



DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA Y DE MATERIALES

Tesis de Máster

DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE COMPOSITOS
BASADOS EN MATRICES POLIMÉRICAS DE PVC
PLASTIFICADO CON CARGAS CELULÓSICAS PARA LA
OBTENCIÓN DE MATERIALES QUE EMULEN LA
MADERA

Autor:

Carlos Santamaría Guillem

Dirigido por:

Dr. Rafael Balart Gimeno

ÍNDICE DE CONTENIDOS

JUSTIFICACIÓN	7
I. INTRODUCCIÓN	9
1. Policloruro de vinilo	11
1.1. Introducción.....	11
1.2. Estructura del PVC.....	15
1.3. Aditivos.....	16
1.4. Características del PVC plastificado.....	20
1.5. Aplicación de los Plastisoles	21
2. Cargas celulósicas.....	22
2.1. Introducción.....	22
2.2. Tipos	23
2.3. Madera de Roble.....	24
3. Fenómenos de interacción entre matriz polimérica y carga	26
3.1. Introducción.....	26
3.2. Entrecara matriz-carga.....	26
3.3. Mecanismos de adhesión en la entrecara	27
3.4. Agentes de acoplamiento. Modificación de superficies	30
4. Estudio del estado del arte.....	34
4.1. Revisión bibliográfica.....	34
4.2. Análisis estadístico de bibliografía.....	34
4.3. Identificación de líneas de trabajo y grupos de investigación con temáticas similares	37
II. OBJETIVOS	39
1. Objetivos	41
2. Planificación	42

III. EXPERIMENTAL.....	47
1. Materiales	49
1.1. Resina de PVC.....	49
1.2. Plastificantes	50
1.3. Aditivos.....	51
1.4. Carga celulósica.....	51
2. Preparación de muestras	52
2.1. Preparación de pastas de PVC	52
2.2. Preparación de las partículas de carga	54
2.3. Tratamiento superficial con luz ultravioleta.....	56
2.4. Adición de cargas.....	57
2.5. Curado de pastas de PVC.....	58
2.6. Preparación de probetas	59
3. Técnicas experimentales de ensayo y caracterización	61
3.1. Ensayo de tracción	61
3.2. Ensayo de dureza	63
3.3. Lupa estereomicroscópica.....	64
3.4. Microscopía electrónica de barrido.....	65
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	67
1. Caracterización de plastisoles vinílicos cargados con madera de roble.....	69
1.1. Morfología de las partículas de madera de roble.....	69
1.2. Morfología de la superficie de las mezclas	74
1.3. Comportamiento del composite en función del % de carga	76
1.4. Comportamiento del composite en función de la distribución granulométrica	82
1.5. Optimización de mezclas industriales.....	84
1.6. Morfología de la fractura.....	84
1.7. Estudio de la entrecara entre matriz y carga	87
1.8. Conclusiones parciales.....	92
2. Estudio y optimización de las variables del proceso de radiación UV.....	94
2.1. Morfología de la superficie de las mezclas	94

2.2.	Comportamiento del composite plastisol-carga en función del tiempo de exposición a radiación UV.....	95
2.3.	Comportamiento del composite en función de la distribución granulométrica	101
2.4.	Optimización de mezclas industriales.....	103
2.5.	Morfología de la fractura.....	103
2.6.	Estudio de los fenómenos de entrecara entre matriz y carga con tratamiento UV	107
2.7.	Conclusiones parciales.....	113
3.	Caracterización de plastisoles vinílicos con carga tratada mediante radiación UV.....	115
3.1.	Morfología de la superficie de las mezclas.....	115
3.2.	Comportamiento del composite en función del % de carga.....	117
3.3.	Comportamiento del composite en función de la distribución granulométrica	121
3.4.	Optimización de las mezclas industriales	124
3.5.	Morfología de la fractura.....	124
3.6.	Estudio de los fenómenos de entrecara entre matriz y carga con tratamiento UV	126
3.7.	Conclusiones parciales.....	130
4.	Comparación de resultados en composites con y sin tratamiento UV ..	131
4.1.	Tensión de rotura	131
4.2.	Alargamiento a la rotura	133
V.	CONCLUSIONES GENERALES	137
VI.	REFERENCIAS	141
VII.	APÉNDICES	149
1.	Listado de tablas.....	151
2.	Listado de figuras.....	152

“Desarrollo y caracterización de composites basados en matrices poliméricas de PVC plastificado con cargas celulósicas para la obtención de materiales que emulen la madera”

Justificación

Las denominadas pastas de PVC plastificado (PLASTISOL), son muy importantes por su amplia utilización en el sector de transformado del plástico.

El estudio detallado del plastisol es imprescindible desde el punto de vista de su mejora de calidad, prestaciones, versatilidad, coste, aplicaciones... Hay que tener en cuenta que en los campos de aplicación donde se utiliza mayoritariamente este tipo de materiales poliméricos, el factor estético o de acabado superficial es un importante parámetro a tener en cuenta a la hora de elegir el material óptimo para una determinada aplicación, sobre todo en sectores industriales donde prevalecen nuevos planteamientos en diseños novedosos en cuanto a forma y acabados de producto como el sector de interiorismo (mueble, madera...), juguetero, doméstico, calzado, auxiliar...

Dentro del amplio abanico de posibilidades de aplicación que presenta el PVC plastificado adquieren una importante trascendencia, por la escasez existente en el mercado, los acabados superficiales que simulen la madera, que permiten la sustitución de esta en muchas aplicaciones aportando las ventajas de un material polimérico termoplástico: facilidad de proceso de conformado, versatilidad de diseño, ligereza... que repercuten directamente en el abaratamiento del producto final.

El objetivo de este trabajo experimental es encontrar un material sustitutivo o alternativo a un material de uso tradicional como es la madera, que conserve su estética y acabado superficial pero que a su vez presente las ventajas de un material polimérico, además de una resistencia mecánica adecuada.

Para ello se plantea el uso de partículas de naturaleza celulósica procedentes del serrín de roble como carga del polímero, lo que permite el aprovechamiento de un residuo de calidad procedente de un sector industrial tradicional como es el del “procesado de la madera”. Estas partículas de carga utilizadas en distintas proporciones y con distintos tamaños de partícula, proporcionará distintos acabados y características.

Este proyecto surge como continuación de una línea de investigación establecida en el Instituto de Tecnología de Materiales, y desarrollada por el área de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la EPSA, que investiga la utilización de cargas celulósicas en plastisoles vinílicos. En el presente estudio se pretende mejorar los fenómenos de entrecara entre la partícula y la matriz con la finalidad de obtener una mejora de las propiedades mecánicas.

I. Introducción

1. Policloruro de vinilo

1.1. Introducción

El policloruro de vinilo, PVC, es un polímero lineal, también llamado termoplástico, de tipo amorfo y se encuentra dentro del grupo de plásticos de uso común o *commodities*.

El PVC, es una combinación química de carbono, hidrógeno y cloro. Sus materias primas provienen del petróleo (en un 43%) y de la sal común, recurso inagotable (en un 57%). Es el plástico con menos dependencia del petróleo. En este momento solo el 4% del consumo total del petróleo se utiliza para fabricar materiales plásticos y de ellos, únicamente una octava parte corresponde al PVC.

Es uno de los materiales termoplásticos más utilizados en el mercado, con una producción superior a 30 millones de toneladas anuales es el polímero que ocupa el segundo lugar en el mercado de producción de plásticos a escala mundial, debido al gran número de compuestos y derivados que se pueden obtener de él.

El policloruro de vinilo fue accidentalmente descubierto al menos en dos ocasiones en el siglo IX. La primera vez en 1835, el cloruro de vinilo fue sintetizado en un laboratorio, por Justus von Liebig. Cuatro años más tarde, Víctor Regnault publicó sus observaciones sobre la aparición de un polvo blanco que se formaba cuando una ampolla cerrada, conteniendo cloruro de vinilo era expuesta a la luz solar. Posteriormente, en 1912, Fritz Klatte descubre la base para la producción industrial del PVC. Ocho años después, EUA elabora el primer producto comercial de PVC. Una década más tarde, la industria alemana comienza su producción. Para 1940, la comercialización comienza en Inglaterra. En 1950, se inicia la producción y el comercio de productos de PVC en Argentina. Hacia finales de 1930, B.F. Goodrich y General Electric desarrollaron en los Estados Unidos una formulación de PVC plastificado para su utilización como aislante eléctrico en cable y alambre.

Durante la II Guerra Mundial, toda la producción de resinas se destinó a usos militares. La historia moderna del PVC comienza después de este periodo, sobre el año 1960, ya había 20 compañías productoras de PVC. En este tiempo se trabajó mucho sobre los procesos de polimerización, compostaje, desarrollo de aditivos y técnicas de procesado. En 1970 tuvieron lugar dos acontecimientos decisivos que influyeron de modo importante en el desarrollo del PVC: la crisis del petróleo, que incrementó el precio del polímero, y el descubrimiento de que el monómero, el cloruro de vinilo (VCM) es cancerígeno.

Actualmente el PVC se ha consolidado como el segundo plástico más importante, tan solo superado por las poliolefinas. Las múltiples cualidades del policloruro de vinilo,

junto con su interesante precio y gran versatilidad, hacen que ocupe un lugar privilegiado dentro de los plásticos. Un material que se caracteriza por ser ligero, inerte y completamente inocuo; resistente al fuego y a la intemperie; impermeable y aislante; de elevada transparencia, protector de alimentos y otros productos envasados; económico y reciclable.

Todo ello demuestra que no se conoce un material que tenga unas propiedades tan competitivas, por lo que el PVC es el segundo plástico de mayor consumo en el mundo, con una cifra anual en torno a los 23 millones de toneladas, de los que cerca de 6 millones se consumen en Europa Occidental. Alemania, con 1.500.000 toneladas de PVC, es el país de Europa con mayor consumo, mientras que el mercado del PVC en España es de 867.000 toneladas al año.

Hoy en día, el consumo específico de PVC se sitúa entorno a los 11kg por español, un promedio que pese a no alcanzar los 21, 16 y 15 kg/habitante/año de Estados Unidos, Japón y Europa respectivamente, es considerablemente alto si se compara con los 4 kg de media en el resto del mundo.

La fabricación del PVC emplea en Europa aproximadamente a 28.000 personas, cifra que aumenta a 47.000 personas si se integran las producciones de cloro y etileno, fundamentales para su fabricación. Este mismo sector genera en España cerca de 1.000 empleos directos, sin incluir su industria transformadora, compuesta básicamente por fabricantes de tubos, cables eléctricos, perfiles de ventanas, persianas, botellas, laminas y films, entre otros.

La industria española transformadora de PVC está constituida por unas 1.200 empresas que facturan del orden de los 2.200 millones de euros anuales y proporcionan aproximadamente unos 20.000 puestos de trabajo. Por otro lado, el empleo total generado, de forma directa e indirecta, por el sector de PVC asciende a más de 550.000 puestos de trabajo en toda Europa Occidental, y se aproxima a 80.000 en España.

La versatilidad de este material posibilita su utilización en numerosos sectores, en algunos de los cuales este material es imprescindible. Son conocidas sus múltiples aplicaciones para la construcción, envase y embalaje, medicina, automóvil, electricidad y electrónica, agricultura, juguetes, mobiliario, marroquinería y artículos de papelería.

Como se observa en la figura I.1, los sectores donde el PVC tiene una especial relevancia son principalmente los relacionados con la construcción (tuberías, perfiles, etc.) con más de un 55 % de consumo, seguido del sector de la agricultura con un 14%.

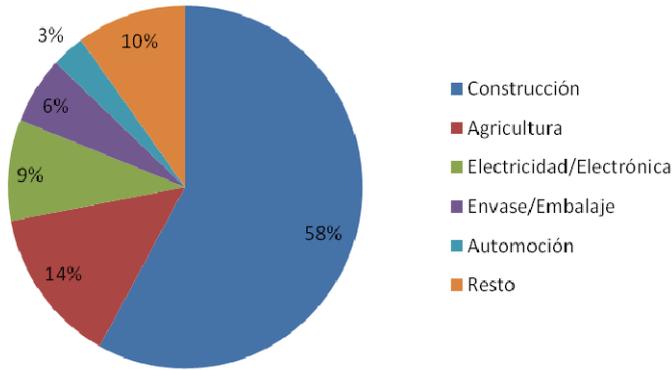


Figura I.1. Principales sectores de consumo de PVC en el año 2006

Por otro lado, el 64% de las aplicaciones tiene una vida útil entre 115 y 100 años, y es esencialmente utilizado para la fabricación de tubos, ventanas, puertas, persianas, suelos, muebles, etc. Un 24% tiene una vida útil entre 2 y 15 años (utilizado para electrodomésticos, piezas de automóvil, mangueras, juguetes, etc.)

El resto, un 12%, es usado en aplicaciones de corta duración, como por ejemplo botellas, tarrinas, film de embalaje, etc., y tiene una vida útil entre 0 y 2 años. La mitad de este porcentaje, un 6%, es utilizado para envases y embalajes, razón por la que el PVC se encuentra en cantidades muy pequeñas en los Residuos Sólidos Urbanos (RSU): tan sólo el 0,7%.

En la figura I.2 y la figura I.3. se observa la evolución del consumo de PVC en España y su precio en el mercado:

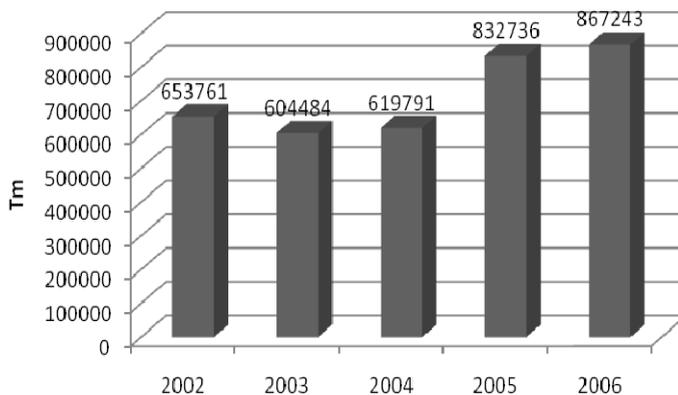


Figura I.2. Evolución del consumo de PVC en España

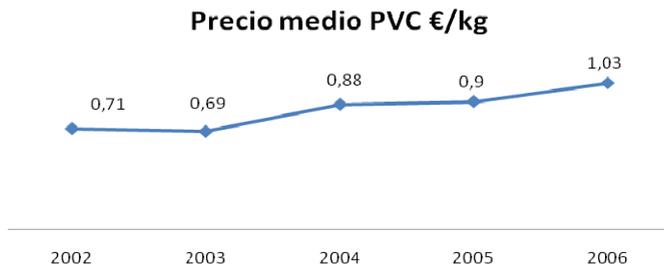


Figura I.3. Evolución del precio medio del PVC en España

Tabla I.1. Principales productores de PVC en Europa en el año 2006

Productor	Producción (Tm)
Ineos Vynils	1.375.000
Solvin	1.300.000

Existen dos tipos de policloruro de vinilo, el flexible y el rígido. Ambos tienen alta resistencia a la abrasión y a los productos químicos.

El PVC flexible o también llamado plastificado o plastisol, constituye el 50% de la producción. En este tipo de PVC, se emplea un polímero de suspensión o masa y aditivos que hacen procesable el material, como son plastificantes, que imparten al producto terminado flexibilidad, dependiendo de la proporción del plastificante usado. Este tipo de PVC es destinado para hacer manteles, cortinas para baño, muebles, alambres y cables eléctricos, tapicería de automóviles, juguete, etc.

El PVC rígido utiliza un polímero o resina de PVC de suspensión o masa y que se encuentra integrado con un gran número de aditivos como modificadores de flujo, de impacto, estabilizadores, colorantes, entre otros, pero que no contiene plastificantes que modifiquen la flexibilidad del material. Se usa en la fabricación de tuberías para riego, juntas, techado, botellas, y también en partes de automóviles.

Algunas propiedades del PVC hacen que ocupe un lugar privilegiado dentro de los plásticos, estos son: es ligero, inerte, inocuo, resistente al fuego (no propaga la llama), impermeable, aislante (térmico, eléctrico y acústico), de elevada transparencia, fácil de transformar (por extrusión, inyección, calandrado, prensado, recubrimiento y moldeo de pastas), además de que es reciclable. Estos materiales pueden estirarse hasta 4,5 veces su longitud original, tiene densidades 1,3 a 1,6 g/cm³.

Las resinas de PVC se pueden producir mediante cuatro procesos diferentes: suspensión, emulsión, masa y solución.

Suspensión:

Es el método más empleado, con él se obtienen homopolímeros y copolímeros. El proceso se lleva a cabo en reactores de acero inoxidable por el método de cargas. En la producción de resinas de este tipo se emplean como agentes de suspensión la gelatina, los derivados celulósicos y el alcohol polivinílico, en un medio acuoso de agua purificada. Los catalizadores clásicos son los peróxidos orgánicos. Este tipo de resinas tiene buenas propiedades eléctricas.

Emulsión:

Se obtienen las resinas de pasta o dispersión, las que se utilizan para la formulación de plastisoles. Las resinas de pasta pueden ser homopolímeros o copolímeros. En este proceso se emplean agentes surfactantes derivados de alcoholes grasos, con objeto de lograr una mejor dispersión y como resultado un tamaño de partícula menor. Dichos surfactantes tienen influencia determinante en las propiedades de absorción del plastisol. La resina resultante no es tan clara ni tiene tan buena estabilidad como la de suspensión, pero tampoco sus aplicaciones requieren estas características. El mercado de esta resina es de dos octavos del total de la producción mundial.

Masa:

Se caracteriza por ser de "proceso continuo", donde sólo se emplean catalizador y agua, en ausencia de agentes de suspensión y emulsificantes, lo que da por resultado una resina con buena estabilidad. El control del proceso es muy crítico y por consiguiente la calidad variable. Su mercado va en incremento, contando en la actualidad con un octavo del mercado mundial total.

Solución:

Se lleva a cabo precisamente en solución, y a partir de este método se producen resinas de muy alta calidad para ciertas especialidades. Por lo mismo, su volumen de mercado es bajo.

1.2. Estructura del PVC

Estructuralmente, el PVC es similar al polietileno, con la diferencia que cada dos átomos de carbono, uno de los átomos de hidrógeno está sustituido por un átomo de cloro. Es producido por medio de una polimerización por radicales libres del cloruro de vinilo (fórmula química $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$).



Figura I.4. Reacción de polimerización del PVC

La resina que resulta de esta polimerización es la más versátil de la familia de los plásticos; pues además de ser termoplástica (bajo la acción del calor se reblandece, y puede moldearse fácilmente; al enfriarse recupera la consistencia inicial y conserva la nueva forma), se pueden obtener productos rígidos y flexibles.

1.3. Aditivos

Los aditivos son materias que se incorporan en pequeñas cantidades (dado su elevado coste) con el fin de modificar alguna propiedad física, química, mecánica, térmica, eléctrica, etc.

En el caso de materiales compuestos con fibras lignocelulósicas hay que tener especial cuidado a la hora de elegir los aditivos adecuados ya que puede darse el caso que estos empeoren la ya de por sí deficiente adhesión entre matriz y partícula y en la velocidad del curado. ([1] *Harper and Wolcott, 2002*)

Plastificantes

Los agentes plastificantes pertenecen a los aditivos para la modificación de propiedades, concretamente de las propiedades mecánicas.

Se emplean para aportar flexibilidad. Cuando se formulan con homopolímeros de suspensión, se obtienen compuestos para producción de materiales flexibles. Cuando se combinan con resinas de pasta, nos dan los plastisoles para producción de otros materiales también flexibles. Químicamente los plastificantes son solventes de baja volatilidad, los cuales son incorporados en la formulación del PVC para impartirle propiedades elastoméricas de flexibilidad, elongación y elasticidad.

Por lo general son líquidos, aunque muy ocasionalmente los hay sólidos. Pueden ser ésteres dibásicos, alifáticos o aromáticos, diésteres glicólicos derivados de ácidos monobásicos, poliésteres lineales, glicéridos epoxidados e hidrocarburos aromáticos de monoésteres, así como hidrocarburos alifáticos clorados.

Los plastificantes se clasifican en función de su eficacia, permanencia, flexibilidad a baja temperatura, compatibilidad y poder de solvatación en plastisoles. Cuanto mayor sea la polaridad, cromaticidad o grado de ramificación, mayor será el poder de solvatación y compatibilidad del plastificante.

En nuestro entorno de trabajo, el DOP (dioctil ftalato), el DIDP (diisododecilo ftalato), y el DINP (diisononil ftalato) son empleados como plastificantes generales y para aplicaciones especiales se usan DIP (dipropil ftalato), BBP (butilbenzil ftalato), TOTM (trioctil trimetilano), DOA (dioctil adipato), etc.([2] *Persico et al., 2009*)

Los epoxidados son plastificantes especiales en su género pues formulados en bajas proporciones, imparten buenas propiedades a baja temperatura y estabilidad térmica a largo plazo.

En los últimos años lo que se persigue en el campo de los plastificantes es una menor toxicidad y una baja migración del mismo.([3] *Fenollar et al., 2009*; [4] *Biedermann-Brem et al., 2008*) ([5] *Crespo et al., 2007*)

Estabilizadores

Se pueden clasificar como el único ingrediente indispensable en la formulación de un compuesto de PVC ya que protegen al PVC de la degradación provocada por el calor y la luz. Es importante mencionar que es el único ingrediente con el cual el PVC reacciona durante la fabricación del compuesto y su procesado; que seguirá en cierta forma reaccionando durante la vida útil del producto, retardando la degradación que el calor y la luz producen en el producto.

Los estabilizadores pueden ser: sales organometálicas de Ba, Cd y Zn en forma de líquidos o polvos, y carboxilatos de compuestos organoestanosos en forma de líquidos o polvos, jabones y sales de plomo, líquidos o polvos, combinaciones de estearatos de Ca y Zn atóxicos; estabilizadores organofosfitos, epoxis y algunos más que contienen nitrógeno.

De forma general, para la producción de materiales flexibles, calandrados, extruídos, moldeados y plastisoles se usan comúnmente estabilizadores de bario-cadmio (zinc). Los compuestos rígidos generalmente son estabilizados con compuestos organoestanosos y jabones y sales de plomo. Los compuestos eléctricos, aunque son flexibles, deben estabilizarse con plomo por la baja conductividad de estos.

Es importante mencionar que el zinc, a pesar de ser estabilizador, en circunstancias especiales tiene efectos perjudiciales. Algunas resinas son más sensibles que otras al zinc, así como que éste no es tan efectivo en presencia de fosfatos y plastificantes derivados de hidrocarburos clorados.

Lubricantes

Uno de los aspectos más importantes en la tecnología del PVC es la lubricación, ya que está muy unida a la estabilización, sobre todo en el procesado de los rígidos, donde la degradación durante la transformación es crítica. Existe lubricación interna, la cual se obtiene con ácido esteárico, estearatos metálicos y ésteres de ácido graso y la lubricación externa, la cual se obtiene mediante el uso de aceites parafínicos, ceras parafínicas y polietilenos de peso molecular bajo.

Los lubricantes internos contribuyen a bajar las viscosidades de la fusión y a reducir la fricción entre las moléculas. Los lubricantes externos funcionan esencialmente emigrando hacia la superficie, donde reducen la fricción del plástico fundido y las paredes metálicas del extrusor, calandra, etc. Esta particularidad también es empleada para proporcionar propiedades finales al producto, como anti-adherencia (*antiblocking*) o baja pegajosidad (*antitacking*). De entre todos los lubricantes, el ácido esteárico es, con mucho, el más empleado.

Cargas

Las cargas se usan con objeto de reducir costos, impartir opacidad y modificar ciertas propiedades finales, como la resistencia a la abrasión, al rasgado, etc. Los materiales empleados son generalmente productos inertes, inorgánicos y minerales; entre ellos destaca el carbonato de calcio y silicatos, como la arcilla, caolín, talco y asbesto. El carbonato de calcio es el más ampliamente usado, mientras que el asbesto se usa principalmente en la producción de loseta vinil-asbesto.

Pigmentos

Los pigmentos se usan principalmente como objeto decorativo. Se utilizan pigmentos metálicos de aluminio, cobre, oro y bronce y otros metálicos combinados, como organo-metálicos de Cd, Cu, Ba, etc. También, se emplean colorantes con el mismo objetivo. Sin embargo, los colores como el blanco y el negro son más empleados en exteriores, por sus propiedades de reflexión y absorción de la luz, como en el caso de los paneles laterales (*sidings*) blancos y la tubería negra.

Espumantes

Los espumantes son productos empujados para formar materiales con baja densidad y con efectos y propiedades celulares; muy usados en recubrimientos de tela para tapicería. Se emplean principalmente plastisoles, aunque también es posible elaborarlos a partir de calandrado con resina de suspensión. Existen dos tipos de espumas para formulación de PVC; la química y la mecánica.

La primera usa un producto químico orgánico que a cierta temperatura desprende dióxido de carbono y forma la célula o burbuja. La espuma mecánica, se produce exclusivamente con plastisoles y consiste en bajar la tensión superficial a tal grado que con agitación enérgica se forma la espuma o burbuja deseada. Este último proceso es prácticamente nuevo. Para el espumado químico, comúnmente se emplea azodicarbonamidas y para el espumado mecánico se usan siliconas. Existe también el PVC celular que es rígido y sigue similares principios de formulación aunque muy diferentes de proceso.

Absorbedores de rayos ultravioleta

La luz en la región de los rayos ultravioleta tiene una fracción donde hay suficiente energía de activación como para romper los enlaces del PVC. Es debido a esta fracción con energía de activación que todo material, sin excepción, envejece, se amarillea y se degrada. Por ello se emplea en algunas formulaciones de PVC agentes absorbentes de rayos ultravioleta, a fin de retardar el amarilleamiento, puesto que el evitarlo permanentemente no es posible. Las benzofenonas y los derivados del ácido salicílico son los absorbentes más empleados.

Ayudas de proceso

Estos materiales se usan principalmente en la formulación de compuestos rígidos. Como su nombre lo indica, ayudan al proceso en forma similar a un lubricante interno. En general son acrílicos que hacen el procesado más suave, dando un mejor acabado y una fusión más rápida y temprana, pero aumentando la viscosidad de la fusión.

Modificadores de impacto

Se emplean para aumentar la resistencia al impacto de los compuestos rígidos, creando una entrecara, donde el elastómero entre la resina actúa como absorbente de choque en el proceso de absorción y disipación de energía. Es muy importante darle un trabajo apropiado al compuesto formulado para lograr una buena dispersión, pues de otra forma el producto no tendrá las propiedades deseadas. También, se emplean los modificadores de impacto en los compuestos flexibles con objeto de que éstos puedan retener los grabados efectuados por operaciones de post-formado. Los materiales empleados como modificadores de impacto pueden ser el ABS, el polietileno clorado, el acrilato de butadieno, el estireno, los acrílicos, etc.

Modificadores de viscosidad

Su aplicación es exclusiva para plastisoles y se emplean para bajar, regular y conservar la viscosidad de éstos, ya que los plastisoles, con el tiempo incrementan su viscosidad a niveles no adecuados de operación. Estos modificadores son

esencialmente agentes surfactante que imparten por naturaleza efectos lubricantes y son comúnmente del género de los ésteres grasos del etilen-glicol.

Antiestáticos

Son productos empleados en la formulación de PVC con objeto de eliminar el efecto mencionado (defecto principal en los discos de vinilo donde crean ruidos indeseables). Químicamente, los productos empleados son surfactantes iguales a los modificadores de viscosidad.

Fungicidas

Estos productos, como los anteriores, no son muy empleados en nuestro medio porque éste no es muy propicio para la procreación de hongos. Se han usado en la formulación de tapiz para pared, producto donde esa protección sí es necesaria. En vista de que los compuestos organoestanosos tienen propiedades fungicidas y propiedades estabilizadoras, los compuestos trialkylestanosos se usan para este objeto. Los fungicidas mercuriales son poco usados.

Solventes

Se usan principalmente para la formulación de organosoles, es decir, plastisoles con solvente, así como para la regulación de la viscosidad de los plastisoles.

1.4. Características del PVC plastificado

Un plastisol es una suspensión de una resina de PVC en un líquido no acuoso. La fase líquida no suele disolver o solvatar la resina a temperatura ambiente. Generalmente, como resina se utilizan homopolímeros de policloruro de vinilo, aunque en los últimos años existe una tendencia creciente a utilizar copolímeros debido a sus temperaturas de fusión más bajas, con el consiguiente menor consumo energético.

Sus propiedades no dependen solamente del tipo de resina utilizada, sino también de las características de los demás componentes. Es indispensable conocer bien las propiedades de los productos empleados para obtener un plastisol que, mediante la técnica de transformación adecuada, responda a las características establecidas para el producto acabado.

El PVC para plastisoles normalmente se prepara por el procedimiento de emulsión, ya que posee la propiedad de dispersarse en líquidos plastificantes y formar pastas más o menos viscosas a temperatura ambiente. Los plastisoles, o pastas de PVC, son relativamente estables con el paso del tiempo, y gelifican mediante calor. Los granos de las resinas para plastisoles son muy finos, aproximadamente 10 μm . Cada grano

está constituido por racimos de partículas elementales; su reparto granulométrico y su adherencia influyen en las propiedades reológicas del plastisol.

El plastisol incorpora entre un 20 y un 50 % en peso de plastificante. Éste aporta principalmente plasticidad y flexibilidad, características que pueden fluctuar con solo ajustar la relación polímero-plastificante. Solo el 4,9% del consumo total de PVC en Europa occidental se destina a la formulación de plastisoles.

1.5. Aplicación de los Plastisoles

Actualmente en el mercado se puede encontrar una amplia variedad de productos de PVC plastificado acorde a requerimientos de la industria y del usuario.

- Películas para envasado de productos medicinales, desde películas monocapas hasta películas con altas barreras y laminados para proteger productos farmacéuticos. Envases para plasma, suero y sangre.
- Films y láminas para el envasado de productos electrónicos que requieren condiciones de protección específicas.
- Films y láminas para el envasado de diversos productos como pilas, lámparas eléctricas, cámaras fotográficas, herramientas, productos para el hogar, productos de cosmética.
- Bandejas y tapas termoformadas, para el envasado de alimentos.
- Films termoretráctiles, para etiquetado de botellas, frascos, cápsulas para botellas de vino o envases con protección de evidencia de apertura.
- Films y películas destinadas al envasado de alimentos.
- Menaje de hogar: manteles y hules.
- Cuerpos huecos (garrafas, bidones, botellas, frascos), translúcidos u opacos y coloreados; con amplia diversidad de diseños y formas, con asas o sin ellas.
- Industria juguetera: juguetes hinchables, muñecas etc.
- Industria de la cosmética: botellas, frascos, cremas, jabones, etc.
- Industria química y de limpieza: envasado de productos químicos como alcoholes, aguarrás o para artículos de limpieza como detergentes, ceras, etc.

2. Cargas celulósicas

2.1. Introducción

Las cargas son sólidos con diferentes morfologías, finamente divididos, que se añaden a la formulación de muchos plásticos para modificar sus propiedades o incrementar su densidad.

Inicialmente, su principal objetivo era abaratar los costes del producto, sin afectar en gran medida a las propiedades generales del polímero que se emplea como base. En la actualidad, las cargas se incorporan a las formulaciones de ciertos plásticos para modificar sus propiedades reológicas, mejorar el comportamiento ignífugo, optimizar el comportamiento mecánico o simplemente para dar coloración y acabado superficial. ([6] *Santi et al., 2009*)

Las cargas celulósicas pertenecen al grupo de las cargas de naturaleza orgánica. En los últimos años han adquirido gran relevancia debido fundamentalmente a su biodegradabilidad dando nombre a un nuevo tipo de material que se denomina *green-composite*. ([7] *Ashori, 2008*) ([8] *Rajcic and Cizmar, 2008*) ([9] *Yeh et al., 2009*)

Numerosos trabajos de investigación se están dedicando al estudio del efecto de las partículas celulósicas como cargas en las formulaciones de distintos polímeros como cáscara de arroz, cáscara de almendra, fique, algodón... ([10] *Abdelwahab et al., 2008*; [11] *Satyanarayana et al., 2009*; [12] *Crespo et al., 2007*; [13] *Crespo et al., 2008*)

Las cargas celulósicas utilizadas en este trabajo son fibras naturales vegetales y concretamente, provienen del serrín de la madera de roble. Estas fibras se caracterizan por ser cargas de calidad que proceden de un residuo o subproducto de un proceso industrial tradicional, siendo éste bastante abundante ya que en la zona existe un gran número de carpinterías e industrias de transformado de la madera, así como un importante almacén de tableros.

Las cargas adicionadas a plastisoles vinílicos dan lugar a nuevos materiales que deben ser estudiados para cuantificar su comportamiento y de ese modo poder optimizar los parámetros de las mezclas como la proporción adecuada de carga-plastisol, el tamaño de partícula más apropiado, así como el mejor proceso de interacción partícula-matriz y sus variables. ([14] *Migneault et al., 2009*)

Entre las posibles aplicaciones de este tipo de materiales se está estudiando su utilización en el campo de la construcción ([15] *Buehlmann et al., 2009*) y también en

el de la acústica por sus propiedades para amortiguar el sonido. ([16] Chauhan et al., 2009) ([17] Markiewicz et al., 2009)

2.2. Tipos

Como fibras naturales, se entienden los materiales fibrosos que pueden extraerse de la naturaleza, principalmente están constituidos por celulosa y lignina, además de otros componentes en menor cantidad, por esta razón las fibras naturales también reciben el nombre de fibras lignocelulósicas. Estas fibras pueden proceder de plantas anuales o bien de plantas arbóreas madereras y dependiendo de las características de cada especie, tendrá su influencia en el comportamiento y en las propiedades del material. ([18] Georgopoulos et al., 2004) ([19] Wirawan et al., 2009)

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

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

La principal desventaja es que las fibras, debido a su carácter hidrofílico, son capaces de absorber humedad, aun estando embebidas en la matriz polimérica, por lo que hacen los productos susceptibles al crecimiento microbiano y la pérdida de propiedades mecánicas. ([20] Jin and Matuana, 2008)

Tabla I.2. Ventajas y desventajas de las fibras lignocelulósicas

Ventajas	Desventajas
Renovables	Baja estabilidad dimensional
Resistentes	Baja resistencia a microorganismos
Bajo peso específico	Poco termoplásticos
Biodegradables	Temperatura de procesado baja
Económicas	Naturaleza polar

Las fibras naturales utilizadas como carga o refuerzo en materiales poliméricos pueden clasificarse según su origen en:

- **Herbáceos y cañas:** paja de trigo, paja de arroz, bambú, bagazo de caña de azúcar.([10] *Abdelwahab et al., 2008*; [21] *Kim et al., 2008*)
- **Hojas fibrosas:** abacá, sisal, henequén.([22] *Rahman et al., 2009*; [23] *Rong et al., 2008*; [24] *Choi et al., 2007*)
- **Filamentos largos:** lino, cáñamo, ramio, yute, etc. ([25] *Malkapuram et al., 2009*) ([26] *Khoathane et al., 2008*)
- **Fibras procedentes de madera:** coníferas (cedro, abeto y pino) y frondosas (fresno, nogal, olmo, cerezo, encina, abedul, eucalipto, haya y roble)([27] *Kim et al., 2009*; [28] *Gregorova et al., 2009*; [29] *Fabiyi et al., 2009*) ([30] *Schildmeyer et al., 2009*)

Además debido a diferencias de anatomía y de microestructura cada fibra por separado y la mezcla de las mismas, proporcionará al material unas características únicas. ([31] *Ghasemi et al., 2009*) ([32] *Xu et al., 2008*) En concreto, la madera de roble, que es la utilizada en este trabajo, experimenta un proceso de fractura frágil. ([33] *Muller et al., 2003*)

2.3. Madera de Roble

Es la chapa de madera más tradicional con más ambiciones en cuanto a muebles de calidad. Se utiliza sobre todo en el sector de muebles de lujo, rústicos y de dormitorio.

El roble es un árbol que crece sobretodo en zonas húmedas y templadas, siendo un árbol característico del clima atlántico, existiendo grandes reservas en Europa Central y América del Norte.

Su madera presenta una estructura de los anillos de crecimiento claramente visible, lo que concede al roble un grano regular y fuerte. Las tonalidades varían entre el color beige y el amarillo miel.

Su aspecto transmite solidez y durabilidad y confiere tranquilidad y seguridad. Es intemporal, de carácter sólido y de estilo rústico moderado. El color de la albura, es decir, la madera de la parte externa del tronco es de blanco a marrón pálido y el del duramen o parte interna es de color marrón amarillento a marrón oscuro presentando un grano recto



Figura I.5. Aspecto superficial de la madera de roble

El roble tiene excelentes propiedades de resistencia. Como roble natural y claro, se utiliza la chapa a menudo no trabajada. Se puede barnizar de múltiples maneras sin ningún problema lo que acentúa especialmente la estructura de los anillos de crecimiento. El barnizado con lacas, sobre todo de color negro y blanco, son los más preferidos. Presenta una dureza excepcional, al igual que la haya y mayor que la del pino. Su modulo de elasticidad es de 13500 N/mm^2 y su densidad varía entre 800 y 900 kg/m^3 .

La madera de roble es una madera tradicional de múltiples usos que se ha impuesto en todos los sectores de la vivienda, sobre todo como madera de decoración en el sector de muebles e interiores. Las chapas de roble claras y con anillos de crecimientos muy estrechos y finos se utilizan en muebles de lujo, de época y de dormitorio. Además, se aplica muy a menudo en puertas, revestimientos de techos y pared.

Tabla I.3. Propiedades mecánicas de madera de roble

∴	Flexión estática (N/mm^2)	Módulo de elasticidad (N/mm^2)	Compresión axial (N/mm^2)	Tensión Cortante (N/mm^2)	Flexión dinámica (J/cm^2)	Retracción tangencial (%)	Retracción radial (%)	Densidad (kg/m^3)
Roble	118	13500	47	14.0	-	8.0	5.0	800-900

3. Fenómenos de interacción entre matriz polimérica y carga

3.1. Introducción

Un concepto fundamental a la hora de plantearse el empleo de fibras naturales como carga de refuerzo de un material polimérico es la compatibilidad existente entre los dos materiales.

La combinación de estos materiales tan distintos químicamente (hidrofílica-polar las fibras e hidrofóbica-apolar la matriz) exige investigar técnicas de compatibilización que permitan vincular ambas estructuras para que actúen como una sola unidad.([34] Pietak et al., 2007) ([35] Zafeiropoulos et al., 2002)

Por este motivo, una parte importante de las investigaciones de los materiales compuestos se centran en la manera de mejorar esta compatibilidad por la vía de modificar el carácter hidrofílico de las fibras para lograr la mejor unión fibras-matriz en su zona de entrecara, ya que para aprovechar la gran resistencia y rigidez de las fibras, éstas deben estar fuertemente unidas a la matriz.([36] George et al., 2001)

3.2. Entrecara matriz-carga

La entrecara se define como la región bidimensional entre la carga y la matriz que tiene características intermedias entre ambos componentes. Las moléculas de la matriz se pueden anclar a la superficie de la carga por reacción química o adsorción, determinando el grado de adhesión interfacial. En ciertos casos, la entrecara se puede componer de un constituyente adicional tal como un agente de unión o como capa intermediaria entre los dos componentes del material compuesto.

La estructura y las propiedades de la entrecara carga-matriz determinan las propiedades físicas y mecánicas de los materiales compuestos. Los esfuerzos que actúan sobre la matriz se transmiten a las cargas a través de esta entrecara. Para aprovechar las propiedades de resistencia y rigidez de las cargas, éstas deberán estar fuertemente unidas a la matriz. Por tanto, el conocimiento de las propiedades de la entrecara es fundamental para comprender el comportamiento de los materiales compuestos.([37] Matuana et al., 1998; [38] Cui et al., 2006; [39] Rials and Simonsen, 2000)

Los materiales con entrecaras débiles tienen una resistencia y rigidez relativamente bajas pero una alta resistencia a la rotura, mientras que los materiales con entrecaras fuertes tienen una resistencia y rigidez alta pero son muy frágiles. El efecto está relacionado con la capacidad de separar y extraer las cargas de la matriz durante la propagación de la fractura.

La entrecara es un factor importante para controlar la tenacidad, la cual se define como la capacidad que tiene un material para absorber energía sin romperse.

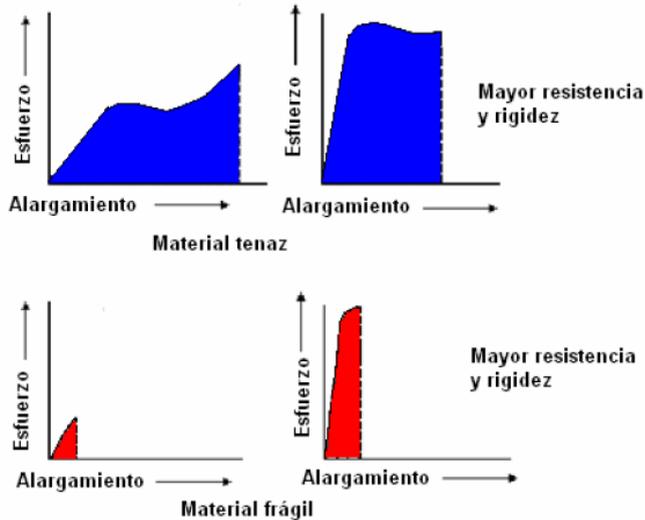


Figura I.6. Propiedades mecánicas según la curva tensión deformación

La entrecara es específica para cada sistema matriz-carga debido a que depende de la ordenación atómica y de las propiedades químicas de la fibra y de la conformación molecular y constitución química de la matriz polimérica.

3.3. Mecanismos de adhesión en la entrecara

La interacción entre la carga y la matriz puede ser atribuida a cinco mecanismos que pueden tener lugar en la entrecara, ya sea aisladamente, o en combinación, para producir la unión entre ambos materiales. Los mecanismos de adhesión son los siguientes:

Adsorción y humectación

El mecanismo de adhesión y humectación es un tipo de interacción física que se produce cuando dos superficies eléctricamente neutras se encuentran lo

suficientemente cerca, como para provocar una atracción física. Esta atracción se puede comprender mejor considerando el caso de humectación de las dos superficies sólidas por líquidos. En el caso de dos sólidos colocados juntos, la rugosidad de la superficie en una escala microscópica impide que las dos superficies entren en contacto excepto en puntos aislados, y por tanto, la adhesión total será débil. Para una humectación efectiva de la superficie de una fibra, la resina o polímero líquido debe cubrir cada saliente y cada entrante de la superficie para desplazar todo el aire.

Interdifusión

El mecanismo de interdifusión permite formar una unión entre dos superficies de polímeros a través de la difusión de las moléculas de polímero de una de las superficies, en la red molecular de la otra. La fuerza de la unión dependerá del grado de enmarañamiento molecular y del número de moléculas implicadas, tal y como se esquematiza en la siguiente figura.

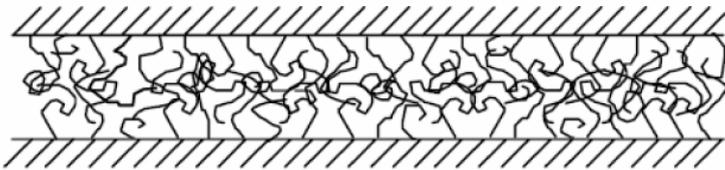


Figura I.7. Unión formada por enmarañamiento molecular después de la interdifusión

La interdifusión puede ser promovida por la presencia de agentes plastificantes y disolventes, y su efectividad dependerá del grado de difusión de la conformación molecular, de los constituyentes que intervengan y de la facilidad de movimiento molecular. La interdifusión puede explicar en parte el por qué de la unión que se consigue cuando las fibras están recubiertas con un polímero antes de incorporarse al otro.

Atracción electrostática

En el mecanismo de adhesión debido a la electrostática, las fuerzas de atracción se producen entre dos superficies cuando una de ellas lleva una tensión neta positiva y la otra una tensión neta negativa, como en el caso de las interacciones ácido-base y del enlace iónico. La fuerza de la entrecara dependerá de la densidad de tensión.

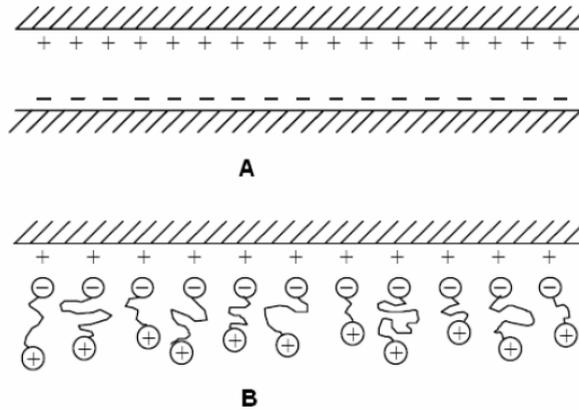


Figura I.8. A) Unión formada por atracción electrostática. B) Grupos catiónicos al final de las moléculas atraídos hacia una superficie aniónica, dando como resultado la orientación de polímeros en la superficie.

Aunque la atracción electrostática probablemente no contribuirá de forma determinante a la unión matriz-carga de los materiales compuestos, tendrá un papel importante en el proceso de fijación de los agentes que se unen sobre la superficie del refuerzo.

Enlace químico

En los mecanismos de adhesión por enlace químico, se forma un enlace químico entre un grupo químico de la superficie de la fibra y un grupo químico compatible de la matriz. La fuerza de la unión dependerá del número y del tipo de enlaces y su ruptura condicionará el fallo de la superficie.

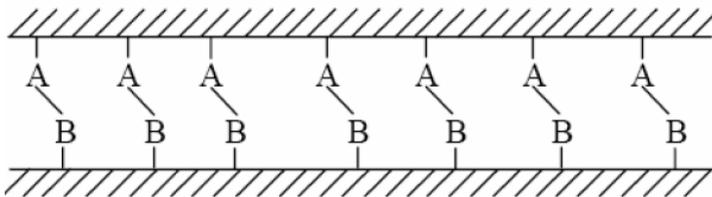


Figura I.9. Enlace químico formado entre los grupos A de una superficie y los grupos B de la otra superficie

Unión mecánica

En el mecanismo de adhesión mecánica, la interacción se produce únicamente por la interpenetración mecánica de dos superficies. Una resina que moje completamente la superficie de la carga seguirá cada detalle de esta superficie, pero la resistencia a tracción de esta entrecara probablemente no será alta a menos que haya un gran número de entrantes y salientes en la superficie de la carga, tal como se observa en la siguiente figura.

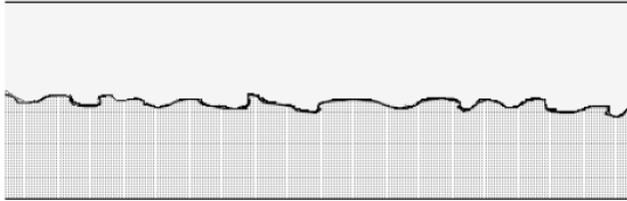


Figura I.10. Unión mecánica formada cuando un polímero moja una superficie sólida rugosa

La resistencia a cizalla puede ser muy significativa y dependerá del grado de rugosidad de la superficie de la fibra.

Además de los aspectos geométricos de la adhesión mecánica, existen muchos esfuerzos internos dentro del material compuesto que se desarrollan durante las operaciones de procesado y el ensayo mecánico, que afectan a la resistencia aparente de la unión matriz-carga.

3.4. Agentes de acoplamiento. Modificación de superficies

La misión de los agentes de acoplamiento es la de servir de puente entre la carga y la matriz ([40] *Hwang et al., 1999*) ([41] *Youssef et al., 2008*) Además también se les atribuye la misión de incrementar la energía de superficie para asegurar una buena humectación.([42] *Walinder et al., 2001*) ([43] *Gupta and Laborie, 2007*)

Se intenta explicar el fenómeno atribuyendo propiedades específicas a la entrecara: se supone que hay una zona modificada de matriz alrededor de la fibra que tiene unas propiedades mecánicas intermedias entre las de la carga y las de la matriz, o también que el agente modifica el comportamiento de la matriz en la región de la superficie de la fibra, la cual proporciona una capa de polímero diferente entre la fibra y el resto del polímero.

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

Con tal de mejorar el acoplamiento entre la fibra y la matriz existen una serie de métodos, tanto físicos como químicos, para la modificación superficial de fibras y cargas naturales. ([44] Bledzki et al., 1996) ([36] George et al., 2001) ([45] Maldas and Kokta, 1992)

- **Métodos físicos**

Los tratamientos físicos como el de alargamiento o el calandrado cambian las propiedades estructurales y superficiales de las fibras.

Las descargas eléctricas (corona y plasma frío) es otro modo de tratamiento físico. El tratamiento corona es una de las técnicas más interesantes para la activación de la superficie. Este proceso cambia la energía superficial de las fibras de celulosa y en el caso de la activación de la superficie de la madera incrementa la cantidad de grupos aldehídos.

El mismo efecto es alcanzado por el tratamiento de plasma frío. Es un método polivalente ya que permite mejorar la compatibilidad entre varios tipos de materiales. ([46] Hauser et al., 2009) Dependiendo del tipo y naturaleza de los gases utilizados, se puede alcanzar una variedad de modificación superficial ya que puede ser introducido el entrecruzamiento superficial, se puede incrementar o disminuir la energía superficial y también se pueden producir grupos y radicales libres reactivos. ([47] Sinha and Panigrahi, 2009) ([48] Wolkenhauer et al., 2008)

Los métodos de descarga eléctrica son muy efectivos para sustratos poliméricos “no activos” tales como el poliestireno, polietileno, polipropileno, etc. Se han utilizado satisfactoriamente para la modificación de fibras de celulosa, para disminuir la viscosidad de fusión de composites de celulosa-polietileno y para mejorar las propiedades mecánicas de los composites celulosa-polipropileno.

También es común el empleo de un tratamiento superficial mediante haz de electrones para mejorar las prestaciones de los compuestos. ([49] Han et al., 2007)

Por otro lado existen tratamientos superficiales en los que se emplea una radiación característica. Estos métodos son conocidos anteriormente por emplearse para funcionalizar y mejorar la adhesión, la mojabilidad o el reticulado en otros tipos de materiales. ([50] Buketov et al., 2009) ([51] Charbonnier et al., 2001) ([52] Gotoh and Hayashiya, 2008)

Para el caso de fibras se suele emplear rayos UV([53] *Gindl et al., 2006*) o rayos gamma,([54] *Kariyazaki et al., 2007*) mediante los cuales se puede activar la superficie de la fibra provocando el bloqueo de los grupos hidrofílicos (OH-) lo que permite aumentar la mojabilidad de la matriz fundida sobre la fibra. Además de aumentar la mojabilidad de la fibra, la radiación puede aplicarse también a la superficie de la matriz, o en ambos casos.([51] *Charbonnier et al., 2001*) ([55] *Chiu and Shong, 2009*)

De forma similar a la radiación UV, en el campo de los semiconductores, existe una técnica denominada "Activación mediante radiación superficial inducida" (*Radiation-induced surface activation, RISA*) aunque no se conocen aplicaciones sobre polímeros o fibras. ([56] *Tomozawa et al., 2006*)

Los métodos físicos se pueden mejorar si anteriormente se impregna la fibra o carga lignocelulósica con algún aditivo reactivo que actúe como agente de acoplamiento lo que daría lugar a un método físico-químico. ([57] *Gramlich et al., 2006*) ([58] *Matuana et al., 1998*)

• Métodos químicos

Al igual que en el caso anterior, los métodos químicos se pueden aplicar en la fibra, en la matriz, o en ambos. ([59] *Li and Matuana, 2003*)

Las fibras de celulosa fuertemente polares son incompatibles con los polímeros hidrofóbicos, por ello se debe introducir agente de acoplamiento químico, o un tercer material que manifieste propiedades intermedias entre los otros dos para poder crear cierta compatibilidad. ([60] *Prachayawarakorn et al., 2008*)

Existen numerosos mecanismos de acoplamiento de materiales:

- Capas débiles divisorias → Los agentes de acoplamiento eliminan las capas débiles divisorias.
- Capas deformables → Los agentes de acoplamiento producen una capa flexible y resistente.
- Capas serenas → Los agentes de acoplamiento desarrollan una región con una entrecara altamente entrecruzada, con un módulo intermedio entre el de la fibra y el de la matriz polimérica.([61] *Wolcott et al., 2001*) ([62] *Abu Bakar and Baharulrazi, 2008*) ([63] *Xiong et al., 2009*)
- Humectabilidad → Los agentes de acoplamiento incrementan la humectabilidad entre el polímero y la fibra (factor de tensión superficial crítico).([64] *Cantero et al., 2001*) ([65] *Gardea-Hernandez et al., 2008*; [66] *Gauthier et al., 1996*; [67] *Laborie and Gupta, 2008*) ([68] *Tserki et al., 2005*) ([69] *Timar, 2003*) ([70] *Maziad et al., 2009*) ([71] *Sameni et al., 2003*) ([72] *Tasdemir et al., 2009*)

- Enlaces químicos → Los agentes de acoplamiento forman enlaces covalentes con ambos materiales.
- Efecto ácido-base → Los agentes de acoplamiento alteran la acidez de la superficie de la fibra/carga. ([73] *Walinder and Gardner, 2001*)

El desarrollo de una teoría definitiva sobre el mecanismo de enlace de los agentes de acoplamiento en materiales compuestos es un problema complejo. La teoría principal del enlace químico sola no es suficiente.

Por eso, la consideración de otros conceptos parecen ser necesarios, donde se incluyen la morfología de la entrecara, las reacciones ácido-base, la energía y el fenómeno de humectabilidad.

4. Estudio del estado del arte

4.1. Revisión bibliográfica

La revisión bibliográfica se ha llevado a cabo realizando un estudio de artículos en los que se tratan temas de interés o relacionados con este trabajo. Para la localización de dichos artículos se ha empleado la herramienta de búsqueda denominada “*Web of Science*” resultado de gran ayuda a la hora de conseguir la información. Además, el tratamiento informático de la información se ha llevado a cabo con la aplicación informática “*EndNote*”.

El listado de artículos a los que se hace referencia en este trabajo se encuentra al final del trabajo en el sexto apartado “Referencias”, ordenados según su aparición a lo largo del texto.

4.2. Análisis estadístico de bibliografía

A continuación se ha realizado un estudio estadístico de todos los artículos a los que se hace referencia en este texto. En primer lugar se muestra una gráfica con la evolución anual de las publicaciones.



Figura I.11. Evolución anual de las publicaciones relacionadas con cargas celulósicas en matriz polimérica y tratamientos superficiales

Se observa claramente como a partir de 2005, el campo de los materiales compuestos de matriz polimérica y carga lignocelulósica, así como el de los tratamientos superficiales, ha evolucionado espectacularmente.

Por otro lado, se ha realizado un estudio sobre las publicaciones donde se pueden encontrar los artículos que aparecen en este trabajo.

Tabla I.4. Relación de revistas científicas donde aparecen los artículos.

Revistas	Nº de artículos
1st Asian Symposium on Advanced Materials (ASAM)	1
1st European Conference on Wood Modification	1
1st International EcoComp Conference	1
3rd International Conference on Modification Degradation and Stabilisation of Polymers	1
3rd International Symposium on Acid-Base Interactions	1
5th Asian-Australian Conference on Composite Materials	1
6th International Conference on Woodfiber-Plastic Composites	2
10th International PVC Conference	1
Annual Meeting of the American-Institute-of-Chemical-Engineers	1
Applied Surface Science	1
Biomedizinische Technik	1
Bioresource Technology	1
Carbohydrate Polymers	1
Chromatographia	1
Composite Interfaces	2
COMPOSITES 96 Symposium	1
Composites Part a-Applied Science and Manufacturing	5
Composites Science and Technology	2
Forest Products Journal	1
Gradevinar	1
Holz Als Roh-Und Werkstoff	1

lawa Journal	1
International Conference on Multifunctional Materials and Structures	1
International Journal of Adhesion and Adhesives	1
International Journal of Polymeric Materials	1
International Polymer Processing	1
Journal of Adhesion	3
Journal of Adhesion Science and Technology	3
Journal of Applied Polymer Science	12
Journal of Composite Materials	1
Journal of Elastomers and Plastics	2
Journal of Materials in Civil Engineering	1
Journal of Materials Science	3
Journal of Polymers and the Environment	2
Journal of Reinforced Plastics and Composites	3
Journal of the Japan Institute of Metals	1
Journal of Vinyl & Additive Technology	4
Polimery	1
Polymer Composites	4
Polymer Engineering and Science	2
Polymer-Korea	1
Polymer-Plastics Technology and Engineering	2
Progress in Polymer Science	1
Radiation Protection Dosimetry	1
Sains Malaysiana	1
Strength of Materials	1
Textile Research Journal	1
Total	83

En la tabla se muestra como la revista “Journal of Applied Polymer Science” (12) es la publicación donde más artículos se han encontrado, seguido a cierta distancia del “Composites Part a-Applied Science and Manufacturing” (5).

La gran dispersión en los resultados indica lo amplio que es el sector de este tipo de materiales compuestos y la amplia difusión que tienen los artículos en todo el mundo.

4.3. Identificación de líneas de trabajo y grupos de investigación con temáticas similares

Actualmente, como se ha visto en el apartado anterior se puede encontrar un gran número de grupos de investigación que centran sus esfuerzos en el campo de los materiales compuestos con fibras naturales y más concretamente en el modo de compatibilizar fibra y matriz con tal de mejorar las propiedades del material.

Las principales diferencias con este trabajo se centran en el tipo de fibra/carga y matriz utilizada, el tipo de matriz, las proporciones en las mezclas y en el tipo de método para compatibilizar carga y matriz.

A continuación podemos ver una tabla con algunos de los grupos de investigación que se mencionan en este trabajo:

Tabla I.5. Grupos de investigación

Grupo de investigación	Fibra	Matriz	Método de acoplamiento
Crespo, J. E. Sánchez, L. García, D. López, J. Balart, R.	Cascara de arroz y de almendra	PVC plastificado	-
Cantero, G. Arbelaiz, A. Llano-Ponte, R. Mondragon, I.	Lino	PP	Anhídrido maleico (MA) Copolímero de anhídrido maleico-propileno (MAPP) Vinil trimetoxi silano (VTMO)
Choi, H. Y. Han, S. O. Lee, J. S.	Sisal	PP	Irradiación por haz de electrones
Fabiyi, J. S. McDonald, A. G. McIlroy, D	Pino	HDPE	-

Georgopoulos, S. T. Tarantili, P. A. Avgerinos, E. Andreopoulos, A. G. Koukios, E. G.	Eucalipto, maíz y cebada	LDPE PVC plastificado	-
Khoathane, M. C. Vorster, O. C. Sadiku, E. R.	Cáñamo, lino y sisal	PP	-
Kim, J. Y. Peck, J. H. Hwang, S. H. Hong, J. Hong, S. C. Huh, W. Lee, S. W.	Harina de bambú	PVC	Copolímero en bloque de poli(estireno-co-anhídrido maleico) y poli(estireno-co- acrilonitrilo)
Kim, J. W. Harper, D. P. Taylor, A. M.	Cerezo, álamo, roble, pino, arce, cedro	PP	-
Gindl, M. Sinn, G. Stanzl-Tschegg, S. E.	Picea abies, teca	-	Tratamiento UV
Rahman, M. R. Huque, M. M. Islam, M. N. Hasan, M.	Abacá	PP	Sal de diazonio benzeno
Wolkenhauer, A. Avramidis, G. Hauswald, E. Militz, H. Viol, W.	Madera	¿?	Plasma

En el caso de este trabajo, la carga utilizada proviene de viruta de roble y la matriz es de PVC plastificado. Para mejorar la adhesión se lleva a cabo un tratamiento UV sobre la superficie de la fibra.

En cuanto a otras líneas de investigación, cada grupo se decanta en sus estudios por otros polímeros como puede ser el PP o el PE y uno o varios tipos de fibra, tanto de árboles como de plantas, para realizar una comparación con el fin de optimizar las propiedades.

Sin embargo, también existen grupos que se decantan más bien en estudiar las propiedades superficiales de las diferentes maderas o fibras para aumentar la mojabilidad y mejorar la interacción con la matriz.

II. Objetivos

1. Objetivos

Dentro del amplio abanico de posibilidades que presenta el PVC plastificado, los acabados en madera permiten la sustitución de ésta en muchas aplicaciones, aportando las ventajas de un material polimérico termoplástico: facilidad de proceso de conformado y versatilidad de diseño, las cuales repercuten directamente en el abaratamiento del producto final.

En los campos de aplicación donde se utiliza este tipo de materiales poliméricos, el factor estético o acabado superficial es un importante parámetro a tener en cuenta a la hora de elegir el material óptimo para una determinada aplicación, sobre todo en sectores industriales donde prevalecen nuevos planteamientos en diseños novedosos en cuanto a forma como acabados del producto. Este es el caso de sectores como el del interiorismo (mueble, madera...), juguetero, doméstico, calzado, auxiliar,...

Siguiendo estas directrices, se plantea como objetivo general la optimización del proceso desde el punto de vista de la interacción entre la carga y la matriz para de ese modo obtener un material apto para su aplicación en la fabricación de piezas que simulen madera.

Para conseguir este objetivo general, y dada la naturaleza de los materiales de partida, se han planteado diferentes objetivos parciales:

- Determinar las propiedades de la carga celulósica utilizada que influye en las mezclas con el plastisol vinílico, repercutiendo en las prestaciones de las mismas y en sus acabados superficiales, así como un análisis morfológico y dimensional de la partícula.
- Caracterizar el comportamiento de los plastisoles con cargas celulósicas, investigando la influencia de las cargas, para determinar las condiciones óptimas de curado, concentración de plastificante empleado en las mezclas, y cantidad de carga y granulometría, con la finalidad de optimizar la respuesta en servicio del material.
- Analizar las morfologías de fractura de las mezclas con cargas celulósicas para poder observar el fenómeno de adhesión y la entrecara entre las partículas y el plastisol, estableciendo relaciones con las propiedades mecánicas.
- Desarrollar un proceso de mejora del material mediante la implementación y optimización de un método de modificación de superficies tal como la irradiación ultravioleta de las partículas de carga.

- Cuantificar la mejora obtenida con la aplicación del tratamiento ultravioleta sobre las partículas de carga lignocelulósica.

2. Planificación

Con el fin de alcanzar los objetivos planteados, se han planificado una serie de etapas en el desarrollo del presente proyecto.

- Preparación de las partículas de cargas celulósicas
 1. Obtención
 2. Triturado
 3. Tamizado
 4. Morfología de los distintos tamaños de partículas
 5. Secado de las partículas óptimas.
- Tratamiento ultravioleta.
- Preparación de las mezclas de PLASTISOL
 1. Mezclado del polvo de PVC con plastificante y estabilizante, en las proporciones adecuadas
 2. Desgasificación de la mezcla mediante la máquina de vacío
- Obtención de placas del material
 1. Preparación de la mezcla Plastisol-carga en los porcentajes adecuados
 2. Curado al horno de las placas
 3. Morfología de las placas obtenidas
 4. Obtención de las probetas mediante el troquelado de las placas
- Caracterización mecánica y fractografía
- Estudio de la interacción en la entrecara

Por orden cronológico, el trabajo se ha estructurado en las siguientes fases y tareas:

Fase I. Preparación de las partículas de carga

Tarea I.1. Clasificación granulométrica. Triturado y tamizado de la carga.

Tarea I.2. Estudio morfológico de las partículas. Observación microscópica y obtención del factor de forma

Fase II. Preparación y curado de pastas de PVC con carga sin tratar

Tarea II.1. Preparación y curado de pastas. 3 granulometrías, 10% - 40%

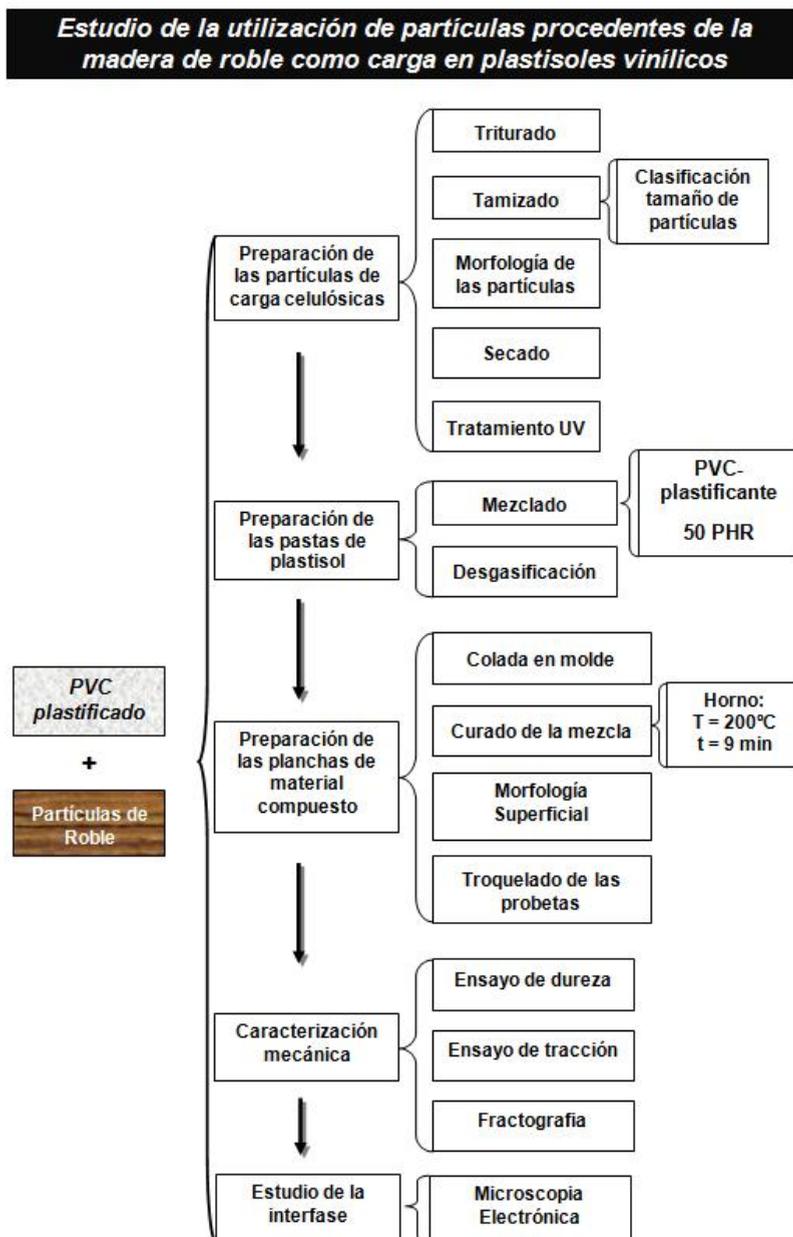


Figura II.1. Esquema de la planificación desarrollada en la investigación

III. Experimental

1. Materiales

1.1. Resina de PVC

La resina empleada es Lacovyl® PB 1172 H y está fabricada por la empresa ATOFINA S.A. Es un homopolímero de policloruro de vinilo de valor K medio, obtenido por polimerización en microsuspensión y destinado a la preparación de plastisoles.

En la Tabla III.1. se representan sus principales propiedades:

Tabla III.1. Propiedades de la resina de PVC

Propiedades	Método ISO	Valor	Unidad
Índice de viscosidad	(ISO 1628-2)	110	MI/g
Kwert	(ISO 1628-2)	67	-
Humedad	(ISO 1269)	<0,25	%
Comportamiento reológico		Pseudoplástico	
Plastificación recomendada		Phr [35, 70]	

El comportamiento pseudoplástico de los plastisoles preparados con la resina Lacovyl® PB 1172 H permite utilizar esta resina en aquellas aplicaciones que requieren altos gradientes de cizallamiento, por ejemplo, recubrimientos de bajo espesor a altas velocidades. Esta pseudoplasticidad permite también el almacenamiento de fórmulas muy cargadas sin riesgo apreciable de decantación.

La buena aceptación de cargas y la facilidad con que gelifica o cura esta resina sobre cilindros de impregnación, evita el riesgo de pegado al cilindro, incluso en fórmulas muy cargadas. La Kwert medio de la resina da lugar a recubrimientos brillantes.

Además la resina presenta un buen compromiso reología/blancura/calidad celular, por lo que está recomendada para capas espumadas muy poco plastificadas y en recubrimientos sobre papel mural.

Por otra parte, se ha estudiado que el PVC es la matriz más conveniente para la realización de composites con partículas madera. ([74] *Hajji et al., 2007*)

1.2. Plastificantes

El plastificante utilizado ha sido el Di-isononyl-cyclohexano-1.2-dicarboxilato: Hexamoll®DINCH y está fabricado y suministrado por la casa BASF. Su fórmula molecular es $C_{26}H_{48}O_4$. Es un plastificante utilizado para PVC y otros polímeros polares y puede usarse en aplicaciones que son especialmente sensibles desde el punto de vista toxicológico. ([75] Wade, 2003; [76] Crespo et al., 2009)

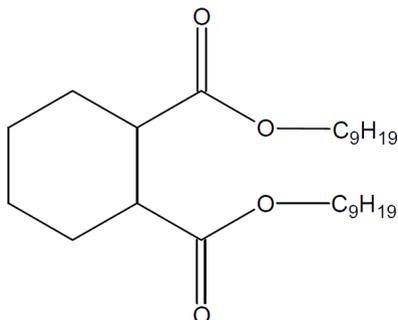


Figura III.1. Estructura química del plastificante Hexamoll®DINCH

Hexamoll®DINCH es incoloro, es un líquido prácticamente claro y anhidro, con un olor escasamente notable. Es soluble en todos los solventes orgánicos más usuales y es miscible y compatible con todos los plastificantes monoméricos normalmente usados en PVC. Además es casi insoluble en agua. En la siguiente tabla se muestran sus especificaciones.

Tabla III.2. Especificaciones de entrega del plastificante Hexamoll®DINCH

Propiedades	
Viscosidad dinámica a 20°C	44-52 MPa
Densidad a 20°C	0,944-0,950 g/cm ³
Pt-Co (Color)	40 max.
Índice de refracción n_D²⁰	1,460-1,464
Índice de acidez	0,07 max. mg KOH/g
Contenido en Éster	99,0 min. % de área
Contenido en agua	0,1 max. % de peso

1.3. Aditivos

Se ha utilizado un estabilizante compuesto de Calcio-Zinc; es un estabilizante y antioxidante térmico que protege a los sustratos contra la degradación termooxidativa. Es inodoro, estable a la luz y evita la coloración de los sustratos a los que se incorpora; está fabricado por la empresa EBRON S.A. y su denominación comercial es VNSTAB H-675. La dosis recomendada es de 1,5 a 3,5 phr ("*per hundred resin*"), es decir, porcentaje de estabilizante en peso por cada 100 partes de resina.

1.4. Carga celulósica

La carga celulósica utilizada en la mezcla con plastisol son partículas de madera de roble de distintas granulometrías. Este tipo de carga es el subproducto obtenido del sector maderero, dedicado al mecanizado y lijado. Este tipo de producto está muy presente en nuestro entorno ya que se produce en carpinterías y empresas dedicadas a manipular la madera.

La carga empleada en este proyecto ha sido suministrada por la empresa AGLOMA S.L., de Alcoy (Alicante). La forma de suministro se ha efectuado en forma de viruta, por lo que se ha realizado un triturado posterior.

2. Preparación de muestras

2.1. Preparación de pastas de PVC

La preparación de las pastas de PVC se encuentra reflejada en la norma UNE 53-462 90, independientemente de la concentración empleada en la elaboración de las pastas.

La composición de la mezcla se expresa generalmente en unidades de phr “*per hundred resin*”, donde se indica la cantidad de un aditivo determinado por cada 100 partes de resina. En este caso el contenido de plastificante es de 50 phr, es decir, la mitad de plastificante que de resina.

En la Tabla III.3. aparecen las cantidades con las que se han realizado las pastas. Hay que destacar que estos datos han sido extraídos de trabajos experimentales anteriores realizados en el laboratorio de Materiales Poliméricos del Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales, dentro de la línea de investigación del área de Ingeniería de Materiales de la E.P.S.A.

Tabla III.3. Composición de la pasta de PVC con un contenido de 50 phr de plastificante para la elaboración de 1140 g de pasta.

Material	Partes	(%)	Masa (g)
Resina de PVC	100	66	750
Plastificante	50	33	375
Estabilizante	2	1	15

Los diferentes componentes se pesan con una balanza industrial NAHITA de la serie 5050 (Referencia: 55050330), con sensibilidad de 0,1 g y capacidad máxima de 3 kg.



Figura III.2. Balanza utilizada para el pesaje de los componentes de las pastas de PVC

Para realizar el pesaje se ha utilizado la propia cubeta de la mezcladora que tiene una capacidad de 5 litros, tarando a cero la balanza antes de introducir cada elemento en la cubeta.

Seguidamente se coloca la cubeta en la mezcladora y se activa, controlando la temperatura para que no sobrepase los 23°C. La mezcladora utilizada es una KitchenAid® Professional de tipo planetaria, mod. 5KPMS (St. Joseph, Michigan, E.E.U.U.). Consta de 10 velocidades de batido y una potencia máxima de su motor de 325 vatios.



Figura III.3. Mezcladora planetaria empleada en la preparación de las pastas de PVC

En primer lugar se lleva a cabo el mezclado al nivel de velocidad 1 y con la cubeta en su posición más baja. Cuando ya se encuentran todos los ingredientes mezclados se eleva la cubeta para que la pala remueva mejor toda la mezcla y se deja así 10-12 minutos a una velocidad inferior a 3 hasta que no queden grumos.

Concluido el proceso de mezclado, se sigue a continuación con el desaireado de la pasta de PVC; se introduce la cubeta en una cámara de vacío para liberar la pasta de las burbujas de aire ocluidas en toda la masa producidas por el movimiento de las palas de la mezcladora, y por la reacción de hinchamiento de la resina de PVC cuando se añade el plastificante. El equipo utilizado en la realización del vacío es una cámara MCP mod. 001 LC, con un vacío máximo de -1 bar, (HEK-GMBH, Lübeck, Germany).

El tiempo de desaireado se establece en aproximadamente 20-40 minutos. Para comprobar que el desaireado ha finalizado, observaremos que la pasta sube liberando las burbujas de aire que están ocluidas en la masa creándose una especie de espuma; esta espuma llega un momento que se colapsa y baja hacia el fondo del recipiente; esto nos indica que el desaireado principal ha terminado, entonces hemos de dejar la pasta unos 10 minutos más para que concluya el desaireado secundario o final, donde se liberan las últimas burbujas. A continuación se abre la válvula de la cámara de vacío para dejar entrar el aire y estabilizar la presión con el exterior, se abre la puerta y se apaga la cámara de vacío. Posteriormente, la pasta, ya preparada, se vierte en otro recipiente más adecuado para su utilización cuando sea necesario.

2.2. Preparación de las partículas de carga

Triturado

El triturado se ha llevado a cabo mediante una Thermomix mod 21/2-1 con una potencia máxima de 600 vatios y con un vaso mezclador de acero inoxidable y capacidad de hasta dos litros (*Vorwerk Elektrowerke GMBH&CO.*) En primer lugar se introduce la viruta llenando el vaso mezclador hasta la mitad, se cierra la tapa y se pone el seguro, porque de otro modo la máquina no se pone en marcha. Posteriormente se elige el tiempo de triturado, que en este caso son 7 minutos y medio, y se enchufa la maquina a la máxima potencia.



Figura III.4. Imagen de la Thermomix (izda.) empleada para la trituración de las virutas de roble y de su cuchilla (dcha.)

Tamizado

Para el tamizado se ha utilizado una máquina vibradora CISA Sieve Shaker MOD. RP09, con tamices de las marcas CISA y FILTRA. El tamizado se ha realizado según dicta la norma UNE 7050.



Figura III.5. Máquina de tamizado para separación de partículas de roble en diferentes granulometrías

La serie de tamices elegida para el tamizado separa las partículas en tamaños que facilitan su caracterización y su posterior uso como cargas.

La luz de malla de los tamices elegidos es la siguiente:

- 125 μm
- 250 μm
- 425 μm
- 500 μm
- 600 μm
- 850 μm
- 1 mm

Para realizar el tamizado, en primer lugar se coloca el serrín en el primer tamiz (2mm) y se programa el tiempo de tamizado que en este caso es de unos 8 minutos. Después se enchufa la máquina y se selecciona el nivel de vibración 12. Una vez finalizado el proceso de tamizado, el serrín resultante se almacenan en bolsas marcadas con un rotulador indeleble. Hay que tener en cuenta que en el tamizado, el serrín que queda en cada tamiz es más grande que la luz de malla de dicho tamiz por lo que al hablar de partícula de 125 μm , se trata de la partícula comprendida entre 125 y 250 μm . Lo mismo ocurre para el resto de granulometrías.

Clasificación

Después del tamizado se ha clasificado el serrín en bolsas en las cuales se ha escrito el tipo de madera que es y el tamaño de la partícula. Las partículas con tamaños de 850 μm , 1mm y 2 mm se han desechado debido a la poca cantidad de las mismas y a su tamaño. Las partículas de 425, 500 y 600 μm se mezclan en una proporción de 1-1-1 en lo que se denomina tamaño de partícula 500 μm . Por lo tanto se han utilizado 3 tamaños de partícula diferentes, 125, 250 y 500 μm .

Secado

Para el secado se coloca el serrín en un molde de aluminio y se introduce en el horno, como mínimo una hora antes de su utilización como carga. El horno ha de estar a una temperatura de 70 °C aproximadamente. La estufa utilizada es una CARBOLITE Eurotherm 2416 CG (*Hope Valley, 533 GRB, England*) con temperatura máxima de 300 °C.

2.3. Tratamiento superficial con luz ultravioleta

Con la finalidad de mejorar el comportamiento mecánico de los composites se ha realizado un tratamiento ultravioleta sobre las cargas con el fin de activar su superficie y mejorar su compatibilidad con la matriz termoplástica.

El tratamiento consiste en exponer las partículas de carga a radiación ultravioleta durante un cierto tiempo. Debido a la alta energía de dicha radiación, ésta impacta con las partículas y rompe enlaces de los átomos que se encuentran en la superficie del material. Este proceso recibe el nombre de activación o funcionalización de la superficie del material.

De este modo se forman radicales libres, es decir, puntos altamente reactivos que al entrar en contacto con el aire, reaccionan con el oxígeno o cualquier otra sustancia formando dipolos en el material. Como consecuencia, el material es más polar que el de partida por lo que aumenta su compatibilidad con la matriz de PVC y aumentará la interacción entre ambos mejorando sus propiedades mecánicas.

Una vez secadas, las partículas de carga se colocan en una bandeja en la que se extienden y se remueven cada cierto tiempo para conseguir una correcta irradiación de todas las partículas. La bandeja se sitúa a una distancia de 25 cm con respecto a la fuente de luz UV

En primer lugar se realizará una prueba para obtener el tiempo idóneo de irradiación. Para ello se emplea la formulación que peores resultados proporciona, ya que es la más susceptible de mejora, con partículas de 125, 250 y 500 μm . Las partículas se irradian durante 2, 4, 6, 8, 10, 12 y 14 minutos.

El instrumento utilizado para la irradiación ha sido un equipo de luz ultravioleta con lámpara halógena de mercurio de alta presión modelo UVASPOT 1000RF2, de la marca HONLE UV TECHNOLOGY con una potencia de 1000 W y una longitud de onda entre 400 nm y 315 nm

A continuación se muestra una imagen del instrumento en funcionamiento y de la colocación de la bandeja.



Figura III.6. Equipo de luz ultravioleta

2.4. Adición de cargas

Estando la pasta de PVC después del desaireado almacenada en un recipiente adecuado, ésta ya está lista para su uso, es decir, para mezclarla con la carga, la cual ha de estar secada al horno e irradiada con luz ultravioleta, según corresponda.

Para realizar la mezcla se vierte 150 g de plastisol en un vaso de precipitados y se le añade el porcentaje adecuado de carga. En este proyecto los porcentajes elegidos son del 10, 20, 30 y 40 % de la cantidad de plastisol, de ese modo dependiendo del porcentaje se añade 15, 30, 45 o 60 g de serrín a los 150 g de plastisol. ([77] *Nourbakhsh and Ashori, 2008*)

Una vez añadido todo en el vaso de precipitados, se mezcla con una varilla de acero hasta que la mezcla sea lo más homogénea posible. Una vez mezclado se vierte al molde y se introduce en el horno como se ha comentado anteriormente.

Este procedimiento se ha de realizar con 3 granulometrías distintas (125, 250 y 500 μm), con lo que multiplicado por los 4 porcentajes de carga se obtienen un total de 12 placas distintas.

En la Tabla III.4. se muestra un esquema con los 4 porcentajes de carga y las 3 granulometrías:

Tabla III.4. Esquema para la planificación para cada una de las cargas celulósicas.

Madera	Carga (%)	Tamaño (μm)
Roble	10	125, 250 y 500
	20	125, 250 y 500
	30	125, 250 y 500
	40	125, 250 y 500

2.5. Curado de pastas de PVC

Finalizado el proceso de preparación de las pastas de PVC y el posterior mezclado con las cargas en la proporción adecuada, se continúa con el moldeado, proceso que consiste en verter la mezcla en un molde de aluminio. El molde tiene unas medidas de 150 x 100 mm y 0,5 mm de espesor de pared con el que se realizaran unas planchas de aproximadamente 5 mm de espesor. Se utiliza el aluminio con tan pequeño espesor debido a su alta conductividad térmica.

Después del vertido se deja reposar la mezcla para que esta se reparta homogéneamente por toda la superficie del molde. En el caso de ser demasiado densa y no fluir con facilidad, se expandirá de modo manual hasta obtener un espesor más o menos constante.

El siguiente paso es introducir los moldes en la estufa y seleccionar la temperatura adecuada de curado que en este caso es de 200° C durante unos 9 minutos. Estos datos de la temperatura y el tiempo de curado, se han tomado de trabajos experimentales anteriores realizados dentro de la línea de investigación del área de ingeniería de materiales de la E.P.S.A. ([12] *Crespo et al., 2007*)

La estufa utilizada en el curado es una CARBOLITE Eurotherm 2416 CG (*Hope Valley, 533 GRB, England*) con temperatura máxima de 300 °C.

**Figura III.7.** Imágenes de la estufa

Una vez alcanzado el tiempo de permanencia de la pasta de PVC en la estufa a la temperatura adecuada, se saca el molde y se deja reposar durante un minuto para que se enfríe un poco y posteriormente proceder al desmoldeo. Una vez desmoldeado se deja reposar y se almacena, no sin antes haber realizado el marcado del tipo de placa para su identificación. En este marcado se ha identificado el tipo de carga, el tamaño de partícula y el porcentaje de carga.

2.6. Preparación de probetas

Una vez completados todos los procesos para la obtención de las placas, el último paso, después de un periodo de reposo de las placas ya curadas, se procede a la obtención de las probetas. Estas probetas se obtienen al troquelar las planchas obtenidas por moldeo con una matriz de la misma forma y dimensiones que las establecidas por la norma UNE-EN ISO 868, y con la ayuda de una prensa hidráulica manual MEGA KCK-15A de 15 toneladas (*Melchor Gabilondo S.A. Berrizo (Vizcaya), Spain*), la cual nos proporciona la fuerza necesaria para la operación de troquelado.

Una vez realizada la operación de troquelado, las probetas están listas para ser ensayadas y caracterizadas.

En las siguientes figuras se muestran unas imágenes de la prensa, de la matriz de corte y del proceso de troquelado.



Figura III.8. Prensa hidráulica para troquelado de planchas de PVC plastificado con cargas celulósicas



Figura III.9. Troquel de corte para obtención de probetas para ensayo de tracción



Figura III.10. Proceso de troquelado de una plancha de PVC plastificado con cargas celulósicas

3. Técnicas experimentales de ensayo y caracterización

3.1. Ensayo de tracción

Este ensayo permite evaluar y analizar el comportamiento mecánico de un material cuando está sometido a un esfuerzo de tracción en la dirección de su eje (axial), hasta que alcanza la rotura.

Mediante este ensayo se obtiene el diagrama de tensiones-deformaciones unitarias, a partir del cual se puede extraer información sobre los tramos de deformación elástica y plástica, así como algunos parámetros que definen el comportamiento a tracción tales como el módulo elástico, tensión de rotura y % de alargamiento a la rotura.

Lo habitual en este tipo de ensayos es realizar un control por carrera, es decir, estableciendo una velocidad constante de separación de las mordazas aunque algunos equipos también permiten trabajar por un control por fuerza, manteniendo una velocidad de incremento de fuerza constante a lo largo de todo el ensayo. En este ensayo se ha realizado el control por carrera, siendo la velocidad de separación de las mordazas de 20 mm/min.

Para la realización de los ensayos de tracción se ha empleado una máquina universal de ensayos electromecánica automática IBERTEST ELIB-50/W (S.A.E. *Ibertest, Madrid, Spain*) con células de carga intercambiables de 5 y 30 kN. Estas células disponen de conexión a software, lo que proporciona la posibilidad de adquisición de datos del ensayo y, tras el tratamiento informatizado de los mismos, se obtienen todas las características mecánicas de tracción del material ensayado. Concretamente, los ensayos se han realizado con la célula de 5 kN, a una escala de 1/5.

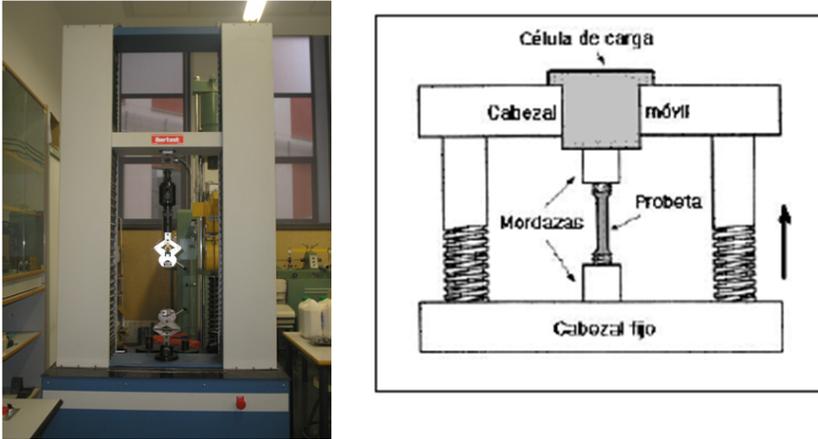


Figura III.11. Fotografía (izda.) y esquema de funcionamiento (dcha.) de la máquina de tracción

Las mordazas de la máquina que sujetan las probetas se fijan en la máquina de manera que el eje principal de la probeta coincida con la dirección de la línea central de tracción del conjunto del sistema de sujeción, tal y como dicta la norma española UNE-EN ISO 527-1, “*Plásticos. Determinación de las propiedades de tracción. Parte 1: Principios generales*”.

Las probetas que se utilizan tienen forma de halterio, ajustándose sus dimensiones a las indicaciones correspondientes a la normativa específica del ensayo, y se obtienen mediante troquelado. Dicha normativa es la UNE-EN ISO 527-2, “*Plásticos. Determinación de las propiedades de tracción. Parte 1: Condiciones de ensayo de plásticos para moldeo y extrusión*”. Se han ensayado un mínimo de 5 probetas de cada tipo.



Figura III.12. Aspecto de las probetas empleadas

El registro automático del equipo permite guardar la fuerza y los valores correspondientes del incremento de la longitud de referencia y de la distancia entre las mordazas durante el ensayo, dando lugar a curvas de esfuerzo deformación completas.

Los valores de los esfuerzos se calculan:

$$\sigma_R = F/A$$

donde:

σ_R es la tensión de tracción soportada por la probeta en el momento de su rotura. (MPa)

F es la fuerza medida correspondiente (N)

A es el área de la sección transversal inicial de la probeta (mm^2)

Las deformaciones se calculan por:

$$\varepsilon(\%) = \Delta L_0 \cdot 100 / L_0$$

donde:

ε es el valor de la deformación correspondiente, expresado en porcentaje

ΔL_0 es el incremento de la longitud de la probeta entre las marcas de referencia (mm)

L_0 es la longitud de referencia de la probeta (mm)

El módulo de elasticidad en tracción viene definido por:

$$E_t = (R_2 - R_1) / (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)$$

donde:

E_t es el módulo de elasticidad a tracción (MPa)

R_1 es el esfuerzo (MPa) medido para una deformación $\varepsilon_1 = 0.0005$

R_2 es el esfuerzo (MPa) medido para una deformación $\varepsilon_2 = 0.0025$

3.2. Ensayo de dureza

La dureza se define como la medida de la resistencia de un material a la deformación plástica localizada, o lo que es lo mismo, la resistencia que opone un cuerpo a ser penetrado por otro más duro.

En el ensayo de dureza se mide la profundidad o tamaño de huella resultante tras la aplicación de una fuerza constante con un vástago, lo que se relaciona con un número de dureza; cuanto más blando es un material, mayor y más profunda será la huella y, consecuentemente, menor dureza. Las durezas medidas tienen solamente interés desde el punto de vista relativo (no absoluto) y son útiles para comparar comportamientos de distintos materiales pero no para diseño y cálculo.

El desarrollo del ensayo de dureza se llevó a cabo de acuerdo a la norma UNE-EN ISO 868. El ensayo se realiza en cuatro puntos de la superficie de cada probeta.



Figura III.13. Equipo empleado en la caracterización de la Dureza Shore de plastisoles con cargas celulósicas

Para realizar este ensayo se ha utilizado un durómetro Shore de JBA S.A., modelo 673-D (*Instruments J Bot, S.A. Barcelona, Spain*) con escalas intercambiables tipo A (para materiales blandos y elastómeros) y D (para materiales duros). Este ensayo se ha realizado con la escala tipo A.

3.3. Lupa estereomicroscópica

Para la obtención de las imágenes aumentadas de las partículas se ha utilizado una lupa Olympus SZX7 con un rango de aumentos de 0,8x a 5,6x, además de un ocular con un aumento de 10x. Para una mejor iluminación de las muestras a fotografiar consta de una lámpara con dos focos orientables. A esta lupa se le acopla en la parte superior una cámara réflex digital Olympus C-5060 widezoom.



Figura III.14. Lupa espectroscópica (izda.) y cámara de fotos (dcha.)

Las muestras se colocan en la parte inferior de la lupa y se orientan los focos de fibra óptica para proporcionar una iluminación óptima que permita distinguir las partículas. Las imágenes tomadas se almacenan en la memoria de la cámara para un posterior tratamiento que permita obtener los factores de forma.

3.4. Microscopía electrónica de barrido

Las técnicas de microscopía electrónica de barrido se han utilizado durante mucho tiempo en el estudio de la superficie de fractura de materiales poliméricos y sus mezclas, en tanto en cuanto, aportan información tanto estructural como de los mecanismos y naturaleza de la fractura; en algunos casos permiten observar procesos de deformación plástica, en otros, fracturas frágiles por falta de adhesión con la matriz o, también, la observación de la entrecara entre la matriz y la fibra. Toda esa información es útil para conocer la morfología y posible interacción de los componentes así como los diferentes procesos que se han producido en el material hasta alcanzar la fractura.

La microscopía electrónica de barrido es una de las técnicas más versátiles para la visualización y el análisis de las características microestructurales de muestras sólidas, debido principalmente a su alto poder de resolución (alrededor de 3 nm) y a su gran profundidad de campo, lo que permite una visualización tridimensional.

Este instrumento permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Con él se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de diversos materiales, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas.

La observación de las muestras del apartado IV.1 ha sido realizada mediante un equipo JEOL JSM-6300 (Jeol EE.UU., Peabody), con un voltaje de aceleración de los electrones secundarios de 15kV. Mediante un proceso de “*sputtering*” se realiza un recubrimiento de oro con un espesor de capa de 5-7 nm en la superficie de las muestras en condiciones de vacío.

Para la observación de las muestras de los apartados IV.2 y IV.3 se ha utilizado un equipo “Phenom” de la compañía FEI. Este microscopio presenta un rango de aumentos de 20X a 24000X y una máxima resolución de 30 nm. También ha sido necesario realizar un proceso de “*sputtering*” sobre la superficie de las muestras pero en este caso las muestras fueron cubiertas con una aleación de oro-paladio utilizando para ello un equipo de recubrimiento EMITECH mod. SC7620 (Tecnologías de Quórum Ltd, Este Sussex, el Reino Unido).

En la siguiente figura se muestran los microscopios utilizados en este trabajo.



Figura III.15. Microscopio electrónico de barrido. JEOL (izq.) FEI (der.)

En este caso, la microscopía electrónica de barrido se ha utilizado para obtener información sobre la adhesión entre fibra y matriz, así como estudiar la entrecara existente entre ambas. ([78] Marathe and Joshi, 2009) ([79] Rahman and Khan, 2007) ([80] Smith et al., 2002)

IV. Resultados y discusión

1. Caracterización de plastisoles vinílicos cargados con madera de roble

La búsqueda de nuevos materiales se centra en mezclas de plastisoles vinílicos con cargas de diferente naturaleza, en este caso, cargas celulósicas, y en concreto partículas de serrín procedentes de madera de roble. Son cargas que proceden como subproducto o como residuo de otro proceso industrial. Estos subproductos son abundantes en el entorno industrial, por lo que presentan fácil acceso y bajo precio, ya que proceden de la industria de la madera. Estos tipos de carga adicionadas a los plastisoles vinílicos proporcionan diferentes comportamientos dependiendo de las variables que se modifiquen. Se llevará a cabo un estudio de las variables que influyen en el proceso de obtención de estos nuevos materiales para encontrar un equilibrio de propiedades para las diferentes cargas celulósicas.

El análisis de las propiedades mecánicas permite obtener información sobre el posible uso y campos de aplicación de estos materiales. ([81] *Beg and Pickering, 2008*) Las propiedades dependen de una serie de variables en la mezcla que son la cantidad de carga utilizada en la mezcla y el empleo de diferentes granulometrías de partículas de carga en la misma, con el fin de que el material obtenido presente un equilibrio óptimo de prestaciones. ([82] *Chen et al., 2006*)

Para la caracterización mecánica de los plastisoles vinílicos cargados con material celulósico se han utilizado ensayos mecánicos. El ensayo de tracción permite obtener información decisiva a la hora de caracterizar el material como la tensión de rotura, módulo de elasticidad, alargamiento a la rotura...Por último el ensayo de dureza permite evaluar el comportamiento de las mezclas de una forma rápida y sencilla.

1.1. Morfología de las partículas de madera de roble

En la Figura IV.1 se muestra de forma comparativa la forma de las partículas de roble a diferentes aumentos. Hay que recordar que los tamaños 425, 500 y 600 micras se han mezclado a la hora de realizar las cargas. Cada fila corresponde a un tamaño de partícula.

Para la obtención de las imágenes de las partículas se ha utilizado un equipo compuesto de: una cámara réflex digital Olympus modelo C 5060 widezoom y una lupa Olympus SZX7.



Figura IV.1. Morfología de las partículas de serrín de roble en función del tamaño de partícula para diferentes aumentos

Al realizar la observación de las partículas por medio de la lupa estereomicroscópica, se aprecia cómo es la geometría de la partícula. Se observa cómo su forma es típicamente alargada, para cualquiera de los tamaños clasificados, sin apreciar la existencia de partículas con formas distintas. Debido a la naturaleza celulósica de la madera, durante el proceso de triturado se produce un astillado de partículas de la misma, dando lugar a morfologías alargadas en todos los tamaños analizados, como se observa en la Figura IV.1.

Este astillado justifica la rugosidad superficial de las partículas de serrín de roble, en forma de “surcos paralelos” y longitudinales, más fácilmente observables para las partículas de gran tamaño, >600 micras.

Obtenidas las imágenes, se procede a la determinación y análisis de la forma geométrica de la partícula que principalmente depende del método empleado para la obtención o el triturado de la misma. Las partículas analizadas corresponden a los tamaños de 125, 250 y 500 micras ya que con dichos tamaños se realizaron las cargas y los estudios previos.

A pesar de que la partícula es un objeto tridimensional, frecuentemente se expresa su forma de modo indirecto en el plano bidimensional, habiéndose definido con esta finalidad los factores de forma siguientes:

Elongación	$x = a / b$
Tamaño	$y = a \cdot b / A$
Superficie	$z = c^2 / 4 \cdot \pi \cdot A$

Donde a y b definen el rectángulo de área mínima que abarca el contorno de la partícula de perímetro c y superficie A.

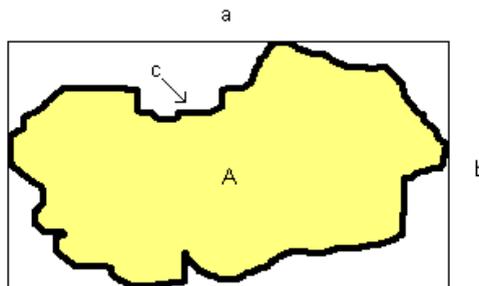
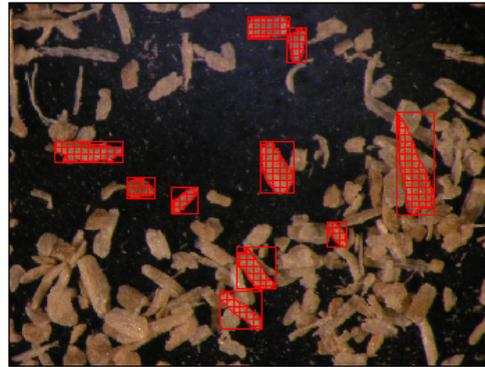


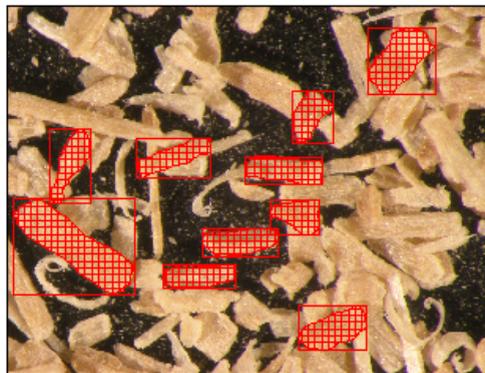
Figura IV.2. Parámetros para la determinación del factor de forma de las partículas

El proceso para la obtención de las variables que intervienen en las fórmulas para la obtención de los factores de forma se ha llevado a cabo con el programa de diseño asistido por ordenador AutoCAD 2006. A partir de las imágenes de las partículas se realiza la medición de 10 muestras de las partículas más representativas de cada uno de los grupos de las granulometrías con las que se han realizado las cargas, 125, 250 y 500 micras. Las imágenes que se toman han sido obtenidas a 20 aumentos. Se establece su área, perímetro y circunscripción en un rectángulo de lados a y b.

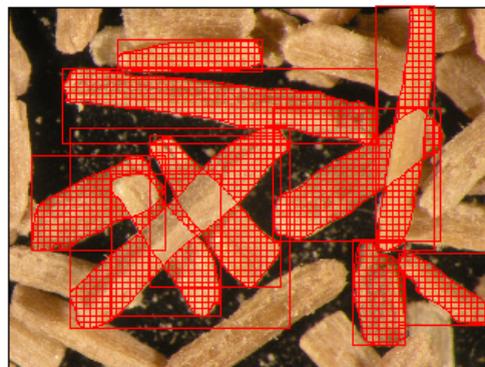
En la Figura IV.3. se procede al acotado de las partículas de roble.



125 micras



250 micras



500 micras

Figura IV.3. Representación del acotado de las partículas de madera de roble para la obtención de los factores de forma

Los resultados obtenidos del análisis de las imágenes de las partículas y los valores de los factores de forma pertenecientes a las partículas de madera de roble se pueden observar en la Tabla IV.1.

Tabla IV.1. Valores obtenidos de los factores de forma para las partículas de madera de roble

Valores	Tamaño de partícula de roble											
	125				250				500			
	a	b	A	c	a	b	A	c	a	b	A	c
Media	8,58	9,18	42,15	29,03	16,16	11,41	101,27	44,24	34,30	30,36	409,30	103,02
Desviación típica	3,40	5,86	26,92	11,71	5,48	5,52	56,20	11,73	18,97	15,33	178,49	35,30
(%)	0,40	0,64	0,64	0,40	0,34	0,48	0,55	0,27	0,55	0,50	0,44	0,34
Factor de Forma	x	0,93			x	1,42			x	1,13		
	y	1,87			y	1,82			y	2,54		
	z	1,59			z	1,54			z	2,06		

Los factores de forma (x,y,z) que permiten definir la geometría de la partícula se representan gráficamente con la finalidad de observar la diferencia entre las granulometrías empleadas de 125, 250 y 500 micras, Figura IV.4. Se observa que al aumentar el tamaño de partícula, no existe una diferencia excesiva entre los valores del factor de forma, solo el factor y se desmarca para la granulometría de 500 micras, lo que indica que la partícula presenta una forma más alargada a medida que aumenta su tamaño. También se puede apreciar que el factor x es menor que los otros dos en las tres granulometrías.

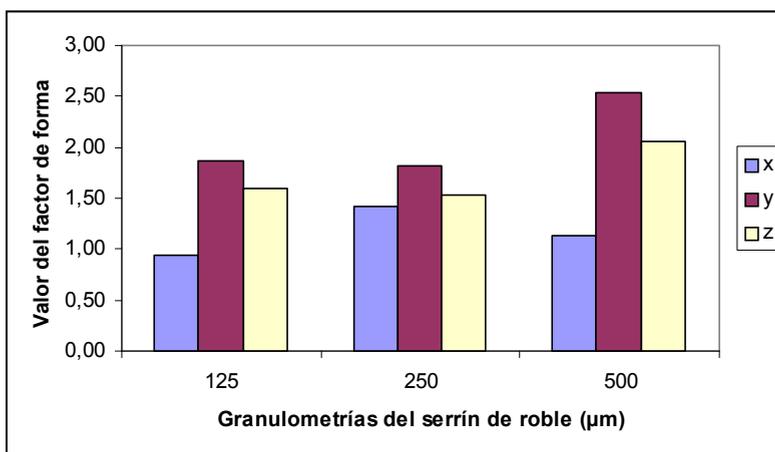


Figura IV.4. Valores de los factores de forma (x, y, z) de las granulometrías del serrín de roble

1.2. Morfología de la superficie de las mezclas

Las morfologías de las superficies obtenidas en las mezclas elaboradas de pasta de PVC con la adición de partículas de madera de roble, adquieren un aspecto estético y visual diferente en función de las variables que influyen en la elaboración de las mezclas. Estas variables son las diferentes granulometrías utilizadas y las diferentes proporciones de las mismas. Las modificaciones de estas variables aportan unas morfologías superficiales diferentes, con distintas tonalidades y por tanto, unos acabados estéticos muy variados.

Desde el punto de vista industrial, el acabado superficial es un factor muy a tener en cuenta en el uso o aplicación de este tipo de material ya que se pretende que éste se utilice en aplicaciones donde sustituya a la madera tanto en el sector industrial del juguete, dado el gran empleo de esta matriz termoplástica en este sector, como en el sector del mueble, en aplicaciones exteriores con este tipo de acabado superficial; en integración de alguna parte de muebles formados por tableros fabricados con este tipo de material, bien como relleno y luego contrachapado o sin recubrimiento, etc. En este tipo de aplicaciones se debe tener en cuenta las prestaciones mecánicas de la formulación final elegida como óptima según su acabado, y que se requieren según la aplicación a la cual se destina.

Para la obtención de las imágenes de las superficies se ha utilizado un equipo compuesto de: una cámara réflex digital Olympus C-5060 widezoom. La toma de fotografías se realizó en un soporte adecuado para tal uso, con la cámara acoplada a él y con la iluminación adecuada, proporcionada por tubos de neón sujetos al soporte.

En la Figura IV.5. se muestra la morfología de las superficies clasificadas según el tamaño de partícula (columnas) y el porcentaje de carga (filas).

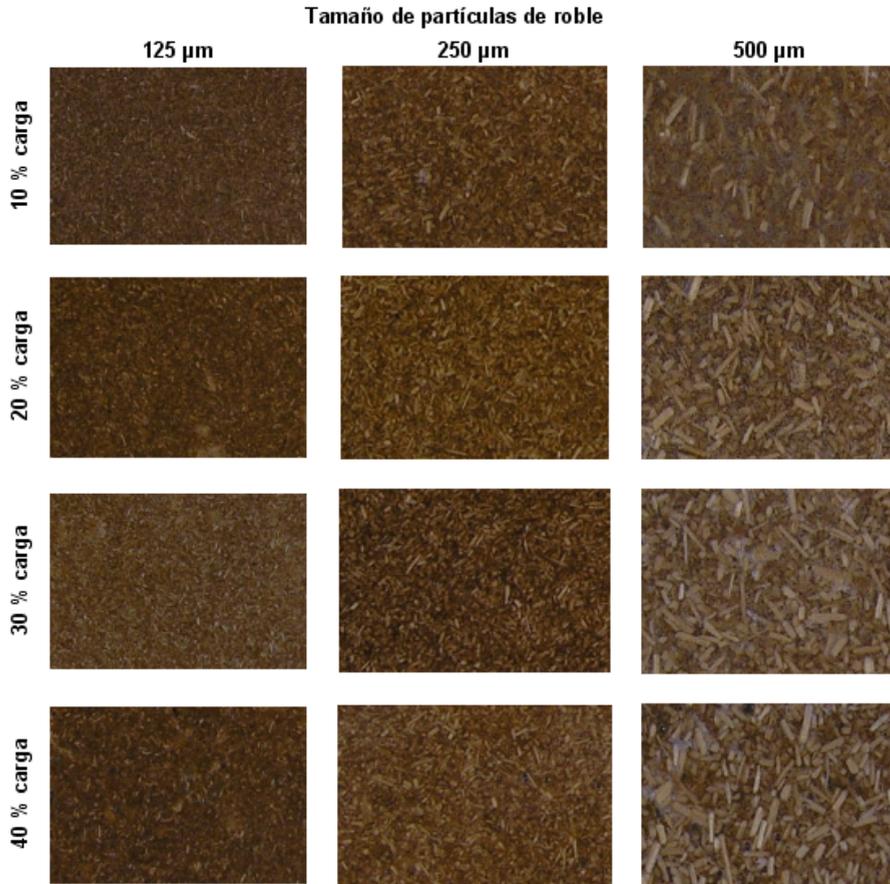


Figura IV.5. Morfología de las superficies para diferentes porcentajes de carga y distinto tamaño de partícula

El aspecto superficial de esta serie se caracteriza por la presencia de una tonalidad marrón caramelo, debida al propio color de la madera de roble. El acabado superficial y estético es, muy homogéneo para toda la serie de 125 μm , debido precisamente al pequeño tamaño de partícula, con una tonalidad marrón caramelo típica del roble.

Para la serie de 250 μm , la partícula se hace visible en la superficie de la placa de material compuesto, dando un aspecto visual más atractivo y de calidad, manteniendo la tonalidad marrón caramelo del roble.

Estéticamente, para tamaños de partícula de 500 μm , se obtiene un material muy atractivo, ya que la partícula de carga es totalmente visible, pero hay que tener en cuenta que debido a la forma geométrica tan alargada de estas partículas, el aspecto superficial y estético pierde la sensación de calidez y atractivo de una madera tradicional.

1.3. Comportamiento del composite en función del % de carga

A continuación se muestra un resumen de las características mecánicas obtenidas en las probetas de plastisol vinílico para diferentes porcentajes de carga de partículas procedentes del serrín de roble. Los valores obtenidos son el resultado del valor medio del ensayo de cinco probetas para cada combinación carga-granulometría.

Tabla IV.2. Resumen de las características mecánicas para el PVC plastificado con carga de roble.

Tensión de rotura, R (MPa)			
Carga (%)	125 μm	250 μm	500 μm
10	4,9	5,1	3,2
20	3,2	3,6	2,7
30	1,7	2,6	2,1
40	1,4	1,3	1,4

Alargamiento a la rotura, A (%)			
Carga (%)	125 μm	250 μm	500 μm
10	73,1	97,7	79,4
20	56,6	64,6	60,1
30	16,1	38,1	29,3
40	12,9	11,1	11,6

Módulo de elasticidad, E (MPa)			
Carga (%)	125 μm	250 μm	500 μm
10	6,7	5,2	4,0
20	5,7	5,6	4,5
30	10,2	6,9	7,1
40	11,9	11,6	11,9

Dureza Shore A			
Carga (%)	125 μm	250 μm	500 μm
10	85	85,3	77
20	83	90,5	90,3
30	88,5	94	79
40	86,5	91,8	92

En las siguientes gráficas se muestra la importancia que tiene el porcentaje de carga en el comportamiento de los plastisoles vinílicos.

En la Figura IV.6. se observa la tensión de rotura para las tres granulometrías empleadas, pudiendo comprobar que a medida que aumenta el porcentaje de carga

ésta disminuye. Además, con la granulometría de 250 micras y con un 10 % de carga se ha obtenido el valor máximo.

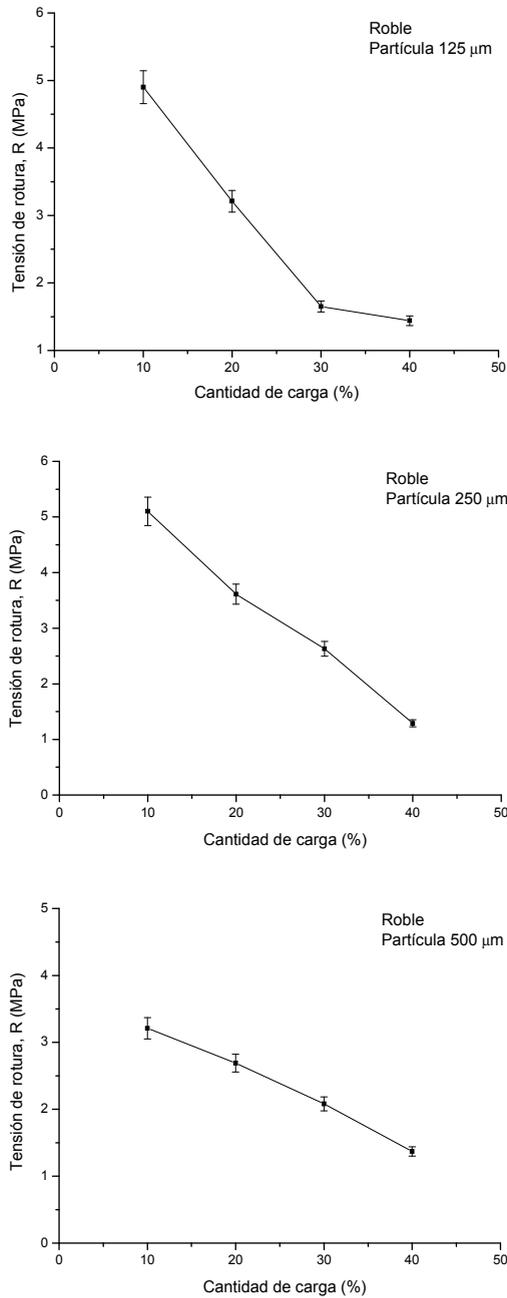


Figura IV.6. Gráficas de la tensión de rotura en función de la cantidad de carga de partículas de roble de 125, 250 y 500 micras

Como puede apreciarse en la figura anterior, la tensión de rotura de los compuestos disminuye a medida que aumenta el % de carga. Además, incluso para valores bajos de porcentaje de carga, la tensión de rotura es notablemente inferior a la del plastisol sin cargas.

Ello se debe a que la tensión de rotura es una de las propiedades más sensibles a la presencia de cargas con escasa interacción con la matriz polimérica. Estas cargas homogéneamente distribuidas pero sin mucha interacción con la matriz, actúan como concentradores de tensión favoreciendo la fractura temprana de los compuestos. Este fenómeno de concentración de tensiones se ve acentuado a medida que aumenta el tamaño de la partícula y, sobre todo, el porcentaje de carga que incorpora el compuesto.

Un comportamiento similar se aprecia en la evolución del alargamiento a la rotura ya que la temprana rotura favorecida por el efecto de concentración de tensiones de la carga impide el alargamiento típico de este tipo de materiales.

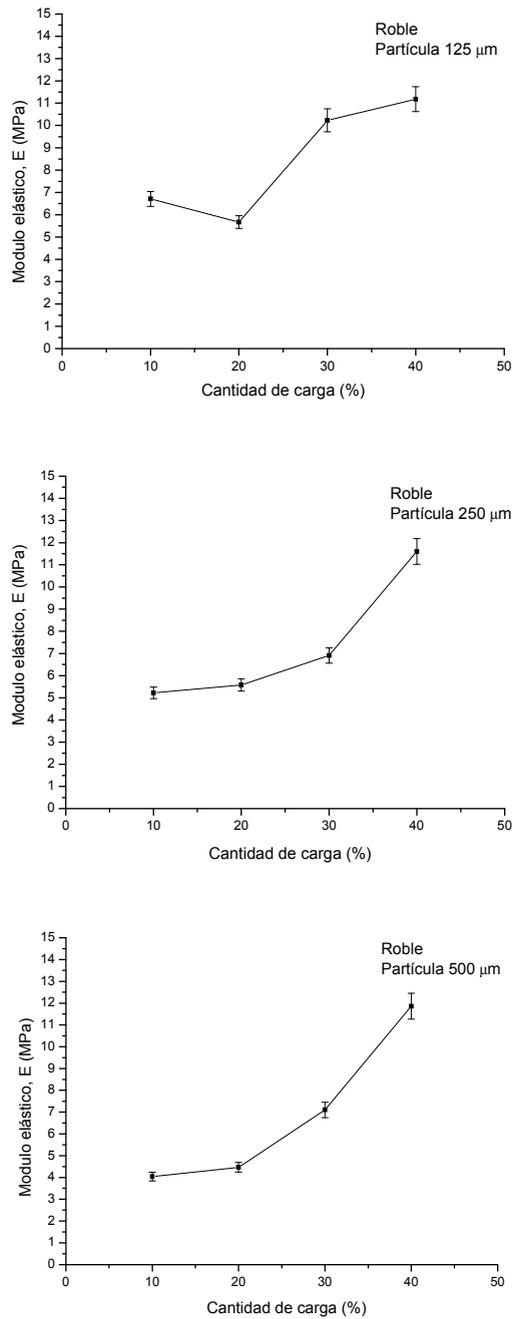


Figura IV.7. Gráficas del módulo elástico en función de la cantidad de carga de partículas de roble de 125, 250 y 500 micras

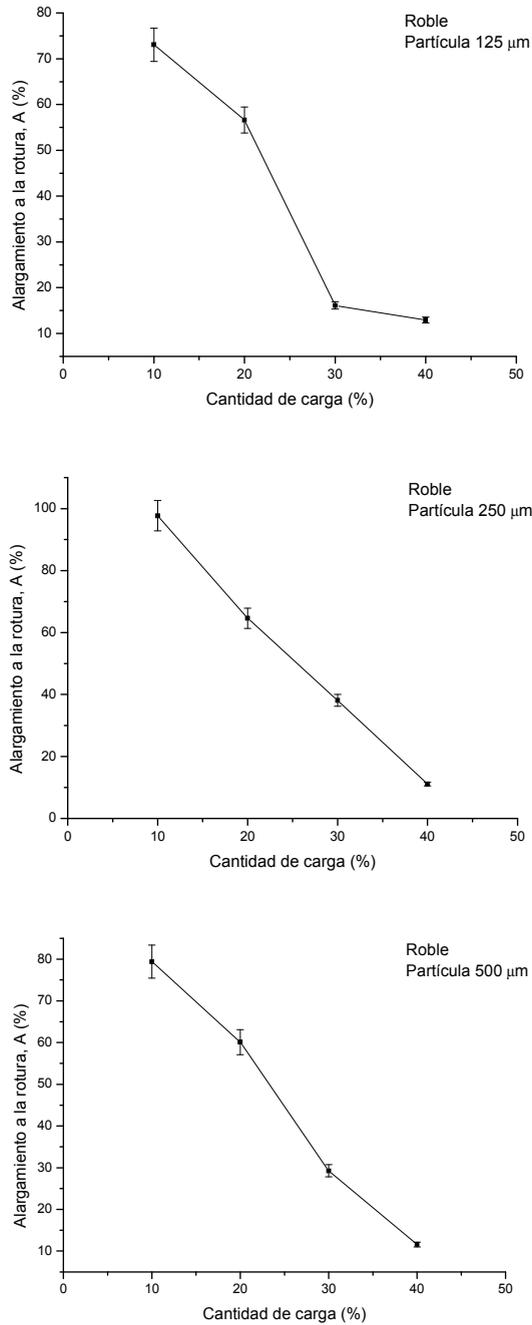


Figura IV.8. Gráficas del alargamiento a la rotura en función de la cantidad de carga de partículas de roble de 125, 250 y 500 micras

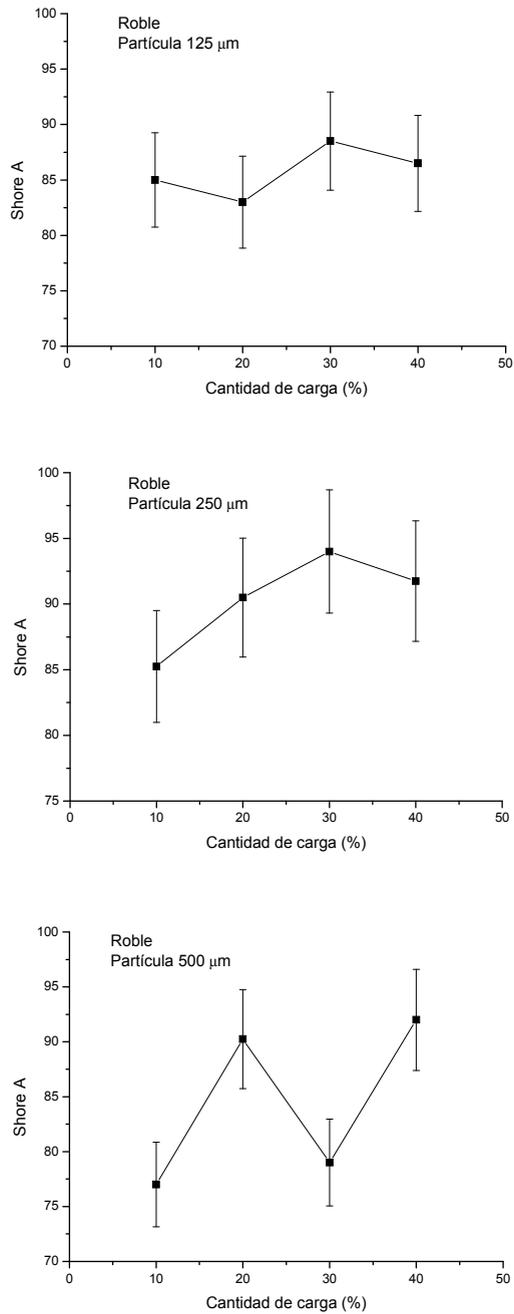


Figura IV.9. Gráficas de la dureza Shore A en función de la cantidad de carga de partículas de roble de 125, 250 y 500 micras

En la Figura IV.7 se observa que el módulo elástico tiende a crecer a medida que aumenta el porcentaje de carga, siendo el valor máximo muy parecido para las tres granulometrías. Este crecimiento proporcional a la cantidad de carga es debido a la menor cantidad de pasta de plastisol en la mezcla, lo que provoca un aumento de la rigidez. Por este motivo el alargamiento a la rotura es menor al aumentar la cantidad de carga como se puede observar en la Figura IV.8. Al igual que en el caso de la tensión de rotura, el mayor alargamiento se produce para 250 micras de tamaño de partícula y un 10% de carga.

En cuanto a la dureza obtenida, Figura IV.9. no se pueden sacar conclusiones fiables ya que los datos obtenidos son muy variables. Al ser una propiedad puntual, depende si actúa sobre polímero o carga, los valores serán distintos, de ahí la elevada variabilidad de los resultados y solo se observa que a medida que aumenta el porcentaje de carga la dureza tiende a crecer. Además para las tres granulometrías el rango en el que se mueven las durezas es muy similar.

1.4. Comportamiento del composite en función de la distribución granulométrica

La distribución granulométrica es una de las variables que, además de la cantidad de carga, influyen en el comportamiento mecánico del material elaborado a base de plastisol vinílico y serrín de roble.

En la Figura IV.10. se puede observar que la tensión de rotura presenta una tendencia a disminuir para las tres granulometrías. También se puede observar que, dejando aparte a la granulometría de 250 micras, la tensión de rotura es más pequeña en la de 500 micras que en la de 125 micras en todos los casos menos para el del 30 % de carga. La tendencia previsible es que a medida que aumenta el tamaño de partícula disminuya la tensión de rotura.

Respecto al módulo elástico, se observa la tendencia que a medida que disminuye la granulometría, este aumenta, exceptuando el caso del 40 % de carga.

El alargamiento crece a medida que aumenta la granulometría de 125 a 250 micras pero disminuye para tamaños de 500 micras situándose esta granulometría en medio de las anteriores, excepto para el 40 % de carga.

La dureza presenta unos resultados que no se ajustan a ningún patrón presentando un comportamiento, en general, con muy poca variación lo que dificulta su caracterización. Este comportamiento es debido a que prevalece el efecto de la matriz sobre el de la partícula de refuerzo en este tipo de material, debido al procedimiento de ensayo (UNE-EN ISO 868).

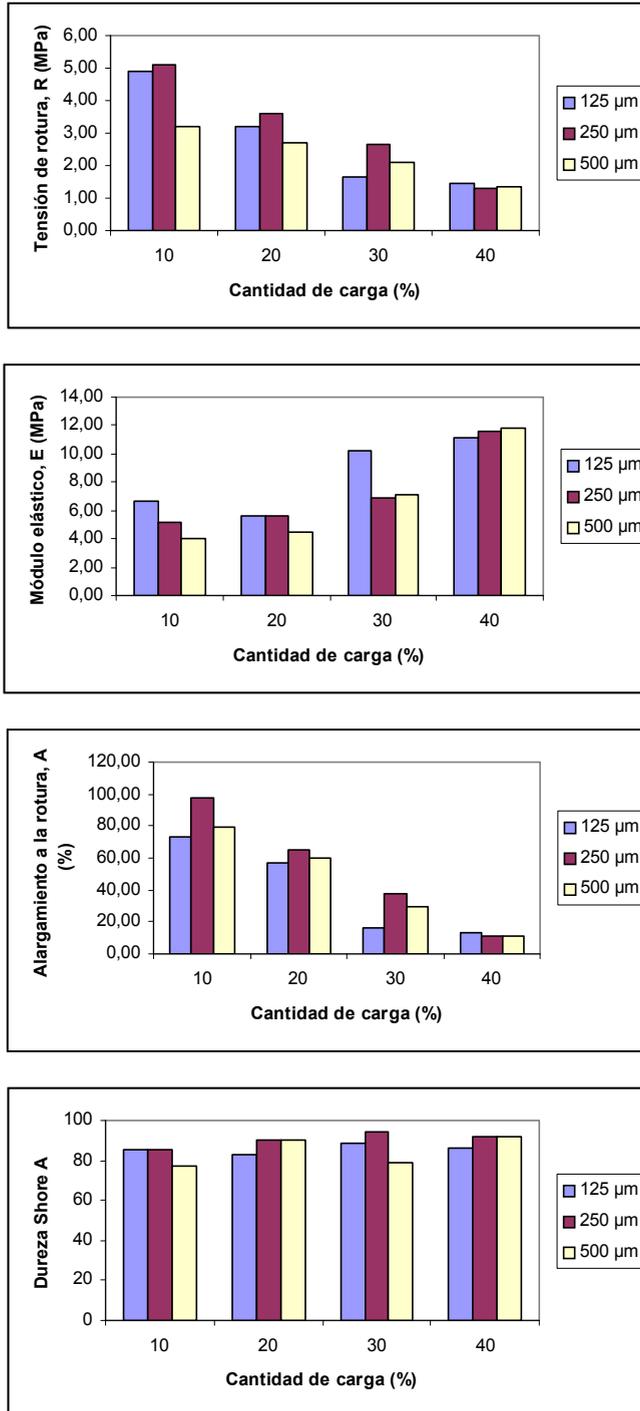


Figura IV.10. Propiedades mecánicas del composite en función de la granulometría

1.5. Optimización de mezclas industriales

Una vez concluido el análisis de cada una de las distintas variables que intervienen e influyen en las prestaciones mecánicas finales del material obtenido con este tipo de mezclas de plastisoles vinílicos mezclados con cargas celulósicas, se debe tener en cuenta que lo que se pretende es obtener unas formulaciones óptimas, tanto para las características resistentes como para las características dúctiles, por lo que se deben seleccionar aquellas formulaciones que reúnan las características óptimas.

Para una correcta selección, se evalúan y analizan los valores máximos obtenidos en las formulaciones preparadas para cada una de las variables que intervienen en la mezcla, dado que estas influyen de forma decisiva en la respuesta mecánica final del material.

En la Tabla IV.3. se indican los valores máximos obtenidos y sus formulaciones.

Tabla IV.3. Máximos valores obtenidos en las probetas cargadas con serrín de roble

	Valor	Cantidad de carga (%)	Granulometría (μm)
Tensión de rotura R (MPa)	5,1	10	250
Módulo elástico E (MPa)	11,9	40	500
Alargamiento a la rotura, A (%)	97,7	10	250
Dureza Shore A	92	40	500

1.6. Morfología de la fractura

A continuación se muestra las imágenes de la zona de la rotura a distintos aumentos.

En la Figura IV.11. se observa la morfología de la fractura del plastisol vinílico con carga procedente de serrín de roble a 16X aumentos.

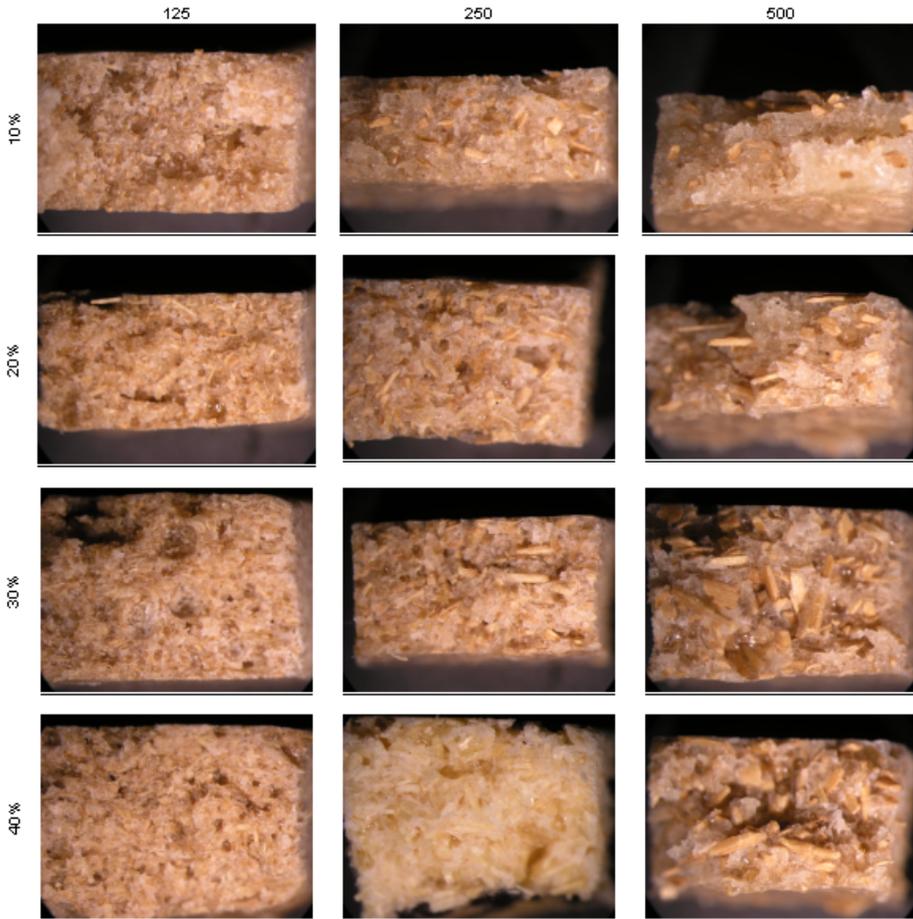


Figura IV.11. Imágenes de la rotura correspondientes al PVC plastificado con carga de serrín de roble a 16X

Para distintos tamaños de partícula de carga, la morfología superficial de las roturas obtenidas tras el ensayo de tracción de probetas de plastisol vinílico con partículas de roble, se caracteriza por presentar un aspecto marrón-claro típico de la madera de roble de la que proceden las partículas de carga de este material compuesto.

Para partículas de 125 μm se observa como la superficie de rotura es muy homogénea para un 10% y 20% de carga, mientras que va perdiendo dicha uniformidad al aumentar la carga, observándose para un 40% cómo aparece una superficie de fractura más rugosa, con más cantidad de cavidades y poros.

La serie de 250 μm presenta el mismo efecto anteriormente descrito, correspondiendo la máxima uniformidad al 10% de porcentaje de carga añadida, mientras que las cantidades de 30 y 40% son poco uniformes.

La serie de 500 μm para cualquier porcentaje de carga añadida presenta falta de uniformidad en la superficie de fractura producida tras el proceso de deformación plástica previa la rotura.

En la Figura IV.12. se observa la morfología de la fractura del plastisol vinílico con carga procedente de serrín de roble a 50X aumentos.

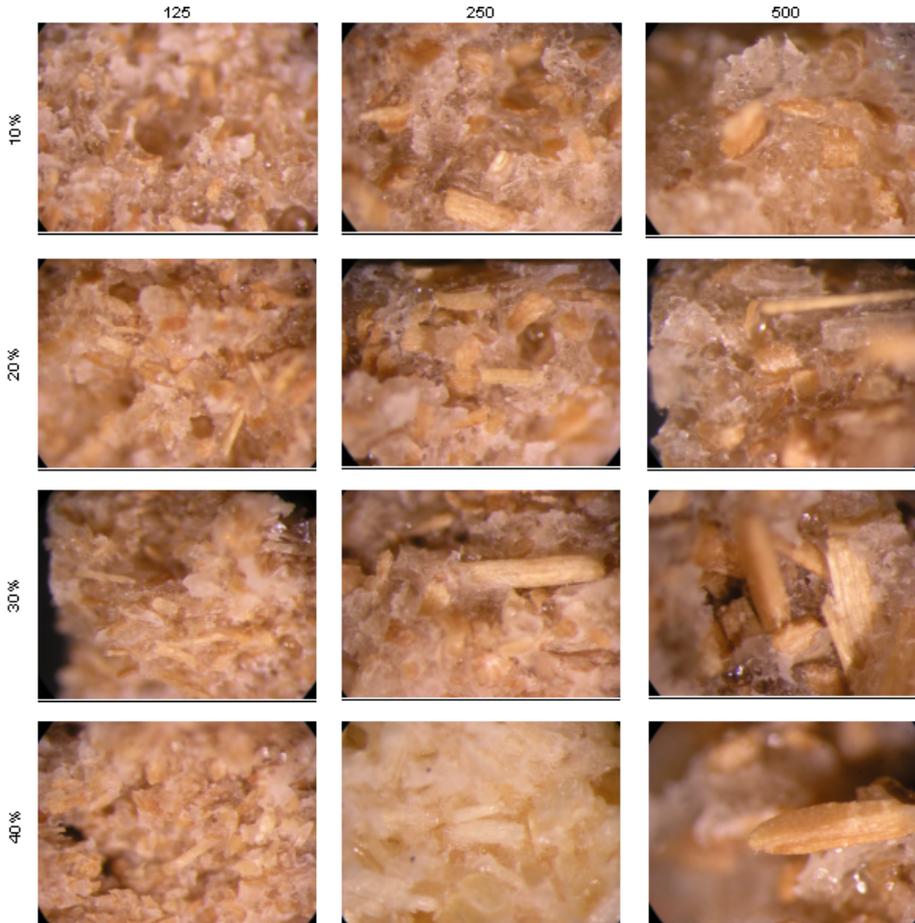


Figura IV.12. Imágenes de la rotura correspondientes al PVC plastificado con carga de serrín de roble a 50X

Al analizar con más detalle la naturaleza de la morfología superficial de la fractura mediante la lupa estereomicroscópica a 50 aumentos, se observa cómo para los tres tamaños de partícula y porcentaje de carga del 10%, la rotura es típicamente dúctil debido al desgarro sufrido por la matriz vinílica con alta deformación plástica, caracterizada por las formas redondeadas de rotura y “fluidas” de la zona “lechosa” correspondiente a la matriz. Y dentro de esta serie de 10%, hay mas homogeneidad

para 125 μm , mientras que para tamaños de 500 μm , el tamaño de partícula tan grosero ya se individualiza en la superficie de la zona de rotura. No obstante, a pesar de la ductilidad de los materiales, la presencia de las cargas incoherentes con la matriz conduce a valores de alargamiento notablemente inferiores al material no cargado.

A medida que aumenta el % de carga añadida, se observa con más claridad cómo durante el proceso de tracción, la tensión produce deformación plástica sobre la matriz vinílica dando lugar a rugosidades en la topografía de la zona de rotura más pronunciadas al aumentar el porcentaje de carga. Además el aumento del tamaño de partícula favorece una estructura muy descohesionada de la superficie de fractura. Se observa cómo se distinguen claramente de forma individualizada las partículas de carga, y cómo no existe una entrecara entre matriz y carga.

Este análisis morfológico permite analizar la falta de adhesión entre la matriz y la carga, lo que justifica el comportamiento mecánico de este material compuesto, analizado anteriormente. La adhesión óptima se consigue para bajos porcentajes de carga y pequeños tamaños de partícula debida precisamente a un mayor contacto matriz-carga, y que justifica la uniformidad observada a 50 aumentos para un 10% y 20% de carga y tamaños de partícula de 125 μm .

1.7. Estudio de la entrecara entre matriz y carga

El estudio mediante la microscopía electrónica de barrido de las morfologías de las superficie de fractura por tracción de estos materiales, pone de manifiesto cómo alrededor de las partículas de carga no hay continuidad de la matriz. Además, debido a la distinta naturaleza de las superficies, ambas partes no presentan una buena cohesión. Esta falta de continuidad provoca un importante efecto de concentración de tensiones alrededor de las partículas por lo que el material compuesto rompe con menor tensión y menor alargamiento, al aumentar el contenido en cargas. ([83] *Awal et al., 2009*)

Esta fragilización del material compuesto al aumentar el porcentaje de carga, cualquiera que sea el tamaño de partícula, es debido a la falta de adhesión entre la matriz y la carga.

En las siguientes microfotografías se puede observar el detalle de la falta de interacción al aparecer falta de continuidad de la matriz alrededor del perímetro de toda la partícula celulósica, lo que favorece acumulación de tensiones en esta zona, y como consecuencia el material compuesto se enfragiliza.

En primer lugar se muestran las microfotografías de los compuestos con partículas de 125 μm .

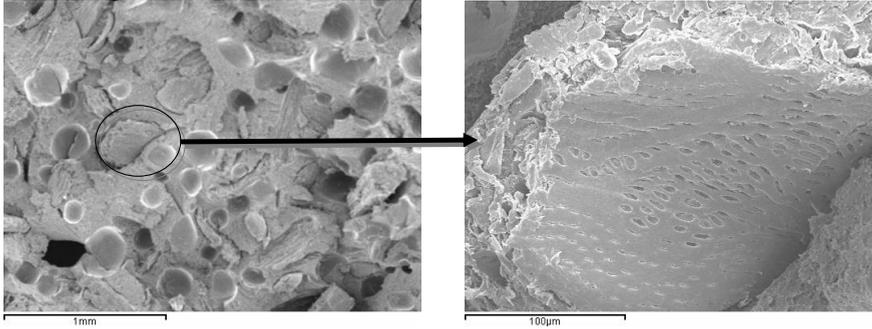


Figura IV.13. Microfotografías SEM de superficie de fractura del composite PVC-DINCH. Partículas de 125 µm y 10 % de carga (50X y 500X)

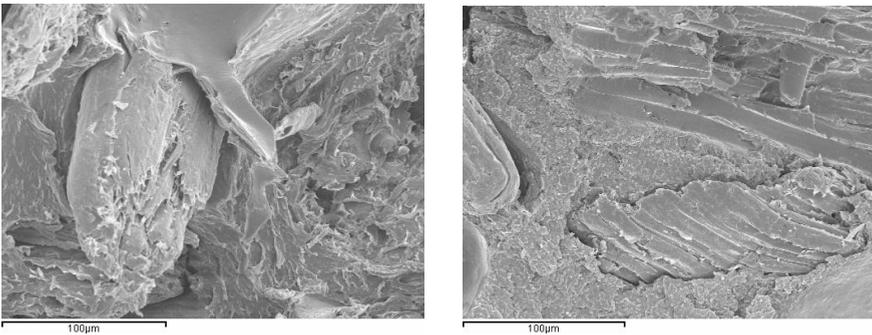


Figura IV.14. Microfotografías SEM de superficie de fractura del composite PVC-DINCH. Partículas de 125 µm para 20 y 30 % de carga (500X)

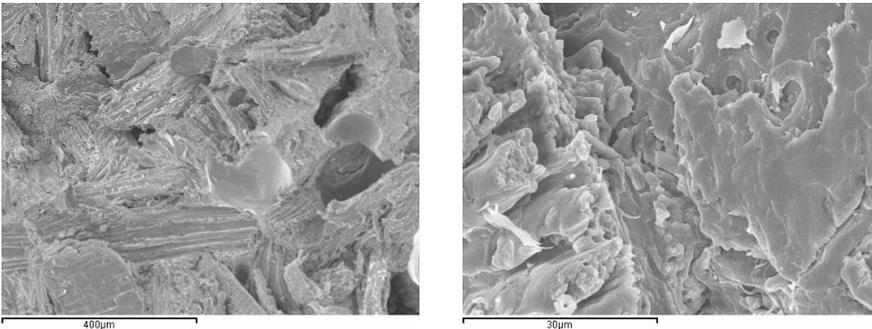


Figura IV.15. Microfotografías SEM de superficie de fractura del composite PVC-DINCH. Partículas de 125 µm y 40 % de carga (150X y 2000X)

Como se ha comentado anteriormente, la cohesión entre matriz y partículas de carga no es óptima. En la Figura IV.13 se muestra la morfología de la superficie, observando claramente la matriz, las partículas de carga y pequeñas cavidades, posiblemente debido a burbujas de aire o a partículas que no se han adherido correctamente. En detalle aparece una de las partículas de carga que han conseguido permanecer en la matriz. Estas partículas que permanecen en la matriz (Figura IV.14) no presentan una

adecuada adhesión a la matriz por los huecos u holguras existentes entre ambas, lo cual produce una disminución en la continuidad y un descenso de las propiedades mecánicas, efecto que se acentúa además al aumentar el porcentaje de carga, ya que la presencia de matriz es mucho menor y aumenta la cantidad de partículas de carga. Para observar la matriz, en la Figura IV.15 podemos ver su superficie a 2000X con lo que se muestra su aspecto fluido fruto del comportamiento dúctil que experimenta el material durante su rotura.

A continuación se muestran las microfotografías de los compuestos con partículas de carga de 250 μm . Se puede ver cómo el tamaño de las partículas es superior y su forma es más alargada.

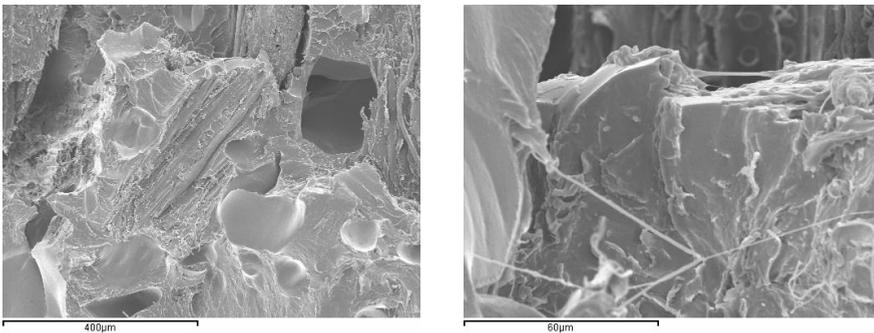


Figura IV.16. Microfotografías SEM de superficie de fractura del composite PVC-DINCH. Partículas de 250 μm y 10 % de carga (150X y 1000X)

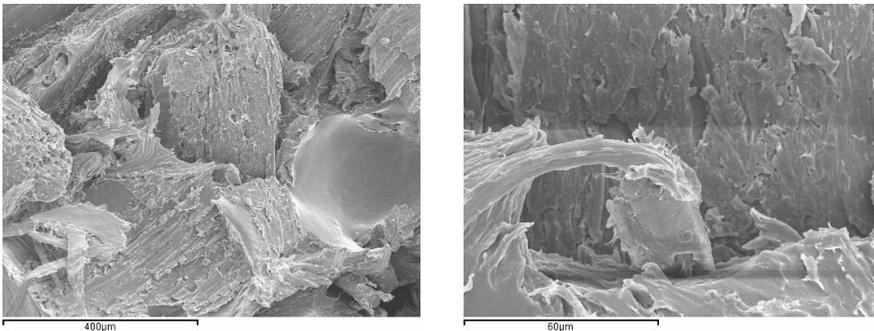


Figura IV.17. Microfotografías SEM de superficie de fractura del composite PVC-DINCH. Partículas de 250 μm y 20 % de carga (150X y 1000X)

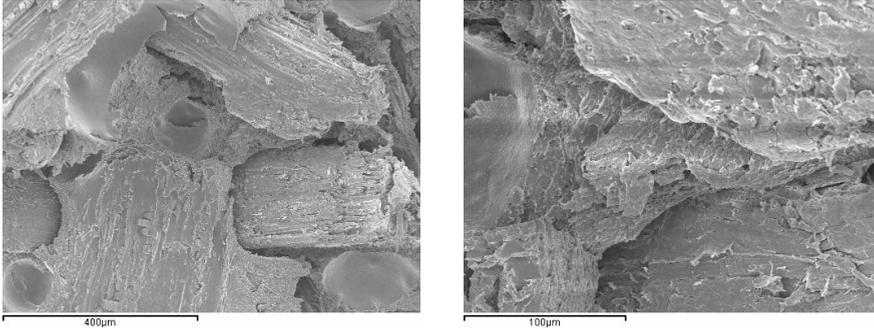


Figura IV.18. Microfotografías SEM de superficie de fractura del composite PVC-DINCH. Partículas de 250 µm y 30 % de carga (150X y 500X)

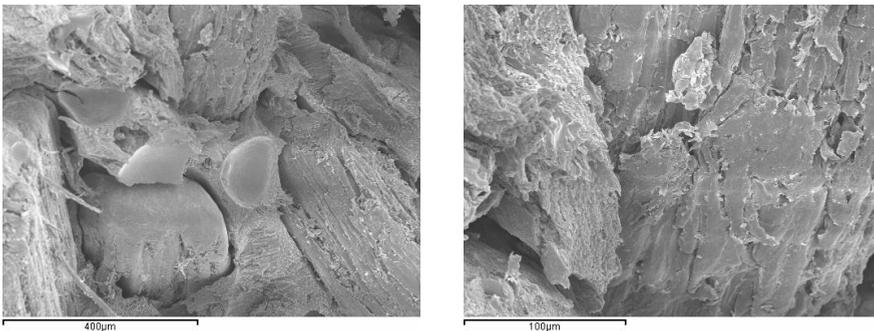


Figura IV.19. Microfotografías SEM de superficie de fractura del composite PVC-DINCH. Partículas de 250 µm y 40 % de carga (150X y 500X)

Debido al superior tamaño de las partículas estas se distinguen mejor y su morfología queda más marcada. Al igual que en las partículas de 125 µm se observa una mayor densidad de partículas al aumentar el porcentaje de carga, dejando menos espacio a la matriz.

En la Figura IV.16 y 17 se observa a 1000X cómo ha fluido la matriz durante el alargamiento, llegando a formarse “hilos” y “olas” de plastisol respectivamente durante el alargamiento. Por otro lado, los huecos entre fibra y matriz culpables de la falta de continuidad del compuesto que se mencionan anteriormente son claramente visibles en la Figura IV.18 y 19.

Por último se muestran los compuestos con partículas de carga de 500 µm los cuales presentan las partículas más grandes. En este caso se observan los mismos fenómenos que en los anteriores, si bien, debido al mayor tamaño de las partículas y a la falta de adhesión con la matriz, a estas les cuesta más trabajo permanecer embebidas en la matriz durante el alargamiento a la rotura.

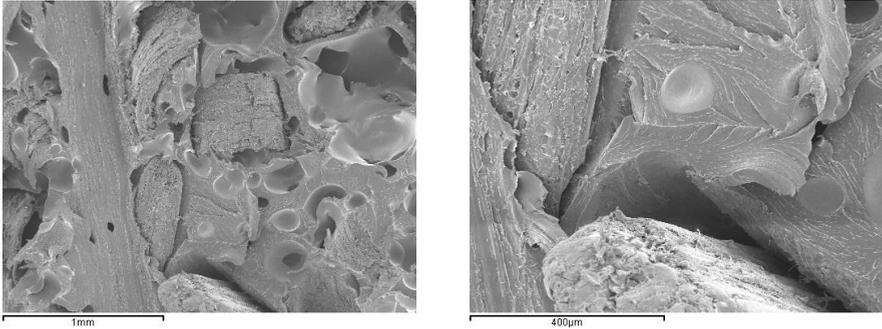


Figura IV.20. Microfotografías SEM de superficie de fractura del composite PVC-DINCH. Partículas de 500 µm y 10 % de carga (50X y 150X)

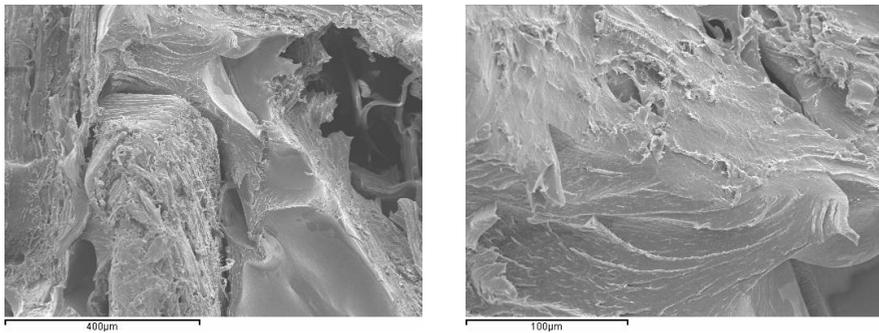


Figura IV.21. Microfotografías SEM de superficie de fractura del composite PVC-DINCH. Partículas de 500 µm y 20 % de carga (150X y 500X)

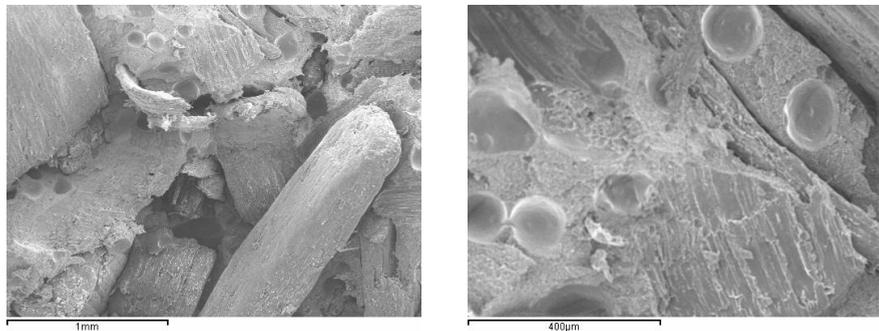


Figura IV.22. Microfotografías SEM de superficie de fractura del composite PVC-DINCH. Partículas de 500 µm y 30 % de carga (50X y 150X)

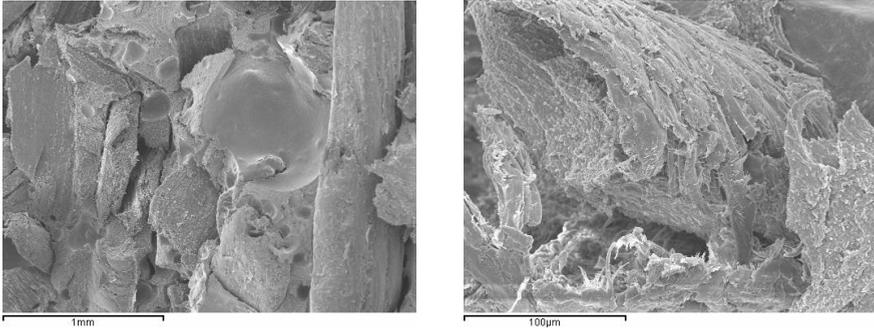


Figura IV.23. Microfotografías SEM de superficie de fractura del composite PVC-DINCH. Partículas de 500 μm y 40 % de carga (50X y 500X)

Como se observa en la Figura IV.20, el mayor tamaño de la partícula propicia que los huecos existentes también sean mayores, por lo que empeora el comportamiento. En algunos casos la carga permanece en la superficie casi sin contacto alguno con la matriz, como se muestra en la Figura IV. 22 y 23.

Por otro lado el comportamiento de la matriz es el mismo que en los casos anteriores experimentando un alargamiento fluido como se observa en la Figura IV.21 en la microfotografía de 500X.

1.8. Conclusiones parciales

El análisis experimental ha determinado que a medida que aumenta el porcentaje de carga, disminuye características mecánicas. En cuanto al tamaño de partícula, los resultados no permiten prever una tendencia aunque en algunos casos a medida que aumenta el tamaño de la partícula los resultados empeoran.

La mayor tensión de rotura y el mayor alargamiento a la rotura se obtienen con un tamaño de partícula de 250 micras y una cantidad de carga del 10 %.

El modulo elástico alcanza el máximo con un tamaño de partícula de 500 micras y una cantidad de carga del 40 %

La dureza máxima se alcanza con un 40% de carga y 500 micras de tamaño de partícula.

Estéticamente se alcanza un acabado superficial óptimo con tamaños de partículas de 250 μm .

Para analizar el mecanismo que ha producido esta disminución de la respuesta mecánica del material analizado, tanto desde el punto de vista resistente como dúctil, es muy interesante estudiar la estructura interna que presentan estos materiales compuestos.

Esta fragilización del material observada al aumentar el porcentaje de carga, cualquiera que sea el tamaño de partícula, es debido a la falta de adhesión entre la matriz y la carga por lo que se produce un efecto de concentración de tensiones provocado por la presencia de cargas con poca interacción con la matriz polimérica.

Por este motivo se hace necesario aplicar un método que permita compatibilizar ambas partes y mejorar su adhesión ya que de ese modo la respuesta mecánica obtendría una mejora considerable.

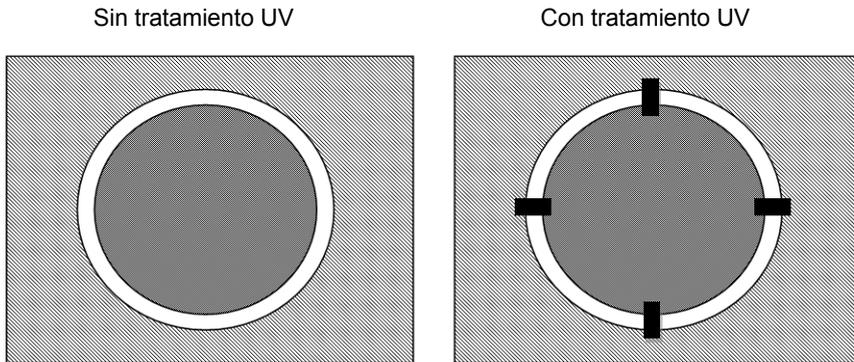


Figura IV.24. Esquema del estado de la entrecara matriz-carga, con y sin tratamiento de radiación UV

2. Estudio y optimización de las variables del proceso de radiación UV

Para realizar este estudio se ha elegido la formulación que peores propiedades mecánicas ha proporcionado ya que es la más susceptible de mejora. Las pruebas se llevaran a cabo con un porcentaje de carga del 40% en las tres granulometrías dadas, 125, 250 y 500 μm

2.1. Morfología de la superficie de las mezclas

La obtención de las imágenes se ha realizado con el mismo equipo y siguiendo el mismo procedimiento operatorio que en el caso anterior.

Como se puede observar en la Figura IV.25, el aspecto superficial es muy similar en todos los casos, a excepción de la aparición de burbujas en algunas placas. Por otro lado, se observa que alguna muestra es más oscura y esto se debe a los reflejos producidos por efecto de la luz.

Por todo ello se puede deducir que el tiempo de exposición no afecta a la apariencia externa de las partículas y por tanto, no afecta al acabado superficial del composite ya que la aplicación del tratamiento ultravioleta no modifica visualmente el aspecto de las fibras.

A modo de ejemplo, solo se muestran las imágenes de las placas de 250 μm , ya que la superficie de los composites para las otras dos granulometrías, presentan el mismo aspecto superficial que en el caso de ausencia de tratamiento ultravioleta, es decir, presenta la misma tonalidad marrón caramelo debida al propio color de la madera de roble. Para la serie de 125 μm se observa un acabado muy homogéneo debido al pequeño tamaño de las partículas pudiendo diferenciarlas fácilmente debido a su tamaño en la serie de 500 μm .



Figura IV.25. Morfología de la superficie del composite con partículas de 250 μm y 40 % de carga en función del tiempo de exposición a la luz UV

2.2. Comportamiento del composite plastisol-carga en función del tiempo de exposición a radiación UV

A continuación se muestra un resumen de las características mecánicas obtenidas en las probetas de composite para las distintas granulometrías y un 40 % de carga en función del tiempo de exposición. Los valores obtenidos son el resultado del valor promedio del ensayo de 5 probetas.

Al igual que en el caso de la morfología superficial, el tratamiento ultravioleta no modifica la dureza de la superficie por lo que en este caso no se ha llevado a cabo el ensayo de dureza.

Tabla IV.4. Resumen de las características mecánicas en función del tiempo de irradiación

Tiempo (min)	Tensión de rotura, R (MPa)		
	125 μm	250 μm	500 μm
2	1,0	1,4	1,1
4	1,6	1,4	1,4
6	1,7	1,5	1,9
8	1,8	1,5	1,5
10	2,1	1,8	1,7
12	2,5	2,0	2,0
14	2,1	2,1	2,0

Tiempo (min)	Alargamiento a la rotura, A (%)		
	125 μm	250 μm	500 μm
2	4,6	10,4	12,5
4	15,4	11,4	19,7
6	14,3	10,4	27,6
8	14,5	13,9	22,5
10	18,0	18,0	29,7
12	30,5	32,0	22,0
14	18,1	28,4	23,7

Tiempo (min)	Módulo de elasticidad, E (MPa)		
	125 μm	250 μm	500 μm
2	21,7	13,3	9,2
4	10,7	14,8	7,0
6	12,1	10,8	7,2
8	12,7	9,9	6,6
10	11,9	6,4	5,7
12	8,4	7,5	9,2
14	12,0	13,3	8,4

La Figura IV.26 muestra en forma de graficas los datos anteriores del comportamiento del compuesto en función del tiempo de irradiación ultravioleta sobre la partícula. Se observa como la tensión de rotura tiende a aumentar con el tiempo de irradiación.

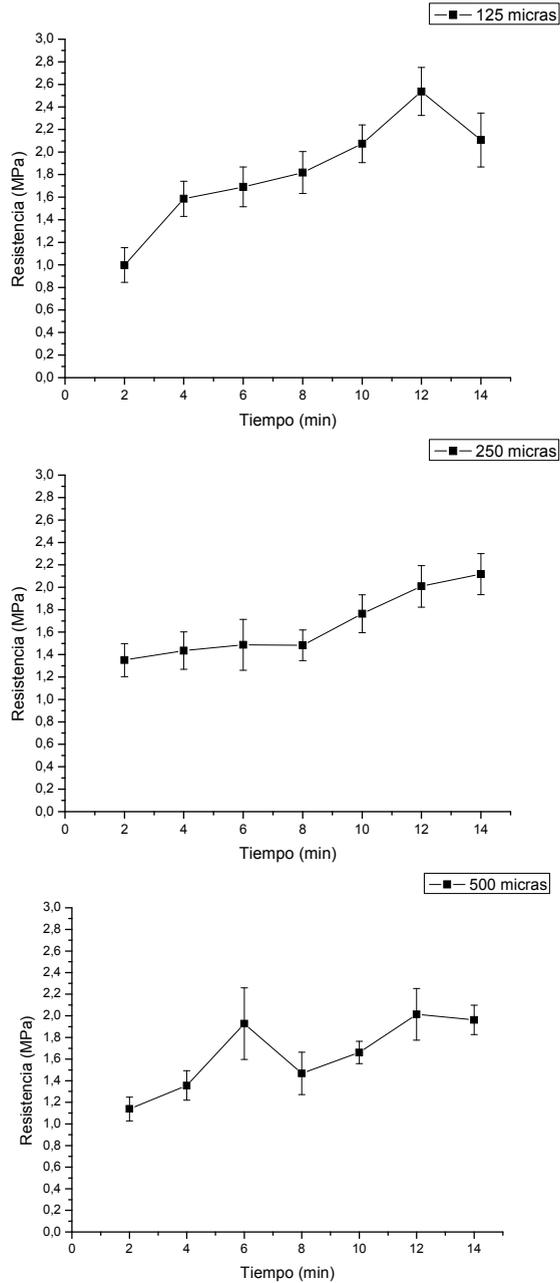


Figura IV.26. Gráficas de la tensión de rotura en función del tiempo de irradiación en partículas de roble de 125, 250 y 500 micras

A continuación se puede observar el mismo comportamiento para el alargamiento a la rotura. En este caso ocurrió algo similar al caso de la resistencia ya que el alargamiento tiende a mejorar cuanto mayor es el tiempo de irradiación.

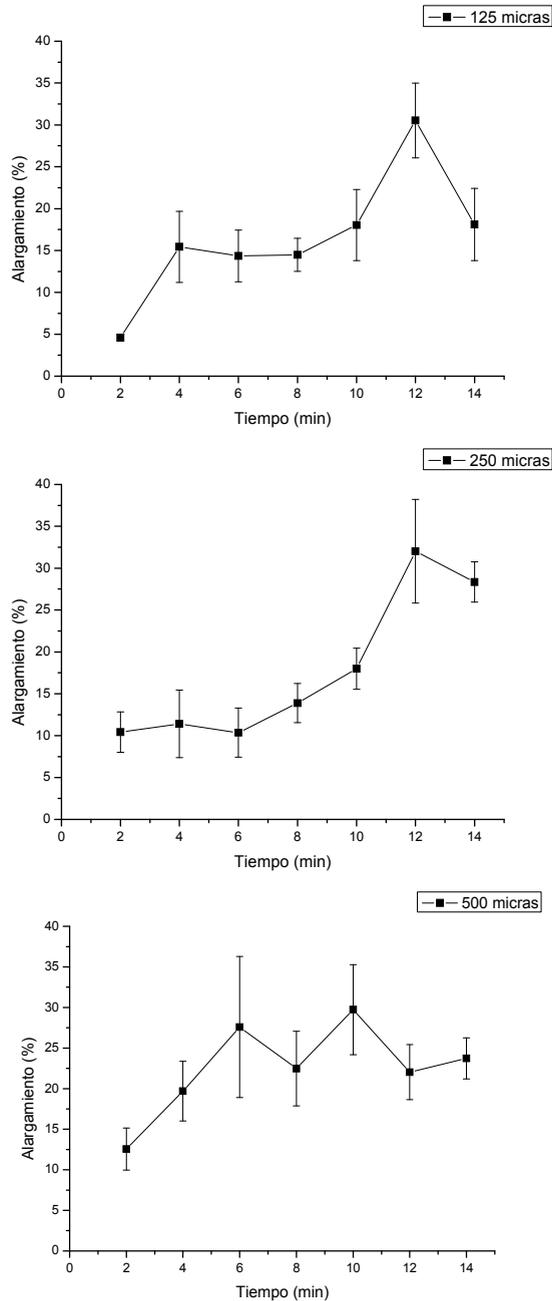


Figura IV.27. Gráficas del alargamiento a la rotura en función del tiempo de irradiación en partículas de roble de 125, 250 y 500 micras

Por último, en las siguientes gráficas se muestra la evolución del módulo elástico con el tiempo de irradiación. Como es de esperar, para tiempos bajos de irradiación, el alargamiento será mucho menor y romperá antes. Debido a que el alargamiento aumenta con el tiempo de irradiación, el módulo elástico tiende a disminuir, aunque para el tamaño de partícula de 500 μm su comportamiento no es el que cabría esperar.

De manera general se puede apreciar que a medida que aumenta el tiempo de exposición a la radiación UV, mejoran las propiedades correspondientes a la tensión de rotura y alargamiento a la rotura. Tal y como se ha comentado con anterioridad, estas propiedades son las más sensibles a los fenómenos de concentración de tensiones provocados por la baja interacción carga-matriz.

En este sentido se puede pensar que el tratamiento con radiación UV de las partículas de serrín de roble, mejora los fenómenos en la entrecara carga-matriz y ello es evidente de la observación de la evolución de la tensión de rotura y alargamiento a la rotura en función del tiempo de exposición a radiación UV. Lógicamente, al mejorar de forma significativa el % de alargamiento a la rotura, se produce una disminución paralela del módulo elástico del material.

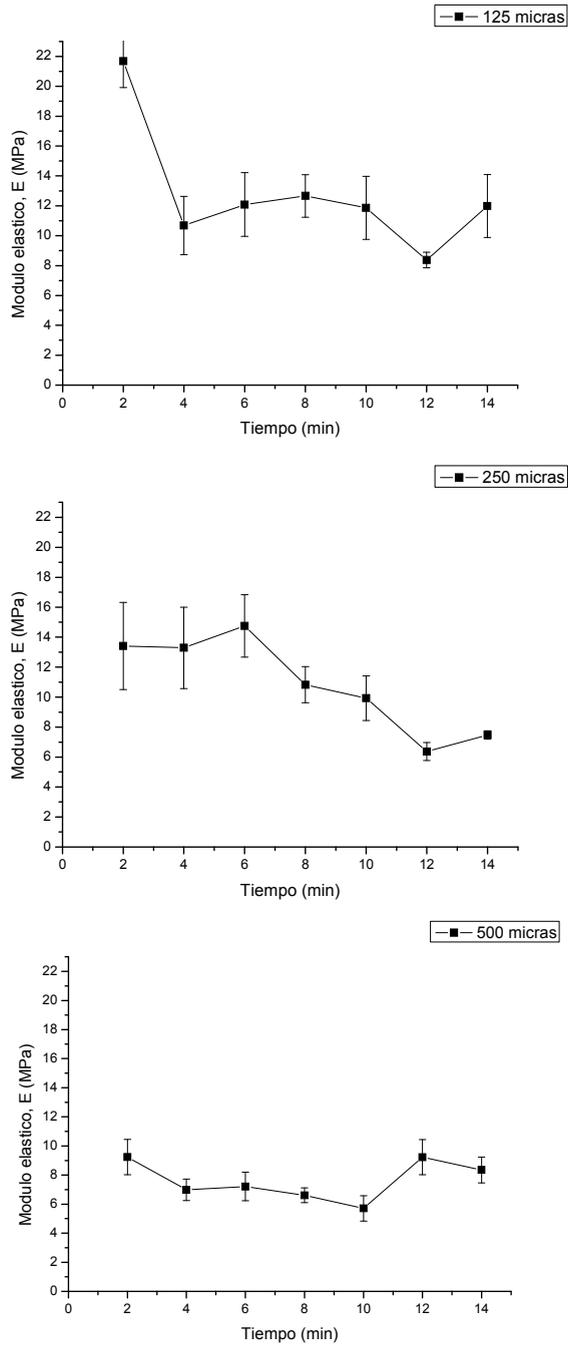


Figura IV.28. Gráficas del módulo elástico en función del tiempo de irradiación en partículas de roble de 125, 250 y 500 micras

2.3. Comportamiento del composite en función de la distribución granulométrica

A continuación se pone de manifiesto cómo dependiendo del tamaño de la partícula, la radiación ultravioleta proporciona diferentes valores para un tiempo de irradiación dado.

En la Figura IV.29 se puede observar cómo en la mayoría de los casos, el composite con partícula de 125 μm presenta mayor resistencia, consiguiendo un valor máximo para 12 minutos de irradiación, a excepción de 2 y 6 minutos.

La tónica general es que con la partícula de 125 μm se obtienen los mejores resultados, seguida de la de 250 μm y la de 500 μm .

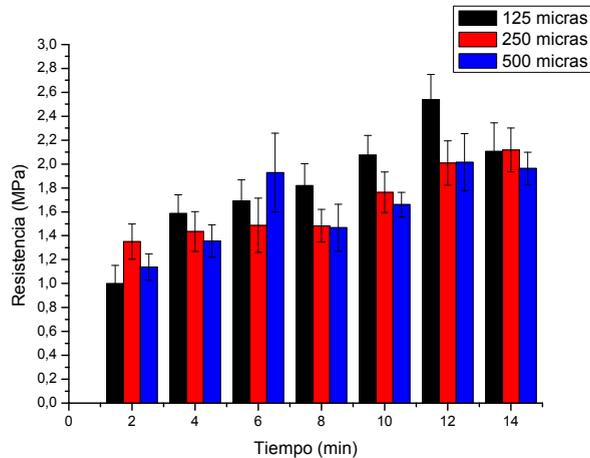


Figura IV.29. Tensión de rotura en función de la granulometría y del tiempo de irradiación

En la siguiente figura se observa cómo en conjunto, el máximo alargamiento a la rotura se consigue con las partículas de 500 μm , exceptuando el caso de 12 y 14 minutos.

Por otro lado se observa que el máximo valor se obtiene con la carga de 250 μm y un tiempo de 12 minutos, aunque para el resto de tiempos se consiguen resultados más bien discretos, siendo superado en 4, 6, 8 y 10 minutos.

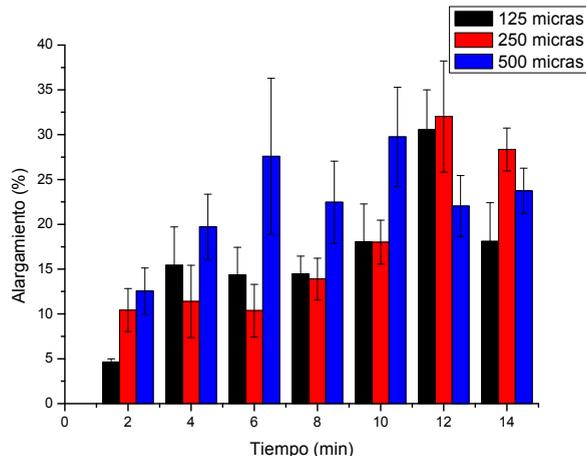


Figura IV.30. Alargamiento a la rotura en función de la granulometría y del tiempo de irradiación

Por último, la Figura IV. 31 muestra el módulo elástico y cómo se ha comentado anteriormente, disminuye con el tiempo de irradiación. Por otro lado se observa como el máximo resultado se obtiene con la partícula de 125 μm y 2 minutos de irradiación.

La tendencia general es que los máximos valores se obtienen con 125 μm de tamaño de partícula, seguida de la de 250 μm y por último la de 500 μm , aunque para 4 y 12 minutos esto no ocurre.

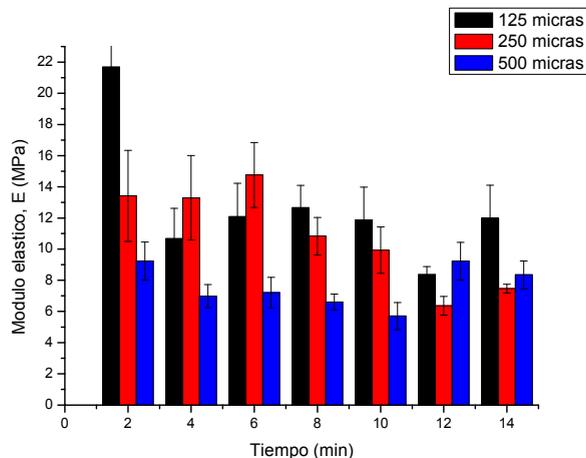


Figura IV.31. Módulo elástico en función de la granulometría y del tiempo de irradiación

2.4. Optimización de mezclas industriales

Como en el apartado anterior, concluido el análisis de cada una de las distintas variables que intervienen e influyen en las prestaciones mecánicas finales del composite, se debe tener en cuenta que lo que se pretende es obtener unas formulaciones óptimas, tanto para las características resistentes como para las características dúctiles, por lo que se deben seleccionar aquellas formulaciones que reúnan las características óptimas.

Para una correcta selección, se evalúan y analizan los valores máximos obtenidos en las formulaciones preparadas para cada una de las variables que intervienen en la mezcla, dado que estas influyen de forma decisiva en la respuesta mecánica final del material.

En la Tabla IV.5. se indica los valores máximos obtenidos y sus formulaciones.

Tabla IV.5. Máximos valores obtenidos para los composites con un 40 % de carga en función del tiempo de irradiación y de la granulometría

	Valor	Tiempo de Irradiación (min)	Granulometría (μm)
Tensión de rotura R (MPa)	2,537	12	125
Alargamiento a la rotura A (%)	32,020	12	250
Módulo elástico E (MPa)	21,676	2	125

2.5. Morfología de la fractura

A continuación se estudia la superficie de rotura de las probetas en función del tiempo de irradiación. Se observa que la sección de todas las probetas presenta el mismo aspecto marrón claro típico de la madera de roble.

Por otro lado, debido al pequeño tamaño de las partículas de 125 μm es muy difícil cuantificar la interacción entre fibra y matriz. En cambio en las partículas más grandes se observa que a medida que aumenta el tiempo de exposición, presenta una superficie más homogénea y con menor número de partículas sobresaliendo, lo que indica una mayor interacción entra carga y matriz. Para una mejor comprensión de este proceso se ha recurrido a la microscopía electrónica de barrido, que será objeto

de estudio en el apartado siguiente, donde se realizará un estudio de las microfotografías de la superficie de las fracturas.

En cuanto a las cavidades, es un fenómeno que debido a la naturaleza del proceso de preparación de las mezclas, es imposible evitar, por lo que se toma por aleatorio, aunque influye notablemente en las características mecánicas.

En la Figura IV.32 se muestra el aspecto en función del tiempo de irradiación de la sección de rotura a 16X y en la Figura IV.33 se muestra el aspecto a 50X.

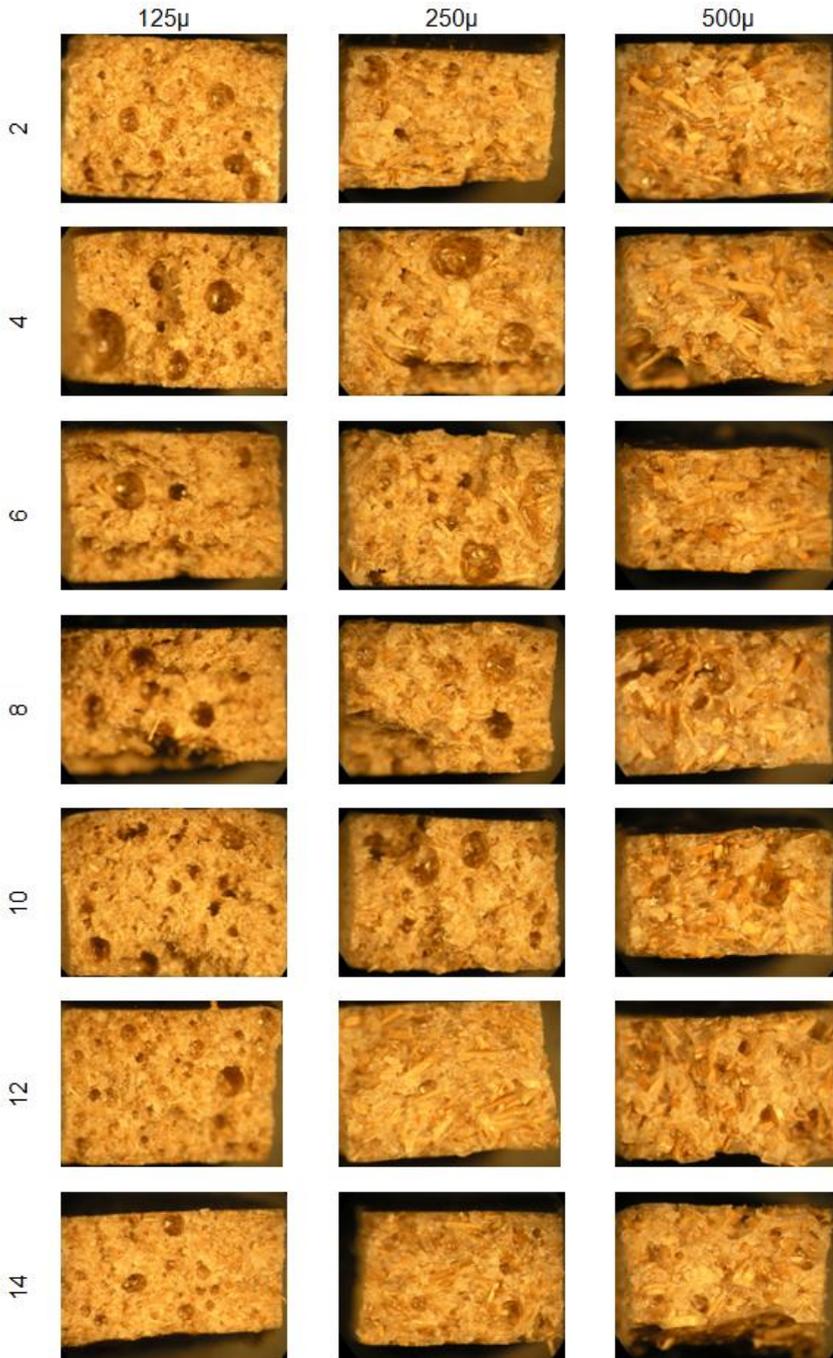


Figura IV.32. Superficie de rotura en función del tiempo a 16X

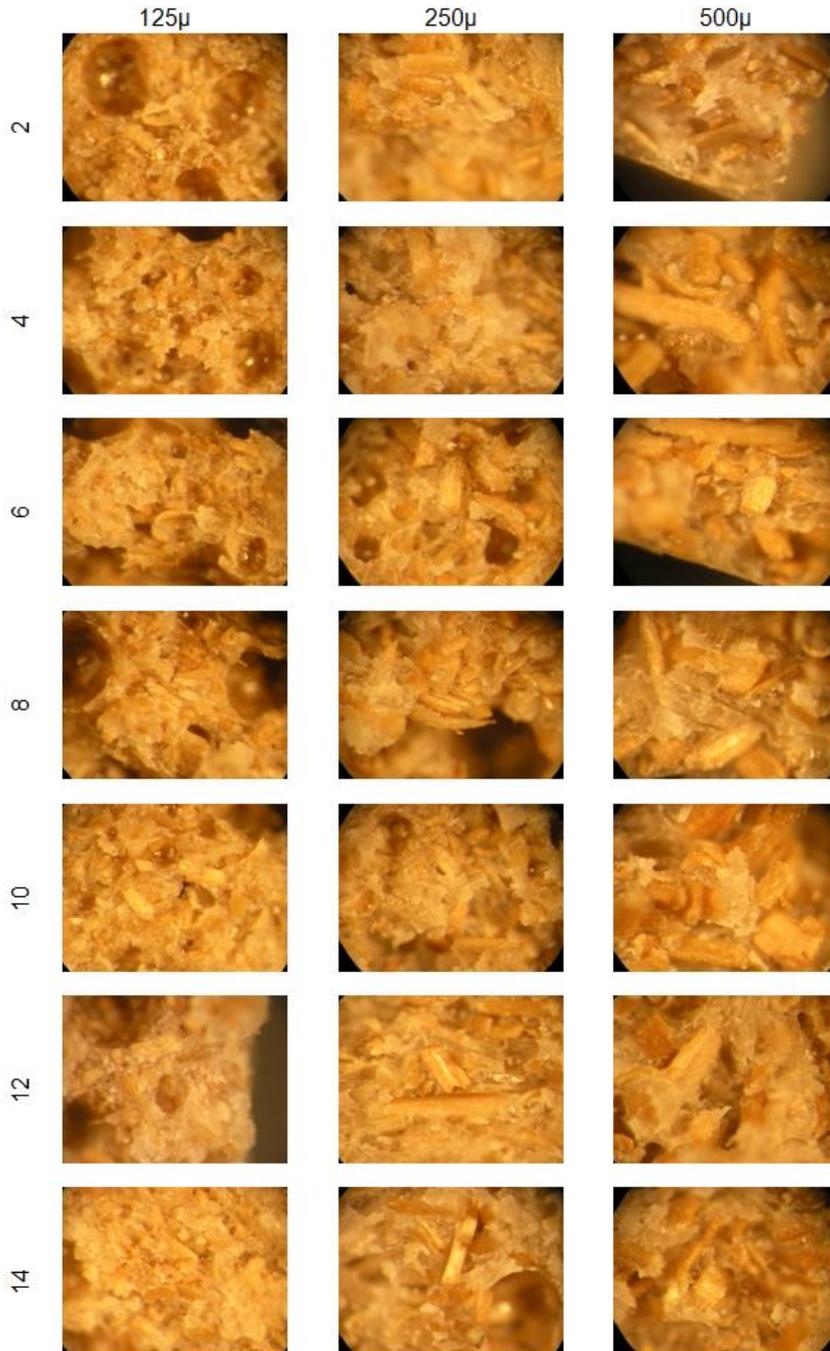


Figura IV.33. Superficie de rotura en función del tiempo a 50X

Al analizar con más detalle la superficie de fractura se observa que existe una mayor compactación en el caso de las partículas de 125 μm y presenta un aspecto menos cohesionado en los tamaños mayores aunque este mejora a medida que aumenta el tiempo de irradiación.

La rotura sigue siendo dúctil debido al desgarro que sufre la matriz vinílica con alta deformación plástica, aunque a medida que aumenta el tiempo, esa matriz desgarrada es capaz de arrastrar partículas de carga, lo que indica que la adhesión mejora.

2.6. Estudio de los fenómenos de entrecara entre matriz y carga con tratamiento UV

A continuación y al igual que en el caso anterior, mediante la observación de la sección de rotura de las probetas se ha estudiado el efecto que el tratamiento ultravioleta ha tenido lugar sobre las cargas, con el cual se pretende mejorar la interacción entre matriz y carga.

En primer lugar se muestran las microfotografías de los compuestos con partículas de 125 μm . Hay que recordar que en este caso todas las formulaciones son al 40% de carga.

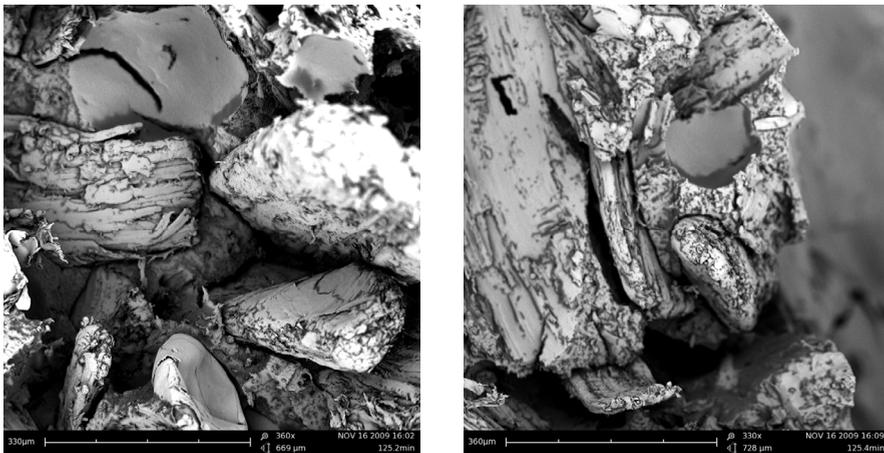


Figura IV.34. Microfotografías SEM de superficie de fractura del composite PVC-DINCH. 125 μm . 2 y 4 minutos de exposición UV (360x y 330x)

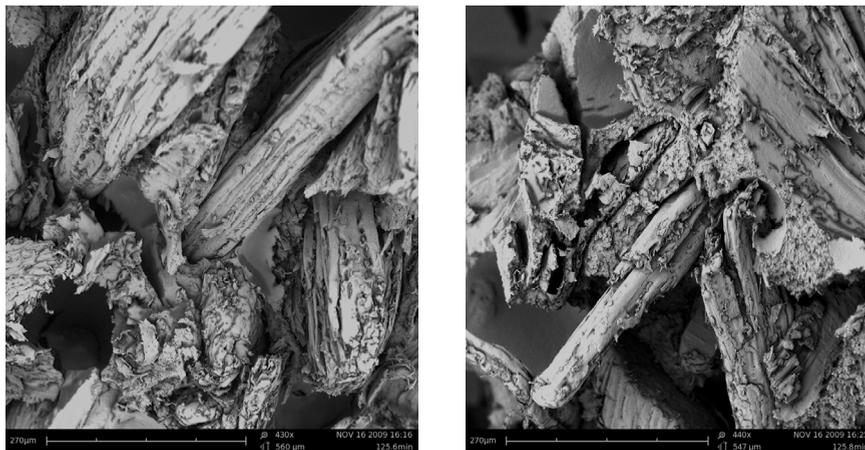


Figura IV.35. Microfotografías SEM de superficie de fractura del composite PVC-DINCH. 250µm. 6 y 8 minutos de exposición UV. (430x y 440x)

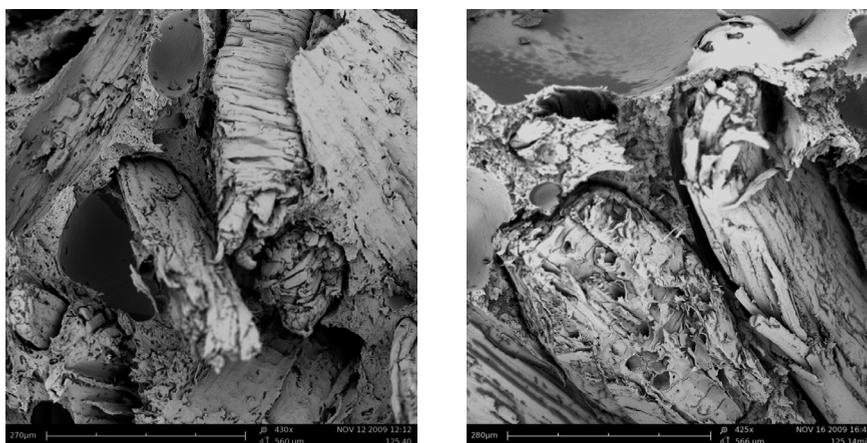


Figura IV.36. Microfotografías SEM de superficie de fractura del composite PVC-DINCH. 125µm. 12 y 14 minutos de exposición UV. (430x y 425x)

Después de haber expuesto las fibras a la radiación UV se puede observar cómo cambia la morfología de la superficie de fractura y la disposición de las partículas en el seno de matriz. En la Figura IV.34 se observa cómo en el caso de 2 minutos de irradiación, las partículas se encuentran muy poco adheridas a la matriz termoplástica y aparecen huecos donde debería haber fibras que se han desacoplado fácilmente debido a la falta de adhesión. En las figuras siguientes se observa como a medida que aumenta el tiempo de radiación la matriz “abraza” mejor las fibras y es capaz de retenerlas durante el alargamiento hasta la rotura, provocando en algunos casos la rotura de la fibra. Este fenómeno se observa en la Figura IV.36 donde se observan

extremos fracturados en las fibras debido a que permanecen integradas en la matriz. Cabe destacar que las partículas con mayor tiempo de irradiación presentan el mismo aspecto que el resto, por lo que estas no se queman ni sufren desgaste alguno.

A continuación se muestra el estudio para el caso de las microfotografías de los compuestos con partículas de 250 μm .



Figura IV.37. Microfotografías SEM de superficie de fractura del composite PVC-DINCH. 250 μm . 2 y 4 minutos de exposición UV. (385x y 365x)

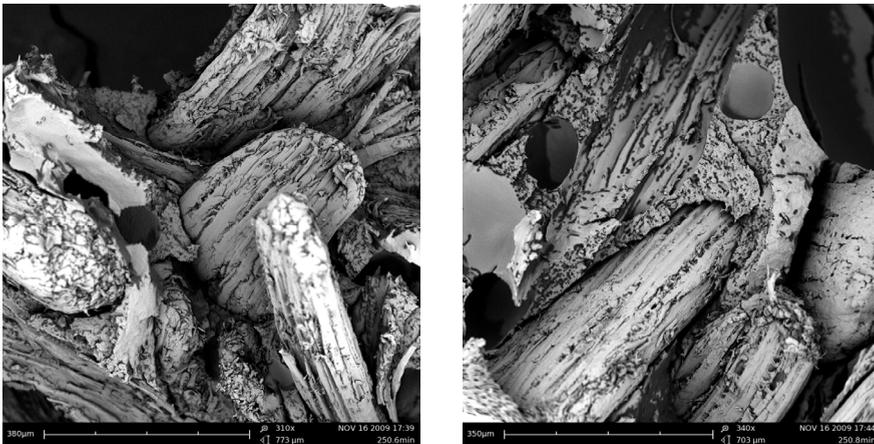


Figura IV.38. Microfotografías SEM de superficie de fractura del composite PVC-DINCH. 250 μm . 6 y 8 minutos de exposición UV. (310x y 340x)

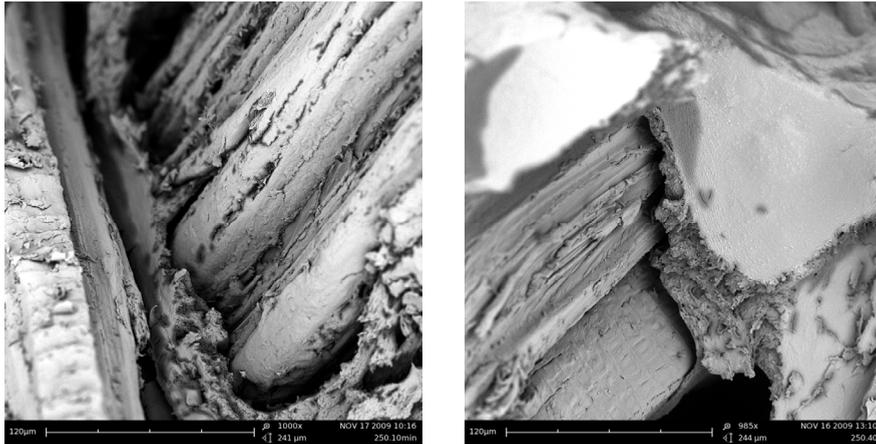


Figura IV.39. Microfotografías SEM de superficie de fractura del composite PVC-DINCH. 250µm. 10 y 12 minutos de exposición UV. (1000x y 985x)

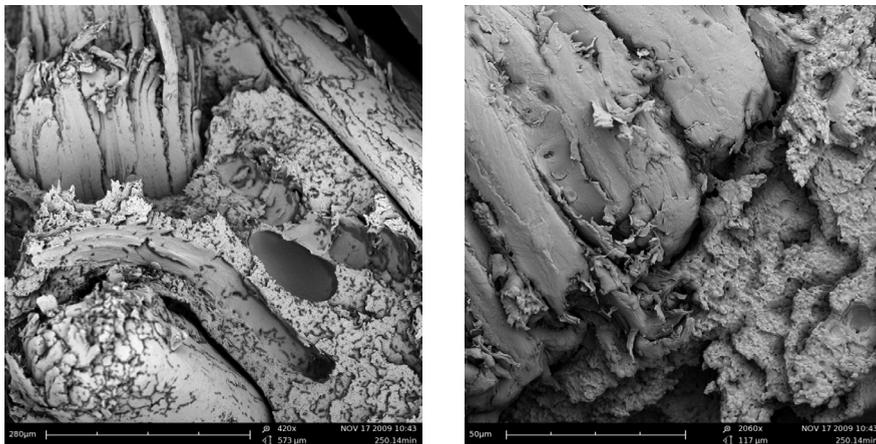


Figura IV.40. Microfotografías SEM de superficie de fractura del composite PVC- DINCH. 250µm. 14 minutos de exposición UV. (420x y 2060x)

Al igual que en el caso anterior, las partículas que han permanecido menos tiempo bajo la luz ultravioleta se separan con mayor facilidad de la matriz, propiciando la aparición de huecos como se observa en imágenes anteriores. Además las partículas que permanecen se encuentran descubiertas casi en su totalidad debido a la escasa adhesión de la matriz, como se observa en la Figura IV.37.

A medida que aumenta el tiempo de radiación se observa el menor hueco existente en la entrecara matriz-fibra y por otro lado, se aprecia mayor cantidad de partículas que permanecen adheridas y que en algunos casos se fracturan debido a que realizan correctamente su función de refuerzo.

Al observar micrografías a mayores aumentos, se observa el mayor grado de acercamiento entre la matriz y la fibra, lo que indica que el tratamiento resulta efectivo, resultado que se ve refrendado con los resultados obtenidos por la caracterización mecánica. (Figura IV.39)

Por último, al observar la Figura IV.40 las imágenes muestran el composite con mayor tiempo de exposición. En la micrografía a 420X se comprueba como la fibra es capaz de permanecer adherida a la matriz y fracturarse para actuar de refuerzo, en lugar de desacoplarse de la matriz y no realizar su función. Además al ser el caso de máximo tiempo de irradiación, la entrecara entre matriz y fibra presenta un hueco muy pequeño quedando la matriz perfectamente adherida a la fibra, como se observa en la imagen a 2060x.

Ya para finalizar, se muestra el estudio realizado con las microfotografías de los compuestos de 500 μm .

Aunque se tengan en cuenta los resultados de la caracterización mecánica en los cuales generalmente las partículas de mayor tamaño obtenían los peores resultados, para el caso del estudio de la adhesión se ha obtenido los mismos resultados que en los casos anteriores para partículas más pequeñas.

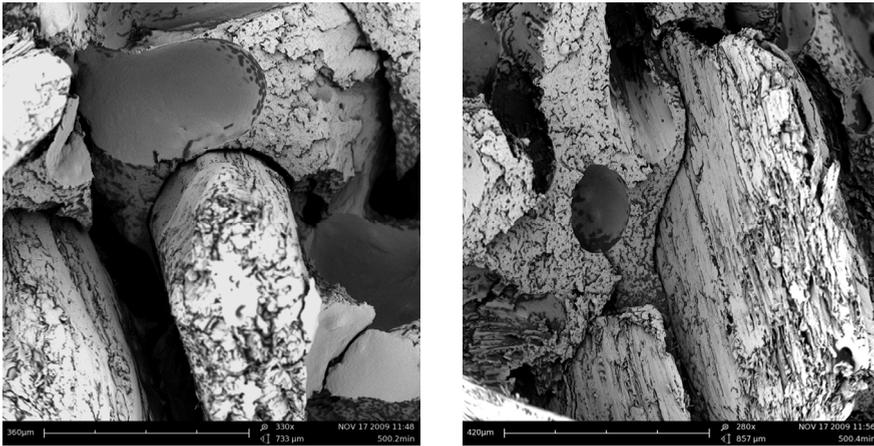


Figura IV.41. Microfotografías SEM de superficie de fractura del composite PVC-DINCH. 500 μm . 2 y 4 minutos de exposición UV. (330x y 280x)

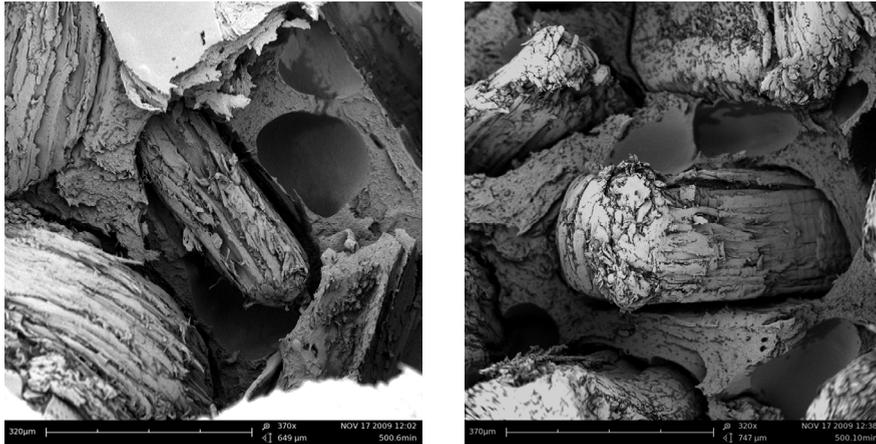


Figura IV.42. Microfotografías SEM de superficie de fractura del composite PVC-DINCH. 500µm. 6 y 10 minutos de exposición UV. (370x y 320x)

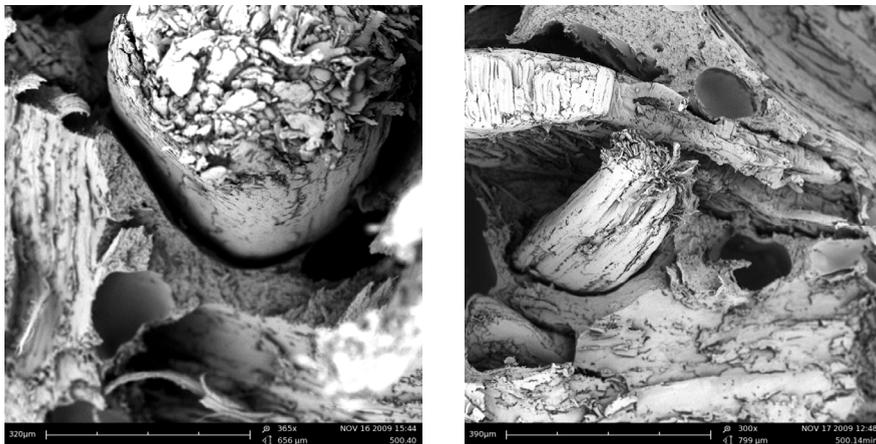


Figura IV.43. Microfotografías SEM de superficie de fractura del composite PVC-DINCH. 500µm. 12 y14 minutos de exposición UV. (365x y 300x)

En la Figura IV.41 se observa los huecos comentados anteriormente debido a la ausencia de partícula y como las partículas que permanecen están casi completamente al descubierto debido a la escasa adherencia con la matriz. En este caso, al tener las partículas mayor longitud, pueden quedar más partícula adherida a la matriz en la parte de la probeta fracturada debido a la falta de adhesión de la otra mitad, lo q provoca que se observen grandes trozos de partícula sobresaliendo de la superficie de la matriz. En la Figura IV.42 se observa cómo el hueco entre partícula y matriz disminuye considerablemente al pasar de 6 a 10 minutos el tiempo de irradiación UV.

Por último en la Figura IV.43 se observa cómo las partículas de ambas imágenes se han fracturado, pudiendo comprobar su propia sección de rotura y los pequeños filamentos de las fibras que la componen. Su rotura indica que ha estado bien adherida y que ha mejorado su comportamiento como refuerzo.

2.7. Conclusiones parciales

Como era de prever, el empleo de luz UV para activar la superficie de las partículas de carga ha surtido efecto pudiendo comprobar cierta mejoría en el comportamiento mecánico de los composites a medida que aumenta el tiempo de irradiación.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en cuanto a tensión y alargamiento a la rotura, y descartando el módulo elástico por ser combinación de los anteriores, se ha escogido el tiempo de **12 minutos** como el óptimo para realizar la irradiación a distintos porcentajes de carga. Esto se debe a que con este tiempo de irradiación se obtienen, en la mayoría de los casos, la mayor resistencia y el mayor alargamiento, y no se quema la fibra.

En la siguiente tablas se muestra el incremento en la tensión de rotura y en el alargamiento a la rotura obtenido con un tiempo de exposición a la radiación UV de 12 minutos:

Tabla IV.6. Incremento de la tensión de rotura al aplicar exposición UV a la carga

Tensión de rotura, R (MPa)		
125 μm		
<i>Sin trat. UV (Mpa)</i>	<i>Con trat. UV 12 min (Mpa)</i>	<i>Incremento (%)</i>
1,5	2,5	43,0%
250 μm		
<i>Sin trat. UV (Mpa)</i>	<i>Con trat. UV 12 min (Mpa)</i>	<i>Incremento (%)</i>
1,3	2,0	35,8%
500 μm		
<i>Sin trat. UV (Mpa)</i>	<i>Con trat. UV 12 min (Mpa)</i>	<i>Incremento (%)</i>
1,4	1,9	28,9%

Tabla IV.7. Incremento del alargamiento a la rotura al aplicar exposición UV a la carga

Alargamiento a la rotura, A (%)		
125 μm		
<i>Sin trat. UV (Mpa)</i>	<i>Con trat. UV 12 min (Mpa)</i>	<i>Incremento (%)</i>
12,9	30,5	57,7%
250 μm		
<i>Sin trat. UV (Mpa)</i>	<i>Con trat. UV (Mpa)</i>	<i>Incremento (%)</i>
11,1	32,0	65,3%
500 μm		
<i>Sin trat. UV (Mpa)</i>	<i>Con trat. UV (Mpa)</i>	<i>Incremento (%)</i>
11,6	21,2	45,3%

Por otro lado, se ha comprobado que el aspecto superficial de los composites y su sección de rotura no presentan diferencias dentro de cada granulometría debido al aumento del tiempo de exposición. Además, se ha observado mediante el estudio con microscopía electrónica como aumenta la adhesión entra fibra y matriz al aumentar el tiempo de exposición, disminuyendo el tamaño de la entrecara entre ambas.

3. Caracterización de plastisoles vinílicos con carga tratada mediante radiación UV

En este apartado se procede a optimizar el composite visto en el apartado primero según los resultados obtenidos en el segundo apartado. De ese modo las partículas de 125, 250 y 500 μm han sido irradiadas durante 12 minutos con el fin de activar su superficie de manera óptima y mejorar las propiedades de adhesión y por consiguiente, mejorar las propiedades mecánicas. Además, el estudio se lleva a cabo con el 10, 20, 30 y 40 % de carga.

3.1. Morfología de la superficie de las mezclas

La obtención de las imágenes se ha realizado con el mismo equipo y siguiendo el mismo procedimiento operatorio que en los casos anteriores aunque las imágenes del primer apartado están aumentadas mediante un zoom por ello las partículas se observan con mayor detalle.

A continuación se observa el aspecto superficial de los composites para diferentes tamaños de partícula y en función del porcentaje de carga.

Como se ha comentado anteriormente el tratamiento ultravioleta no modifica el aspecto de la partícula por lo que la superficie de las mezclas también permanece invariable y muy similar a las mezclas sin tratamiento UV de las partículas.

Se observa cómo a medida que aumenta el porcentaje de carga la densidad de partículas es mucho mayor y al aumentar el tamaño de partícula, esta se hace más visible, lo que proporciona un aspecto más heterogéneo a la superficie del material.

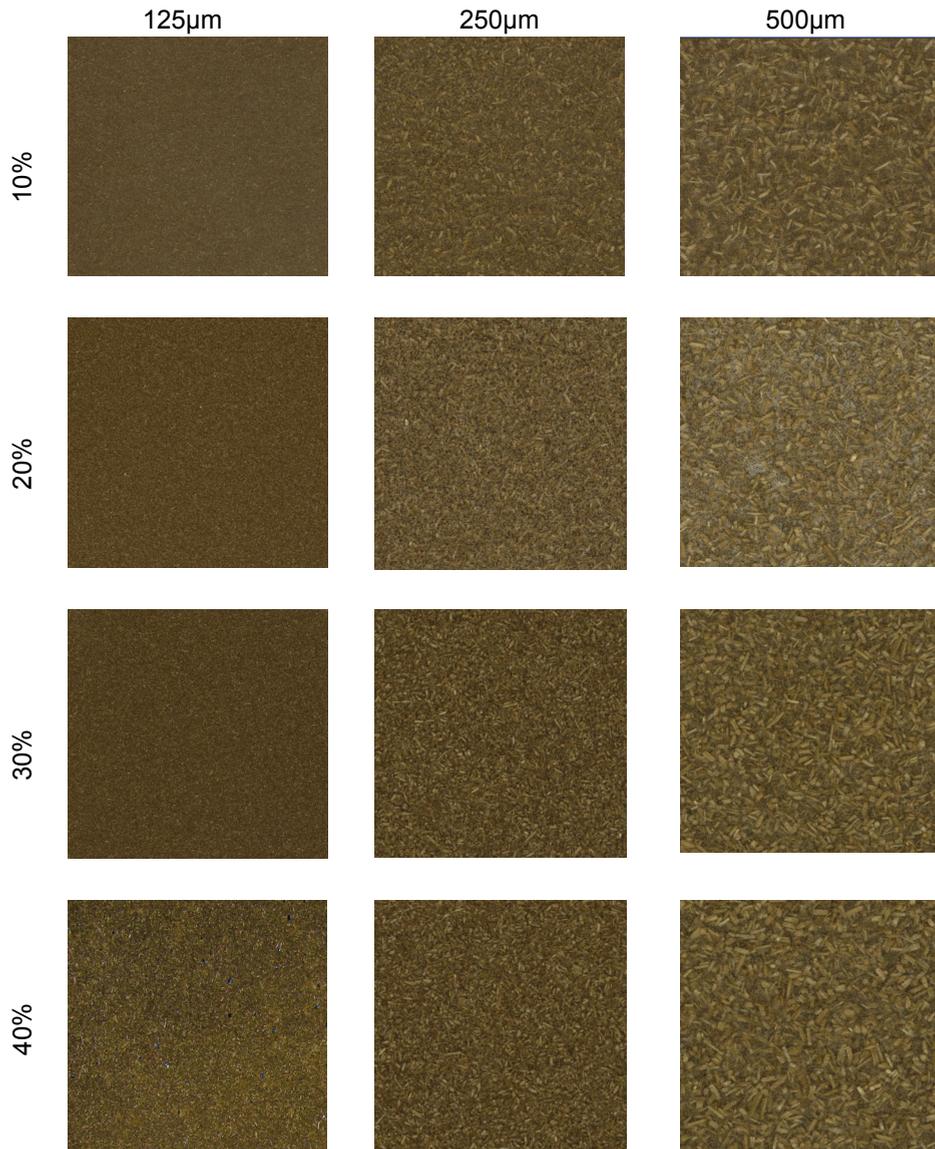


Figura IV.44. Morfología de la superficie del composite con carga tratada 12 minutos mediante UV en función del % de carga y de la granulometría

3.2. Comportamiento del composite en función del % de carga

En la siguiente tabla se muestra un resumen con los resultados de las propiedades mecánicas obtenidas mediante los ensayos de tracción. Como en los casos anteriores el resultado es el valor medio del ensayo de cinco probetas para cada formulación carga-granulometría.

Tabla IV.8. Resumen de las características mecánicas en función del % de carga para 12 minutos de irradiación

Carga (%)	Tensión de rotura, R (MPa)		
	125 μm	250 μm	500 μm
10	6,2	6,2	6,3
20	4,0	3,7	2,8
30	2,8	2,8	2,3
40	2,5	2,0	1,9

Carga (%)	Alargamiento a la rotura, A (%)		
	125 μm	250 μm	500 μm
10	118,8	112,8	107,9
20	75,7	80,3	44,4
30	37,0	45,5	33,5
40	30,5	32,0	21,2

Carga (%)	Módulo de elasticidad, E (MPa)		
	125 μm	250 μm	500 μm
10	5,3	5,5	5,8
20	5,3	4,6	6,3
30	7,5	6,2	6,9
40	8,3	6,3	9,1

A continuación se muestra estos datos en forma de gráfica para tener una idea más clara de los resultados obtenidos.

En la Figura IV.45 se observa la tensión de rotura para las tres granulometrías estudiadas, siendo esta muy superior a la del composite de partículas sin tratamiento UV. Como ocurre en este caso, la resistencia disminuye a medida que aumenta el porcentaje de carga obteniendo los valores máximos para el 10% de carga. Más adelante se ha realizado una comparativa para ver el grado de mejora que presentan estas formulaciones respecto a las de partículas no tratadas.

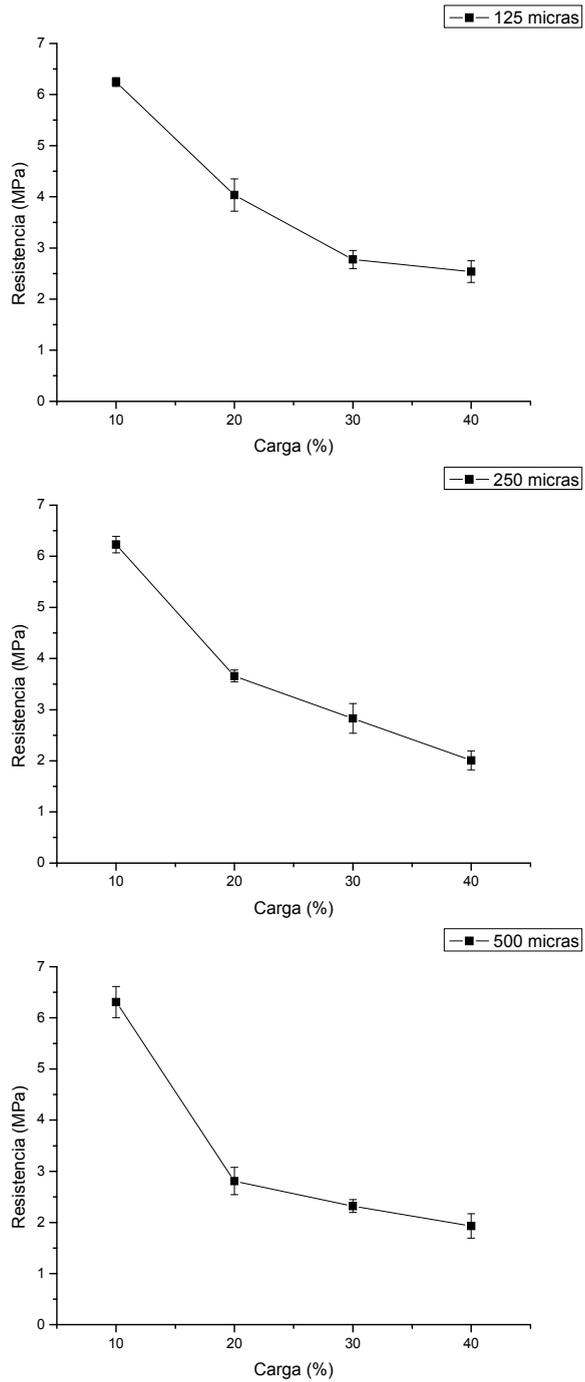


Figura IV.45. Gráficas de la tensión de rotura en función del % de carga de partículas de roble de 125, 250 y 500 micras irradiadas durante 12 minutos con luz UV

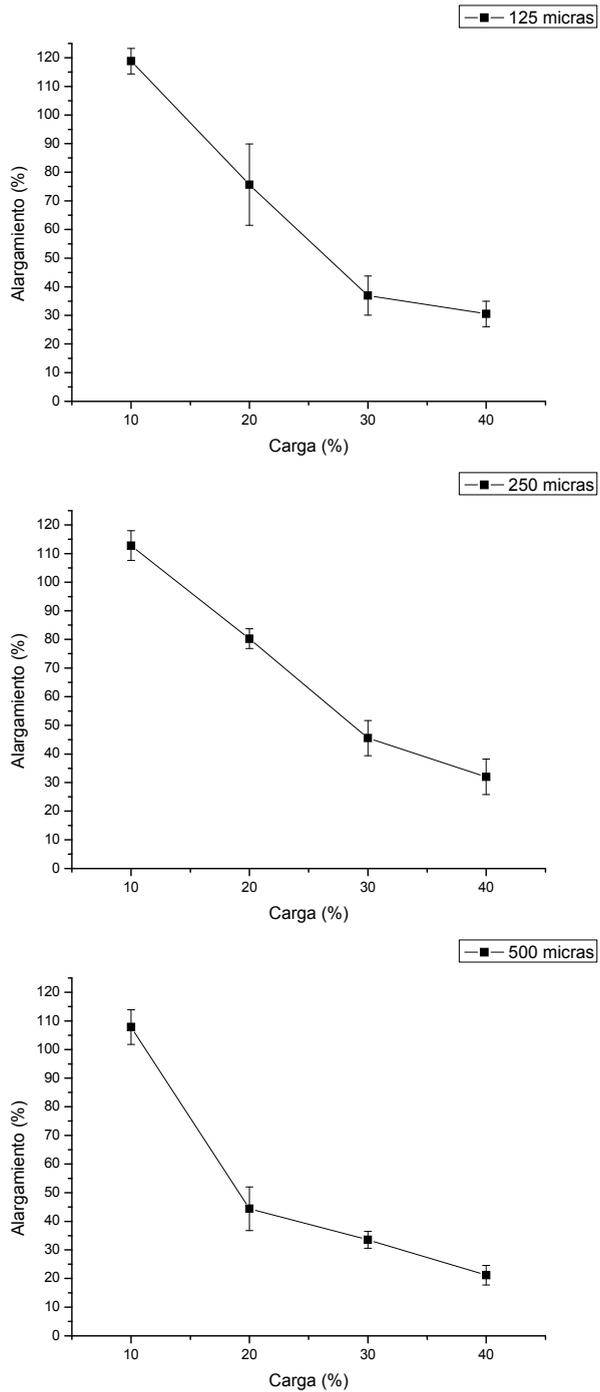


Figura IV.46. Gráficas del alargamiento a la rotura en función del % de carga de partículas de roble de 125, 250 y 500 micras irradiadas durante 12 minutos con luz UV

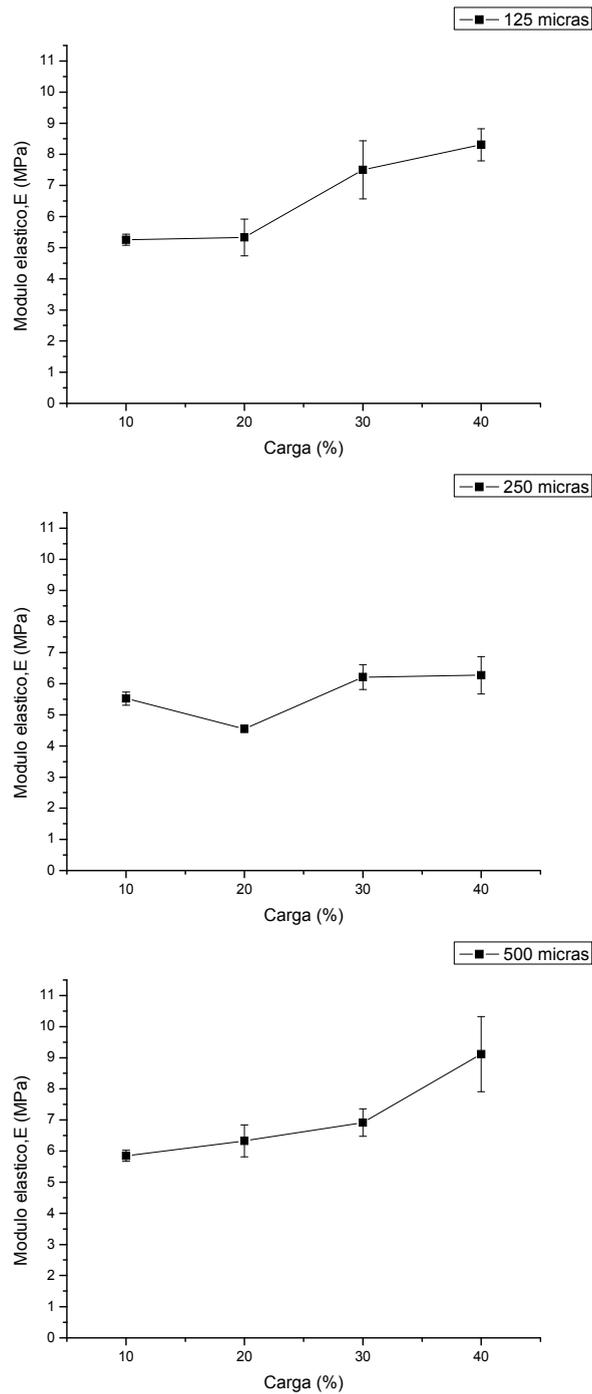


Figura IV.47. Gráficas del módulo elástico en función del % de carga de partículas de roble de 125, 250 y 500 micras irradiadas durante 12 minutos con luz UV

En la Figura IV.46 se muestra cómo el alargamiento a la rotura disminuye con el porcentaje de carga, lo mismo que ocurre con la tensión de rotura situándose el máximo para el 10 % de carga. Estos valores son muy superiores a los del apartado 1.

Por otro lado, el módulo elástico (Figura IV.47) experimenta una crecida con el porcentaje de carga pero en este caso mucho más suave a la del apartado 1.

Como en el apartado 2, la dureza no se ha estudiado por considerar que el tratamiento UV no la modifica en absoluto, además de por los resultados poco esclarecedores obtenidos en el apartado 1.

Como se puede apreciar de la observación de los gráficos y valores anteriores, el tratamiento con radiación UV mejora notablemente el comportamiento mecánico del material en tanto en cuanto la tensión de rotura y el alargamiento a la rotura se ven ampliamente mejorados tal y como se ha apreciado anteriormente. De la misma manera que en los composites con un 40% de carga, la mejora de la tensión de rotura y alargamiento a la rotura es evidente en todo el rango de composiciones estudiadas y el comportamiento es similar para todas las granulometrías estudiadas.

Merece la pena destacar el importante incremento de la tensión de rotura que alcanza valores en torno a 6,5 MPa para un contenido en carga del 10% mientras que este valor estaba alrededor de 5 MPa para las granulometrías de 125 y 250 μm , y 3,2 para la granulometría superior, con lo cual la mejora en tensión de rotura es evidente.

Comportamiento similar se observa con el alargamiento a la rotura que se acerca a valores del orden de 110-120 % para todas las granulometrías tratadas con luz UV mientras que los valores de % de alargamiento con las partículas sin tratar estaba en torno a 73, 97 y 79 % para las granulometrías de 125, 250 y 500 μm respectivamente.

3.3. Comportamiento del composite en función de la distribución granulométrica

Como se puede ver en las siguientes gráficas, el tamaño de partícula también modifica las propiedades mecánicas aunque se obtienen resultados bastante similares en algunos casos.

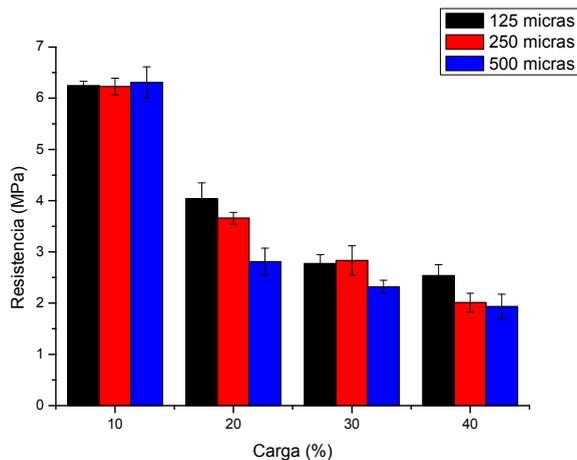


Figura IV.48. Tensión de rotura en función de la granulometría y del % de carga

En este caso, la tensión de rotura es muy similar en las tres granulometrías para el 10 % de carga, siendo el valor para 500 μm el máximo obtenido en este proyecto. En el resto de proporciones este tamaño de partícula proporciona los peores resultados. Esto puede deberse a que debido al tamaño y cantidad de la carga, la partícula de 500 μm actúa mejor de refuerzo con un bajo porcentaje de carga.

En la Figura IV.49 se comprueba como la partícula de 250 μm es la que ofrece los mejores resultados de alargamiento, a excepción del 10 % de carga, donde se ve superada por la de 125 μm . En todos los casos, con la partícula de 500 μm se consiguen los peores resultados, debido a la mayor longitud de las fibras, lo que impide el alargamiento en mayor medida.

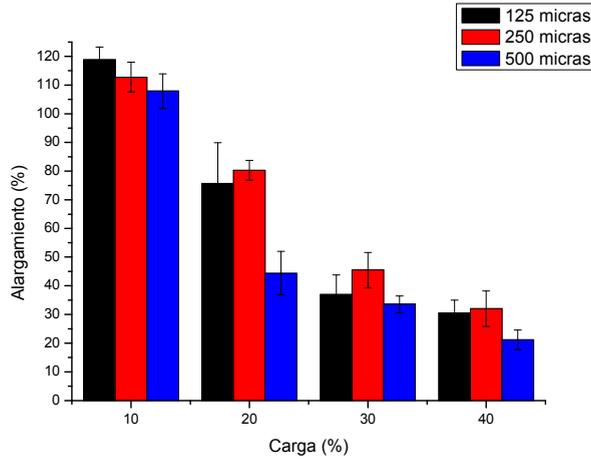


Figura IV.49. Alargamiento a la rotura en función de la granulometría y del % de carga

Por último, en la Figura IV.50 se observa que el módulo de elasticidad presenta unos resultados un tanto dispares. A excepción del 10 % de carga, la partícula de 250 μm presenta los peores resultados. Por el contrario, la partícula de 500 μm presenta los mejores resultados a excepción del 30 % de carga, donde es superada por la de 125 μm .

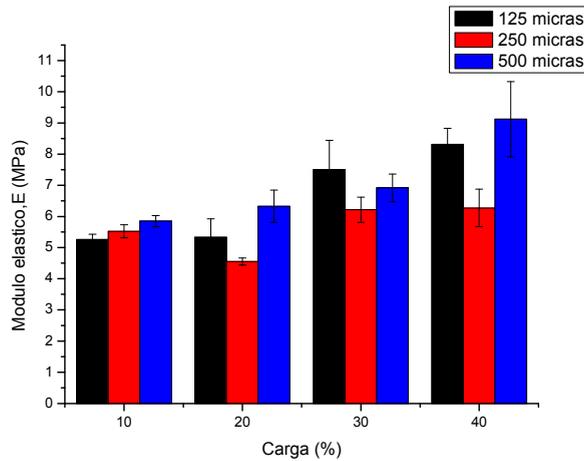


Figura IV.50. Módulo elástico en función de la granulometría y del % de carga

3.4. Optimización de las mezclas industriales

Como en los apartados anteriores, concluido el análisis de cada una de las distintas variables que influyen en las prestaciones mecánicas finales del composite, se debe tener en cuenta que el objetivo final es obtener unas formulaciones óptimas, por lo que se debe realizar una selección adecuada.

Para una correcta selección, se evalúan y analizan los valores máximos obtenidos en las formulaciones preparadas para cada una de las variables que intervienen en la mezcla, dado que estas influyen de forma decisiva en la respuesta mecánica final del material.

En la Tabla IV.9. se indican los valores máximos obtenidos y sus formulaciones.

Tabla IV.9. Máximos valores obtenidos para los composites en función del % de carga y de la granulometría con tratamiento UV de 12 minutos de las partículas

	Valor	Cantidad de carga (%)	Granulometría (μm)
Tensión de rotura (MPa)	6,308	10	500
Alargamiento a la rotura (%)	118,816	10	125
Módulo elástico (MPa)	9,116	40	500

3.5. Morfología de la fractura

A continuación se estudia la superficie de rotura de las probetas de composite para cada tamaño de partícula y porcentaje de carga. La carga ha sido tratada durante 12 minutos.

El aspecto de la sección de rotura presenta una coloración sin grandes cambios con respecto a las imágenes anteriores con las cargas no tratadas

En la Figura IV.51 se muestra la morfología de la sección de rotura del plastisol con carga tratada durante 12 minutos con luz UV.

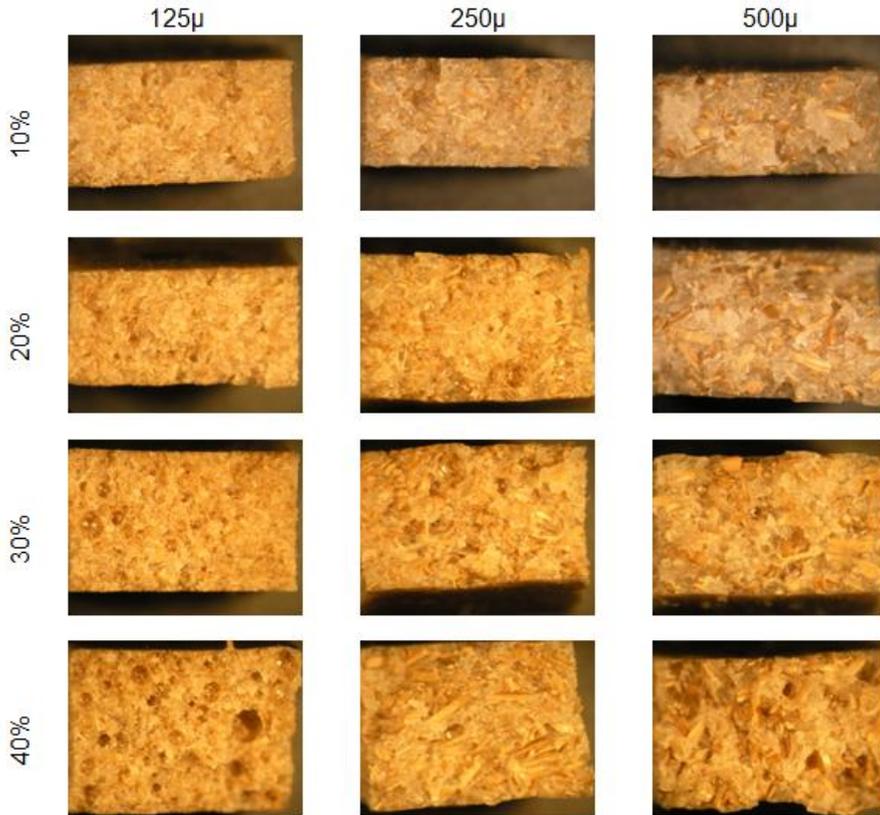


Figura IV.51. Superficie de rotura en función del % de carga con partículas tratadas 12 minutos con luz UV (16X)

Se observa cómo a medida que aumenta el porcentaje de carga aparecen más burbujas, lo que influye notablemente en el comportamiento mecánico. Por otro lado, se puede ver claramente cómo debido al tratamiento ultravioleta las partículas están más cohesionadas dando un aspecto más compacto, incluso en el caso de las partículas de mayor tamaño, por lo que se puede afirmar que el tratamiento UV ha sido efectivo, tal y como han mostrado los resultados mecánicos.

Al analizar la superficie de rotura con más detalle en la Figura IV.52 se observa cómo las partículas están perfectamente embebidas en la matriz, sobresaliendo levemente las de 500 µm. En las de 125 µm se puede ver un aspecto más uniforme de la superficie debido al pequeño tamaño de éstas, manteniendo esta característica las de 250 µm. Esto indica que existe mejor interacción que en el caso de ausencia de tratamiento UV, fenómeno que se estudiará en el siguiente apartado mediante microscopía electrónica.

También se puede comprobar cómo la fractura pasa de ser dúctil a ser más frágil a medida que aumenta el porcentaje de carga, ya que el material se vuelve mucho más rígido al aumentar dicho porcentaje.

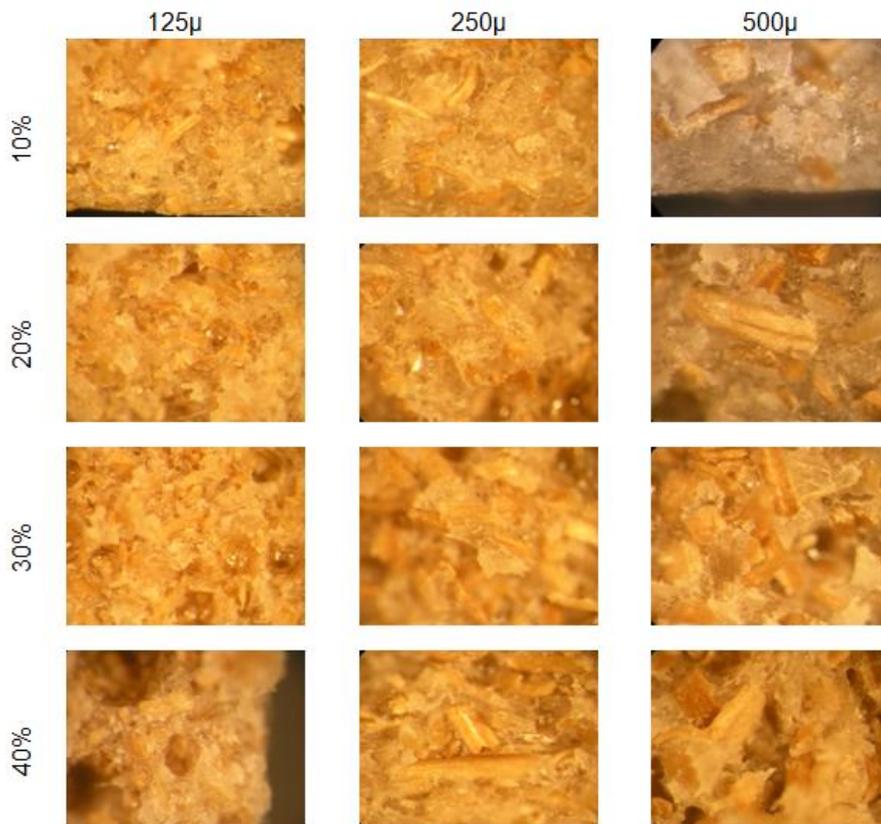


Figura IV.52. Superficie de rotura a en función del % de carga con partículas tratadas 12 minutos con luz UV (50X)

3.6. Estudio de los fenómenos de entrecara entre matriz y carga con tratamiento UV

Al igual que en los apartados anteriores, el estudio mediante microscopía electrónica de barrido de las morfologías de las superficie de fractura por tracción de estos materiales, proporciona información sobre la interacción existente entre carga y matriz. En este caso el estudio se aplica a los tres tamaños de partícula y a los cuatro porcentajes de carga, estando ésta tratada durante 12 minutos con luz UV en todos los casos.

En primer lugar se muestran las microfotografías de los compuestos con partículas de 125 μm .

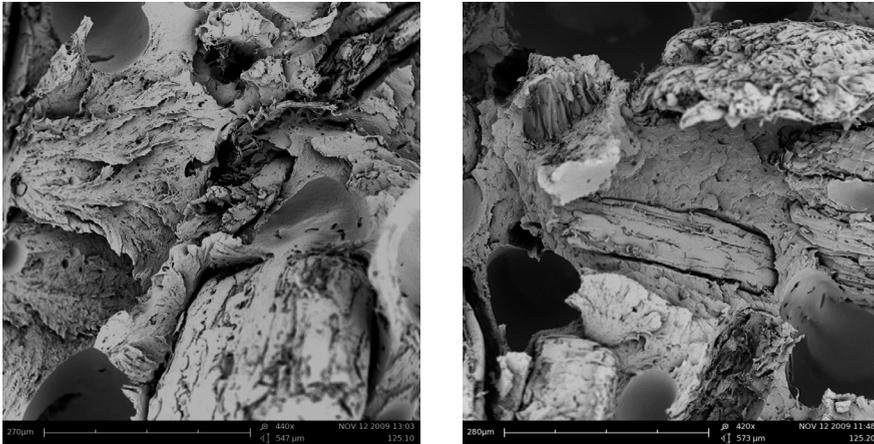


Figura IV.53. Microfotografías SEM de superficie de fractura del composite PVC-DINCH. 125 μm . 10 y 20 % de carga (440x y 420x)

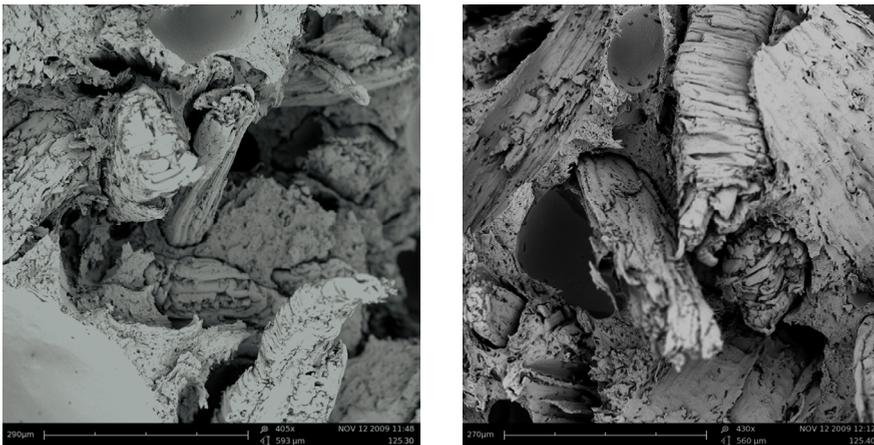


Figura IV.54. Microfotografías SEM de superficie de fractura del composite PVC-DINCH. 125 μm . 30 y 40 % de carga (405x y 430x)

Como se observa en las imágenes, ocurre lo mismo que en el primer apartado ya que al aumentar la cantidad de carga aparecen mayor cantidad de partículas en cada microfotografía. En cambio, en este caso están mejor adheridas a la matriz debido al tratamiento UV, como se comprueba al observar cargas rotas, un menor número de cavidades y un menor tamaño de la holgura entre matriz y partícula.

A continuación se realiza el estudio para los compuestos con partícula de 250 μm .

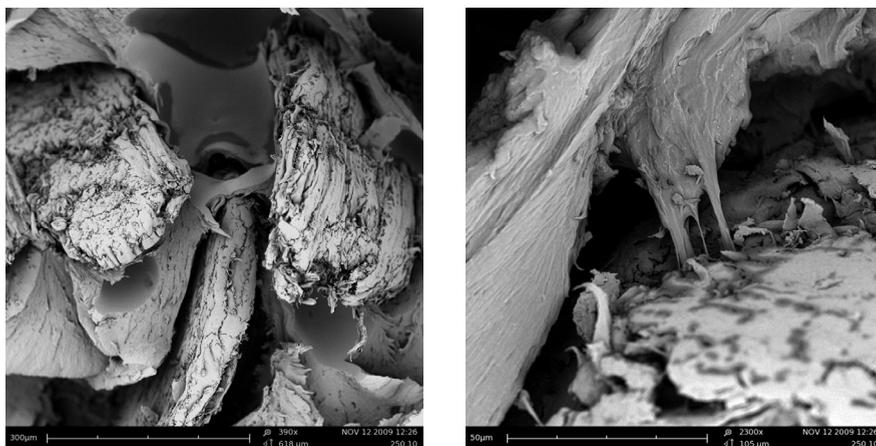


Figura IV.55. Microfotografías SEM de superficie de fractura del composite PVC-DINCH. 250 μm . 10 % de carga (390x y 2300x)

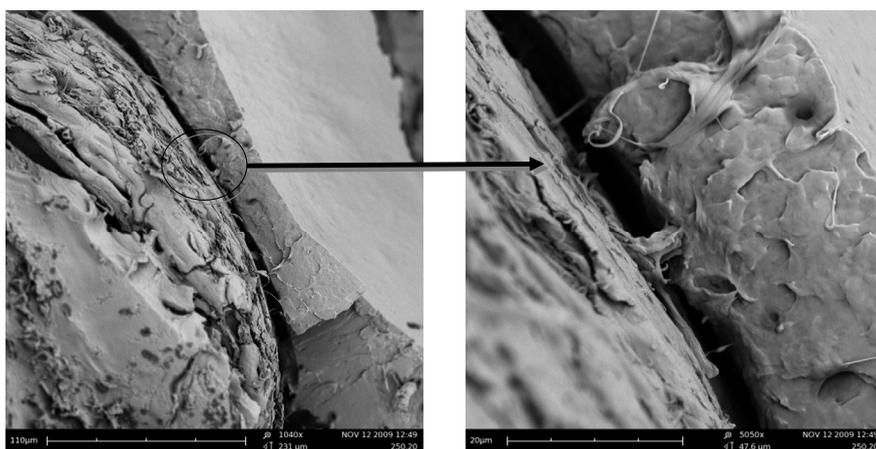


Figura IV.56. Microfotografías SEM de superficie de fractura del composite PVC-DINCH. 250 μm . 20 % de carga (1040x y 5050x)

Como se observa en estas imágenes, el aumento del tamaño de partícula no modifica la morfología de la superficie, pudiendo distinguir perfectamente la matriz de la partícula y las olas tan características que se producen debido al alargamiento. En algunas zonas se forman hilos de matriz que se han adherido a las fibras fruto del tratamiento UV a que han sido sometidas.

En la Figura IV.57 se puede ver varias partículas que al fracturarse muestran las fibras internas que las forman.

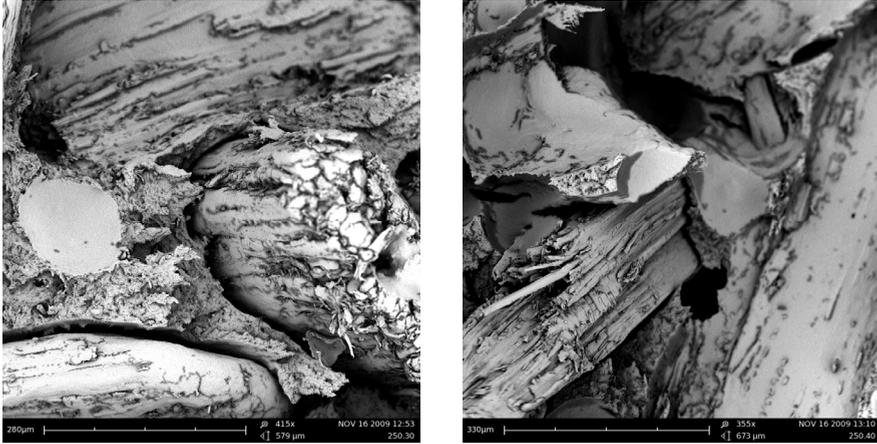


Figura IV.57. Microfotografías SEM de superficie de fractura del composite PVC-DINCH. 250µm. 30 y 40 % de carga (425x y 335x)

Por último se muestra las microfotografías de los compuestos con partícula de 500 µm.

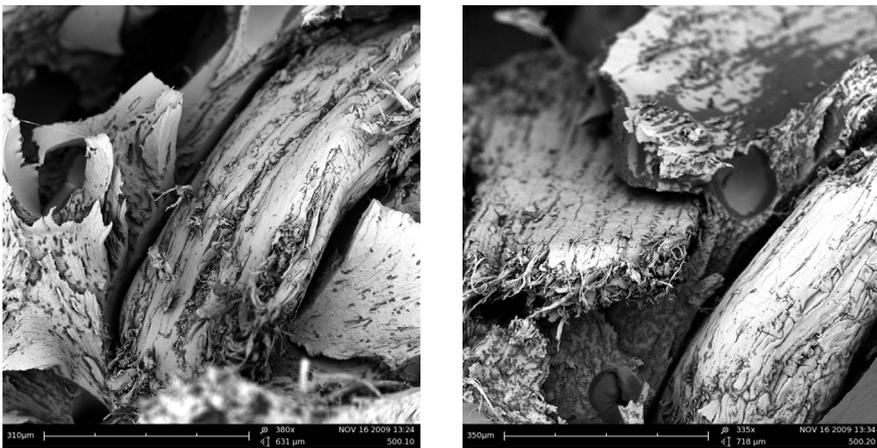


Figura IV.58. Microfotografías SEM de superficie de fractura del composite PVC- DINCH. 500µm. 10 y 20 % de carga (380x y 335x)

Al igual que en casos anteriores, lo más destacado de estas imágenes es el proceso de fractura que sufren las partículas al actuar como refuerzo de la matriz polimérica, lo que indica una correcta adhesión ya que de otro modo se deslizarían sobre la matriz y los extremos de las fibras permanecerían sin fracturas.

Por último, en la Figura IV.59 se observa el comportamiento que sufre la matriz debida al alargamiento formando una serie de crestas al producirse la fractura. En este caso la matriz no se muestra totalmente curada por lo que el comportamiento mecánico es

el peor de todos los compuestos vistos en este apartado como se demuestra en el apartado de caracterización mecánica. Por otro lado el gran tamaño de la entrecara se debe a que las imágenes están tomadas a más de 2000X

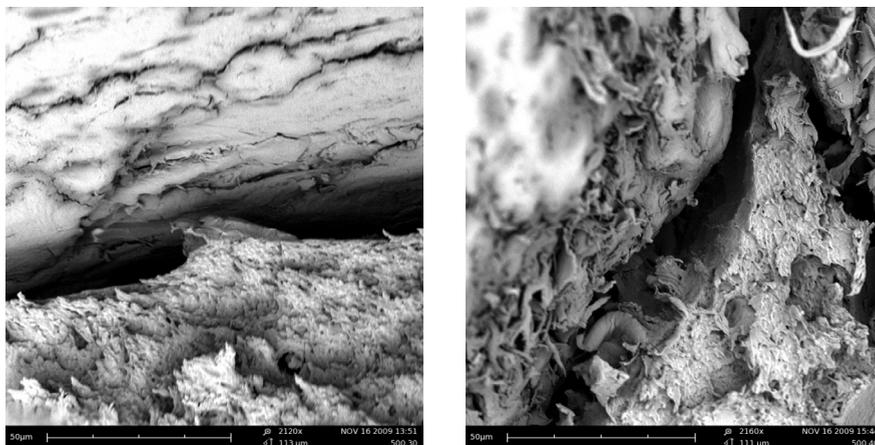


Figura IV.59. Microfotografías SEM de superficie de fractura del composite PVC-DINCH. 500µm. 30 y 40 % de carga (2120x y 2160x)

3.7. Conclusiones parciales

Los resultados obtenidos en este apartado han demostrado lo efectivo del tratamiento UV ya que se ha producido un incremento de las propiedades mecánicas en todos los casos.

El aspecto superficial sigue las mismas tendencias que en los composites sin tratamiento previo.

Al igual que en el primer apartado, a medida que aumenta el porcentaje de carga, el tamaño de partícula, o ambos, disminuyen las características mecánicas, aunque el máximo valor se ha obtenido con la partícula más grande.

En este caso, el análisis experimental ha determinado que la formulación con la que mayor tensión de rotura se obtiene es la de tamaño de partícula de 500 micras y una cantidad de carga del 10 %.

Por otro lado, el mayor porcentaje de alargamiento a la rotura se obtiene con la formulación de 125 µm y 10 % de carga. En cuanto al módulo elástico, este alcanza su máximo valor para la formulación de 500 µm y 40% de carga.

4. Comparación de resultados en composites con y sin tratamiento UV

A continuación se ha realizado una comparativa de las características mecánicas finales entre el composite con partículas no tratadas, y el composite con partículas tratadas mediante luz ultravioleta durante 12 minutos, que es el tiempo escogido como óptimo para realizar el tratamiento.

De este modo se puede observar con mayor claridad la mejora que experimenta tanto la tensión de rotura como el alargamiento a la rotura para cualquier porcentaje de carga y cualquier tamaño de partícula.

No se ha considerado oportuno realizar la comparación del módulo elástico ya que es una propiedad que depende de las otras 2 y que no interesa estudiar a fondo. Además debido a que el tratamiento UV no modifica la superficie del material tampoco se hace necesario realizar la comparativa entre el aspecto superficial.

4.1. Tensión de rotura

En la siguiente tabla se muestra una comparativa con el incremento de la tensión de rotura sufrido por cada formulación al aplicar el tratamiento ultravioleta sobre las partículas.

En negrita se destaca el valor del porcentaje de mejora, es decir, el incremento máximo obtenido, y en rojo el mínimo.

Tabla IV.10. Tabla del incremento experimentado en la tensión de rotura

125 μm			
Carga (%)	<i>Sin trat. UV (MPa)</i>	<i>Con trat. UV (MPa)</i>	<i>Incremento (%)</i>
10	4,9	6,2	21,5%
20	3,2	4,0	20,4%
30	1,6	2,8	40,6%
40	1,4	2,5	43,0%
		<i>Promedio:</i>	31,4%

250 μm			
Carga (%)	Sin trat. UV (Mpa)	Con trat. UV (Mpa)	Incremento (%)
10	5,1	6,2	18,1%
20	3,6	3,7	1,4%
30	2,6	2,8	6,9%
40	1,3	2,0	35,8%
<i>Promedio:</i>			15,6%

500 μm			
Carga (%)	Sin trat. UV (Mpa)	Con trat. UV (Mpa)	Incremento (%)
10	3,2	6,3	49,2%
20	2,7	2,8	4,4%
30	2,1	2,3	10,4%
40	1,4	1,9	28,9%
<i>Promedio:</i>			23,2%

Como se observa en la Tabla IV.10 y en la Figura IV.60, la tensión de rotura experimenta una amplia mejora en la mayoría de los casos, aunque en algún caso concreto (250 micras y 20% de carga) no llega al 2 %.

Por otro lado en el caso de 125 y 250 micras, los composites del 40 % de carga son los que experimentan el mayor incremento siendo este de 43 y 36 % respectivamente.

En el caso de 500 micras el mayor aumento se da para una cantidad de carga del 10 %, lo cual corresponde a un incremento del 50 % aproximadamente. Además este valor es el máximo absoluto de todos los ensayos realizados en este trabajo. Por el contrario, para el resto de porcentajes de carga dentro de la misma granulometría de 500 micras, la mejora no es tan espectacular.

Es significativo que efectivamente se produce un incremento de la tensión de rotura en todas las formulaciones, con un incremento porcentual medio de 31,4, 15,6 y 23,2 % para las granulometrías de 125, 250 y 500 μm respectivamente.

En la siguiente figura se muestran los datos anteriores en forma de gráfico comparativo teniendo en cuenta las tres granulometrías y los cuatro porcentajes de carga:

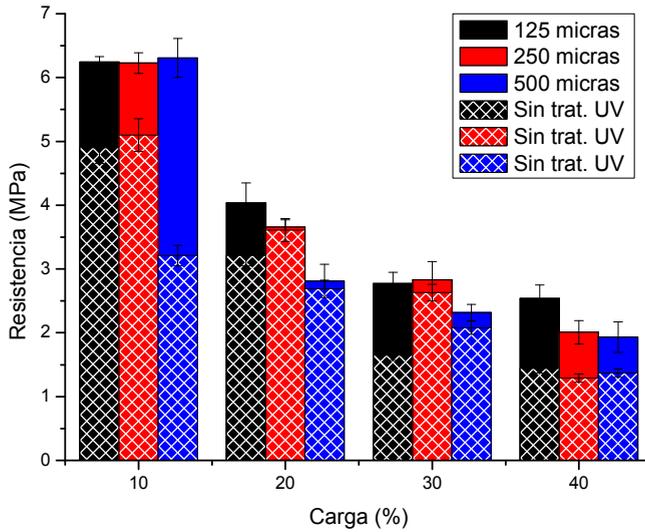


Figura IV.60. Grafico comparativo de la tensión de rotura

4.2. Alargamiento a la rotura

A continuación se muestra una tabla con el incremento del alargamiento de rotura sufrido por cada formulación al aplicar el tratamiento ultravioleta sobre las partículas. En negrita se destaca el valor máximo y en rojo el mínimo.

Tabla IV.11. Tabla del incremento experimentado en el alargamiento a la rotura

Carga (%)	125 μm		
	<i>Sin trat. UV (Mpa)</i>	<i>Con trat. UV (Mpa)</i>	<i>Incremento (%)</i>
10	73,1	118,8	38,5%
20	56,6	75,7	25,2%
30	16,1	37,0	56,4%
40	12,9	30,5	57,7%
		<i>Promedio:</i>	44,4%

250 μm			
Carga (%)	Sin trat. UV (Mpa)	Con trat. UV (Mpa)	Incremento (%)
10	97,7	112,8	13,4%
20	64,6	80,3	19,5%
30	38,1	45,5	16,3%
40	11,1	32,0	65,3%
<i>Promedio:</i>			28,6%

500 μm			
Carga (%)	Sin trat. UV (Mpa)	Con trat. UV (Mpa)	Incremento (%)
10	79,4	107,9	26,4%
20	60,1	44,4	-35,4%
30	29,3	33,5	12,8%
40	11,6	21,2	45,3%
<i>Promedio:</i>			12,3%

La Tabla IV.11 y la Figura IV.61 muestran como mejora el alargamiento a la rotura. El máximo incremento se obtiene con una cantidad de carga del 40 % en todos los casos.

A diferencia del caso de la tensión de rotura, hay una formulación en la que sin motivo aparente, el alargamiento es peor en el composite con partículas tratadas que en el composite de partículas sin tratar. Este resultado es atípico pero no sorprende ya que en el caso de la tensión de rotura para esta misma formulación (500 micras, 20% de carga) ha experimentado una mejora mínima. El resto de formulaciones presenta unos resultados más acordes con lo esperado.

El mayor incremento se obtiene con la partícula de 250 micras y un 40 % de carga, con una mejora de más del 65 % respecto al composite sin partículas tratadas.

Por otro lado el valor máximo de alargamiento a la rotura se obtiene con la partícula de 125 micras y 10 % de carga, siendo este el valor máximo de alargamiento a la rotura obtenido en este trabajo.

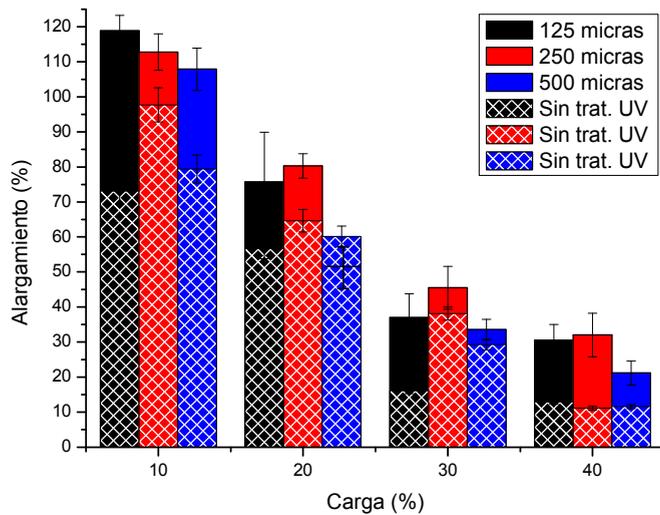


Figura IV.61. Gráfico comparativo del alargamiento a la rotura

V. Conclusiones generales

Los plastisoles de baja toxicidad con partículas procedentes de madera de roble, como cargas, permiten obtener un nuevo material caracterizado por presentar aspectos superficiales y estéticos optimizados como productos sustitutivos de la madera en el sector industrial del transformado de plástico.

Debido a la naturaleza del polímero utilizado como matriz, este nuevo material presenta las ventajas de procesado y prestaciones de un polímero, junto con un acabado estético de calidad de la madera tradicional. Además la formulación de estos nuevos materiales, con policloruro de vinilo aditivado con plastificantes de baja toxicidad y con residuos industriales de procedencia natural como cargas, consigue una nueva gama de materiales compuestos caracterizados por su carácter no agresivo desde el punto de vista medioambiental o filosofía “green”.

El procesado industrial de esta nueva gama de materiales, da lugar a unas morfologías superficiales que se caracterizan por el atractivo acabado que presentan, transmitiendo la calidez de la madera tradicional.

Por otro lado, el análisis y cuantificación de la respuesta mecánica de este nuevo material compuesto, así como la mejora del mismo mediante el tratamiento de las cargas con luz UV, permite optimizar los distintos parámetros de obtención y procesado de los mismos respecto a su comportamiento mecánico, determinando así sus posibilidades de aplicación como material innovador y respetuosos con el medio ambiente, al utilizar un residuo industrial, que se puede calificar de calidad, procedente de un sector industrial tradicional: el procesado de la madera.

Después de analizar el material tanto mecánica como morfológicamente se puede decir que se ha conseguido el objetivo perseguido inicialmente y se ha conseguido superar la problemática inherente a la interacción entre carga y matriz. Llegados a este punto se van a exponer las conclusiones generales que se extraen al haber realizado este trabajo:

1.) Composites sin tratamiento previo

- La influencia de cantidad de carga es determinante en este tipo de materiales compuestos ya que a medida que esta aumenta el material se hace más rígido y disminuye la tensión de rotura y el alargamiento a la rotura. Lógicamente, los valores máximos de tensión de rotura y alargamiento a la rotura se han obtenido con un 10 % de carga tanto con tratamiento superficial de las partículas como sin tratamiento. En cuanto al módulo elástico, éste aumenta al aumentar la cantidad de carga debido a que aumenta la rigidez del material. Por este motivo los mayores valores se han obtenido con un 40 % de carga.

- Al aumentar el porcentaje de carga, el material se fragiliza cualquiera que sea el tamaño de partícula debido a la falta de adhesión entre la matriz y la carga por lo que se produce un efecto de concentración de tensiones provocado por la presencia de cargas con poca interacción con la matriz polimérica.
- Los resultados obtenidos en el ensayo de dureza no han servido para caracterizar el material por lo que se han descartado para el proceso de tratamiento superficial de las partículas.
- El tamaño de las partículas influye de manera que al aumentar la granulometría, disminuye la resistencia y el alargamiento a la rotura, aunque existen casos en los que esto no se cumple.
- En cuanto al acabado superficial, las series realizadas con partículas de 125 micras presentan una gran homogeneidad en su superficie, siendo muy difícil distinguir los componentes.
- Estéticamente, los acabados superficiales óptimos se obtienen con tamaños de partícula de 250 y 500 micras ya que de ese modo la partícula es visible dotando al material mayor de mayor similitud con la madera.

2.) Optimización de tratamiento UV

- El tiempo de exposición UV considerado como óptimo ha sido de 12 minutos, con el cual se ha conseguido solucionar la problemática inicial de la falta de interacción entre la matriz y las cargas naturales.

3.) Composites con tratamiento previo

- La tensión de rotura máxima, con tratamiento UV de las partículas ha sido de 6,3 MPa y se ha obtenido con las partículas de 500 micras al 10 % de carga. Esto significa que ha mejorado un 49,2 % respecto al valor obtenido sin tratamiento UV, siendo esta la máxima mejora obtenida.
- El alargamiento a la rotura máximo con tratamiento UV de las partículas ha sido del 118,8 %, obtenido con las partículas de 125 micras y 10 % de carga. Supone un 38,5 % de mejora respecto al material sin tratamiento. El máximo incremento en el alargamiento a la rotura ha sido del 65,3 % y se ha dado en el caso de 250 micras y 40 % de carga.

VI. Referencias

- [1] Harper, D. and Wolcott, M. "Interaction between coupling agent and lubricants in wood-polypropylene composites." *Annual Meeting of the American-Institute-of-Chemical-Engineers*, Indianapolis, In, 385-394.
- [2] Persico, P., Ambrogio, V., Acierno, D. and Carfagna, C. (2009). "Processability and Mechanical Properties of Commercial PVC Plastisols Containing Low-Environmental-Impact Plasticizers." *Journal of Vinyl & Additive Technology*, 15 (3), 139-146.
- [3] Fenollar, O., Sanchez-Nacher, L., Garcia-Sanoguera, D., Lopez, J. and Balart, R. (2009). "The effect of the curing time and temperature on final properties of flexible PVC with an epoxidized fatty acid ester as natural-based plasticizer." *Journal of Materials Science*, 44 (14), 3702-3711.
- [4] Biedermann-Brem, S., Biedermann, M., Pfenninger, S., Bauer, M., Altkofer, W., Rieger, K., Hauri, U., Droz, C. and Grob, K. (2008). "Plasticizers in PVC toys and childcare products: What succeeds the phthalates? Market survey 2007." *Chromatographia*, 68 (3-4), 227-234.
- [5] Crespo, J. E., Balart, R., Sanchez, L. and Lopez, J. (2007). "Substitution of di(2-ethylhexyl) phthalate by di(isononyl) cyclohexane-1,2-dicarboxylate as a plasticizer for industrial vinyl plastisol formulations." *Journal of Applied Polymer Science*, 104 (2), 1215-1220.
- [6] Santi, C. R., Hage, E., Vlachopoulos, J. and Correa, C. A. (2009). "Rheology and Processing of HDPE/Wood Flour Composites." *International Polymer Processing*, 24 (4), 346-353.
- [7] Ashori, A. (2008). "Wood-plastic composites as promising green-composites for automotive industries!" *Bioresource Technology*, 99 (11), 4661-4667.
- [8] Rajcic, V. and Cizmar, D. (2008). "Composite materials based on wood and polymers." *Gradevinar*, 60 (10), 859-865.
- [9] Yeh, S. K., Agarwal, S. and Gupta, R. K. (2009). "Wood-plastic composites formulated with virgin and recycled ABS." *Composites Science and Technology*, 69 (13), 2225-2230.
- [10] Abdelwahab, N. A., Helaly, F. M. and Badran, A. S. (2008). "Effect of Bagasse on the Physico-mechanical Properties of Natural and Styrene-Butadiene Rubbers." *Journal of Elastomers and Plastics*, 40 (4), 347-363.
- [11] Satyanarayana, K. G., Arizaga, G. G. C. and Wypych, F. (2009). "Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers-An overview." *Progress in Polymer Science*, 34 (9), 982-1021.
- [12] Crespo, J. E., Sanchez, L., Parres, F. and Lopez, J. (2007). "Mechanical and morphological characterization of PVC plastisol composites with almond husk fillers." *Polymer Composites*, 28 (1), 71-77.
- [13] Crespo, J. E., Sanchez, L., Garcia, D. and Lopez, J. (2008). "Study of the mechanical and morphological properties of plasticized PVC composites containing rice husk fillers." *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 27 (3), 229-243.
- [14] Migneault, S., Koubaa, A., Erchiqui, F., Chaala, A., Englund, K. and Wolcott, M. P. (2009). "Effects of processing method and fiber size on the structure and properties of wood-plastic composites." *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, 40 (1), 80-85.
- [15] Buehlmann, U., Saloni, D. and Lemaster, R. L. (2009). "Performance of woodfiber-plastic composites subjected to abrasive machining." *Forest Products Journal*, 59 (6), 61-64.

- [16] Chauhan, S., Karmarkar, A. and Aggarwal, P. (2009). "Damping Behavior of Wood Filled Polypropylene Composites." *Journal of Applied Polymer Science*, 114 (4), 2421-2426.
- [17] Markiewicz, E., Borysiak, S. and Paukszta, D. (2009). "Polypropylene-lignocellulosic material composites as promising sound absorbing materials." *Polimery*, 54 (6), 430-435.
- [18] Georgopoulos, S. T., Tarantili, P. A., Avgerinos, E., Andreopoulos, A. G. and Koukios, E. G. "Thermoplastic polymers reinforced with fibrous agricultural residues." *3rd International Conference on Modification Degradation and Stabilisation of Polymers*, Lyon, FRANCE, 303-312.
- [19] Wirawan, R., Zainudin, E. S. and Sapuan, S. M. (2009). "Mechanical Properties of Natural Fibre Reinforced PVC Composites: A Review." *Sains Malaysiana*, 38 (4), 531-535.
- [20] Jin, S. and Matuana, L. M. (2008). "Coextruded PVC/Wood-Flour Composites With WPC Cap Layers." *Journal of Vinyl & Additive Technology*, 14 (4), 197-203.
- [21] Kim, J. Y., Peck, J. H., Hwang, S. H., Hong, J., Hong, S. C., Huh, W. and Lee, S. W. (2008). "Preparation and mechanical properties of poly(vinyl chloride)/bamboo flour composites with a novel block copolymer as a coupling agent." *Journal of Applied Polymer Science*, 108 (4), 2654-2659.
- [22] Rahman, M. R., Huque, M. M., Islam, M. N. and Hasan, M. (2009). "Mechanical properties of polypropylene composites reinforced with chemically treated abaca." *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, 40 (4), 511-517.
- [23] Rong, M. Z., Wu, S. P. and Zhang, M. Q. "Natural fiber reinforced plastic foams from plant oil-based resins." *International Conference on Multifunctional Materials and Structures*, Hong Kong, PEOPLES R CHINA, 149-152.
- [24] Choi, H. Y., Han, S. O. and Lee, J. S. "The Effects of Surface and Pore Characteristics of Natural Fiber on Interfacial Adhesion of Henequen Fiber/PP Biocomposites." *1st Asian Symposium on Advanced Materials (ASAM)*, Vladivostok, RUSSIA, 359-376.
- [25] Malkapuram, R., Kumar, V. and Negi, Y. S. (2009). "Recent Development in Natural Fiber Reinforced Polypropylene Composites." *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 28 (10), 1169-1189.
- [26] Khoathane, M. C., Vorster, O. C. and Sadiku, E. R. (2008). "Hemp fiber-reinforced 1-pentene/polypropylene copolymer: The effect of fiber loading on the mechanical and thermal characteristics of the composites." *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 27 (14), 1533-1544.
- [27] Kim, J. W., Harper, D. P. and Taylor, A. M. (2009). "Effect of Wood Species on the Mechanical and Thermal Properties of Wood-Plastic Composites." *Journal of Applied Polymer Science*, 112 (3), 1378-1385.
- [28] Gregorova, A., Hrabalova, M., Wimmer, R., Saake, B. and Altaner, C. (2009). "Poly(lactide acid) Composites Reinforced with Fibers Obtained from Different Tissue Types of *Picea sitchensis*." *Journal of Applied Polymer Science*, 114 (5), 2616-2623.
- [29] Fabiyi, J. S., McDonald, A. G. and McIlroy, D. (2009). "Wood Modification Effects on Weathering of HDPE-Based Wood Plastic Composites." *Journal of Polymers and the Environment*, 17 (1), 34-48.
- [30] Schildmeyer, A. J., Wolcott, M. P. and Bender, D. A. (2009). "Investigation of the Temperature-Dependent Mechanical Behavior of a Polypropylene-Pine Composite." *Journal of Materials in Civil Engineering*, 21 (9), 460-466.

- [31] Ghasemi, I., Azizi, H. and Naeimian, N. (2009). "Investigation of the Dynamic Mechanical Behavior of Polypropylene/(Wood Flour)/(Kenaf Fiber) Hybrid Composites." *Journal of Vinyl & Additive Technology*, 15 (2), 113-119.
- [32] Xu, Y., Wu, Q., Lei, Y., Yao, F. and Zhang, Q. (2008). "Natural Fiber Reinforced Poly(vinyl chloride) Composites: Effect of Fiber Type and Impact Modifier." *Journal of Polymers and the Environment*, 16 (4), 250-257.
- [33] Muller, U., Gindl, W. and Teischinger, A. (2003). "Effects of cell anatomy on the plastic and elastic behaviour of different wood species loaded perpendicular to grain." *Iawa Journal*, 24 (2), 117-128.
- [34] Pietak, A., Korte, S., Tan, E., Downard, A. and Staiger, M. P. (2007). "Atomic force microscopy characterization of the surface wettability of natural fibres." *Applied Surface Science*, 253 (7), 3627-3635.
- [35] Zafeiropoulos, N. E., Williams, D. R., Baillie, C. A. and Matthews, F. L. (2002). "Engineering and characterisation of the interface in flax fibre/polypropylene composite materials. Part I. Development and investigation of surface treatments." *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, 33 (8), 1083-1093.
- [36] George, J., Sreekala, M. S. and Thomas, S. (2001). "A review on interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites." *Polymer Engineering and Science*, 41 (9), 1471-1485.
- [37] Matuana, L. M., Woodhams, R. T., Balatinecz, J. J. and Park, C. B. (1998). "Influence of interfacial interactions on the properties of PVC cellulosic fiber composites." *Polymer Composites*, 19 (4), 446-455.
- [38] Cui, Y., Lee, S., Noruziaan, B., Cheung, M. and Tao, J. "Fabrication and interfacial modification of wood/recycled plastic composite materials." *5th Asian-Australian Conference on Composite Materials (ACCM-5_*, Hong Kong, PEOPLES R CHINA, 655-661.
- [39] Rials, T. G. and Simonsen, J. (2000). "Investigating interphase development in woodpolymer composites by inverse gas chromatography." *Composite Interfaces*, 7 (2), 81-92.
- [40] Hwang, T. S., Shin, K. S., Lee, J. T. and Yoon, T. H. (1999). "Effect of coupling agent on the mechanical properties of wood-thermoplastic composites." *Polymer-Korea*, 23 (3), 450-455.
- [41] Youssef, H. A., Ismail, M. R., Ali, M. A. M. and Zahran, A. H. (2008). "Effect of the various coupling agents on the mechanical and physical properties of thermoplastic-bagasse fiber composites." *Polymer Composites*, 29 (9), 1057-1065.
- [42] Walinder, M. E. P., Gardner, D. J. and Fps, F. F. "Surface energy and acid-base characterization of components used for wood-polymer composites." *6th International Conference on Woodfiber-Plastic Composites*, Madison, Wi, 185-195.
- [43] Gupta, B. S. and Laborie, M. P. G. (2007). "Surface activation and adhesion properties of wood-fiber reinforced thermoplastic composites." *Journal of Adhesion*, 83 (11), 939-955.
- [44] Bledzki, A. K., Reihmane, S. and Gassan, J. (1996). "Properties and modification methods for vegetable fibers for natural fiber composites." *Journal of Applied Polymer Science*, 59 (8), 1329-1336.

- [45] Maldas, D. and Kokta, B. V. (1992). "PERFORMANCE OF HYBRID REINFORCEMENTS IN PVC COMPOSITES .4. USE OF SURFACE-MODIFIED GLASS-FIBER AND DIFFERENT CELLULOSIC MATERIALS AS REINFORCEMENTS." *International Journal of Polymeric Materials*, 17 (3-4), 205-214.
- [46] Hauser, J., Kruger, C. D., Halfmann, H., Awakowicz, P., Koller, M. and Esenwein, S. A. (2009). "Surface modification of metal implant materials by low-pressure plasma treatment." *Biomedizinische Technik*, 54 (2), 98-106.
- [47] Sinha, E. and Panigrahi, S. (2009). "Effect of Plasma Treatment on Structure, Wettability of Jute Fiber and Flexural Strength of its Composite." *Journal of Composite Materials*, 43 (17), 1791-1802.
- [48] Wolkenhauer, A., Avramidis, G., Hauswald, E., Militz, H. and Viol, W. (2008). "Plasma Treatment of Wood-Plastic Composites to Enhance Their Adhesion Properties." *Journal of Adhesion Science and Technology*, 22 (16), 2025-2037.
- [49] Han, Y. H., Han, S. O., Cho, D. and Kim, H. I. (2007). "Kenaf/polypropylene biocomposites: effects of electron beam irradiation and alkali treatment on kenaf natural fibers." *Composite Interfaces*, 14 (5-6), 559-578.
- [50] Buketov, A. V., Stukhlyak, P. D., Dobrotvor, I. G., Mytnyk, N. M. and Dolgov, N. A. (2009). "Effect of the nature of fillers and ultraviolet irradiation on the mechanical properties of epoxy composite coatings." *Strength of Materials*, 41 (4), 431-435.
- [51] Charbonnier, M., Romand, M., Esrom, H. and Seebock, R. (2001). "Functionalization of polymer surfaces using excimer VUV systems and silent discharges. Application to electroless metallization." *Journal of Adhesion*, 75 (4), 381-404.
- [52] Gotoh, K. and Hayashiya, M. (2008). "Improvement of serviceability properties of synthetic textile fabrics using 172 nm ultraviolet excimer lamp." *Textile Research Journal*, 78 (1), 37-44.
- [53] Gindl, M., Sinn, G. and Stanzl-Tschegg, S. E. (2006). "The effects of ultraviolet light exposure on the wetting properties of wood." *Journal of Adhesion Science and Technology*, 20 (8), 817-828.
- [54] Kariyazaki, M., Abe, H., Sayano, A., Kano, F., Katano, Y., Onitsuka, T. and Sekimura, N. (2007). "Ray type dependence of radiation induced surface activation phenomenon." *Journal of the Japan Institute of Metals*, 71 (4), 423-426.
- [55] Chiu, H. T. and Shong, Z. J. (2009). "Application of Ultraviolet Photografting Technology to Acrylamide/Polyethylene to Improve the Interfacial Adhesion of Polyethylene/Unsaturated Polyester Resin Composites." *Journal of Applied Polymer Science*, 111 (5), 2507-2517.
- [56] Tomozawa, H., Takamasa, T., Okamoto, K., Tsujimura, N., Date, H. and Nakata, J. (2006). "A Novel real-time dosimetry technique based on radiation-induced surface activation." *Radiation Protection Dosimetry*, 120 (1-4), 373-377.
- [57] Gramlich, W. M., Gardner, D. J. and Neivandt, D. J. (2006). "Surface treatments of wood-plastic composites (WPCs) to improve adhesion." *Journal of Adhesion Science and Technology*, 20 (16), 1873-1887.
- [58] Matuana, L. M., Balatinez, J. J. and Park, C. B. (1998). "Effect of surface properties on the adhesion between PVC and wood veneer laminates." *Polymer Engineering and Science*, 38 (5), 765-773.

- [59] Li, Q. X. and Matuana, L. M. (2003). "Surface of cellulosic materials modified with functionalized polyethylene coupling agents." *Journal of Applied Polymer Science*, 88 (2), 278-286.
- [60] Prachayawarakorn, J., Khunsumled, S., Thongpin, C., Kositchaiyong, A. and Sornbatsompop, N. (2008). "Effects of silane and MAPE coupling agents on the properties and interfacial adhesion of wood-filled PVC/LDPE blend." *Journal of Applied Polymer Science*, 108 (6), 3523-3530.
- [61] Wolcott, M., Chowdhury, M., Harper, D., Li, T. Q., Heath, R., Rials, T. and Fps, F. F. "Coupling agent/lubricant interactions in commercial wood plastic formulations." *6th International Conference on Woodfiber-Plastic Composites*, Madison, WI, 197-204.
- [62] Abu Bakar, A. and Baharulrazi, N. (2008). "Mechanical properties of benzoylated oil palm empty fruit bunch short fiber reinforced poly(vinyl chloride) composites." *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 47 (10), 1072-1079.
- [63] Xiong, C., Qi, R. R. and Wang, Y. L. (2009). "Wood-Thermoplastic Composites from Wood Flour and High-Density Polyethylene." *Journal of Applied Polymer Science*, 114 (2), 1160-1168.
- [64] Cantero, G., Arbelaiz, A., Llano-Ponte, R. and Mondragon, I. "Effects of fibre treatment on wettability and mechanical behaviour of flax/polypropylene composites." *1st International EcoComp Conference*, London, England, 1247-1254.
- [65] Gardea-Hernandez, G., Ibarra-Gomez, R., Flores-Gallardo, S. G., Hernandez-Escobar, C. A., Perez-Romo, P. and Zaragoza-Contreras, E. A. (2008). "Fast wood fiber esterification. I. Reaction with oxalic acid and cetyl alcohol." *Carbohydrate Polymers*, 71 (1), 1-8.
- [66] Gauthier, R., Joly, C., Coupas, A. C., Gauthier, H. and Escoubes, M. "Interfaces in polyolefin/cellulosic fiber composites: Chemical coupling, morphology, correlation with adhesion and aging in moisture." *COMPOSITES 96 Symposium*, Boucherville, Canada, 287-300.
- [67] Laborie, M. P. G. and Gupta, B. (2008). "Oxyfluorination of Wood-Fiber Reinforced Thermoplastic Composites to Improve Adhesion." *Journal of Adhesion*, 84 (10), 830-846.
- [68] Tserki, V., Zafeiropoulos, N. E., Simon, F. and Panayiotou, C. (2005). "A study of the effect of acetylation and propionylation surface treatments on natural fibres." *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, 36 (8), 1110-1118.
- [69] Timar, M. C. "Thermoplasticisation of Wood by Chemical Modification, a Possible Novel Way to High Performance Wood Composites and Alternative Technologies." *1st European Conference on Wood Modification*, Ghent, BELGIUM, 307-316.
- [70] Maziad, N. A., El-Nashar, D. E. and Sadek, E. M. (2009). "The effects of a silane coupling agent on properties of rice husk-filled maleic acid anhydride compatibilized natural rubber/low-density polyethylene blend." *Journal of Materials Science*, 44 (10), 2665-2673.
- [71] Sameni, J. K., Ahmad, S. H. and Zakaria, S. (2003). "Mechanical properties of Kenaf-thermoplastic natural rubber composites." *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 42 (3), 345-355.
- [72] Tasdemir, M., Biltekin, H. and Caneba, G. T. (2009). "Preparation and Characterization of LDPE and PP-Wood Fiber Composites." *Journal of Applied Polymer Science*, 112 (5), 3095-3102.

- [73] Walinder, M. E. P. and Gardner, D. J. "Acid-base characterization of wood and selected thermoplastics." *3rd International Symposium on Acid-Base Interactions*, Newark, New Jersey, 1625-1649.
- [74] Hajji, P., Marchand, F. and Pirri, R. "Wood-PVC composites: formulation optimisation." *10th International PVC Conference*, Brighton, ENGLAND, 388-391.
- [75] Wadey, B. L. (2003). "An innovative plasticizer for sensitive applications." *Journal of Vinyl & Additive Technology*, 9 (4), 172-176.
- [76] Crespo, J. E., Sanchez, L., Balart, R. and Lopez, J. (2009). "Mechanical Properties and Fracture Surface Morphology of Dehp and Dinch Based Vinyl Plastics." *Journal of Elastomers and Plastics*, 41 (2), 145-161.
- [77] Nourbakhsh, A. and Ashori, A. (2008). "Fundamental studies on wood-plastic composites: Effects of fiber concentration and mixing temperature on the mechanical properties of poplar/PP composite." *Polymer Composites*, 29 (5), 569-573.
- [78] Marathe, D. S. and Joshi, P. S. (2009). "Characterization of Highly Filled Wood Flour-PVC Composites: Morphological and Thermal Studies." *Journal of Applied Polymer Science*, 114 (1), 90-96.
- [79] Rahman, M. M. and Khan, M. A. (2007). "Surface treatment of coir (*Cocos nucifera*) fibers and its influence on the fibers' physico-mechanical properties." *Composites Science and Technology*, 67 (11-12), 2369-2376.
- [80] Smith, M. J., Dai, H. M. and Ramani, K. (2002). "Wood-thermoplastic adhesive interface - method of characterization and results." *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 22 (3), 197-204.
- [81] Beg, M. D. H. and Pickering, K. L. (2008). "Mechanical performance of Kraft fibre reinforced polypropylene composites: Influence of fibre length, fibre beating and hygrothermal ageing." *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, 39 (11), 1748-1755.
- [82] Chen, H. C., Chen, T. Y. and Hsu, C. H. (2006). "Effects of wood particle size and mixing ratios of HDPE on the properties of the composites." *Holz Als Roh-Und Werkstoff*, 64 (3), 172-177.
- [83] Awal, A., Ghosh, S. B. and Sain, M. (2009). "Development and morphological characterization of wood pulp reinforced biocomposite fibers." *Journal of Materials Science*, 44 (11), 2876-2881.

VII. Apéndice

1. Listado de tablas

Tabla I.1. Principales productores de PVC en Europa en el año 2006	14
Tabla I.2. Ventajas y desventajas de las fibras lignocelulósicas	23
Tabla I.3. Propiedades mecánicas de madera de roble	25
Tabla I.4. Relación de revistas científicas donde aparecen los artículos	35
Tabla I.5. Grupos de investigación	37
Tabla II.1. Distribución cronológica de fases y tareas	43
Tabla III.1. Propiedades de la resina de PVC	49
Tabla III.2. Especificaciones de entrega del plastificante Hexamoll®DINCH	50
Tabla III.3. Composición de la pasta de PVC con un contenido de 50 phr de plastificante para la elaboración de 1140 g de pasta	52
Tabla III.4. Esquema para la planificación para cada una de las cargas celulósicas	58
Tabla IV.1. Valores obtenidos de los factores de forma para las partículas de madera de roble	73
Tabla IV.2. Resumen de las características mecánicas para el PVC plastificado con carga de roble.	76
Tabla IV.3. Máximos valores obtenidos en las probetas cargadas con serrín de roble	84
Tabla IV.4. Resumen de las características mecánicas en función del tiempo de irradiación	96
Tabla IV.5. Máximos valores obtenidos para los composites con un 40 % de carga en función del tiempo de irradiación y de la granulometría	103
Tabla IV.6. Incremento de la tensión de rotura al aplicar exposición UV a la carga	113
Tabla IV.7. Incremento del alargamiento a la rotura al aplicar exposición UV a la carga	114
Tabla IV.8. Resumen de las características mecánicas en función del % de carga para 12 minutos de irradiación	117
Tabla IV.9. Máximos valores obtenidos para los composites en función del % de carga y de la granulometría con tratamiento UV de 12 minutos de las partículas	124
Tabla IV.10. Tabla del incremento experimentado en la tensión de rotura	131
Tabla IV.11. Tabla del incremento experimentado en el alargamiento a la rotura	133

2. Listado de figuras

Figura I.1. Principales sectores de consumo de PVC en el año 2006	13
Figura I.2. Evolución del consumo de PVC en España	13
Figura I.3. Evolución del precio medio del PVC en España	14
Figura I.4. Reacción de polimerización del PVC	16
Figura I.5. Aspecto superficial de la madera de roble	25
Figura I.6. Propiedades mecánicas según la curva tensión deformación	27
Figura I.7. Unión formada por enmarañamiento molecular después de la interdifusión	28
Figura I.8. A) Unión formada por atracción electrostática. B) Grupos catiónicos al final de las moléculas atraídos hacia una superficie aniónica, dando como resultado la orientación de polímeros en la superficie.	29
Figura I.9. Enlace químico formado entre los grupos A de una superficie y los grupos B de la otra superficie	29
Figura I.10. Unión mecánica formada cuando un polímero moja una superficie sólida rugosa	30
Figura I.11. Evolución anual de las publicaciones relacionadas con cargas celulósicas en matriz polimérica y tratamientos superficiales	34
Figura II.1. Esquema de la planificación desarrollada en la investigación	45
Figura III.1. Estructura química del plastificante Hexamoll®DINCH	50
Figura III.2. Balanza utilizada para el pesaje de los componentes de las pastas de PVC	52
Figura III.3. Mezcladora planetaria empleada en la preparación de las pastas de PVC	53
Figura III.4. Imagen de la Thermomix (izda.) empleada para la trituración de las virutas de roble y de su cuchilla (dcha.)	54
Figura III.5. Máquina de tamizado para separación de partículas de roble en diferentes granulometrías	54
Figura III.6. Equipo de luz ultravioleta	57
Figura III.7. Imágenes de la estufa	58
Figura III.8. Prensa hidráulica para troquelado de planchas de PVC plastificado con cargas celulósicas	59
Figura III.9. Troquel de corte para obtención de probetas para ensayo de tracción	60
Figura III.10. Proceso de troquelado de una plancha de PVC plastificado con cargas celulósicas	60
Figura III.11. Fotografía (izda.) y esquema de funcionamiento (dcha.) de la máquina de tracción	62
Figura III.12. Aspecto de las probetas empleadas	62
Figura III.13. Equipo empleado en la caracterización de la Dureza Shore de plastisoles con cargas celulósicas	64

Figura III.14. Lupa espectroscópica (izda.) y cámara de fotos (dcha.)	64
Figura III.15. Microscopio electrónico de barrido. JEOL (izq.) FEI (der.)	66
Figura IV.1. Morfología de las partículas de serrín de roble en función del tamaño de partícula para diferentes aumentos	70
Figura IV.2. Parámetros para la determinación del factor de forma de las partículas	71
Figura IV.3. Representación del acotado de las partículas de madera de roble para la obtención de los factores de forma	72
Figura IV.4. Valores de los factores de forma (x, y, z) de las granulometrías del serrín de roble	73
Figura IV.5. Morfología de las superficies para diferentes porcentajes de carga y distinto tamaño de partícula	75
Figura IV.6. Gráficas de la tensión de rotura en función de la cantidad de carga de partículas de roble de 125, 250 y 500 micras	77
Figura IV.7. Gráficas del módulo elástico en función de la cantidad de carga de partículas de roble de 125, 250 y 500 micras	79
Figura IV.8. Gráficas del alargamiento a la rotura en función de la cantidad de carga de partículas de roble de 125, 250 y 500 micras	80
Figura IV.9. Gráficas de la dureza Shore A en función de la cantidad de carga de partículas de roble de 125, 250 y 500 micras	81
Figura IV.10. Propiedades mecánicas del composite en función de la granulometría	83
Figura IV.11. Imágenes de la rotura correspondientes al PVC plastificado con carga de serrín de roble a 16X	85
Figura IV.12. Imágenes de la rotura correspondientes al PVC plastificado con carga de serrín de roble a 50X	86
Figura IV.13. Microfotografías SEM de superficie de fractura del composite PVC-DINCH. Partículas de 125 μm y 10 % de carga (50X y 500X)	88
Figura IV.14. Microfotografías SEM de superficie de fractura del composite PVC-DINCH. Partículas de 125 μm para 20 y 30 % de carga (500X)	88
Figura IV.15. Microfotografías SEM de superficie de fractura del composite PVC-DINCH. Partículas de 125 μm y 40 % de carga (150X y 2000X)	88
Figura IV.16. Microfotografías SEM de superficie de fractura del composite PVC-DINCH. Partículas de 250 μm y 10 % de carga (150X y 1000X)	89
Figura IV.17. Microfotografías SEM de superficie de fractura del composite PVC-DINCH. Partículas de 250 μm y 20 % de carga (150X y 1000X)	89
Figura IV.18. Microfotografías SEM de superficie de fractura del composite PVC-DINCH. Partículas de 250 μm y 30 % de carga (150X y 500X)	90
Figura IV.19. Microfotografías SEM de superficie de fractura del composite PVC-DINCH. Partículas de 250 μm y 40 % de carga (150X y 500X)	90
Figura IV.20. Microfotografías SEM de superficie de fractura del composite PVC-DINCH. Partículas de 500 μm y 10 % de carga (50X y 150X)	91

Figura IV.21. Microfotografías SEM de superficie de fractura del composite PVC-DINCH. Partículas de 500 μm y 20 % de carga (150X y 500X)	91
Figura IV.22. Microfotografías SEM de superficie de fractura del composite PVC-DINCH. Partículas de 500 μm y 30 % de carga (50X y 150X)	91
Figura IV.23. Microfotografías SEM de superficie de fractura del composite PVC-DINCH. Partículas de 500 μm y 40 % de carga (50X y 500X)	92
Figura IV.24. Esquema del estado de la entrecara matriz-carga, con y sin tratamiento de radiación UV	93
Figura IV.25. Morfología de la superficie del composite con partículas de 250 μm y 40 % de carga en función del tiempo de exposición a la luz UV	95
Figura IV.26. Gráficas de la tensión de rotura en función del tiempo de irradiación en partículas de roble de 125, 250 y 500 micras	97
Figura IV.27. Gráficas del alargamiento a la rotura en función del tiempo de irradiación en partículas de roble de 125, 250 y 500 micras	98
Figura IV.28. Gráficas del módulo elástico en función del tiempo de irradiación en partículas de roble de 125, 250 y 500 micras	100
Figura IV.29. Tensión de rotura en función de la granulometría y del tiempo de irradiación	101
Figura IV.30. Alargamiento a la rotura en función de la granulometría y del tiempo de irradiación	102
Figura IV.31. Módulo elástico en función de la granulometría y del tiempo de irradiación	102
Figura IV.32. Superficie de rotura en función del tiempo a 16X	105
Figura IV.33. Superficie de rotura en función del tiempo a 50X	106
Figura IV.34. Microfotografías SEM de superficie de fractura del composite PVC-DINCH. 125 μm . 2 y 4 minutos de exposición UV (360x y 330x)	107
Figura IV.35. Microfotografías SEM de superficie de fractura del composite PVC-DINCH. 250 μm . 6 y 8 minutos de exposición UV. (430x y 440x)	108
Figura IV.36. Microfotografías SEM de superficie de fractura del composite PVC-DINCH. 125 μm . 12 y 14 minutos de exposición UV. (430x y 425x)	108
Figura IV.37. Microfotografías SEM de superficie de fractura del composite PVC-DINCH. 250 μm . 2 y 4 minutos de exposición UV. (385x y 365x)	109
Figura IV.38. Microfotografías SEM de superficie de fractura del composite PVC-DINCH. 250 μm . 6 y 8 minutos de exposición UV. (310x y 340x)	109
Figura IV.39. Microfotografías SEM de superficie de fractura del composite PVC-DINCH. 250 μm . 10 y 12 minutos de exposición UV. (1000x y 985x)	110
Figura IV.40. Microfotografías SEM de superficie de fractura del composite PVC- DINCH. 250 μm . 14 minutos de exposición UV. (420x y 2060x)	110
Figura IV.41. Microfotografías SEM de superficie de fractura del composite PVC-DINCH. 500 μm . 2 y 4 minutos de exposición UV. (330x y 280x)	111
Figura IV.42. Microfotografías SEM de superficie de fractura del composite PVC-DINCH. 500 μm . 6 y 10 minutos de exposición UV. (370x y 320x)	112

Figura IV.43. Microfotografías SEM de superficie de fractura del composite PVC-DINCH. 500µm. 12 y 14 minutos de exposición UV. (365x y 300x)	112
Figura IV.44. Morfología de la superficie del composite con carga tratada 12 minutos mediante UV en función del % de carga y de la granulometría	116
Figura IV.45. Gráficas de la tensión de rotura en función del % de carga de partículas de roble de 125, 250 y 500 micras irradiadas durante 12 minutos con luz UV	118
Figura IV.46. Gráficas del alargamiento a la rotura en función del % de carga de partículas de roble de 125, 250 y 500 micras irradiadas durante 12 minutos con luz UV	119
Figura IV.47. Gráficas del módulo elástico en función del % de carga de partículas de roble de 125, 250 y 500 micras irradiadas durante 12 minutos con luz UV	120
Figura IV.48. Tensión de rotura en función de la granulometría y del % de carga	122
Figura IV.49. Alargamiento a la rotura en función de la granulometría y del % de carga	123
Figura IV.50. Módulo elástico en función de la granulometría y del % de carga	123
Figura IV.51. Superficie de rotura en función del % de carga con partículas tratadas 12 minutos con luz UV (16X)	125
Figura IV.52. Superficie de rotura a en función del % de carga con partículas tratadas 12 minutos con luz UV (50X)	126
Figura IV.53. Microfotografías SEM de superficie de fractura del composite PVC-DINCH. 125µm. 10 y 20 % de carga (440x y 420x)	127
Figura IV.54. Microfotografías SEM de superficie de fractura del composite PVC-DINCH. 125µm. 30 y 40 % de carga (405x y 430x)	127
Figura IV.55. Microfotografías SEM de superficie de fractura del composite PVC-DINCH. 250µm. 10 % de carga (390x y 2300x)	128
Figura IV.56. Microfotografías SEM de superficie de fractura del composite PVC-DINCH. 250µm. 20 % de carga (1040x y 5050x)	128
Figura IV.57. Microfotografías SEM de superficie de fractura del composite PVC-DINCH. 250µm. 30 y 40 % de carga (425x y 335x)	129
Figura IV.58. Microfotografías SEM de superficie de fractura del composite PVC- DINCH. 500µm. 10 y 20 % de carga (380x y 335x)	129
Figura IV.59. Microfotografías SEM de superficie de fractura del composite PVC-DINCH. 500µm. 30 y 40 % de carga (2120x y 2160x)	130
Figura IV.60. Grafico comparativo de la tensión de rotura	133
Figura IV.61. Gráfico comparativo del alargamiento a la rotura	135