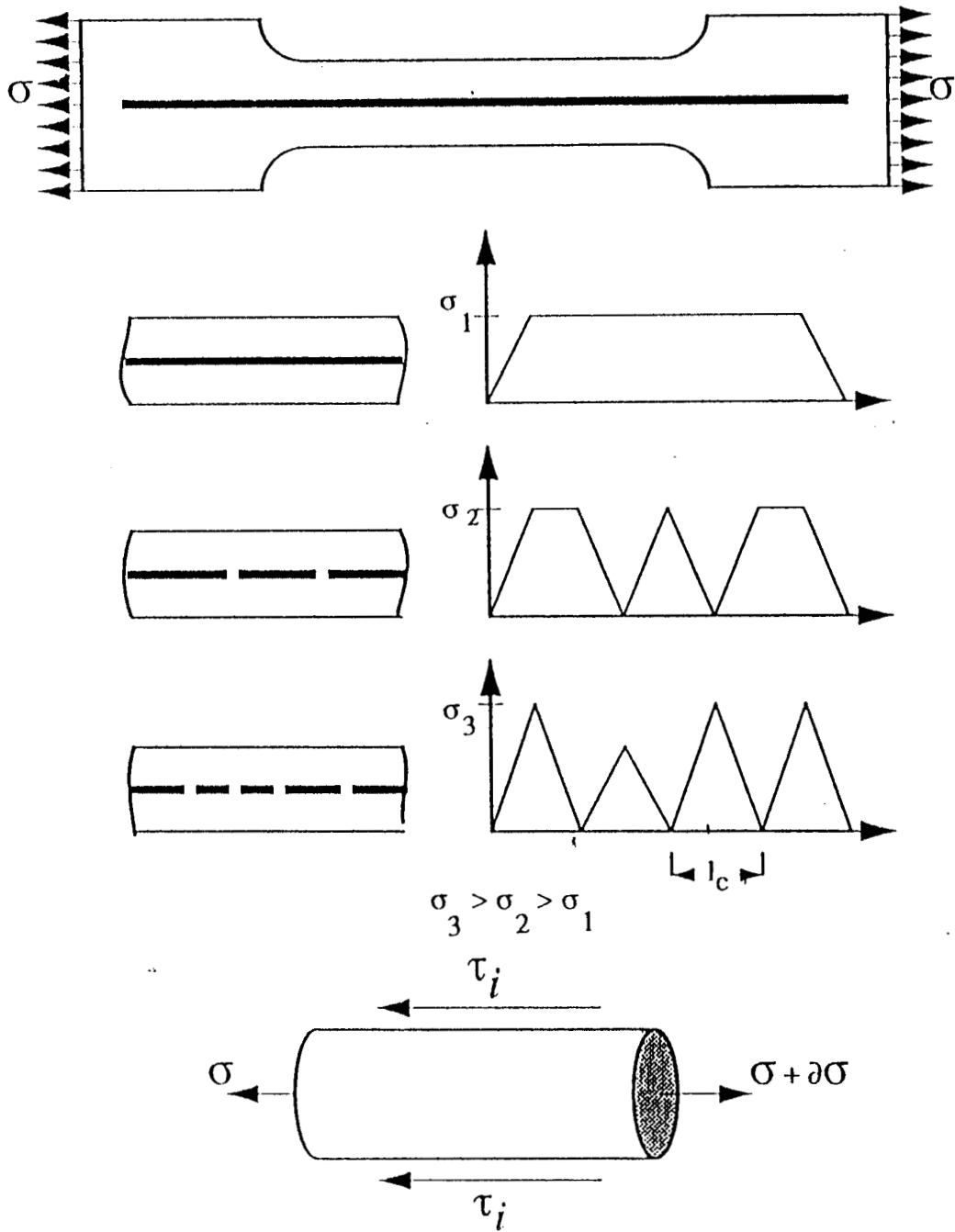


Figura 2.7. Probeta para prueba de fragmentación



De un análisis de fuerzas en un fragmento es posible calcular el equilibrio de fuerzas en la dirección  $x$ <sup>32</sup>

$$\Sigma F_x = (\sigma_f + d\sigma_f)\pi \frac{d^2}{4} - \sigma_f \pi \frac{d^2}{4} - \tau(\pi d)dx = 0 \quad (2)$$

donde  $\sigma_f$  es el esfuerzo normal en la dirección  $x$  a una distancia  $x$  del extremo de la fibra,  $F_x$  es la fuerza en la dirección  $x$ ,  $d\sigma_f$  es el cambio diferencial en el esfuerzo,  $\tau$  es el esfuerzo cortante interfacial a una distancia  $x$  del extremo de la fibra,  $d$  es diámetro de la fibra (constante) y  $dx$  es la longitud del elemento diferencial.

Simplificando y reorganizando se obtiene la ecuación diferencial que relaciona al cambio del esfuerzo normal en la fibra en la dirección  $x$  con el esfuerzo cortante interfacial:

$$\frac{d\sigma_f}{dx} = \frac{4\tau}{d} \quad (3)$$

Separando variables e integrando se tiene:

$$\int_{\sigma_0}^{\sigma_f} d\sigma_f = \frac{4}{d} \int_0^x \tau dx \quad (4)$$

Comunmente se supone que esencialmente todos los esfuerzos son transferidos de la matriz a la fibra por cortante interfacial en la periferia de la fibra y que el esfuerzo normal  $\sigma_0$  que se transmite en los extremos de la fibra son despreciables. Así con esta suposición se puede escribir:

$$\sigma_f = \frac{4}{d} \int_0^x \tau dx \quad (5)$$

Luego si se desea conocer el esfuerzo normal  $\sigma_f$  en la fibra, debemos conocer el esfuerzo de cortante interfacial  $\tau$  como una función de la distancia  $x$ . La ecuación anterior al integrarse sobre  $x$  nos da:

$$\sigma_f = \frac{4}{d} \tau x \quad (6)$$

Esta ecuación nos indica que el esfuerzo normal en la fibra varía linealmente con la distancia al extremo de la fibra, pero también sabemos que la distribución de esfuerzos debe ser simétrica respecto a  $x=l/2$ . Puesto que se ha supuesto que  $\sigma_o$  y  $\sigma_f$  son iguales a cero en  $x=0$ , y también por simetría en  $x=l$ , podemos suponer que el esfuerzo normal máximo en la fibra ocurrirá en  $x=l/2$ . Así se puede escribir

$$\sigma_f = \frac{4}{d} \tau \frac{l}{2} = 2\tau \frac{l}{d} \quad (7)$$

Es necesario observar que el esfuerzo máximo en la fibra no puede incrementar indefinidamente al incrementar la longitud  $l$  de la misma. Si suponemos que la fibra es elástica, el valor del esfuerzo de tensión en la fibra no puede exceder el esfuerzo máximo en el compuesto. Así, el esfuerzo máximo en la fibra  $\sigma_{f \max}$  tiene un valor límite marcado por una longitud crítica y por otra parte, por su resistencia a la tracción. Así, la resistencia interfacial al esfuerzo cortante ( $\tau$ ) es dada por:

$$\tau = \frac{\sigma_f}{2} \left( \frac{d}{l_c} \right) \quad (8)$$

La suposición que está implícita en esta ecuación es que el campo de esfuerzos en la muestra es uniforme y que todos los fragmentos de la fibra han sido reducidos a su longitud crítica ó menos.

Como se muestra en la ecuación anterior, la resistencia al cortante interfacial es función de la resistencia a tensión de la fibra ( $\sigma_f$ ), de su diámetro,  $d$ , y la longitud crítica resultante  $l_c$ . Puesto que dicha resistencia a la tensión es una propiedad característica del tipo de fibra utilizado, la relación ( $l_c/d$ ) es una combinación paramétrica muy importante. A esta relación con frecuencia se le conoce como la relación de aspecto crítica. Un histograma de la distribución de dicha relación de aspecto crítica, se puede describir mas precisamente por una función de distribución de Weibull de dos parámetros<sup>33</sup>. Un valor promedio de la resistencia interfacial al esfuerzo cortante se calcula en función de la distribución estadística de Weibull de los fragmentos de la fibra, resultando la expresión:

$$\tau = \frac{\sigma_f}{2\beta} \Gamma\left(1 - \frac{1}{\alpha}\right) \quad (9)$$

donde  $\Gamma$  es la función gama,  $\alpha$  y  $\beta$  son parámetros de escala y forma obtenidos del análisis estadístico de Weibull<sup>33,34</sup>, y los otros términos tienen el mismo significado dado anteriormente. Esta técnica también tiene varias ventajas: Se puede obtener un gran número de datos en cada observación; se puede observar el proceso de falla interfacial utilizando luz polarizada transmitida si la matriz es transparente; el lugar de falla se identifica y también la réplica de los eventos del proceso de falla en el compuesto. Las probetas utilizadas en ambos métodos de fibra larga mencionados son elaborados especialmente.

### 2.5.2.3 Elaboración de probetas para el método de desprendimiento a tensión y descripción del procedimiento experimental.

En nuestro estudio se prepararon primero láminas de PEAD, colocando "pelets" de PEAD en una prensa de laboratorio Carver a una temperatura de 180°C y una presión de 2000 lb/pulg<sup>2</sup>). Las

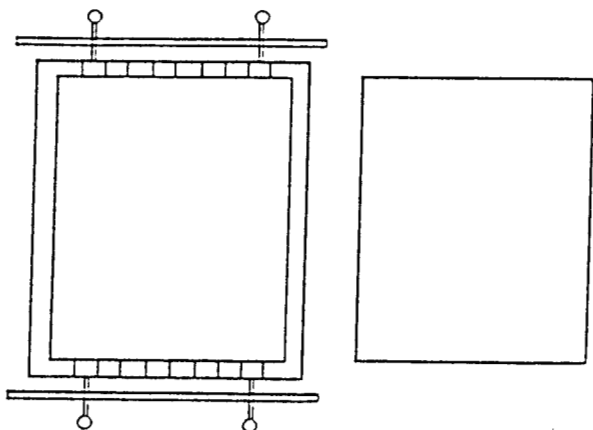
láminas obtenidas fueron de 15 x 15 x 0.04 cm.

Se utilizó un molde elaborado especialmente para pruebas de una sola fibra. Este consiste en un marco de aluminio de 10 cm. por lado (interior) y de 15 cm por lado (exterior). Sobre las caras de dos lados opuestos se le hicieron unas muescas para poder alinear las fibras. Para mantener tensas las fibras se usaron unas láminas delgadas de aluminio, las cuales hacen presión sobre el marco y las fibras mediante un mecanismo de tornillo y resorte para controlar la presión ejercida. Se usó una placa de aluminio de 10 x 10 x 3 cm. que funciona como macho dentro del marco (Figura 2.8). Las fibras se sitúan entre dos láminas de PEAD y éstas a su vez son situadas entre dos placas de aluminio. Este ensamble armado, se somete en la prensa Carver a una temperatura de 180°C y a una presión tal que sirva únicamente para soldar las dos placas de PEAD, para que las fibras no sean distorsionadas y después de 5 minutos se permite el enfriamiento. Las probetas se elaboraron dividiendo la placa obtenida con las fibras encapsuladas en el centro longitudinal de la probeta, (Figura 2.9). Las probetas se obtuvieron cortando la lámina de tal manera que cada una contuviera una fibra en su parte central. Se hizo una perforación de 5 mm. de diámetro a distancias entre 4 y 6 mm. del extremo donde se encuentra la fibra libre (Figura 2.9).

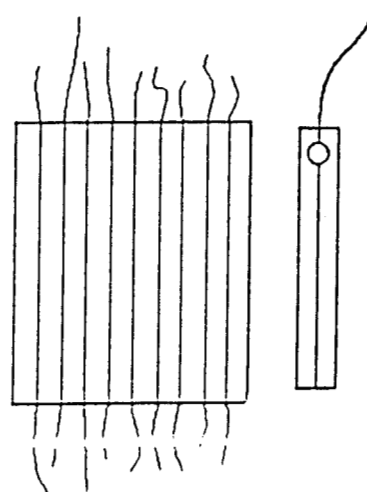
Las propiedades mecánicas fueron estudiadas usando la máquina universal Instron modelo 1125, empleando una celda de carga de 50 Kg. y una velocidad de cabezal de 0.5 mm./min. Las probetas fueron acondicionadas a 25°C y 65% de humedad relativa durante 24 horas y 18 muestras fueron sometidas a tensión en cada serie.

#### **2.5.2.4. Elaboración de probetas de tensión para el método de fragmentación y descripción del procedimiento experimental**

La elaboración de las muestras para realizar las pruebas de tensión por este método fué similar



**Figura 2.8. Molde construido para la elaboración de láminas**



**Figura 2.9. Representación esquemática de la probeta utilizada para las pruebas de desprendido por tensión**

al de las muestras para el método de desprendimiento. La elaboración de las probetas se hizo con base a la norma ASTM-638 en un equipo Automatic Hollow Die Punch code 6050/000 CEAST. En este caso, las fibras quedan embebidas en la parte central de la matriz de la probeta (Figura 2.8).

El método de fragmentación de fibras se realizó por medio de una Máquina Universal Instron que se usó para las muestras anteriores, usando una celda de carga de 50 Kg. y una velocidad de cabezal de 2.0 mm./min; la distancia entre las mordazas fue de 7 cm. Las probetas fueron acondicionadas a 25°C y 65% de humedad relativa durante 24 horas. Se sometieron 8 muestras a tensión en cada serie. Los resultados fueron calculados a partir de los valores obtenidos para la longitud y el diámetro promedio de cada fragmento de fibra embebido en la matriz polimérica. Estos valores se obtuvieron usando un microscopio óptico American Optical, un monitor y una cámara.

### **2.5.3.- Pruebas de tensión a las fibras de henequén**

Debe notarse que la resistencia a la tensión es un parámetro utilizado en el cálculo de la

resistencia interfacial por medio de la prueba de fragmentación de una sola fibra.

Las pruebas por tensión se realizaron en 20 fibras utilizando la Máquina Universal Instron 1125. Se usaron mordazas especiales para la sujeción de la fibra en el cabezal de la máquina, con una distancia entre ellas de 7 cm., aplicando la fuerza hasta que se rompió la fibra. Esta prueba fue aplicada a fibras de henequén tratadas con solución acuosa de hidróxido de sodio al 2% a diferentes temperaturas y tiempos. Se midió la resistencia a la tensión, y los resultados fueron obtenidos directamente en una computadora PC adaptada a la máquina de pruebas Instron.

## 2.6 MODO DE REACCIÓN DE LOS SILANOS ORGANO-FUNCIONALES

El uso de agentes de acoplamiento de tipo silano con refuerzos fibrosos y rellenos minerales, ha resultado en una mejor adherencia entre dichos refuerzos y el polímero circundante<sup>35, 36</sup>. Como resultado, las propiedades de las fibras y de los rellenos que han sido modificadas le dan al diseñador del material compuesto un mayor control de las propiedades resultantes del mismo. Los agentes de acoplamiento  $R'Si(OR)_3$  se caracterizan por su doble funcionalidad.  $R'$  representa un grupo organofuncional (tal como un grupo amino, mercaptano, vinilo, epoxy, etc.), y  $(OR)$  representa un grupo alkoxy hidrolizable unido al átomo de silicio.  $R'$  generalmente está unido al átomo de silicio por una cadena alquil corta.

En su utilización, los grupos organo-funcionales reaccionan con la matriz polimérica. Los grupos alkoxy hidrolizan en presencia de la humedad típicamente hallados en la superficie de los rellenos para formar silanoles en presencia de catalizadores ácidos o bases (ver la Figura 2.10a). La velocidad de reacción de la hidrólisis está determinada por: la concentración del agente de acoplamiento, el valor del pH, el tipo y cantidad de catalizador, el grupo organofuncional y el grupo silicofuncional. El enlace del silano a la superficie celulósica de la fibra se debe particularmente a la

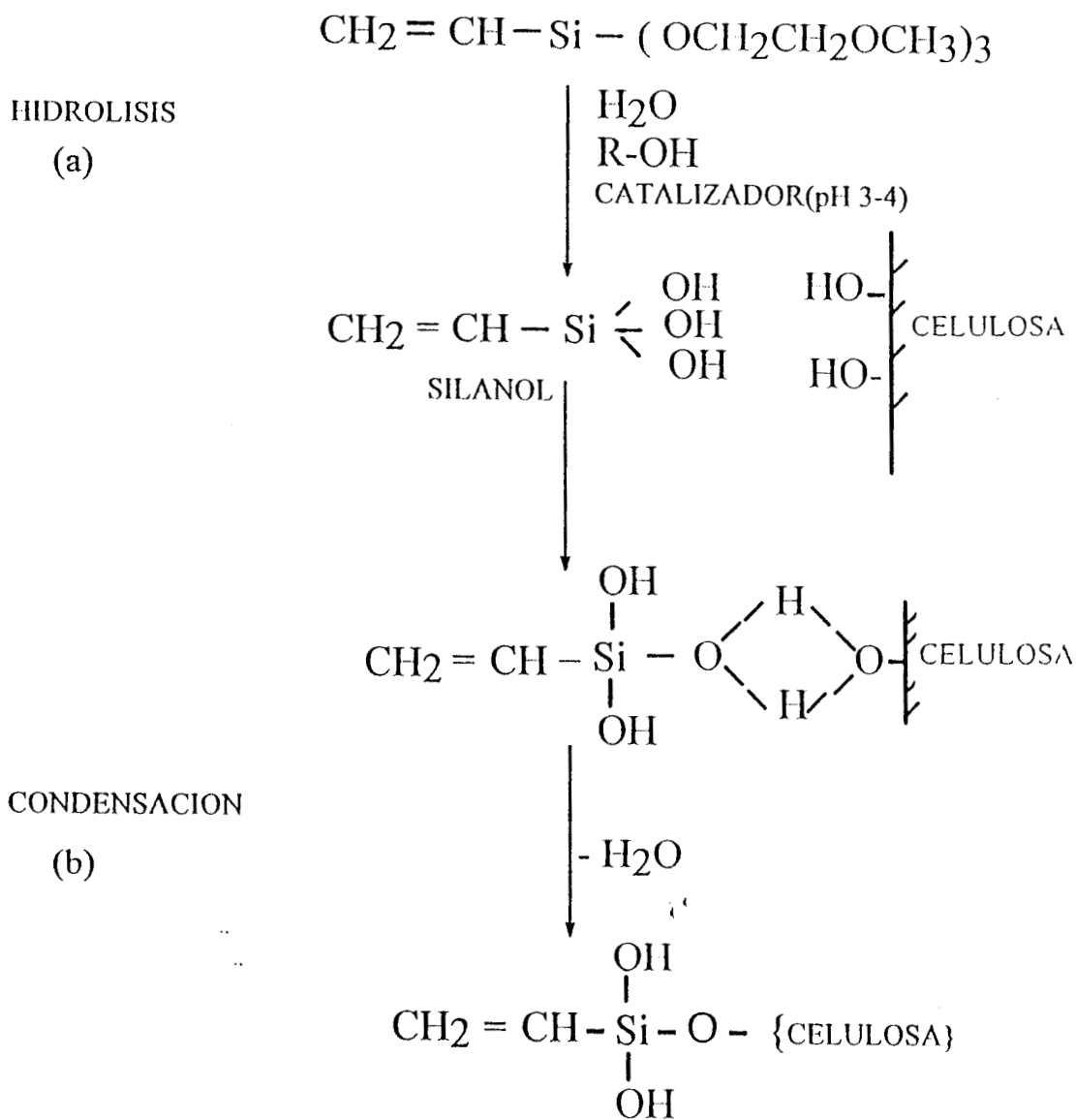


Figura 2.10. Reacción del agente silano con la fibra (a) hidrólisis del silano, (b) reacción de condensación

formación de puentes de hidrógeno y de enlaces químicos estables entre silanoles y grupos (OH) de la superficie del sustrato fibroso (ver Figura 2.10b).

Las reacciones ó interacción del grupo organofuncional del silano con el grupo funcional de una resina o con un polímero son enlaces formados que unen al sustrato orgánico (celulosa) a través del silano que actúa como puente entre la celulosa y el polímero (como se muestra en la Figura 2.11)<sup>36</sup>.

El grupo organofuncional debe seleccionarse del tal manera que sea afín a la resina o al polímero. Cuando la matriz es polietileno se recomienda usar como agentes acoplantes aquellos que contengan el grupo vinilo<sup>36</sup>, en presencia del peróxido el cual es el catalizador de la reacción entre el agente acoplante y la matriz polimérica.

## **2.7 ANALISIS ESPECTROSCOPICO DE LAS FIBRAS DE HENEQUEN**

Con el objeto de verificar la presencia de grupos químicos en la superficie de las fibras de henequén, se obtuvieron espectros de un análisis por infrarrojo de las fibras de henequén sometidas a los siguientes tratamientos: (a) al natural; (b) tratada con solución acuosa de hidróxido de sodio; (c) tratada con un agente de acoplamiento de tipo silano. El estudio se llevó a cabo en un Espectrofotómetro FTIR 2000 de Perkin Elmer, en modo de transmisión, con microscopio adaptado, con un número de barridos de 64 y con una resolución de 8 cm<sup>-1</sup>. Las fibras se extendieron haciéndoles pasar un rodillo a lo largo de las mismas para tener un área mayor de análisis.

## **2.8 CARACTERIZACION POR ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO DE LA INTERACCION ENTRE EL AGENTE DE ACOPLAMIENTO Y LA MATRIZ**

Para obtener las muestras necesarias para el análisis espectroscópico por Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) se prepararon muestras de mezclas modelo de la matriz de PEAD



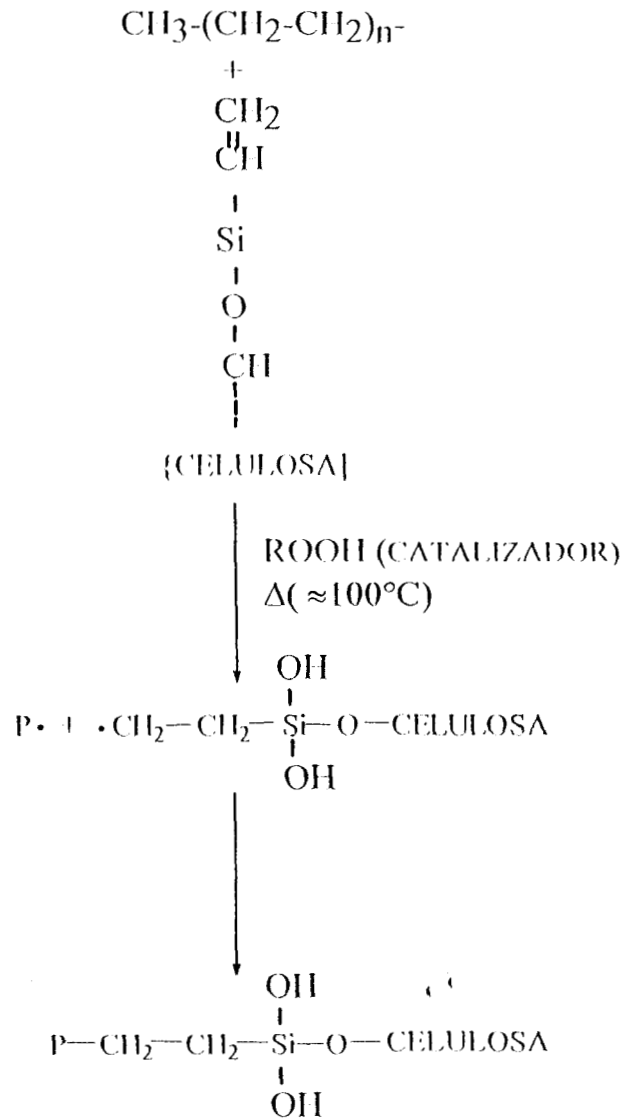


Figura 2.11. Interacción del silanol con el polietileno

y el agente de acoplamiento utilizando peróxido de dicumilo como catalizador. El procedimiento fué el siguiente:

1. Se mezcló el PEAD y el agente de acoplamiento en la cámara de mezclado de un Plasticorder Brabender a 180°C por 10 minutos. La reacción efectuada entre el silano y el polímero se catalizó con peróxido de dicumilo.
2. El material obtenido de la cámara de mezclado fue laminado a 180°C y una presión de 5000 lb/plg<sup>2</sup> utilizando una prensa Carver de laboratorio modelo C.
3. Del laminado obtenido se cortaron muestras de aproximadamente 0.2 gramos y se disolvieron en 100 ml de xileno grado reactivo a una temperatura de 120°C aproximadamente. La muestra se dejó enfriar y el polímero precipitó. El polietileno fue separado del solvente y disuelto una vez más en xileno caliente. Posteriormente se formaron películas con la solución para analizarlas utilizando el FTIR.
4. Previo al análisis por infrarrojo, las películas fueron secadas a 80°C en una estufa al vacío para eliminar a la humedad y al solvente que pudiesen estar presentes en ellas.
5. Se utilizó un FTIR de Nicolet modelo Protegé 460 con un número de barridos de 100 y una resolución de 2 cm<sup>-1</sup>.
6. Como referencia se utilizó PEAD sin ningún tratamiento.

## CAPITULO 3

### RESULTADOS Y DISCUSIONES

#### 3.1 INTRODUCCION

Se estudió la interfase de la fibra de henequén-polietileno de alta densidad y se midió su efecto en las propiedades de tensión del material compuesto. Fueron explorados distintos grados de adherencia entre fibra y matriz por medio de diversos tratamientos efectuados a la fibra. Las combinaciones utilizadas fueron: (a) fibra de henequén sin modificación; (b) modificación superficial mediante un proceso de deslignificación; (c) una preimpregnación de la fibra con el polietileno; y, (d) un tratamiento a la fibra con un agente de acoplamiento de tipo silano. Las pruebas para determinar el efecto de los tratamientos de la fibra en la interfase fueron la de fragmentación de una fibra y la de desprendimiento por tensión (pull-out).

#### 3.2 ESPECTROSCOPIA DE LAS FIBRAS DE HENEQUEN DESPUES DE LOS TRATAMIENTOS SUPERFICIALES

La asignación de bandas de los espectros de FTIR de la fibra de henequén sin tratamiento alguno, tomadas de la Figura 3.1 se presentan a continuación:

<u>Banda ( cm<sup>-1</sup> )</u>	<u>Grupo funcional</u>
3353-3341	Vibración de OH de celulosa.
2878	Vibración de CH (metilos, metilenos y aromáticos de lignina. No se distinguen claramente entre sí debido al ensanchamiento de las bandas).

1736	Vibración de C=O de ésteres (de ceras y grasas naturales de la misma fibra).
1639	Vibración de C=C (de lignina).
1502	Vibración de C=C (de aromáticos de la lignina).
1460- 1250	Deformación de: -CH <sub>2</sub> - (deformación tijera), de OH's primarios, secundarios y terciarios. También vibración de C-O de ésteres.
1150- 1000	Vibración de C-O de éteres.
896	Deformación fuera del plano de C-H aromáticos.

Después del tratamiento de la fibra de henequén con solución de hidróxido de sodio, el espectro de FTIR de la fibra exhibe una disminución drástica en la intensidad de la banda correspondiente a los carbonilos de ésteres (ver Figura 3.2). Esto significa que la sosa eliminó buena parte de las ceras y las grasas de la fibra, principalmente de la superficie que pudo quedar expuesta a la solución de hidróxido.

El espectro de la fibra tratada con la solución acuosa de hidróxido de sodio, y que posteriormente se sometió a una reacción con tri (metoxi 2-etoxi) vinil silano, exhibe más claramente definidas las bandas, menos ruido y nuevas bandas: la de 1362 cm<sup>-1</sup> y la de 1225 cm<sup>-1</sup>, que corresponden a la vibración del enlace Si-CH<sub>2</sub>-, y las que aparecen en la región de 1150-1000 originadas por la vibración del enlace Si-O (Figura 3.3). Esto es una indicación clara de que el tri (metoxi 2-etoxi) vinil silano reaccionó con la celulosa, probablemente por la reacción de los éteres con los grupos (OH) de la celulosa. Otra banda que se incrementó en intensidad es la de 2943 cm<sup>-1</sup>, correspondiente al grupo CH<sub>2</sub> debido a que el número de éstos se incrementó al reaccionar el CH<sub>2</sub>=CH- Si (OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

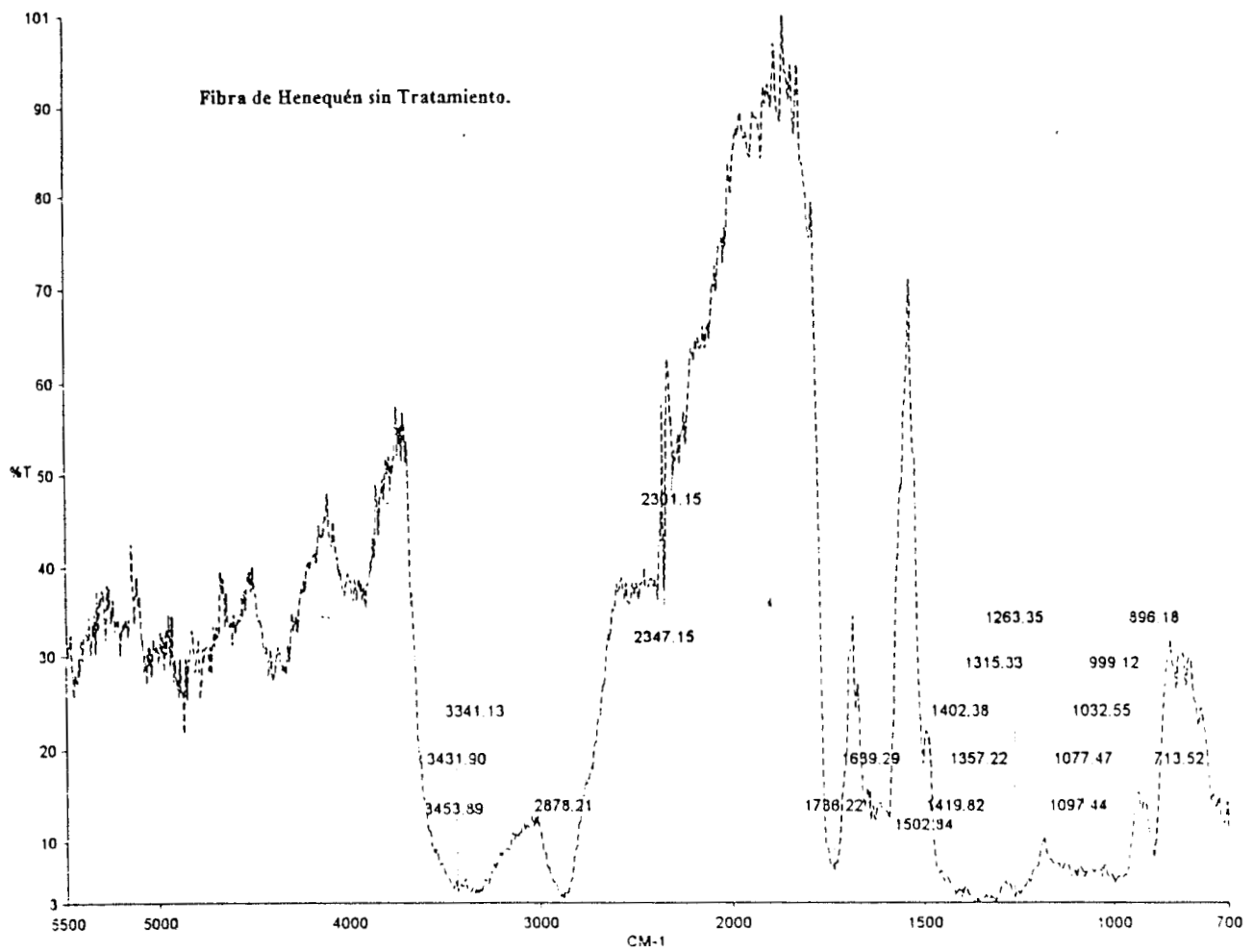


Figura 3.1. Espectro infrarrojo de la fibra natural de henequén

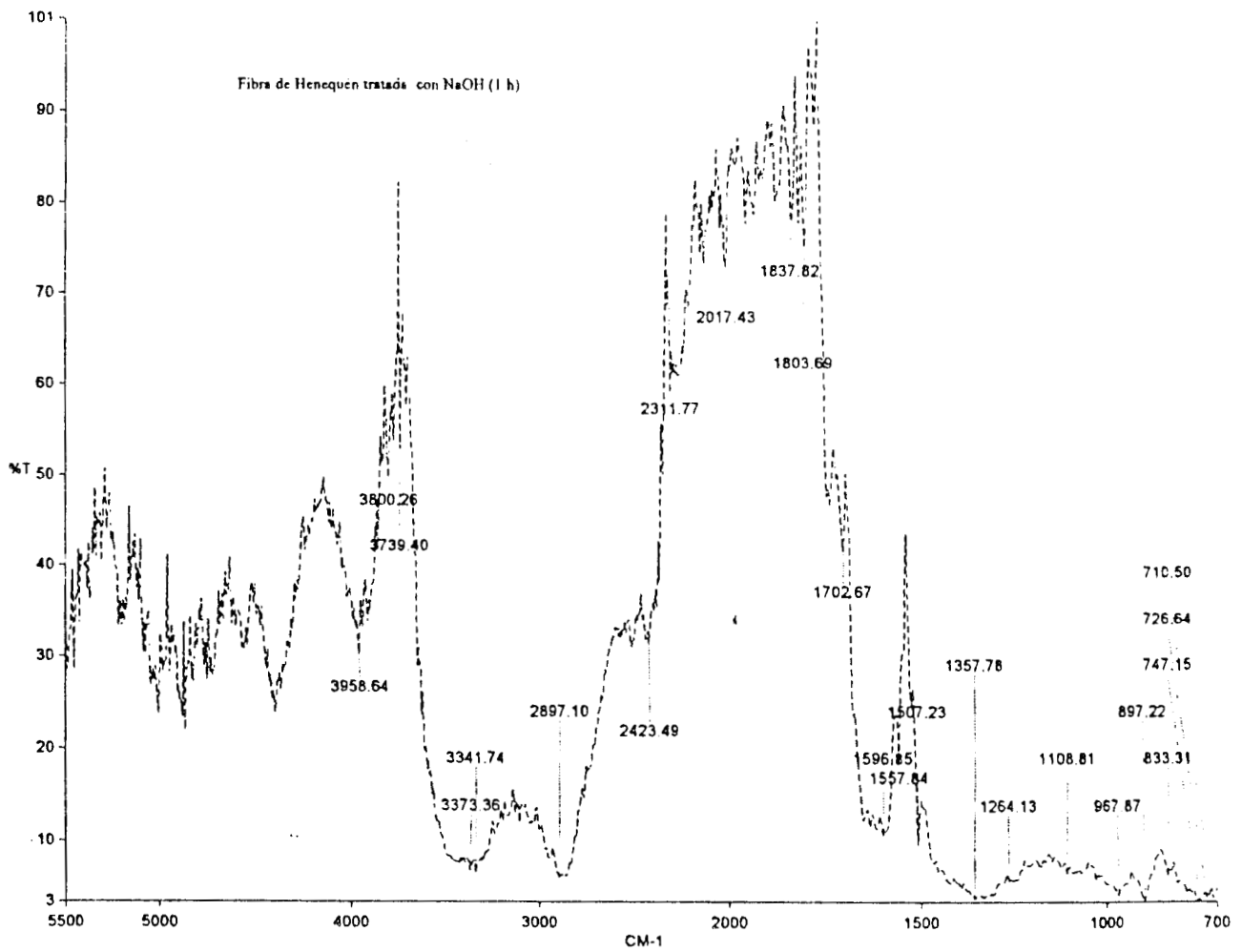


Figura 3.2. Espectro infrarrojo de la fibra tratada con solución de hidróxido de sodio

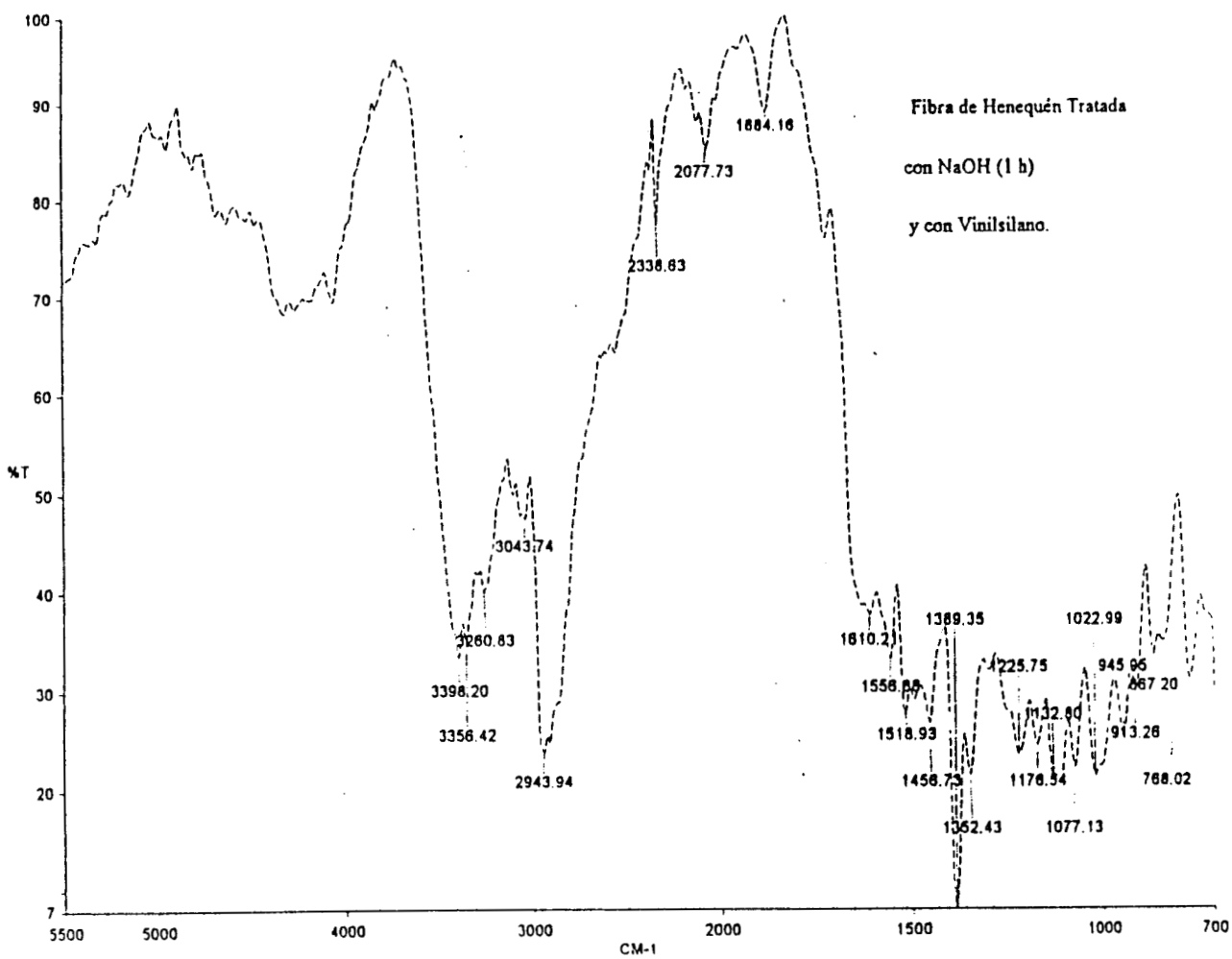


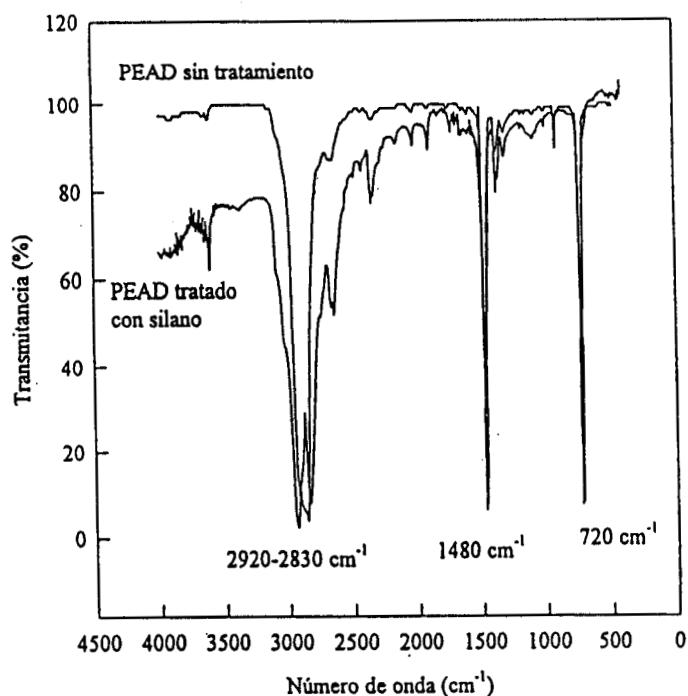
Figura 3.3. Espectro infrarrojo de la fibra tratada con solución de hidróxido de sodio y con agente silano

### 3.3 VERIFICACION DE LA INTERACCION ENTRE EL AGENTE DE ACOPLAMIENTO Y LA MATRIZ DE POLIETILENO

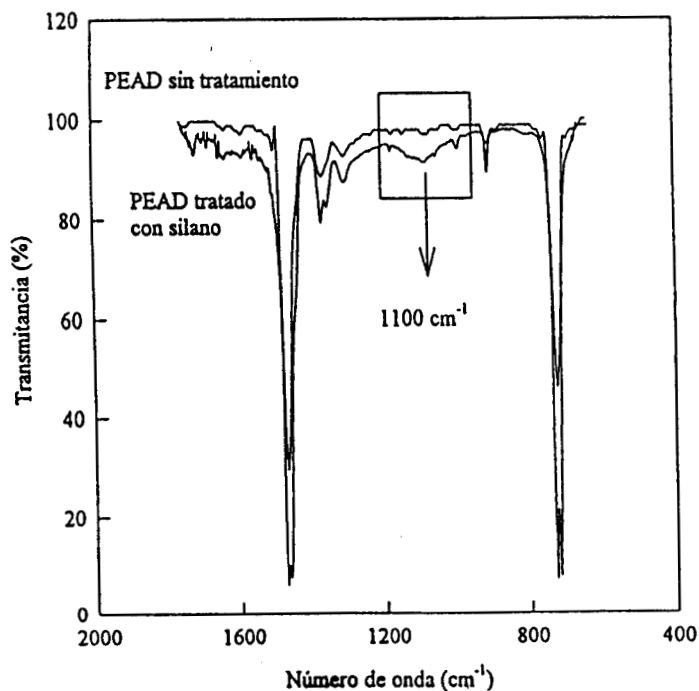
El papel del agente de acoplamiento en materiales compuestos reforzados con fibras ha sido objeto de muchos estudios y discusiones en años recientes<sup>38</sup>. Distintas técnicas han sido utilizadas para investigar las distintas interacciones posibles en la interfase fibra-matriz. Ishida y Koenig<sup>39</sup> utilizaron espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) para estudiar la naturaleza de la interfase entre agentes de acoplamiento de tipo silano y la superficie del vidrio a un nivel molecular. Análisis espectroscópico por resonancia magnética nuclear, cromatografía por permeación de gel (GPC) han sido utilizados para estudiar la naturaleza de la interacción entre agentes de acoplamiento de tipo siloxano en compuestos de matriz orgánica y fibra de vidrio<sup>40</sup>. Sin embargo, la mayoría de los estudios realizados han centrado su atención a la caracterización de la interacción físico-química entre el agente de acoplamiento y la fibra. Otros estudios han utilizado técnicas mecánico dinámicas para estudiar la interfase fibra-matriz<sup>41,42</sup>. Sin embargo, evidencias claras de la existencia de una zona circundante de la fibra con características distintas a las de la fibra y la matriz solo han sido detectadas cuando se utilizan capas de un espesor de varios cientos de Angstroms en materiales con una fracción de volumen del orden del 60-65% de fibra y se genera de esta manera, un volumen considerable de interfase. En tales estudios por DMA se han cuestionado algunos resultados por posibles transiciones falsas atribuibles a problemas de transferencia de calor en el montaje experimental más que a cambios reales en la microestructura del material. En este caso se presentan resultados de un análisis por espectroscopía de infrarrojo de las posibles interacciones entre el agente de acoplamiento y la matriz polimérica.

En la Figura 3.4 se presentan los espectros del PEAD sin tratamiento y del PEAD tratado con silano y catalizado con peróxido de dicumilo. En ella se puede apreciar que los espectros son muy





(a)



(b)

Figura 3.4. (a) Espectros del PEAD sin tratamiento y tratada con silano y peróxido de dicumilo (b) y ampliación de la zona de 1400-800 cm<sup>-1</sup>.

semejantes y en ambos se observan 3 bandas intensas: la primera a 2950-2830  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al estiramiento del enlace C-H, y las otras a 1480 y 720  $\text{cm}^{-1}$  comprueban la existencia de enlaces C-H del polietileno. También se aprecia una pequeña banda que aparece a 1100  $\text{cm}^{-1}$  aproximadamente en la curva correspondiente al PEAD tratado y que no aparece en el PEAD sin tratamiento. Esta banda puede ser asociada al enlace C-O-C alifático ó al enlace Si-O-C<sup>37, 42</sup>. En ambos casos la presencia de estos enlaces en el polietileno comprueba que sí existe una reacción entre el polímero y el grupo organofuncional del silano (grupo vinil). Lo anterior puede asumirse ya que durante la disolución de las muestras con xileno, el silano que no reaccionó fue eliminado en virtud de que el silano es soluble en éste.

A continuación se presenta un esquema de la posible reacción entre el silano y el polímero (Figura 3.5):

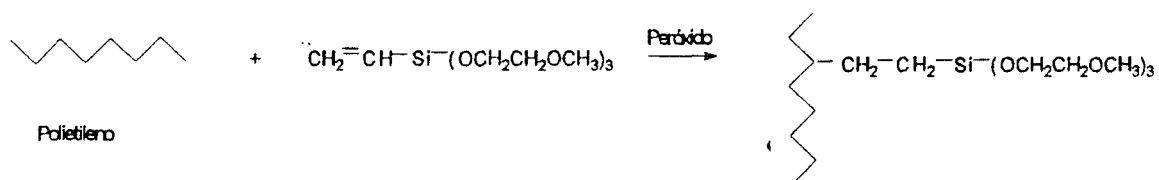


Figura 3.5 Posible enlace entre el polietileno y el silano

### 3.4 EFECTO DE LA PRE-IMPREGNACION EN LAS PROPIEDADES MECANICAS EFECTIVAS DEL MATERIAL COMPUESTO

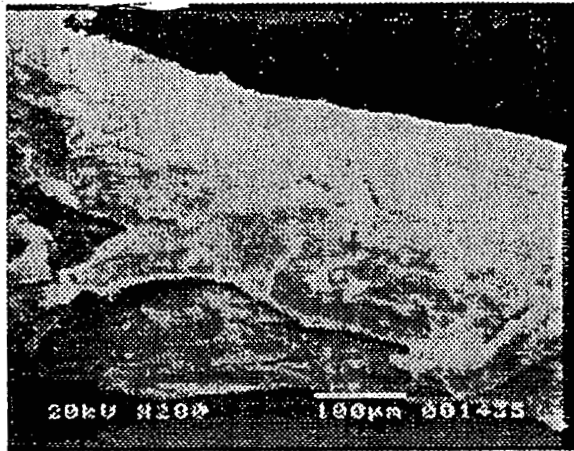
La Figura 3.6a muestra fibras cortas de henequén impregnadas con una solución al 1% de HDPE en xileno. Dichas fibras habían sido sometidas a un tratamiento previo con una solución

acuosa de NaOH al 2.0% durante 1 hr a temperatura ambiente. El volumen usado fué tal que se tuvo una solución al 10.0% en peso de HDPE con respecto al peso de fibra. En las figuras 3.6b y 3.6c las fibras mostradas fueron preimpregnadas con soluciones al 20% y 30% con respecto al peso de fibra. Como puede observarse en la primera, la mayor parte de la fibra quedó sin impregnar, lo cual puede deberse a la baja concentración de polímero comparada con la de la fibra. En la Figura 3.6b se muestran las fibras de henequén impregnadas con HDPE al 20% en peso. En este caso se observa una mayor impregnación con respecto a la anterior. También pueden observarse hojuelas de polímero, no solo sobre la superficie de ella, indicando que hubo una mejor penetración del polímero en los poros de la fibra. En la Figura 3.6c, se muestran fibras de henequén impregnadas con HDPE al 30% en peso, siempre con respecto al peso fibra. Puede notarse que en éstas el recubrimiento de polímero es mayor que en los casos anteriores.

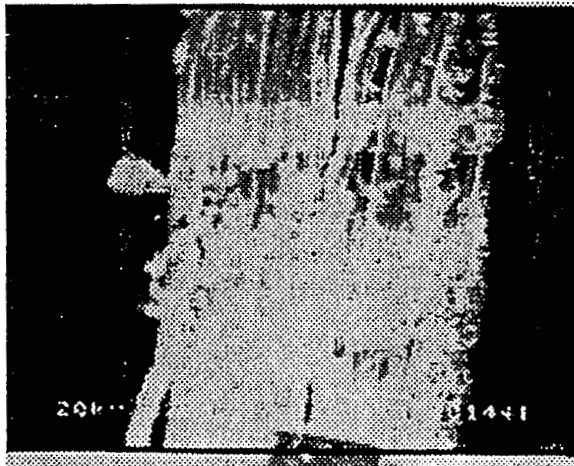
Se observa también que se forman hojuelas que apenas están sujetas y, aparentemente, adheridas a partículas de HDPE que sí están adheridas a la superficie de la fibra. También puede observarse que hay pocas partículas de polímero en la parte interna de la fibra, probablemente debido a un exceso de concentración de HDPE sobre la superficie de las mismas. Debe recordarse que en el proceso normal de mezclado, la viscosidad del polímero es bastante alta y los tiempos de mezclado no permitirían un "mojado" completo de la fibra. Luego, este paso previo de impregnación nos da una solución alternativa para aumentar la componente mecánica de la adherencia.

De las pruebas de tensión efectuadas con las probetas elaboradas del material compuesto obtenido de la mezcla de HDPE con la fibra de henequén impregnada, se notó que los esfuerzos de tensión prácticamente son los mismos para el material compuesto elaborado con las fibras impregnadas al 20 y 30% respectivamente. En el material obtenido con fibras impregnadas al 10%, la resistencia fué menor. Por tal motivo, se seleccionó la fibra impregnada al 20% para preparar el

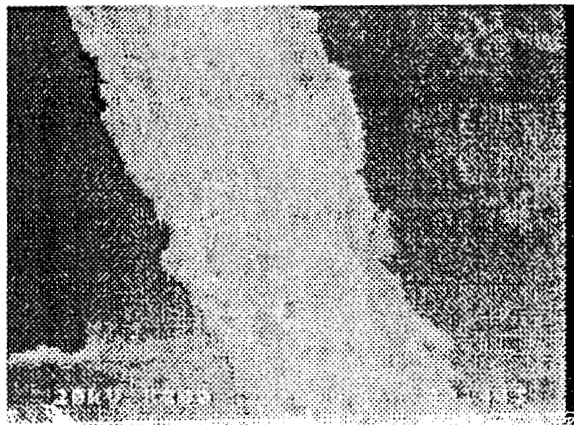
material compuesto que se estudió en el presente trabajo.



(a) PEAD al 10%



(b) PEAD al 20%



(c) PEAD al 30%

Figura 3.6 Micrografías de Microscopía Electrónica de Barrido de fibras de henequén preimpregnadas.

Es evidente que la impregnación con HDPE tiene un límite superior de concentración con respecto al peso de la fibra, puesto que porcentajes mayores de éste, no mejoran las propiedades mecánicas del material compuesto. Dicho límite puede estar determinado por la habilidad de las cadenas de polímero para impregnar completamente a la fibra. Es probable que un peso molecular menor del polietileno resulte en una mejor impregnación. Sin embargo, la interacción de este recubrimiento con la matriz después del mezclado resultaría en una mejor dispersión de dichos pesos moleculares y, por consiguiente, una variación desfavorable en las propiedades mecánicas del material presente en la interfase fibra-matriz.

### **3.5 PRUEBAS DE MICROMECAÁNICA PARA FIBRAS CON DIVERSOS TRATAMIENTOS SUPERFICIALES**

Típicamente, las modificaciones superficiales a las fibras de origen celulósico y su efecto en la interfase fibra-matriz se han caracterizado porque únicamente se estudian las propiedades efectivas resultantes del material compuesto<sup>43-52</sup>. El efecto de las propiedades interfaciales se estudian en este caso, primero desde un punto de vista micromecánico.

En la Figura 3.7 se muestran resultados de los experimentos de fragmentación de una sola fibra en muestras de materiales microcompuestos, los cuales fueron preparados con fibras sometidas previamente a distintos tratamientos superficiales. Los resultados que se reportan fueron adimensionalizados dividiendo la longitud  $L$  del fragmento por el diámetro promedio  $D$  de la fibra.

Luego, para un mismo valor en la tenacidad de la fibra (obtenida después del tratamiento con la solución acuosa de NaOH a 25°C), una adherencia más fuerte entre fibra y matriz transmitirá más cargas a la primera resultando en una relación  $L/D$  menor. Las fibras, que también fueron sometidas al tratamiento con la solución acuosa de NaOH a 25°C, y luego pre-impregnadas con una solución

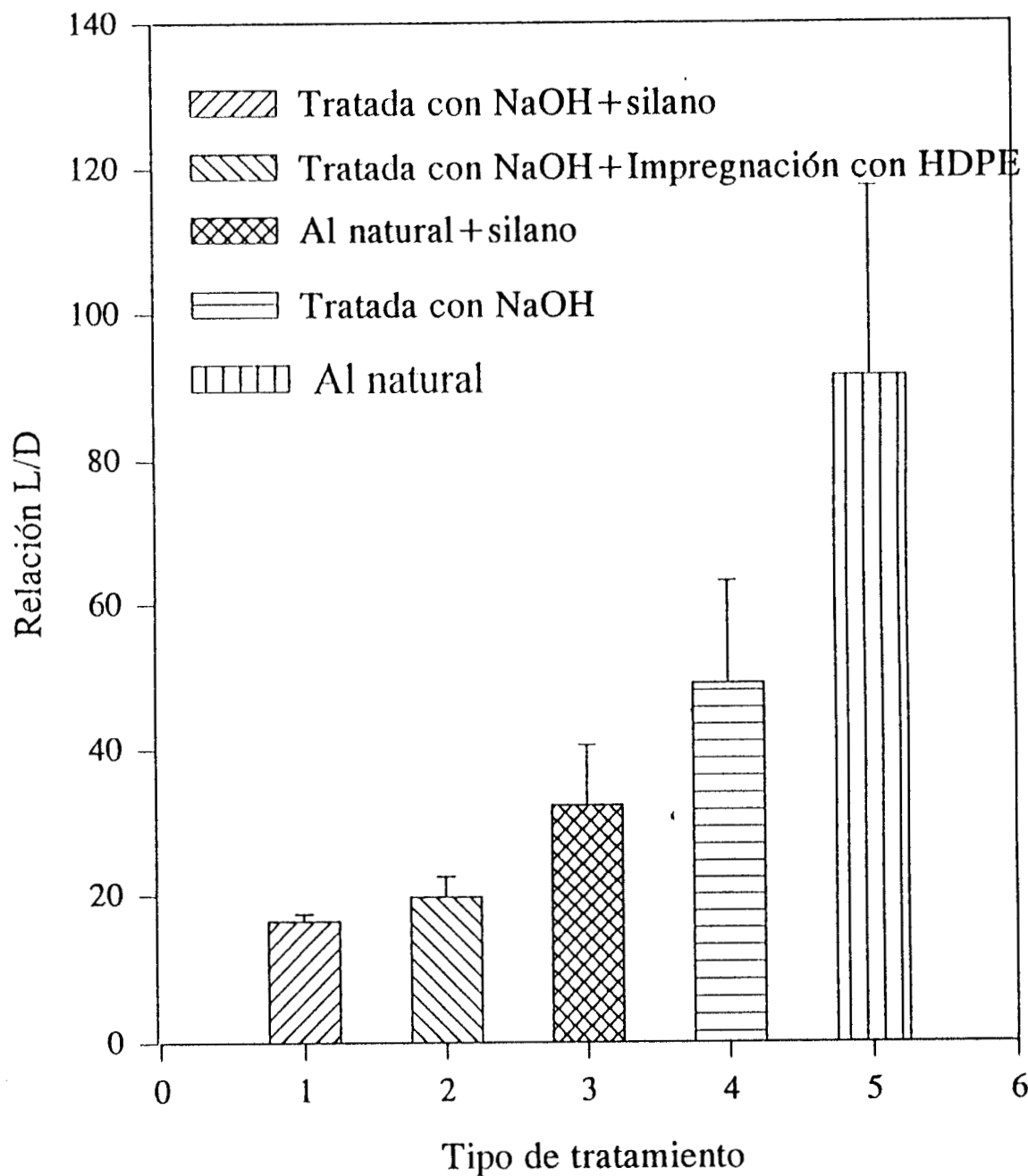


Figura 3.7 Efecto del tipo de tratamiento sobre la relación L/D de los fragmentos resultantes de fibras (Técnica de Fragmentación de una sola Fibra).

de PEAD o tratadas con el silano presentan valores de L/D menores que aquellas fibras al natural o las que únicamente fueron tratadas con la solución de hidróxido de sodio. Por lo tanto, los resultados de la figura 3.7 indican que la preimpregnación y el tratamiento con silano mejoran la adherencia de la fibra con la matriz de PEAD. En el primer caso se tiene un incremento en la adherencia debida a una componente mecánica, y en el segundo sería una combinación de una componente mecánica y una química.

En la Figura 3.8 se muestran los resultados de desprendimiento por tensión de una fibra (pull-out) para los mismos tratamientos superficiales de las fibras utilizados en la prueba de fragmentación. En este caso, el parámetro medido es la fuerza a la cual se desprende la fibra de la matriz. El resultado que se reporta es el esfuerzo de corte promedio, calculado al dividir la fuerza medida entre el área superficial promedio de la porción de la fibra embebida en la matriz. En este caso una adherencia mayor resultará en un esfuerzo cortante más grande que aquel medido para una adherencia débil. De nuevo, puede observarse que las fibras tratadas con el silano, y también aquellas con la pre-impregnación, requirieron de un esfuerzo mayor para ser desprendidas de la matriz polimérica.

Estos resultados pueden explicarse si se toma en cuenta que tanto las fibras tratadas con el silano como las pre-impregnadas habían sido tratadas previamente con una solución de hidróxido de sodio. Este tratamiento de "blanqueo" elimina una porción de las hemicelulosas y lignina presentes en la superficie de la fibra. Son dos los efectos resultantes de dicho tratamiento: el primero es un aumento en la superficie de contacto entre la fibra y la matriz. Así, el tratamiento de pre-impregnación en solución permitirá al polímero el penetrar entre las microfibras que conforman a la fibra de henequén. Kotka<sup>9</sup> notó resultados semejantes en materiales compuestos elaborados con fibras de madera. En este caso, la interacción entre fibra y matriz es debida únicamente a la

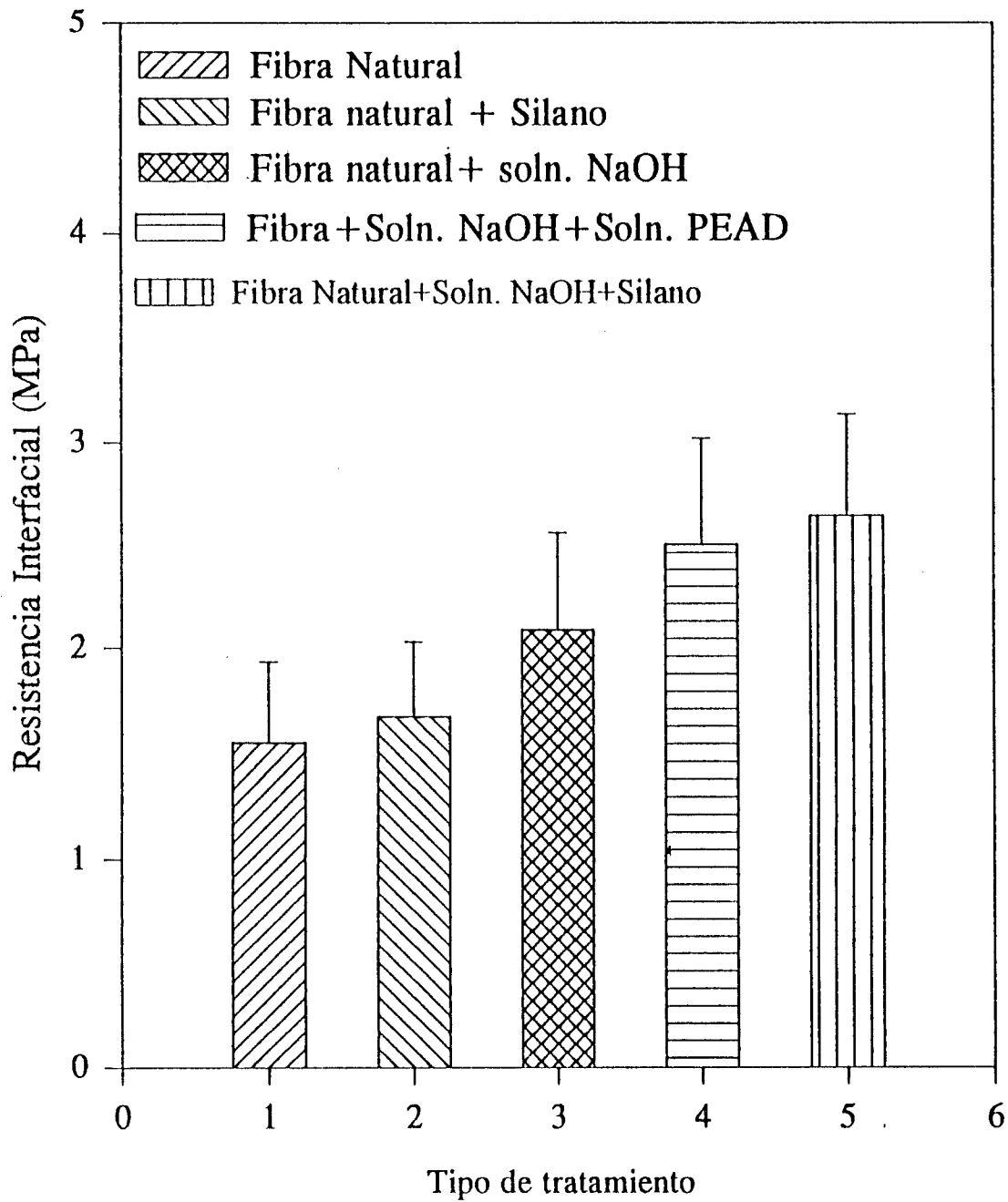


Figura 3.8. Efecto del tipo de tratamiento sobre el esfuerzo cortante (técnica de desprendimiento).



componente mecánica de la adherencia (fricción) y no se espera una interacción química.

Por otra parte, es importante tomar en cuenta que los agentes de acoplamiento como el organosilano usado aquí, reaccionan químicamente por ambos extremos. Los grupos etoxi y metoxi de un extremo reaccionarán con los grupos OH presentes en la superficie de la fibra; y en el otro extremo que contiene el grupo vinil, podría producir una interacción química con la matriz de polietileno. Es de esperarse, sin embargo, que la reacción de los grupos etoxi y metoxi con los grupos OH de la fibra ocurran en puntos aislados, puesto que el tratamiento con el hidróxido de sodio no elimina a la lignina superficial en su totalidad. Es posible que también ocurra una reacción entre los grupos OH de la lignina que no fue eliminada por el tratamiento con la solución de hidróxido de sodio. Puede observarse en las figuras 3.7 y 3.8 que el nivel de adherencia entre las fibras naturales que fueron tratadas con el silano, pero que no se sometieron al proceso de blanqueo con la solución acuosa de NaOH, no tiene el mismo valor que la adherencia obtenida entre las fibras que sí fueron sometidas al blanqueo con la solución de sosa caústica. En este caso, las fibras de celulosa no están expuestas al contacto con el silano y el polímero, y por lo tanto la única componente de adherencia ocurrirá entre la lignina y el polímero. Sin embargo, la lignina es un material que actúa como aglomerante de las fibras de celulosa pero que posee una rigidez muy baja y por lo tanto su acción de refuerzo es muy pequeña como se ha hecho evidente en los experimentos de fragmentación y de desprendido a tensión.

Por otra parte, Désarmont *et al*<sup>53</sup> ha reportado de experimentos de desprendimiento de una fibra a tensión, que la forma de la curva fuerza-desplazamiento registrada depende tanto de las características intrínsecas de la interfase como de la dinámica del experimento. En sus estudios de sistemas fibras rígidas y una matriz frágil como carbón-epoxy, vidrio-epoxy y kevlar-epoxy, encontró que las curvas se asociaban a la resistencia de la interfase. Por otra parte, Piggot y Dai<sup>54</sup> y Li<sup>55</sup>

reportaron que en el caso de matrices termoplásticas dúctiles la forma de la curva fuerza-desplazamiento mostraban un comportamiento no-lineal. En este caso, se presentan resultados de una serie de experimentos en los que se varió las propiedades de la matriz de PEAD modificando las propiedades resultantes de la misma con la inclusión del peróxido de dicumilo<sup>56</sup>. En la figura 3.9 se muestran resultados de experimentos de desprendimiento por tensión para fibras de henequén con y

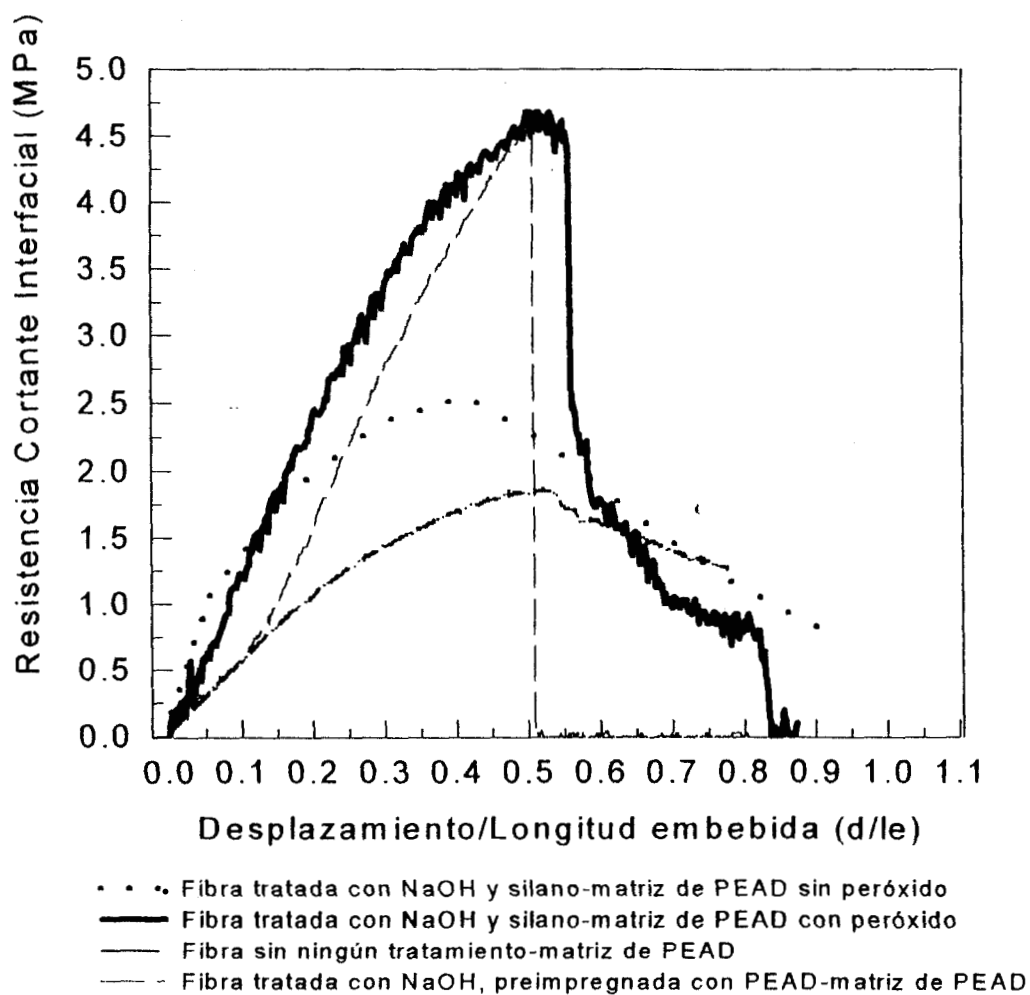


Figura 3.9 Curvas de esfuerzo cortante interfacial contra desplazamiento/longitud embebida para distintas condiciones interfaciales y propiedades de la matriz de PEAD.

sin tratamiento superficial con el silano y la matriz de PEAD con y sin el peróxido de dicumilo. Es notorio que en el caso de la fibra sin ningún tratamiento superficial la curva esfuerzo cortante interfacial como función del desplazamiento observado se comporta de manera lineal. También es notorio que al ocurrir el desprendimiento de la fibra de la matriz, el valor de la fuerza no disminuye súbitamente. Esto es indicativo de que existe algún mecanismo, posiblemente de fricción que impide la separación brusca de la fibra. Asimismo, es notorio que la porción inicial de la curva es bastante lineal. En el caso de la fibra que ha sido tratada con el hidróxido de sodio e impregnada con el agente de acoplamiento tipo silano pero que la matriz, como en el caso anterior no contiene al agente de entrecruzamiento, el peróxido de dicumilo, se observa un ligero incremento en el nivel de adherencia. También se puede apreciar que la curva no disminuye de inmediato, sino que se generan esfuerzos friccionales entre la fibra y la matriz y por lo tanto va disminuyendo también en forma lenta. Cabe señalar que la única diferencia entre estos dos casos, es el tratamiento superficial realizado en la fibra. Luego, sin la presencia del peróxido no se promueve la interacción entre el polietileno y el agente de acoplamiento.

Cuando se incorpora el peróxido a la reacción, la fuerza requerida para desprender a la fibra de la matriz incrementa notoriamente. Asimismo, la forma de la curva se hace más lineal y cuando se produce el desprendimiento, la falla ocurre súbitamente, pero que el desprendimiento se da con una componente de falla friccional<sup>57</sup>. En este caso, se puede argumentar que las propiedades interfaciales han variado y por lo tanto su resistencia a esfuerzos de cortante también aumenta. Un último caso es observado para fibras que no contienen al agente de acoplamiento y que únicamente fueron tratadas con la solución acuosa y preimpregnadas con la matriz en forma de solución. Nótese que en este caso, la resistencia interfacial estará constituida por una componente de tipo mecánico y la curva se comporta como un sistema con matriz frágil. Sin embargo, los valores de resistencia

al cortante de la interfase fibra-matriz dependen en gran medida de las propiedades de la matriz y de la interfase.

### **3.6 EFECTO DE LAS INTERACCIONES INTERFACIALES EN LAS PROPIEDADES EFECTIVAS DEL MATERIAL COMPUESTO**

En la Figura 3.10 se muestran valores del módulo de elasticidad de los materiales compuestos elaborados con fibras cortas sometidas a los distintos tratamientos antes mencionados y una matriz de polietileno. Todos estos materiales fueron elaborados con un contenido de fibra del 20% respecto al peso total de la mezcla formada por el PEAD y la fibra de henequén. El incremento de rigidez del material es el esperado, y no existe una gran diferencia entre los módulos elásticos obtenidos para los distintos tratamientos. Este comportamiento es el esperado, puesto que se ha demostrado que las condiciones superficiales de la fibra y su efecto en la rigidez es insignificante<sup>58</sup>. Sin embargo, los valores obtenidos para la resistencia a la tensión sí reflejan el efecto de la adherencia interfacial, como se muestra en la Figura 3.11. El tratamiento de la fibra al natural con el silano produce un aumento en la resistencia de aproximadamente un 6% con respecto a la fibra natural. La modificación de la superficie de la fibra con la solución de sosa y la pre-impregnación de la fibra con la matriz polimérica con un 10% de la misma resulta en un aumento similar a la resistencia con respecto a la fibra al natural. Una concentración del 20% en la solución utilizada para pre-impregnar a la fibra provoca un aumento de un 40% de la resistencia del compuesto. Este comportamiento se observó también en los experimentos de micromecánica (Figuras 3.7 y 3.8) y se puede atribuir a una mejor penetración de las cadenas poliméricas en las microcavidades de la superficie de la fibra debido al tratamiento con la solución de sosa caústica. Esto resulta en un aumento de la adherencia de tipo mecánico entre fibra

y matriz.

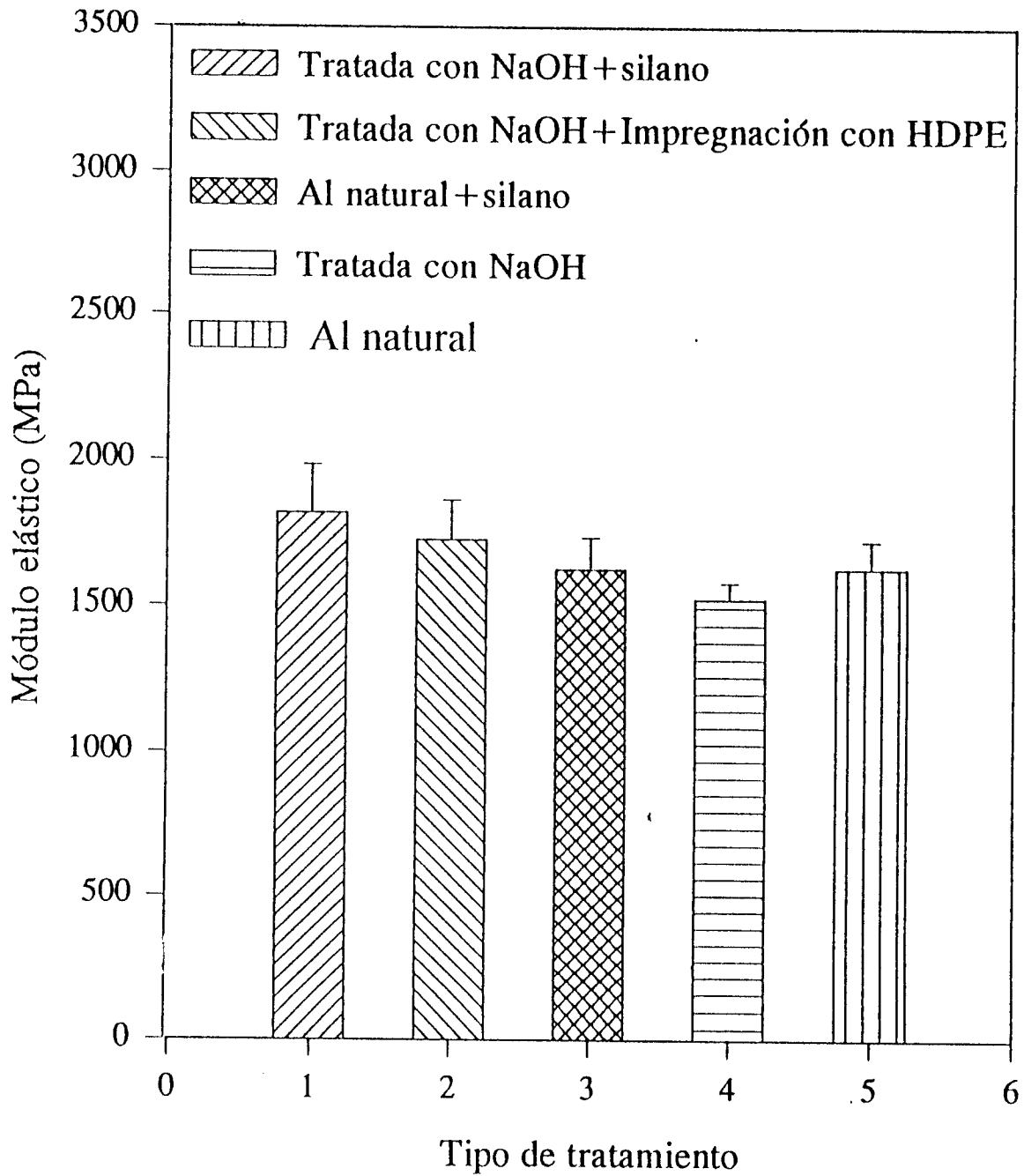


Figura 3.10. Efecto del tipo de tratamiento sobre el módulo de elasticidad en el material compuesto

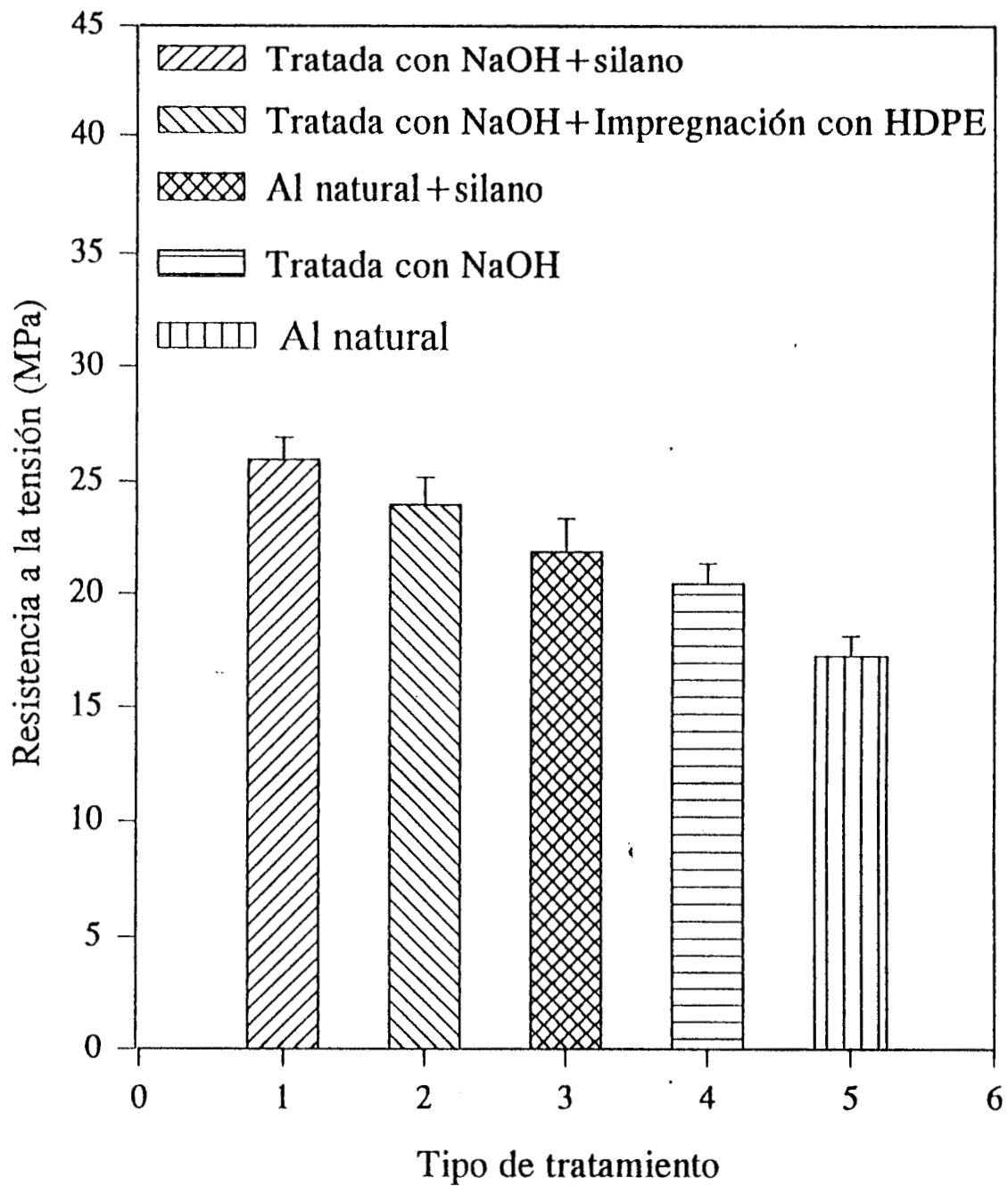


Figura 3.11. Efecto del tipo de tratamiento sobre la resistencia a la tensión en el material compuesto

El tratamiento de la fibra con un agente de acoplamiento de tipo silano, aunado a la modificación superficial previa con la solución de hidróxido de sodio resulta en un incremento del 32% aproximadamente respecto a los valores obtenidos con los otros tratamientos. Por otro lado, como se indicó en el análisis espectroscópico por IR, el silano permanece en la superficie de la fibra y se espera que esto también produzca alguna interacción de tipo químico con la matriz y, en consecuencia, se logre un aumento en las propiedades mecánicas del material compuesto. De estos resultados, es aparente que la resistencia a la tensión depende de dos factores diferentes: (1) la resistencia a la tensión es directamente proporcional a la resistencia interfacial ( $\tau$ ). Esto implica que la mejora en la adhesión promovida por los distintos tratamientos repercuten directamente en dicha resistencia a la tensión; (2) además de la resistencia interfacial, la relación entre la longitud de la fibra y el diámetro efectivo también impactan en dicha resistencia a la tensión.

Debe observarse sin embargo que el incremento en la resistencia del material debido a la mejora interfacial por la reacción química entre el agente de acoplamiento y el polímero no es considerable con respecto a la mejora obtenida por la modificación superficial de la fibra por el lavado con la solución de sosa caústica y la preimpregnación con el PEAD. Como se observó en las figuras 3.7 y 3.8, las pruebas de micromecánica muestran que existen diferencias entre los niveles de adherencia entre la fibra y la matriz debido a los distintos tratamientos superficiales de la fibra. Sin embargo, los aumentos observados en las propiedades de resistencia en el material compuesto no son tan drásticos (Figura 3.11). Esta diferencia puede atribuirse a que dichas pruebas de micromecánica se realizaron con fibras largas, y el material compuesto fue elaborado con fibras cortas. Es sabido que el factor de concentración de esfuerzos en los extremos de las fibras cortas reducen la capacidad de refuerzo de éstas<sup>59-62</sup> y por lo tanto la resistencia que se obtiene con un material compuesto elaborado con dichas fibras cortas es menor que el esperado en una fibra larga. Asimismo, existen un

efecto marginal en la relación de aspecto de las fibras debido a las operaciones de procesado que puede producir ruptura de las fibras y, en consecuencia, disminuir la longitud de las fibras a una dimensión menor de la recomendada por las pruebas de micromecánica.

Un comportamiento similar fue observado en las pruebas de deformación hasta la ruptura efectuadas con el material compuesto. Como se observa en la Figura 3.12, todos los tratamientos superficiales efectuados son mejores con respecto a la fibra al natural, siendo la fibra con el tratamiento de hidróxido de sodio y con el silano la que resultó en un mejor comportamiento a la deformación.



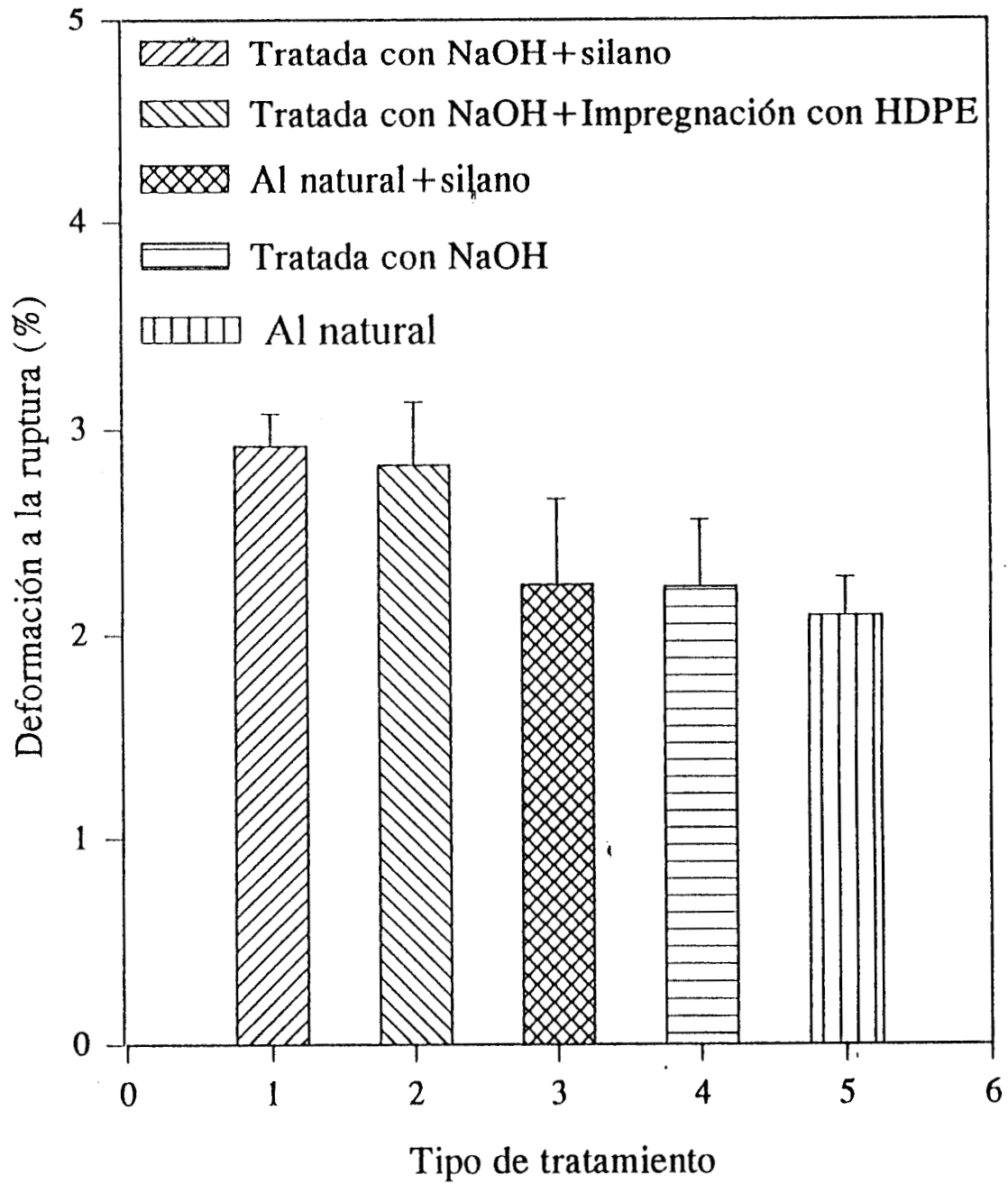


Figura 3.12. Efecto del tipo de tratamiento sobre la deformación a la ruptura en el material compuesto

## CAPITULO 4

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En este trabajo se ha modificado la superficie de la fibra de henequén con el objeto de mejorar la adherencia a una matriz termoplástica de polietileno de alta densidad. La modificación de la superficie de la fibra se realizó por medio de la eliminación de lignina y hemicelulosas presentes en la superficie y su efecto en las propiedades mecánicas de los materiales se evaluó a partir de la cuantificación de la resistencia interfacial entre la fibra y la matriz mediante métodos micromecánicos. Este tratamiento tuvo como resultado la exposición de las microfibras de celulosa y a la vez incrementó la superficie de contacto con la matriz termoplástica. El tratamiento que resultó en mejores propiedades de los materiales compuestos fué el de una exposición a una solución acuosa de sosa al 2% por 1 hr. a 25°C. El segundo tratamiento importante fue el de una pre-impregnación de la fibra con una solución de HDPE-xileno para que el polímero penetrara en las microcavidades de la fibra y resultase una mejor interacción mecánica entre la fibra y la matriz. El tercer tratamiento se realizó por medio de un agente de acoplamiento de tipo silano. Este compuesto posee una estructura química que le permite interactuar con la fibra y la matriz al mismo tiempo, resultando en una mejor adherencia. En este último caso, el tratamiento se le aplicó a la fibra tanto en forma natural como la tratada con la solución de hidróxido de sodio.

De las fotomicrografías de las fibras tratadas con la solución de sosa se observa que los cambios morfológicos de la fibra, resultan en un incremento en la adherencia entre la fibra y la matriz. Sin embargo, dicha adherencia se mejora por la pre-impregnación de la fibra con la matriz de PEAD antes de fabricar el material compuesto. El tratamiento con el agente de acoplamiento incrementó mas aún el nivel de adherencia entre la fibra y la matriz pero no a un nivel mucho mayor que el

obtenido por la pre-impregnación. Esto puede atribuirse al hecho de que el tratamiento con el hidróxido de sodio no elimina totalmente las ligninas y hemicelulosas presentes en la fibra y por lo tanto la exposición de la celulosa al silano es limitada. El agente de acoplamiento fue aplicado a la fibra utilizando dos métodos utilizados por otros investigadores en trabajos similares con fibras de madera. El primero consistió en tratar al silano en un medio de tetracloruro de carbono y segundo por medio acuoso en presencia de un alcohol, efectuándose en ambos casos una hidrólisis. No se notó una diferencia entre los niveles de adherencia entre ambos métodos, pero los resultados de estudios de espectroscopía por medio de FTIR, indican que el grupo silano si permaneció en la superficie de la fibra. El segundo método de aplicación del silano por medio acuoso es mucho mas conveniente y fácil puesto que se realiza a temperatura ambiente, y los solventes utilizados son menos tóxicos que el tetracloruro de carbono.

De mezclas realizadas entre el polietileno de alta densidad y el agente de acoplamiento de tipo silano, se realizaron estudios de espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier. Dichas mezclas fueron disueltas en xileno, que es un solvente tanto del PEAD y del silano. Cualquier cantidad de polietileno que pudo reaccionar con el silano no fue disuelto y este se precipitó al evaporar el solvente. Los espectros de infrarrojo confirman que existe una interacción química entre el silano y el polietileno pues se notó una pequeña banda que corresponde a enlaces de tipo Si-O-C, característico del organosilano. Esto da una evidencia de que si es posible una reacción entre la matriz poliolefínica y el agente de acoplamiento tipo silano. Adicionalmente, de experimentos de desprendimiento de una fibra a tensión (pull-out), se hace notorio que la presencia del peróxido promueve la reacción entre el grupo vinil del agente de acoplamiento con los grupos etilo del polietileno. Por la diferencia en la forma de la curva de esfuerzo-deformación de estos experimentos, es evidente que las propiedades mecánicas de la matriz cambian posiblemente atribuibles a un posible

entrecruzamiento de la misma y el incremento en la resistencia interfacial al cortante a la reacción entre el silano y la matriz.

También en los materiales compuestos de fibra corta de henequén-PEAD se observó un nivel de adherencia mayor cuando se utilizó el agente de acoplamiento organosilano. Debe notarse que el incremento en las propiedades mecánicas a la tensión del material no fueron proporcionales a los incrementos en el nivel de adherencia observados en las pruebas micromecánicas. Esto se puede atribuir al hecho de que cuando se utiliza una fibra corta en un material compuesto existen concentraciones de esfuerzos que disminuyen la capacidad de refuerzo de la fibra. Dicha disminución ocurre por desprendimientos interfaciales en los extremos de la fibra y en consecuencia una disminución de la superficie de transferencia de cargas entre fibra y matriz.

En general se puede concluir que sí es posible mejorar las propiedades del material compuesto resultante entre una matriz termoplástica y la fibra natural, por medio de un control de las interacciones interfaciales fibra matriz; ya sea por el uso de un organosilano o por pre-impregnación con la matriz para modificar la superficie de la fibra tratada con solución de hidróxido de sodio.

Entre las recomendaciones pertinentes se sugiere explorar diversos agentes de acoplamiento y otros métodos de aplicación de éstos. Asimismo, se recomienda realizar un estudio más minucioso de la superficie de la fibra para determinar grupos químicos presentes en ella y, de esta manera, poder optimizar el nivel de adherencia por medio de una selección más detallada del agente de acoplamiento.

## BIBLIOGRAFIA

1. Golam M. Newaz. Evaluation of Fiber-Matrix Interphasial Toughness in Unidirectional Composites. *Polymer Composites*, December 1986. Vol. 7, No. 6.
2. Michel, A.J., Appita, Vol. 39, No. 3, p. 223 (1986).
3. Woodhams, R.T., Thomas, G., and Rodgers, R.K., *Polym. Eng. and Sci.*, Vol. 24, No. 5, p. 1166 (1984).
4. Klason, C.; Kubat J. and Stroemvall, H.E., *Intr. J. Polym. Mater.*, Vol. 10, p. 159, (1984).
5. Kotka, B.V., Chen, R., Daneault, C. and Valade, J.L., *Polymer Composites*, Vol. 4, p. 229 (1983).
6. Favier V. Etude de Nouveaux Materiaux Composites Obtenus a Partir de Latex Filmogenes et de Whiskers de Cellulose: Effets de Percolation Mecanique", These Docteur, Intitut National Polytechnique de grenoble", 1995.
7. Galli, E. *Plastics Compounding*, Vol. 5, No. 3, p. 103, (1982).
8. Morrell, S.H., *Plastics and Rubber Processing and Applicatins*, Vol. 1, p. 179, (1984).
9. Raj, R.G., Kotka, B.V., Groleau and Daneault,C. The influence of Coupling Agents on Mechanical Properties of Composites Containing Cellulosic Fillers., *Polym. Plast. Technol. Eng.*, Vol. 29, No. 4, pp. 339-353 (1990).
10. Billmeyer, F.W., *Ciencia de los Polímeros*, Reverté, España (1975).
11. Feng, J., Chan, Ch.M., SPE, Technical Papers, Toronto, Canadá, (1997).
12. Xanthos, M., Dagli, S., *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 31, p. 929 (1991).
13. Liu, J., Wang, Ch., Campbell, G., SPE, Technical Papers, Toronto, Canadá, (1997).
14. Guerrero, C., González, V., Romero., J., Sánchez, J., *J. Polym. Ci.*, Vol. 17, p. 197, 1997

15. Sánchez, S., Guerrero, C., Orona, F., López, M., Yáñez, I., *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 38, p. 150, 1998.
16. Drzal, L.T., *Advances in Polymer Science II*, Vol 75, K. Dusek, de. Spring-Verlag. (1985).
17. P.Bataille, P. Allard, P. Cousin and S. Sapiéha. *Interfacial Phenomena in Cellulose Polyethylene Composites*. *Polymer Composites*, October 1990, Vol. 11, No. 5.
18. Mark, H.F., Bikales, N.M., Overberge C.G., Menges, G. 1987. *Encyclopedia of polymer Science and Engineering*. A. Vol.7, pp. 53-67; Vol. 16, pp 385-428. U.S.A.
19. *Modern Plastics*. *Encyclopedia 91*. Mid. October Issue. Vol. 67, Number 11., McGraw Hill 1990, U.S.A., pp. 55-70.
20. Herrera-Franco, P.J., Valadez-González, A. Cervantes-Uc, M. *Composites, Part B*, Vol. 28, (1997), pp. 331-343.
21. Ureta, E. 1986. *Polímeros. Estructura, propiedades y aplicaciones*. Editorial Limusa, Noriega Editores. Capítulo 9. México.
22. Cazaurang Martínez, M.N., Herrera Franco, P.J., González Chí, P.I. y Aguilar Vega, M., *Physical and Mechanical Properties of Henequen Fibres*, Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., Diciembre 1990.
23. González Chí., P. I, 1988. *Determinación del Peso Molecular de la Celulosa Nativa de la Fibra de Henequén*. Tesis para obtener el Título de Ingeniero Químico Industrial. Facultad de Ingeniería Química. Universidad Autónoma de Yucatán, Cap. 5.
24. Kostov, H., Taina, C.J., *Cellul. Chem. Tech.*, Vol. 8, No. 2, p. 125 (1974).
25. Martínez De Las Marías, D., *Química y Física de los Altos Polímeros y Materias Plásticas*, Alhambra (1972).

26. Kenneth, C.B., Wilkie, Hemicellulose, Chemtech, May, 310 (1983).
27. Polymeric Building Materials, Dorel felman, Elsevier Applied Science, New York, N. Y., 1989.
28. Gram, H.E, Methods for reducing the tendency towards embrittlement in sisal fibre concrete. Nordic Concrete Research, Publ. No. 5, Oslo, 1983, pp. 62-71.
29. Gram, H.E., Durability studies of natural organic fibres in concrete, mortar or cement. In *Developments in Fibre Reinforced Cement and Concrete*, Ed. R.N. Swamy, R.L. Wagstaffe & D.R. Oakly. Proc. RILEM Symp., Sheffield, 1986, paper 7.1.
30. Velpari, V., Ramachandran, B.E., Bashkaron, T.A., Pai, B.C. & Balasubramanian, N., Alkali Resistance of fibers in cement., *J. Mat. Sci. Letters*, Vol. 15 (1980), pp. 1579-1584.
31. Narkis, M. and Chen, E.J.H., Review of Methods for Characterization of Interfacial Fiber-Matrix Interactions, *Polym. Comp.* August 1988, Vol. 9, No. 4.
32. Kelly, A. and Tyson, W.R., *J. Mech. Phys. Solids*, Vol. 13, pp. 329-350 (1965).
33. Drzal, L.T., Rich, M.J., Camping, J.D., Park, W.J., Paper 20C, 35th. Annual Technical Conf. Reinforced Plastics/Composites Institute, S.P.I., 1980.
34. Thomason, J.L., "Investigation of Composite Interfaces Using Dynamic Mechanical Analysis: Artifacts and Reality", *Polymer Composites*, Vol. 11, p. 869, 1990.
35. Silane Coupling Agents in mineral-reinforced elastomers, Union Carbide, 1984.
36. Manual of references and applications of organofunctional silanes. Dynasylan.
37. The Aldrich Library of Infrared Spectra. Edition III. Charles J. Pouchert. Vol 62.
38. Johannson, O.K., Stark, F.O., Voguel, G.E. and Fleischmann, R.M., "Evidence for Chemical Bond Formation at Silane Coupling Agent Interfases", *J. Composite Materials*, Vol. 1, (1967), pp. 278-292.

39. Ishida, H. And Koenig, J.L., "Fourier Transform Infrared Study of the Glass Matrix Interface", 31st Annual Technical Conference, 1976, Reinforced Plastics/Composite Institute, The Society of the Plastics Industry, Inc.
40. Britcher, L.G., Kehoe, D.C., Matisons, J.G. and Swincer, A.G., "Silane Coupling Agents", *Macromolecules*, Vol., 28, (1995), pp. 3110-3118.
41. Drzal, L.T., *Sampe Journal*, 1983, Vol. 19, pp 7-13
42. Díaz Calleja, R., Gómez Rivelles, J.L., Monleón Pradas, M., Ribes Greus, A. and Romero Colomer, F., "On the Dynamic Mechanical Behavior of poly(methyl methacrylate) reinforced with kevlar Fibers" *Polymer Composites*, Vol. 12, 1991, pp. 428.
43. D. Basu, A.N. Banerjee, A. Misra, "Comparative Rheological Studies on Jute-Fiber-and-Glass-Fiber-Filled Polypropylene Composite Melts", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 46, pp. 1999-2009, (1992).
44. S.N. Maiti & R. Hassan, "Melt Rheological Properties of Polypropylene-Wood Flour Composites", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 37, pp. 2019-2032, (1989).
45. P. Gatenholm & H.P. Schreiber, "Plasma Modification of Cellulose Fibers: Effects on Some Polymer Composite Properties" *J. Felix, J. Appl. Polym. Sci.* Vol. 51, pp. 285-295, (1994).
46. M.N. Belgacem, P. Bataille & S. Sapiaha, "Effects of Corona Modification on the Mechanical Properties of Polypropylene/Cellulose Composites", *J. Appl. Polym. Sci.* Vol. 53, pp. 379-385, (1994).
47. J. Felix & P. Gatenholm, "The Nature of Adhesion in Composites of Modified Cellulose Fibers and Polypropylene", *J. Appl. Polym. Sci.* Vol. 42, pp. 609-620, (1991).
48. R.G. Raj & B.V. Kokta, "Compounding of Cellulose Fibers with Polypropylene: Effects of Fiber Treatment on Dispersion in the Polymer Matrix", *J. Appl. Polym. Sci.* Vol. 38, pp.



1987-1996, (1989).

49. J.A. Trejo O'reilly, J.Y. Cavaillé, A. Gandini, "Cationic Copolymerization Involving NCO - Bearing Monomers and Reaction of the Ensuing Materials with the Superficial Hydroxy Groups of Cellulosic Fibers", *Polymer Bulletin*, Vol. 34, (1995), pp. 265-270.
50. N. Belgacem, A. Gandini, G. Czeremuszkín, S. Sapiéha, "Surface Characterization of Cellulose Fibres by XPS and Inverse Gas Chromatography", *Cellulose* (en prensa).
51. M. Garcia-Ramirez, J.Y. Cavaille, D. Dupeyre, A. Peguy, "Cellulose-polyamide 66 blends. Part I : Processing and Characterisation", *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* Vol. 32, (1994), p. 1437.
52. M. Garcia Ramirez, J.Y. Cavaillé, A. Dufresne, P. Tekely, "Cellulose-polyamide 66 blends. Part II : Mechanical Properties", *J. Polym.Sci. Polym. Phys.* Vol. 33, (1995), p. 2109.
53. Désarmont, G. And Favre, J.P. *Composites Science and Technology*, Vol. 42, (1991), pp.151-187.
54. Piggott, M.R. and Dai. S.R. *Polymer Engineering and Science*, Vol. 31, (1991), pp. 1246-1249.
55. Jian-Xin, Li, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 53, (1994), pp. 225-237.
56. Valadez González A., *Reporte de Avance de Disertación Doctoral*, Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., Octubre, 1997.
57. Gonon, L., Momtaz, A., Hoyweghen D.V., Chavert, B., Gérard, J.F. and Gaertner, R., *Polymer composites*, April, 1996, Vol. 17, No. 2, pp. 265-274.
58. Edward K. Drown, *Master of Science Thesis*, Michigan State University, Department of Chemical Engineering, East Lansing, MI, 48824, U.S.A., 1992.
59. M. Derek. *Introduction to Composite Materials*, Oxford University Press, Oxford, England,