

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales



TESIS DOCTORAL

FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE GREEN COMPOSITES
CON BIORESINA Y TEJIDO DE FIBRA NATURAL DE LINO
MEDIANTE MOLDEO POR TRANSFERENCIA DE RESINA

Presentada por: Dña. EVA MUÑOZ DOMINGUEZ

Dirigida por: Dr. D. JUAN ANTONIO GARCÍA MANRIQUE

Valencia, Enero de 2016

TESIS DOCTORAL

FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE GREEN COMPOSITES
CON BIORESINA Y TEJIDO DE FIBRA NATURAL DE LINO
MEDIANTE MOLDEO POR TRANSFERENCIA DE RESINA

Presentada por: Dña. EVA MUÑOZ DOMINGUEZ

Dirigida por: Dr. D. JUAN ANTONIO GARCÍA MANRIQUE

TRIBUNAL CALIFICADOR

Presidenta: Dra. Dña. Eva María Rubio Alvir
Universidad Nacional de Educación a Distancia

Vocal: Dr. D. Fernando Sánchez López
Universidad Cardenal Herrera-CEU

Secretario: Dr. D. Santiago Ferrándiz Bou
Universidad Politécnica de Valencia

En Valencia, a 12 de Enero de 2016.

TESIS DOCTORAL

FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE GREEN COMPOSITES
CON BIORESINA Y TEJIDO DE FIBRA NATURAL DE LINO
MEDIANTE MOLDEO POR TRANSFERENCIA DE RESINA

que para la obtención del grado de
Doctor Ingeniero Industrial

presenta

Dña. Eva Muñoz Domínguez

en el

Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales
de la Universitat Politècnica de València

dirigida por

Dr. D. Juan Antonio García Manrique

Valencia, Enero de 2016

Resumen

Los materiales compuestos de matriz polimérica reforzados con fibras “Composites”, representan un gran avance tecnológico y están presentes en multitud de objetos en nuestra vida. Destacan por sus buenas propiedades mecánicas y su reducido peso, en comparación a otros materiales. Sin embargo, han generado graves problemas medioambientales, debido a su naturaleza no biodegradable y a su origen derivado del petróleo. En el contexto del desarrollo sostenible, el aumento de la conciencia medioambiental, ha animado a los investigadores a desarrollar polímeros y composites respetuosos con el medio ambiente.

El propósito de la presente Tesis Doctoral es fabricar y caracterizar *Green Composites*, desarrollados a partir de recursos renovables, un tejido de fibra natural de lino y una bioresina epoxi, mediante procesos de transferencia de resina líquida- *Procesos LCM*. Para ello, se ha utilizado una metodología basada en técnicas experimentales de análisis termogravimétrico (TGA), análisis morfológico (microscopía electrónica de barrido-SEM), análisis mecánico, medida de la permeabilidad del refuerzo, y proceso de absorción de agua. El tejido natural y la bioresina se caracterizan desde el punto de vista de la fabricación del composite, con el objetivo de estudiar sus características para su uso como refuerzo y matriz. El comportamiento del refuerzo en las etapas de impregnación y compactación se ha evaluado con la medida experimental de su permeabilidad, y mediante ensayos de compresión. Se ha obtenido y propuesto modelo de la cinética de la reacción de curado de la bioresina, a partir de los resultados del proceso de descomposición térmica de la resina curada con análisis TGA. Los *Green Composites* se han caracterizado en base a su comportamiento mecánico, térmico y de absorción de agua. Se han estudiado sus propiedades mecánicas a tracción y flexión en función del contenido en fibra. Los composites han sido sometidos a un proceso de absorción por inmersión en agua, para estudiar su comportamiento y su efecto en las propiedades mecánicas, incluyendo el análisis morfológico. El análisis térmico (TGA) ha mostrado que la estabilidad térmica del tejido natural y del composite, está garantizada durante la fabricación y vida en servicio. Los resultados de la caracterización del refuerzo y matriz han sido validados en un software comercial de simulación de procesos LCM para la fabricación de composites.

Se puede concluir que la metodología propuesta ha permitido la correcta caracterización de los materiales y del composite. Es posible fabricar con éxito mediante procesos de transferencia de resina líquida *Green Composites*, a partir de fibra de lino en matriz epoxi de origen renovable. Sus buenas propiedades mecánicas y su comportamiento ante la absorción de agua, los convierte en una potencial alternativa sostenible para reemplazar a tradicionales composites sintéticos, como los reforzados con fibra de vidrio, en ciertas aplicaciones de uso en ingeniería.

Abstract

Fibre reinforced polymer composites, represent a great technological advance and are present in many objects in our lives. Composites stand out for their excellent mechanical properties and low weight compared to other materials. Nevertheless, composites have generated serious environmental problems, due to their non-biodegradable nature and petroleum-based origin. In the context of sustainable development, an increasing environmental consciousness has encouraged the researchers to develop environmentally friendly polymers and composites.

The purpose of this Ph.D. Thesis is to manufacture and characterise *Green Composites*, derived from renewable resources, a natural fibre woven fabric of flax and a bio-based epoxy resin, by means of Liquid Composite Moulding Processes (LCM Processes). The methodology used involves experimental techniques of Thermogravimetric Analysis (TGA), Morphological Analysis (Scanning Electron Microscopy-SEM), Mechanical Analysis, measurement of the permeability of the reinforcement, and water absorption process. Natural fabric and bioresin are characterised from the point of view of the composite manufacture, with the objective of assessing their characteristics for use as reinforcement and matrix. The impregnation and compaction behaviour of the reinforcement in the manufacturing stages has been evaluated with the experimental measurement of its permeability, and by means of compression tests. Bioresin cure kinetics model has been obtained and proposed from the results of thermal degradation process of the cure resin, through TGA analysis. Mechanical, thermal and water absorption behaviour of Green Composites have been characterised. Tensile and flexural mechanical properties have been assessed as a function of fibre volume fraction. Composites have been immersed in water to study their water absorption behaviour and its effect on mechanical properties, including morphological analysis. The thermal analysis (TGA) has shown that thermal stability of natural fabric and composite, is assured during the manufacture and the service life. The validation of the results of the reinforcement and matrix characterisation has been carried out using a commercial software of LCM processes simulation to composite manufacture.

It can be concluded that the methodology proposed has permitted the suitable study and assessment of the materials and composite. It is possible that Liquid Composite Moulding Processes could be used to manufacture green composites successfully, with renewable flax fibre and bioepoxy matrix. Their good mechanical properties and water absorption behaviour, become green composites in a potential sustainable alternative to replace traditional synthetic composites, as glass fibre reinforced composites, to the use in certain engineering applications.

Resum

Els materials compostos de matriu polimèrica reforçats amb fibres “*Composites*”, representen un gran avanç tecnològic i estan presents en multitud de objectes de la nostra vida. Destaquen per les seues bones propietats mecàniques i el seu reduït pes, en comparació a altres materials. No obstant això, han generat greus problemes mediambientals, per la seua naturalesa no biodegradable i al seu origen derivat del petroli. En el context del desenvolupament sostenible, el augment de la consciència mediambiental, ha animat els investigadors a desenvolupar polímers i *composites* respectuosos amb el medi ambient.

El propòsit de la present Tesi Doctoral és fabricar i caracteritzar *Green Composites*, desenvolupats a partir de recursos renovables, un teixit de fibra natural de lli i una bioresina epoxi, mitjançant processos de transferència de resina líquida-*Processos LCM*. Per a això, s’ha utilitzat una metodologia basada en tècniques experimentals d’anàlisi termogravimètric (TGA), anàlisi morfològic (microscòpia electrònica de rastreig - SEM), anàlisi mecànic, mesura de la permeabilitat del reforç, i procés d’absorció d’aigua. El teixit natural i la bioresina es caracteritzen des del punt de vista de la fabricació del composite, amb l’objectiu d’estudiar les seues característiques per al seu ús com a reforç i matriu. El comportament del reforç en les etapes d’impregnació i compactació s’ha avaluat amb la mesura experimental de la seua permeabilitat, i per mitjà d’assaigs de compressió. S’ha obtingut i proposat model de la cinètica de la reacció de curat de la bioresina, a partir dels resultats del procés de descomposició tèrmica de la resina curada amb anàlisi TGA. Los *Green Composites* s’han caracteritzat en base al seu comportament mecànic, tèrmic i d’absorció d’aigua. S’han estudiat les seues propietats mecàniques a tracció i flexió en funció del contingut en fibra. Els composites han sigut sotmesos a un procés d’absorció per immersió en aigua, per a estudiar el seu comportament i el seu efecte en les propietats mecàniques, incloent l’anàlisi morfològic. L’anàlisi tèrmic (TGA) ha mostrat que la estabilitat tèrmica del teixit natural i del composite, està garantida durant la seua fabricació i vida útil. Els resultats de la caracterització del reforç i matriu han sigut validats en un software comercial de simulació de processos LCM per a la fabricació de composites.

Es pot concloure que la metodologia proposta ha permès la correcta caracterització dels materials i del composite. És possible fabricar amb èxit *Green Composites*, mitjançant processos de transferència de resina líquida, a partir de fibra de lli en matriu epoxi d’origen renovable. Les seues bones propietats mecàniques i el seu comportament davant l’absorció d’aigua, els convertixen en una potencial alternativa sostenible per a reemplaçar a tradicionals composites sintètics, com els reforçats amb fibra de vidre, en certes aplicacions d’ús en enginyeria.

A mi madre.

Agradecimientos

En primer lugar quisiera agradecer a mi director Juan Antonio García Manrique, por darme la oportunidad de realizar esta Tesis y permitirme formar parte de este grupo de investigación. Gracias por toda tu ayuda y por haber confiado siempre en mí.

Agradecer también a la Dra. Dña. Amparo Ribes Greus, la oportunidad de trabajar y aprender en el campo de la degradación de polímeros, desconocido para mí. Asimismo, al resto del personal del Grupo de Funcionalización, Degradación y Reciclaje de Materiales Polímero (*DREMAP*) del Instituto de Tecnología de Materiales de la UPV, por su ayuda y hacer mi estancia en dicho Laboratorio muy agradable, especialmente a José David Badía, Oscar Gil y Roberto Teruel.

A mi compañero en el grupo de investigación, René Hoto, gracias por todo lo que he aprendido.

A mi compañera del Área de Ingeniería de los Procesos de Fabricación, M^a Dolores Navarro y a los Técnicos de Laboratorio, Fernando Sancho y Pedro Antonio García, por estar dispuestos a ayudarme en la parte experimental, siempre que os lo he pedido.

A Marga Vila y Águeda Sonseca amigas y compañeras del Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales, por vuestro ánimo y ayuda.

Y por supuesto, a mis padres, Antonio y Evangelina, y a mi hermana Elena, con vuestro esfuerzo, el mío ha sido posible. Gracias por estar siempre ahí, apoyándome.

“Caminante, no hay camino, se hace camino al andar”. Antonio Machado.

El camino ha sido muy largo, y a veces duro, pero al final, lo he conseguido.

GRACIAS A TODOS.

Esta Tesis Doctoral ha sido desarrollada en el marco de los proyectos de investigación:

PAID-05-11: CONTROL DE LA FABRICACION DE NUEVOS MATERIALES COMPOSITE DE MATRIZ TERMOPLASTICA MEDIANTE LA POLIMERIZACION ANIONICA DE E-CAPROLACTAMA (THERMOCOMPOSITE).

Entidad Financiadora: Universitat Politècnica de València.

DPI2010-20333: DESARROLLO SOSTENIBLE Y MODELADO DE COMPOSITOS TERMOPLASTICOS (GREEN COMPOSITE).

Entidad Financiadora: Ministerio de Economía y Competitividad.

DPI2013-44903-R-AR: *FABRICACION DE COMPOSITOS DE ALTAS PRESTACIONES SIN AUTOCLAVE (OOA)*.

Entidad Financiadora: Ministerio de Economía y Competitividad.



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



Índice

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 MOTIVACIÓN Y JUSTIFICACIÓN	2
1.2 OBJETIVOS	7
1.3 ORGANIZACIÓN DE LA TESIS.....	9
1.4 REFERENCIAS	13
Capítulo 2. GREEN COMPOSITES MEDIANTE PROCESOS LCM	17
2.1 GREEN COMPOSITES	18
2.2 FIBRAS NATURALES	22
2.2.1 Clasificación, áreas geográficas y volumen de producción	26
2.2.2 Composición estructural de las fibras vegetales	43
2.2.3 La fibra de LINO: composición y procesado.....	46
2.2.4 Factores que afectan a las propiedades de un composite de fibra natural	52
2.2.5 Estado del arte: <i>la fibra de lino como refuerzo en composites</i>	59
2.3 PROCESOS LCM PARA LA FABRICACIÓN DE GREEN COMPOSITES	81
2.4 REFERENCIAS	86
Capítulo 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	91
3.1 MATERIALES	92
3.2 PROCESOS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES	97
3.2.1 Procedimientos experimentales	99
3.2.2 Técnicas y ensayos experimentales	101
3.3 REFERENCIAS	108
Capítulo 4. CARACTERIZACIÓN DEL REFUERZO DE LINO	109
4.1 PERMEABILIDAD DEL REFUERZO	110
4.1.1 Impregnación de refuerzos de fibra natural	116
4.1.2 Procedimiento para la medida de la permeabilidad	121

4.1.3 Propuesta de modelo de permeabilidad para el tejido de lino	129
4.2 COMPACTACIÓN DEL REFUERZO.....	141
4.2.1 Compactación en refuerzos de fibra natural	144
4.2.2 Propuesta de modelo de comportamiento en la compactación del refuerzo de lino	149
4.3 REFERENCIAS	170
Capítulo 5. CARACTERIZACIÓN REOCINÉTICA DE LA RESINA BIOEPOXI.....	175
5.1 MEDIDA DE LA VISCOSIDAD	176
5.2 ANÁLISIS DEL PROCESO DE CURADO DE LA RESINA.....	183
5.2.1 El curado en resinas de origen renovable	184
5.2.2 Análisis Termogravimétrico de la resina bioepoxi	190
5.2.2.1 Fundamentos del Análisis Termogravimétrico.....	191
5.2.2.2 Resultados y discusión.....	205
5.2.3 Propuesta de modelo de la cinética de curado de la bioresina mediante TGA	224
5.3 REFERENCIAS	237
Capítulo 6. CARACTERIZACIÓN DEL GREEN COMPOSITE	243
6.1 COMPORTAMIENTO MECÁNICO	244
6.2 COMPORTAMIENTO DE ABSORCIÓN DE AGUA Y SU EFECTO EN LAS PROPIEDADES MÉCANICAS	263
6.2.1 Introducción.....	263
6.2.2 Resultados y discusión.....	268
6.3 DEGRADACIÓN TÉRMICA.....	286
6.4 GREEN COMPOSITE SÁNDWICH	291
6.4.1 Introducción.....	291
6.4.2 Resultados y discusión.....	293
6.5 REFERENCIAS	301

Capítulo 7. SIMULACIÓN NUMÉRICA PARA LA FABRICACIÓN DE GREEN COMPOSITES MEDIANTE PROCESOS LCM.....	303
7.1 SIMULACIÓN NUMÉRICA DE PROCESO LCM	304
7.2 PIEZA CASO DE ESTUDIO: SIMULACIÓN NUMÉRICA DE PROCESOS LCM	315
7.3 REFERENCIAS	334
Capítulo 8. CONCLUSIONES Y FUTUROS TRABAJOS	335
8.1 CONCLUSIONES	336
8.2 FUTUROS TRABAJOS.....	346

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

1.1 MOTIVACIÓN Y JUSTIFICACIÓN

Los materiales compuestos de matriz polimérica reforzados con fibras “Composites”, son fabricados a partir de fibras sintéticas (vidrio, carbono, aramida) en matriz termoplástica (nylon o poliolefinas como propileno *PP* y polietileno *PE*, etc.) o termoestable (resina epoxi, de poliéster insaturado, poliuretanos, etc). Estas fibras, matrices y composites derivados del petróleo han causado serios problemas ecológicos y medioambientales debido a su naturaleza no biodegradable.

Los composites, particularmente aquellos que emplean resinas termoestables son muy difíciles de reciclar o reusar. Aunque la tendencia al reciclado, de estos residuos plásticos no degradables, ha ido aumentando continuamente en los últimos años, sólo un pequeño porcentaje es revalorizado en partículas para su utilización como relleno o incinerados para obtener energía en forma de calor. La mayoría de ellos termina en vertederos y algunos todavía, son abandonados en el océano al final de su vida.

El aumento de la conciencia medioambiental en la sociedad, la preocupación por la disminución tan rápida de las reservas limitadas de petróleo, así como las legislaciones gubernamentales alrededor del mundo, han animado a los científicos e investigadores a desarrollar polímeros y composites respetuosos con el medio ambiente “*eco-friendly*”, sostenibles, biodegradables y de origen renovable, como alternativa a los derivados del petróleo. En este contexto y como resultado, desde mediados de los años 90, hay un gran interés en desarrollar “*green composites*”, como aquellos composites que son diseñados con la menor huella medioambiental posible [1]. Seleccionar el material y el proceso de fabricación apropiado a la aplicación y las propiedades requeridas, pero manteniendo el impacto medioambiental tan bajo como sea posible. Promover el uso de fibras y resinas sostenibles por su origen renovable, respetuosas con el medio ambiente y biodegradables, particularmente aquellas de origen natural derivadas de las plantas [1-2].

El interés por las fibras naturales de origen vegetal (lino, yute, cáñamo, kenaf, ramio, sisal, bambú) [1-9] como refuerzo en composites ha crecido rápidamente durante la pasada década. Son varias las razones que pueden explicar esta tendencia. Desde el punto de vista medioambiental, las fibras naturales son renovables, biodegradables, su producción conlleva un menor impacto ambiental en comparación a las fibras de vidrio y pueden ser incineradas [10]. Desde el punto de vista de las propiedades, las fibras naturales tienen baja densidad ($<1,4 \text{ g/cm}^3$) y buenas propiedades aislantes (térmica, eléctrica y acústica) por su microestructura celular multicapa. Sus propiedades mecánicas específicas son comparables a refuerzos tradicionales como la fibra de vidrio, con un módulo a flexión y tracción relativamente alto, por lo que incorporadas a matrices (termoplástica o termoestable) producen composites con una resistencia y rigidez específica altas [1, 2, 5, 11]. Finalmente, su abundancia al ser anualmente renovables, facilita su disponibilidad y por tanto, su bajo coste. Sin embargo, son varios los inconvenientes que pueden reducir el potencial de las fibras naturales para reemplazar a las sintéticas. Las fibras naturales usualmente polares, tienen inherente una baja compatibilidad con los polímeros de matrices no polares especialmente *PP* y *PE*, hidrofóbicas [12]. Esta incompatibilidad puede causar problemas en la fabricación del composite, la impregnación o mojado de la fibra es insuficiente resultando una adhesión débil en la interfase. Como consecuencia, la transmisión de esfuerzo desde la matriz a las fibras se reduce y con ello, las propiedades del material. La modificación química de la superficie de las fibras, con diferentes tratamientos (*alkaly o mercerization, silane, etc*) o la adición de pequeñas cantidades de un tercer componente (*coupling agent*), para modificar la superficie de la matriz o del refuerzo proporciona uniones químicas entre las fases, que permite paliar este problema. Son numerosos los estudios publicados en este campo [13]. Esta incompatibilidad no ocurre cuando se emplea como matriz polímeros polares tales como el poliéster insaturado o la resina epoxi. Las fibras naturales, cuya microestructura es celulosa, son hidrófilas por naturaleza, presentan una gran tendencia a la absorción de humedad y/o agua, que puede causar cambios

dimensionales en el material por la hinchazón de las fibras y debilitar la adhesión de la interfase fibra-matriz [14]. Con ello, los composites serían susceptibles de sufrir deterioro por humedad/agua que puede limitar su uso en aplicaciones para el exterior. La utilización de agentes químicos adecuados para el tratamiento de la fibra puede ayudar a reducir esta tendencia a la absorción de agua. Las fibras tienen igualmente una estabilidad térmica reducida, su procesamiento a altas temperaturas puede dañarlas, especialmente en procesos como extrusión, inyección y compresión en caliente, que son los procesos habituales en la fabricación de composites termoplásticos reforzados con fibra corta. Finalmente, hay que considerar la variabilidad en la calidad de la fibra por su origen natural, condiciones de crecimiento y métodos de recogida, con dispersión de propiedades y defectos, aún en el mismo tipo de fibra, conformando una estructura mucho más compleja que la fibras sintéticas [1, 15].

Paralelamente, la industria química ha apostado por el desarrollo de polímeros procedentes de recursos naturales "*bio-based thermoplastic or thermoset polymers*". Polímeros derivados de recursos naturales renovables, directamente a partir de vegetales y biomasa, o a través de procesos de síntesis química o fermentación bacteriana de monómeros naturales. En el campo de los termoplásticos, son muchos los "*biopolímeros*" biodegradables naturales o sintetizados que están disponibles comercialmente para la fabricación de "*green composites*" [1, 2, 11]. Algunos de los más comunes son *polylactic-acid* (PLA) poliéster procedente de maíz, *starch* o polisacáridos, *polyhydroxyalkanoates* (PHA), o en base a proteínas especialmente de soja (*soy protein*). Los composites reforzados con fibra natural que usan estos biopolímeros son referidos frecuentemente en la literatura con el término "*biocomposites*" [11]. Son muchas las referencias que se han publicado en "*green composites*" totalmente biodegradables, por serlo tanto la fibra natural como el biopolímero [11, 16–22]. Sin embargo, estos polímeros por su proceso de obtención, son actualmente demasiado caros en comparación con los polímeros tradicionales para la mayoría de las aplicaciones, y unido a la capacidad de producción industrial de

los mismos todavía muy limitada, ha desanimado en parte su uso hasta ahora en la industria. En el campo de las resinas termoestables de origen natural, la elección es todavía más restrictiva, prácticamente un nicho de mercado en la actualidad, con muy pocas resinas (<10) disponibles comercialmente, a pesar de los estudios publicados. Son resinas (*bio-based resin system*) que están basadas en aceites vegetales (*epoxidized vegetable oil*) procedentes principalmente de soja (*soybean oil*), linaza o semillas de lino (*linseed oil*) o de residuos forestales como aceites de pino [23-27].

El estudio de mercado realizado por el Instituto alemán Nova de Recursos Renovables [28], a partir de los datos de 2011, estima que la capacidad de producción mundial de *bio-based polymers* (termoplásticos y termoestables), se triplicará desde los 3,5 millones de toneladas en 2011 a cerca de 12 millones de toneladas en 2020. Con la previsión que a medida que aumente esta capacidad y su uso industrial para composites, ayudará a la disminución actual de sus precios.

Los composites termoplásticos reforzados con fibras naturales "*natural fiber thermoplastic reinforced composites*" (NFTpRC) han pasado de ser materiales muy prometedores a convertirse en una realidad. Son varias las aplicaciones, principalmente en las industrias de automoción, transporte y construcción (mobiliario, paneles) donde es habitual su utilización hoy en día. Wambua et al. [5] ya planteaba que dadas las propiedades específicas de los composites reforzados con fibra natural, podrían competir con aquellos reforzados con fibra de vidrio. El primer fabricante de automóviles que utilizó fibras naturales fue Mercedes-Benz en la década de los 90, para la fabricación de paneles interiores de puertas con fibra de yute [29]. Este ejemplo, rápidamente fue seguido por otros fabricantes del sector, aplicándose también en techos, bandejas, reposacabezas, gracias a las ventajas en términos de impacto ambiental, reducción de peso, módulo elástico y coste. En el mismo sentido, Pervaiz y Sain [30] muestran que composites en base a polypropileno reforzado con mats de cáñamo pueden reemplazar a los tradicionales mats de fibra de vidrio, muy

utilizados en automoción y transporte. En estas aplicaciones, el composite reforzado con fibras todavía se fabrica con los termoplásticos tradicionales derivados del petróleo. Por lo tanto, estos “semigreen” composites, parcialmente degradables tienen el mismo problema de eliminación de residuos al final de su vida. La utilización de estas fibras naturales junto a termoplástico de origen natural, principalmente PLA [31], conducirá a la completa sostenibilidad medioambiental, como ya realiza la compañía japonesa Toyota Boshoku Global [32], proveedor de componentes (Kenaf-PLA) para el interior del vehículo para marcas como Mercedes-Benz, Lexus y BMW.

Para composites de matriz termoestable reforzados con fibra natural, no son muchas las referencias que se pueden encontrar en la literatura, para procesos de laminado manual y transferencia de resina líquida (*Liquid Composite Moulding Processes - LCM*). En general, emplean el refuerzo en forma de fibra corta (*mats*), la mayor parte con resinas convencionales [33-39], y sólo algunas con bioresinas de origen natural [40-43]. Para incrementar las propiedades mecánicas de un composite, tradicionalmente se ha utilizado refuerzo de fibra larga en forma de tejido, con fibra alineada en direcciones determinadas. Este refuerzo en seco es colocado en el interior del molde para su posterior impregnación con la resina inyectada mediante procesos de transferencia de resina (LCM), obteniendo composites de altas prestaciones, para aplicaciones estructurales con control del espesor de la pieza y de la fracción en volumen de fibra. Son escasas las referencias en el uso de tejidos de fibra natural [44], debido a que estos tejidos técnicos no han estado disponibles comercialmente hasta hace muy poco tiempo, en torno a los últimos cinco años.

Por tanto, si a la utilización de tejidos de fibra larga natural se añade el uso de bioresina termoestable también de origen renovable o natural, nos encontramos ante un campo por desarrollar, con gran desconocimiento científico [45]. A su vez, con un gran potencial para la fabricación de “green composites” de altas prestaciones mecánicas, a través de procesos de transferencia de resina líquida, bien conocidos e

implantados en la fabricación de composites de fibra sintética. Este es por tanto, el entorno y alcance donde se sitúa el presente trabajo de Tesis Doctoral, "*Long Natural Fiber Reinforced Biobased Thermoset Resin Composites*", a partir de materiales renovables (refuerzo y matriz) que contribuyen a la sostenibilidad de nuestro planeta.

1.2 OBJETIVOS

El propósito de la presente Tesis es desarrollar "*High Performance Green Composites*" procedentes de recursos renovables. Esta investigación pretende realizar un estudio sobre la fabricación y caracterización de un composite, obtenido mediante procesos de moldeo por transferencia de resina líquida (*Liquid Composite Moulding Processes-LCM*), a partir de refuerzo de tejido de fibra natural de lino y resina termoestable (bioepoxi) de origen renovable. La combinación de fibra natural vegetal y bioresina permite obtener un material que se puede catalogar como "*Green Composite*" al ser diseñado con un menor impacto ambiental. Es respetuoso con el medio ambiente "*eco-friendly*", debido al origen renovable y sostenible de sus componentes, y con mayor biodegradabilidad y menor emisión de gases de efecto invernadero en la fabricación de sus componentes, respecto a los tradicionales composites sintéticos derivados del petróleo. Un material con gran demanda social pero al mismo tiempo con gran desconocimiento científico, que pueda potencialmente reemplazar a tradicionales composites de *glass fiber reinforced composites* en sectores como automoción, transporte, construcción, donde se requieran medias-altas prestaciones mecánicas para componentes estructurales. Con el objetivo de poder determinar la aplicación industrial del composite desarrollado, será necesario caracterizar desde el punto de vista de la fabricación, tanto sus componentes como el composite resultante, dando lugar a los siguientes objetivos específicos a alcanzar en el presente trabajo:

1. Caracterización del refuerzo de tejido de fibra natural de lino mediante la medida experimental de su permeabilidad (K) insaturada para flujo lineal, a diferentes condiciones de fabricación (fracción en volumen de fibra).
2. Caracterización de la respuesta del refuerzo ante la compactación y obtención de su modelo de comportamiento.
3. Caracterización reocinética de la resina bioepoxi, mediante la medición de su viscosidad en función de la temperatura y tiempo durante su curado a temperatura ambiente, y propuesta de modelo de la cinética de la reacción de curado mediante análisis termogravimétrico (TGA).
4. Fabricación de muestras de green composite (tejido lino/bioepoxi) mediante procesos LCM para diferentes condiciones de procesado (fracción en volumen de fibra, presión de inyección).
5. Caracterización del comportamiento mecánico del composite mediante el estudio de sus propiedades mecánicas a tracción y flexión.
6. Por el carácter hidrófilo de las fibras naturales, estudio del proceso de absorción de agua del composite y su efecto en las propiedades mecánicas.
7. Caracterización térmica del refuerzo natural y del composite para conocer el inicio de su degradación por efecto de la temperatura.
8. Simulación numérica de la fabricación del Green Composite mediante procesos LCM. Tras la caracterización del refuerzo y la bioresina utilizados, se llevará a cabo la simulación numérica del flujo de resina durante el llenado del molde y del proceso de curado. Para determinar la estrategia óptima de llenado, mediante el software comercial de elementos finitos PAM-RTM©.

9. Validación experimental de la simulación para la fabricación por LCM del Green Composite. Caso Estudio, fabricación y simulación de pieza prototipo de geometría compleja 3D.

10. Difusión de resultados y redacción de documentos científico-técnicos.

1.3 ORGANIZACIÓN DE LA TESIS

La memoria de la Tesis está dividida en tres partes principales. Una primera parte, de introducción al tema que se aborda en este trabajo y marco teórico en el que se desarrolla, formada por los *Capítulos 1 y 2*. Una segunda parte, que es núcleo de la Tesis, desarrollada en los *Capítulos 3, 4, 5 y 6*. Finalmente, una tercera parte, compuesta por los *Capítulos 7 y 8*, en la que se validan los resultados experimentales que han dado lugar a la consecución de los objetivos definidos anteriormente, y se extraen las conclusiones y aportaciones más relevantes del trabajo. Para una mejor lectura e interpretación del documento, la revisión del *Estado del Arte* en cada uno de los aspectos abordados se incluye en el propio capítulo donde se estudia y desarrolla, con la inclusión de la bibliografía más relevante en el apartado *Referencias* de cada capítulo.

El *Capítulo 1* contiene la motivación y justificación de este trabajo de investigación, y está dedicado al planteamiento de objetivos y organización de la Tesis.

El *Capítulo 2* constituye el marco teórico en el que se desarrolla esta investigación, el campo de los *Green Composites* mediante procesos de transferencia de resina líquida, a partir de componentes de origen renovable, fibra natural y bioresina termoestable. Comienza con la exposición de los antecedentes y el estado del arte en el desarrollo de Green Composites procedentes de fuentes renovables, fibras naturales y polímeros de origen natural, y con una introducción a la aparición reciente de resinas

termoestables, formuladas parcialmente en base a componentes de origen natural, como la bioresina epoxi a utilizar. A continuación, se describen las fibras naturales de origen vegetal, su composición y propiedades mecánicas, con mención especial a la fibra de lino, utilizada en este estudio. Se aborda el estudio de los principales factores que influyen en las propiedades de un composite de fibra natural, a diferencia de la utilización de una fibra sintética. Estos factores determinarán el éxito del uso de fibras naturales como refuerzo en composites. Se incluye además, la revisión del *Estado del Arte* en el estudio de la fibra de lino y en su utilización como refuerzo en composites. Se presentan finalmente, los fundamentos de los procesos de moldeo con transferencia de resina líquida para la fabricación de composites de matriz termoestable, conocidos como Procesos *LCM* por su acrónimo en inglés, *Liquid Composite Moulding Processes*. Estos procesos serán utilizados para el desarrollo del Green Composite lino-bioepoxi, comentando la incertidumbre asociada a la fabricación, que permite situar y definir el alcance del presente trabajo.

El *Capítulo 3* describe los materiales utilizados como refuerzo y matriz en el desarrollo de los *Green Composites*, y el procedimiento experimental aplicado para la obtención de los resultados experimentales, analizados y discutidos en los *Capítulos 4, 5 y 6*. Se enumeran y comentan las técnicas experimentales empleadas para la medida de la permeabilidad del refuerzo, modelizar la compactación del refuerzo con ensayo mecánico de compresión, la medida de la viscosidad de la resina, el estudio de la cinética del curado de la resina, el estudio de la degradación térmica del tejido y del composite mediante Análisis Térmico (Termogravimetría *TGA*), modelizar el comportamiento de absorción de agua con un proceso de inmersión en agua, el análisis morfológico a través de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), y ensayos mecánicos para el estudio de las propiedades mecánicas de tracción y flexión de los composites desarrollados.

El *Capítulo 4* está dedicado a la caracterización del tejido de fibra de lino usado como refuerzo en el *Green Composite* desarrollado. La caracterización se realizará en términos de la medida experimental de su permeabilidad y de su comportamiento en la compactación. Conocer ambos aspectos, es esencial para la fabricación del composite, así, la permeabilidad del tejido determinará su comportamiento durante la fase de impregnación con la resina líquida, mientras que su respuesta a la compactación determinará el contenido en fibra máximo a obtener en el composite.

En el *Capítulo 5* se describe la caracterización de la bioresina epoxi empleada como matriz para el *Green Composite* desarrollado. La caracterización reocinética de la resina, se realiza en términos de la medida experimental de su viscosidad durante el curado y con el estudio de la cinética de su proceso de curado. La cinética de la reacción de curado es de crucial importancia por su impacto en el proceso de curado. Se propone modelo de la cinética de curado, a partir de los resultados del análisis termogravimétrico (TGA) de la resina curada, en condiciones no isotermas.

En el *Capítulo 6* se caracteriza el *Green Composite* obtenido, a partir del tejido de fibra de lino y la matrix bioepoxi caracterizados en capítulos anteriores. El análisis del composite se aborda desde el punto de vista mecánico, térmico y de su comportamiento de absorción de agua. La caracterización mecánica del composite en función del contenido en fibra, se realiza con ensayos mecánicos de tracción y flexión en tres puntos para el cálculo de sus propiedades mecánicas, resistencia, módulo de elasticidad y de rigidez, elongación en la rotura, etc. Además, se estudia el proceso de absorción de agua de los composites y su efecto en las propiedades mecánicas. Para ello, se lleva a cabo un ensayo de inmersión en agua hasta alcanzar el punto de saturación y posterior ensayo mecánico de las muestras, para la obtención de sus propiedades mecánicas en comparación al material sin absorción de agua. Finalmente, se realiza un análisis termogravimétrico del composite para conocer su estabilidad térmica, determinando la temperatura de inicio de su descomposición térmica.

El *Capítulo 7* comprende la simulación numérica de la fabricación del Green Composite, mediante procesos *LCM*. Se validan los datos experimentales obtenidos de la caracterización del refuerzo y la bioresina, a través de la simulación numérica, con el software de elementos finitos comercial PAM-RTM®, del flujo de resina durante el proceso de llenado y del proceso de curado, para una pieza compleja de geometría 3D, y cuyo prototipo se fabrica mediante el proceso de Infusión. La simulación numérica del flujo de resina permite determinar la estrategia óptima de llenado, minimizar el tiempo de llenado y asegurar la calidad de la pieza, principalmente reduciendo su contenido de poros.

En el *Capítulo 8* y último se presentan en primer lugar, las conclusiones obtenidas como resultado del trabajo realizado, y se destacan las aportaciones asociadas a la Tesis. Para finalizar con la propuesta de futuros trabajos que tomen como punto de partida el presente trabajo de Tesis Doctoral.

1.4 REFERENCIAS

- [1]. Baillie C. Green composites: polymer composites and the environment. Cambridge: Woodhead Publishing Limited; 2004. ISBN: 1-85573-739-6.
- [2]. Netravali A.N, Chabba S. Composites get greener. *Materials Today* 2003, 6, 22-29.
- [3]. Bolton AJ. Natural fibers for plastic reinforcement. *Journal of Materials Science and Technology* 1994, 9, 12-20.
- [4]. Nabi Saheb D, Jog JP. Natural fibre polymer composites: a review. *Advanced Polymer Technology* 1999, 18, 315-363.
- [5]. Wambua P, Ivens J, Verpoest I. Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics? *Composites Science and Technology* 2003, 63, 1259-1264.
- [6]. Mohanty AK, Misra M, Drzal LT. Natural fibers, biopolymers, and biocomposites. Boca Raton (FL): CRC Press/Taylor & Francis Group; 2005. ISBN 9780849317415
- [7]. Pickering K. Properties and performance of natural-fibre composites. Cambridge: Woodhead Publishing; 2008. ISBN: 13: 978 1 84569 267 4.
- [8]. Summerscales J, Dissanayake N , Virk A, Hall W. A review of bast fibres and their composites. Part 1- Fibres as reinforcements. *Composites Part A* 2010, 41, 1329-1335.
- [9]. Summerscales J, Dissanayake N , Virk A, Hall W. A review of bast fibres and their composites. Part 2- Composites. *Composites Part A* 2010, 41, 1336-1344.
- [10]. Joshi S.V, Drzal L.T, Mohanty A.K, Arora S. Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites?. *Composites Part A* 2004, 35, 371-376.
- [11]. Mohanty A.K, Misra M. Sustainable bio-composites from renewable resources: opportunities and challenges in the green materials world. *Journal of Polymers and the Environment* 2002, 10, 19-26.
- [12]. Cantero G, Arbeliaz A, Liano-Ponte R, Mondargon I. Effects of fibre treatment on wettability and mechanical behavior of flax/polypropylene composites. *Composite Science and Technology* 2003, 63, 1247-1254.
- [13]. Yanjun X, Callum A.S. Hill b, Zefang X, Holger M, Carsten M. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. *Composites Part A* 2010, 41, 806-819.
- [14]. Alamri H, Low I.M. Mechanical properties and water absorption behaviour of recycled cellulose fibre reinforced epoxy composites. *Polymer Testing* 2012, 31, 620-628.
- [15]. Charlet K, Jernot JP, Breard J, Gomina M. Scattering of morphological properties of flax fibres. *Industrial Crops and Products* 2010, 32, 220-224.
- [16]. Alvarez V, Vázquez A, Bernal C. Effect of microstructure on the tensile and fracture properties of sisal fiber/starch-based composites. *Journal of Composite Materials* 2006, 40, 21-23.
- [17]. Huang X, Netravali A. Characterization of flax fiber reinforced soy protein resin based green composites modified with nano-clay particles. *Composite Science and Technology* 2007, 67, 2005-2014.

- [18]. Netravali A, Huang X. Advanced "green" composites. *Advanced Composite Materials*, 2007, 16, 269-282.
- [19]. Goda K, Cao Y. Research and development of fully green composites reinforced with natural fibers. *Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering* 2007, 1, 1073-1084.
- [20]. Nishino T, Hirao K, Kotera M. Kenaf reinforced biodegradable composite. *Composite Science and Technology* 2003, 63, 1281-1286.
- [21]. Placketta D, Andersen T, Pedersenc W, Nielsen L. Biodegradable composites based on l-poly lactide and jute fibres. *Composite Science and Technology* 2003, 63, 1287-1296.
- [22]. La Mantia F. P, Morreale M. Green composites: A brief review. *Composites Part A* 2011, 42, 579-588.
- [23]. Can E, Kusefoglu S, Wool RP. Rigid, thermosetting liquid molding resins from renewable resources. I. Synthesis and polymerization of soy oil monoglyceride maleates. *Journal of Applied Polymer Science* 2001, 81, 69-77.
- [24]. Li FK, Larock RC. New soybean oil-styrene-divinylbenzene thermosetting copolymers. I. Synthesis and characterization. *Journal of Applied Polymer Science* 2001, 80, 658-670.
- [25]. Andjelkovic DD, Valverde M, Henna P, Li FK, Larock RC. Novel thermosets prepared by cationic copolymerization of various vegetable oils-synthesis and their structure-property relationships. *Polymer* 2005, 46, 9674-9685.
- [26]. Henna PH, Andjelkovic DD, Kundu PP, Larock RC. Biobased thermosets from the free-radical copolymerization of conjugated linseed oil. *Journal of Applied Polymer Science* 2007, 104, 979-985.
- [27]. Jin FL, Park SJ. Thermomechanical behavior of epoxy resins modified with epoxidized vegetable oils. *Polymer International* 2008, 57, 577-583.
- [28]. Market study and Database on Bio-based Polymers in the World. Capacities, Production and Applications: Status Quo and Trends towards 2020. 2013 nova-Institut GmbH, Version 2013-07. <http://www.nova-institut.de>. http://www.bio-based.eu/market_study [Acceso: Agosto 2015]
- [29]. Marsh G. Next steps for automotive materials. *Materials Today* 2003, 6, 36-43.
- [30]. Pervaiz M, Sain M. High Performance Natural Fiber Thermoplastics for Automotive Interior Parts. SAE Technical Report. 2004-01-0729. SAE 2004 World Congress & Exhibition, Detroit, USA.
- [31]. Kim H, Lee B, Choi S. Sustainable bio-composites for automotive interior parts. 18th *International Conference on Composites Materials*. Jeju Island, Korea. 2011
- [32]. Toyota Boshoku Global. <http://www.toyota-boshoku.com> [Acceso: Marzo 2013]
- [33]. Sébe G, Cetin N, Hill C, Hughes M. RTM Hemp Fibre-Reinforced Polyester Composites. *Applied Composite Materials* 2000, 7, 341-349.
- [34]. Shibata M, Takachiyo KI, Ozawa K, Yosomiya R, Takeishi H. Biodegradable polyester composites reinforced with short abaca fibre. *Journal of Applied Polymer Science* 2002, 85, 129-138.

- [35]. Rouison D, Sain M. Resin transfer molding of hemp fiber composites: optimization of the process and mechanical properties of the materials. *Composites Science and Technology* 2006, 66, 895-906.
- [36]. Sreekumar PA, Kuruvilla J, Unnikrishnan G, Thomas S. A comparative study on mechanical properties of sisal-leaf fibre-reinforced polyester composites prepared by resin transfer and compression moulding techniques. *Composite Science and Technology* 2007, 67, 453-461.
- [37]. Rassmann S, Reid R, Paskaramoorthy R. Effects of processing conditions on the mechanical and water absorption properties of resin transfer moulded kenaf fibre reinforced polyester composite laminates. *Composites Part A* 2010, 41, 1612-1619.
- [38]. A Comparison of mechanical property of jute/styrene by VARTM and hand-lay methods. An hee-beom A, Hitoshi T, Kim Yun-hae C. 18th *International Conference on Composites Materials*. Jeju Island, Korea. 2011
- [39]. Symington M, Banks W, Thomason J, Pethrick J. Kikk bands in flax and hemp polyester composites. 18th *International Conference on Composites Materials*. Jeju Island, Korea. 2011
- [40]. Williams GI, Wool RP. Composites from natural fibers and soy oil resins. *Applied Composite Materials* 2000, 7, 421-432.
- [41]. O'Donnell A, Dweib MA, Wool RP. Natural fiber composites with plant oil based resin. *Composite Science and Technology* 2004, 64, 1135-1145.
- [42]. Liu ZS, Erhan SZ, Akin DE, Barton FE. "Green" composites from renewable resources: preparation of epoxidized soybean oil and flax fiber composites. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2006, 54, 2134-2137.
- [43]. Tran P, Graiver D, Narayan R. Biocomposites synthesized from chemically modified soy oil and biofibers. *Journal of Applied Polymer Science* 2006, 102, 69-75.
- [44]. Liu Q, Hughes M. The fracture behaviour and toughness of woven flax fibre reinforced epoxy composites. *Composites Part A* 2008, 39, 1644-1652.
- [45]. Schuster J, Govignon Q, Bickerton, D. Vacuum assisted resin transfer molding with biobased resins and natural fibre reinforcement. 18th *International Conference on Composites Materials*. Jeju Island, Korea. 2011

Capítulo 2

GREEN COMPOSITES MEDIANTE PROCESOS LCM

2.1 GREEN COMPOSITES

En el campo de los materiales compuestos de matriz polimérica reforzados con fibras “composites”, dentro del contexto del desarrollo sostenible, la creciente conciencia social por la protección medioambiental y el descenso en las reservas de petróleo, ha animado a investigadores e industria en los últimos 20 años al desarrollo de “Green Composites”. Green composites definidos como “*composites that are designed with the lowest environmental footprint possible*” [1].

El desarrollo de green composites que aunando sostenibilidad y prestaciones mecánicas, puedan ser sustitutos económicamente competitivos de los tradicionales *Glass Fibre Reinforced Polymer composites (GFRP)*, se ha convertido en una importante área de estudio. Sin embargo, para que un “green” composite pueda ser catalogado como una alternativa sostenible, se necesitaría considerar todas las etapas a lo largo de su ciclo de vida, desde su fabricación, uso y retirada. Este aspecto se hace más complicado, por la actual flexibilidad en las definiciones de ambos conceptos “green” y “sustainable” en este contexto.

Grande ha sido el desarrollo en los últimos años en *Natural Fibre Composites*, que empleando una gran variedad de fibras naturales de origen vegetal, se destinan a la fabricación de composites que son percibidos como “green”, a partir de fibras cortas y matrices termoplásticas, con gran implantación en sectores como la industria del automóvil (*Natural Fibre Thermoplastic Composites*). En la literatura, es posible encontrarlos también bajo la denominación de *biocomposites* que incluye a *Wood-Plastic Composites* y *Natural Fibre Composites*, por el origen natural y renovable de la materia prima empleada como refuerzo. Puesto que las fibras naturales tienen una baja densidad, inferior a la de la fibra de vidrio, las propiedades mecánicas específicas de estos *NF composites* los hacen adecuados para aplicaciones en automoción. Para que los composites de fibra natural puedan sustituir a los composites de matriz

termoestable reforzados con fibras de vidrio, en aplicaciones de componentes estructurales, será necesario el desarrollo de *high performance natural fibre thermosetting composites*. Es decir, la combinación de un refuerzo de fibra natural de fibras largas (tejido textil), con los procesos de fabricación bien establecidos y conocidos de moldeo por transferencia de resina líquida (*Liquid Composite Moulding Processes - LCM*), utilizados en el campo de la fabricación de composites reforzados con fibra sintética de matriz termoestable. Es en este punto, donde se sitúa uno de los objetivos del alcance de la presente Tesis, el desarrollo de green composites a partir de refuerzo de fibra larga natural, de origen vegetal, en concreto tejido de fibra de lino, para su caracterización y utilización en procesos LCM, como indica la *Figura 2.1*.

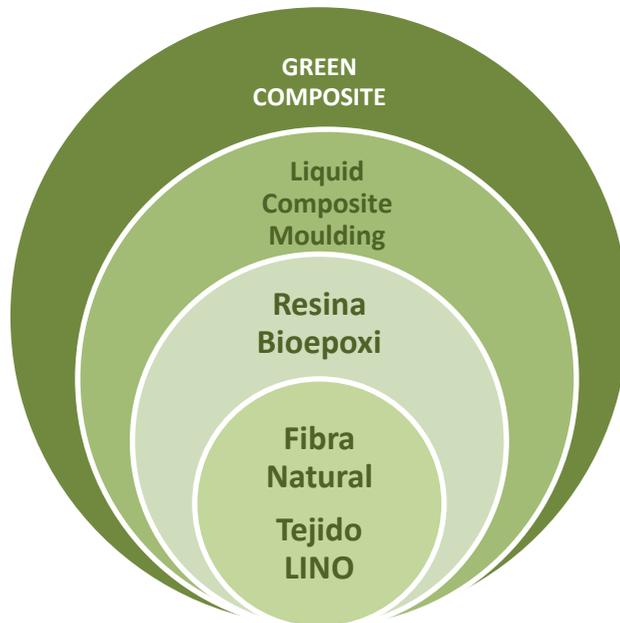


Figura 2.1: Esquema del lino-bioepoxi Green Composite a desarrollar

Además de la opción de usar fibras naturales, en los últimos años, considerable ha sido la investigación emprendida, que continúa hoy en día, hacia el uso de materias primas de origen renovable para la síntesis de polímeros “green”, tanto en la

producción de termoplásticos como termoestables, que permita sustituir a los tradicionales polímeros derivados del petróleo, contribuyendo a aumentar la sostenibilidad de los mismos. Para la mayoría de composites, la contribución más grande al impacto medioambiental de la fabricación del composite, es el sistema de resina/polímero empleado, especialmente en los composites de matriz termoestable, donde además no es posible su reciclado ni su biodegradabilidad. En este último caso, por tanto, implantar cambios sostenibles al sistema de resina lograría el mayor impacto positivo en la sostenibilidad del composite final. Para que el cambio sostenible en el sistema de resina sea comercialmente viable, la “resina verde” o “resina más sostenible”, necesitará alcanzar similares propiedades físicas y prestaciones mecánicas, en comparación a las resinas sintéticas tradicionales, además de ser económicamente competitiva. Para hacer efectivo este cambio sostenible, se requerirá la reformulación de la resina base con materias primas sostenibles. En este sentido, los aceites vegetales o procedentes de plantas son prometedoras materias primas para la síntesis de polímeros [2], y especialmente para la síntesis de resinas termoestables [3] conocidas en la literatura como *bio-based thermosetting resin*. Los aceites vegetales, que contienen largas cadenas de ácidos grasos, están disponibles ampliamente a partir de varios recursos naturales. El aceite de soja y de linaza son los aceites más comunes utilizados hoy en día, debido a su disponibilidad y bajo coste [4].

Una técnica para aumentar el “*contenido verde*” de una resina termoestable convencional, es la incorporación como materia prima de un aceite vegetal. Los aceites vegetales pueden ser suministrados con diferentes grupos funcionales para aprovechar la reactividad de sus inherentes dobles enlaces [5]. Aunque los primeros trabajos sobre mezclas de resina epoxi con aceites vegetales, como el de soja (*epoxidized soybean oil-ESO*) datan de 1960 [6], es ahora en los últimos cinco o seis años cuando han comenzado a desarrollarse a nivel industrial y están disponibles comercialmente, aunque en número muy reducido, en torno a unas 10 a nivel mundial, conocidas como *bio-based epoxy resin*. A lo largo de estos años, han sido numerosos los trabajos [7-11]

dedicados al estudio de las propiedades específicas (térmicas, mecánicas, físicas, etc) de *biobased epoxy resins*, obtenidas a partir de aceites vegetales, al combinar la resina epoxi con *epoxidized vegetable oils (EVO)*, como recientemente [3-4, 12] se han revisado. En este otro punto, se sitúa otro de los objetivos del alcance de la presente Tesis, la utilización y caracterización de una resina epoxi “verde” o *bioepoxi*, formulada parcialmente en base a aceites vegetales de pino (*epoxidized pine oil*) y otros aceites vegetales, para su utilización como matriz en los Green Composites de fibra natural a desarrollar (*Figura 2.1*) mediante procesos LCM de transferencia de resina líquida.

2.2 FIBRAS NATURALES

La Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO) declaró al Año 2009, *Año Internacional de las Fibras Naturales* [13] con el objetivo de crear conciencia sobre la importancia de las fibras naturales para sus productores, la industria, los consumidores y el medio ambiente.

¿Por qué Naturales? cinco buenas razones...[13]

Las fibras naturales son una opción saludable

Las fibras naturales proporcionan ventilación natural, la mayoría de las personas lo saben, y por ello nos sentimos tan a gusto al usar una camiseta de algodón en un caluroso día. Las prendas de lana actúan como aislantes contra el frío pero también contra el calor (los Beduinos usan lana fina para mantenerse frescos). Las fibras de cáñamo tienen propiedades antibacterianas y hay estudios que muestran que el textil más higiénico para sábanas de hospital es el lino.

Las fibras naturales son una opción sostenible

Avanzamos hacia una economía "verde", basada en la eficiencia energética, materias primas renovables en la producción de polímeros, procesos industriales que reduzcan sus emisiones de dióxido de carbono y materiales reciclables para minimizar los desechos. Las fibras naturales son un recurso renovable por excelencia y 100% biodegradables al final de su ciclo de vida.

Las fibras naturales son una opción de alta tecnología

Las fibras naturales tienen una buena resistencia mecánica, bajo peso y un bajo coste. Esto las ha hecho especialmente atractivas a la industria de la automoción. Se estima que en Europa, los fabricantes están utilizando unas 80.000 toneladas de fibras naturales al año para reforzar piezas de composite termoplástico.

Las fibras naturales son una opción responsable

La producción, procesamiento y exportación de las fibras naturales son de gran importancia económica para muchos países en vía de desarrollo y vital para la subsistencia de millones de pequeños agricultores y procesadores. Entre ellos, se incluyen 10 millones de personas en el sector del algodón en África central y occidental, cuatro millones de pequeños agricultores de yute en Bangladesh y la India, un millón de trabajadores en la industria de la seda en China, y 120.000 familias de pastores de alpacas en los Andes. Al optar por las fibras naturales se

contribuye en especial en dichos países, al crecimiento económico del sector y a la lucha contra la pobreza.

Las fibras naturales son una opción de moda

Las fibras naturales están hoy en día, en el centro del movimiento impulsado como "*ropa sostenible*" enfocado a preocupaciones globales, por el medio ambiente y por el bienestar de los productores y consumidores. El objetivo es crear prendas que sean sostenibles en cada una de las etapas de su ciclo de vida, desde su producción hasta su eliminación. Los productores de las fibras naturales, fabricantes y la industria textil deben ser conscientes de ello, y responder a las oportunidades que ofrece la creciente demanda, junto a prácticas de "*comercio justo*" que ofrecen precios más altos a los productores y protege a los trabajadores de la industria textil.

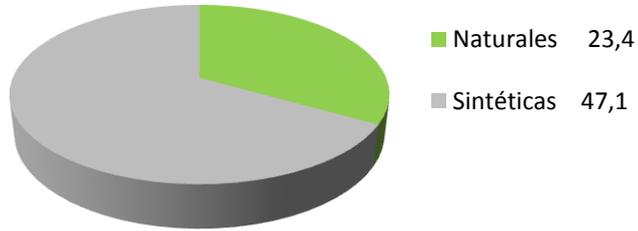
Con el presente trabajo se contribuye a alcanzar la mayoría de estos objetivos. La utilización de fibra natural (*Lino*) como refuerzo en la fabricación de composites termoestables, es una opción *sostenible, tecnológica y responsable* con el medio ambiente, dado que su cultivo se realiza mayoritariamente en países desarrollados.

La *Figura 2.2(a)*, muestra la producción mundial de fibras en el año 2009, según los datos de la FAO [13], estimada en su conjunto en 70.500.000 toneladas. De esta cifra, 23.400.000 t, el 33% del total, corresponde a la producción de fibras naturales y el resto 47.100.000 t, a la producción de fibras sintéticas.

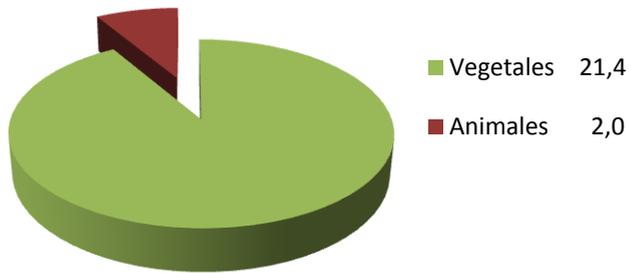
Del total de fibras naturales producidas, 23,4 millones de toneladas en el año 2009, 21,4 millones de t, corresponden a la producción de fibras vegetales y el resto a fibras de origen animal, 2 millones de t, como se muestra en la *Figura 2.2(b)*.

La producción mundial de fibras vegetales, 21,4 millones de toneladas, se reparten entre las siguientes fibras principalmente: *Algodón* (20.700.000 t), *Sisal* y *Henequén* (230.000 t), *Ramio* (170.000 t), ***Lino*** (160.000 t) siendo la Unión Europea el mayor productor mundial, con Francia y Bélgica a la cabeza, y *Cáñamo* (100.000 t), como se muestra en la *Figura 2.2(c)*.

a) PRODUCCIÓN MUNDIAL DE FIBRAS
Total 70,5 millones de toneladas



b) PRODUCCIÓN MUNDIAL DE FIBRAS NATURALES
Total 23,4 millones de toneladas



c) PRODUCCIÓN MUNDIAL DE FIBRAS NATURALES VEGETALES
Total 21,4 millones de toneladas

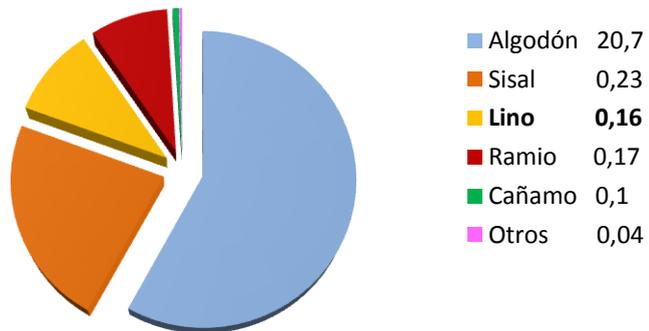


Figura 2.2: Producción mundial de fibras en el año 2009 según datos de la FAO

En el contexto del desarrollo sostenible, el campo particular de la fabricación de materiales “composites”, no puede quedarse al margen y ha suscitado el interés por el desarrollo de “*environmentally friendly composites*”. La preocupación social por la protección de nuestro medioambiente, ha conducido en la pasada década a un interés creciente en el uso de Fibras Naturales como refuerzo sostenible y alternativo a tradicionales fibras sintéticas, como la fibra de vidrio [14-15], utilizadas hasta ahora en la fabricación de composites. Estas fibras naturales manifiestan ser un adecuado refuerzo para ciertas aplicaciones de uso de composites (“*natural fibre reinforced composites*”), gracias a la combinación de unas buenas propiedades mecánicas específicas, por la baja densidad de las fibras, y a las ventajas medioambientales que presentan [16-18].

Entre sus ventajas medioambientales, destacan por ser renovables, biodegradables, no son peligrosas y con un bajo daño para la salud de las personas que las manipulan, al no ser abrasivas. Tienen un bajo impacto ambiental en su crecimiento, manipulación y producción. En comparación a la mayoría de las fibras sintéticas, la energía necesaria para su producción es mucho más baja, requieren sólo alrededor del 20-40% de la energía [19], y se reducen las emisiones de CO₂. Su cultivo adicionalmente, contribuye a la reducción de la contaminación atmosférica, y pueden ser incineradas para la recuperación de energía ya que poseen un buen valor calorífico. Además, dado que la mayoría de las fibras naturales son anualmente renovables con su cultivo, son abundantes, lo que permite que su coste sea más bajo en comparación a las fibras sintéticas.

Los principales inconvenientes de las fibras naturales vegetales como refuerzo en composites, son la compatibilidad con la matriz, y su absorción de humedad relativamente alta por su composición rica en celulosa de carácter hidrófilo. La alta absorción de humedad de las fibras afecta negativamente a la adhesión con la matriz

hidrófoba. Para prevenir este fenómeno, las fibras deberían ser tratadas químicamente en orden a incrementar su resistencia a la humedad y mejorar la adhesión fibra-matriz.

2.2.1 Clasificación, áreas geográficas y volumen de producción

Las fibras naturales, como su nombre indica, son aquellas que se encuentran en la naturaleza, en el reino vegetal, animal o mineral y se clasifican (Figura 2.3) de acuerdo a este origen de procedencia en *fibras vegetales*, *fibras animales* o *fibras minerales*.

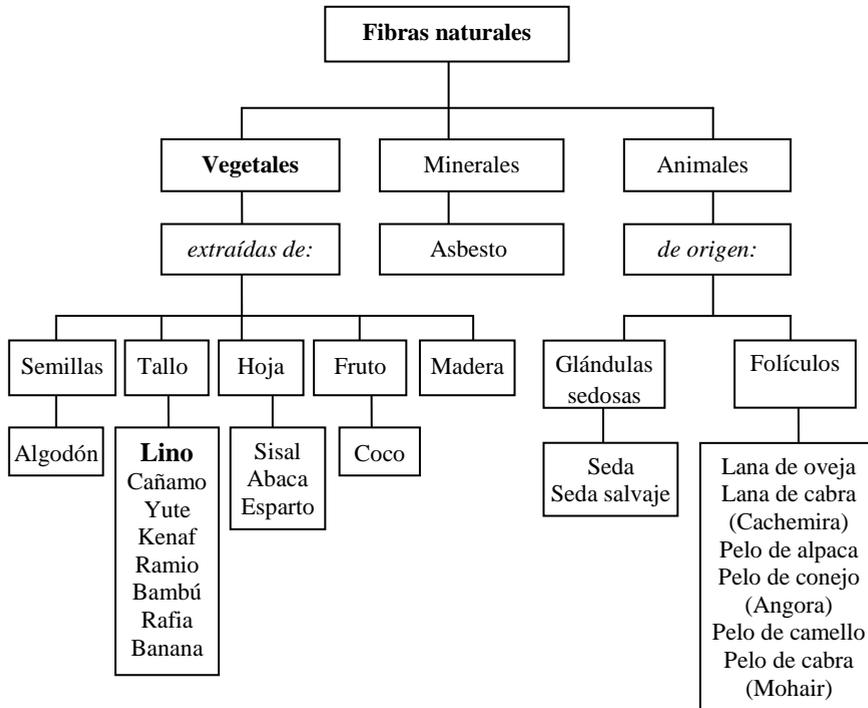


Figura 2.3: Clasificación de las fibras naturales

Entre las fibras de origen vegetal están las que se extraen del tallo de la planta cultivada como el lino y el cáñamo, las fibras de follajes u hojas como el sisal, de la

vellosidad de algunas semillas, como el algodón, y fibras de cáscaras de frutos como el coco (fibra de bonote). Las fibras de origen animal tienen su origen en los folículos pilosos de animales (lana y pelo) o en secreciones como la seda, mientras que las fibras minerales sólo necesitan extraerse del medio en que se encuentran. El alcance de la presente Tesis, se establece en el uso de fibras naturales de *origen vegetal*, en particular *Fibra de Lino*. Por ello, en adelante, para el resto del documento, al denominar fibra natural se sobreentenderá siempre fibra de origen vegetal.

A continuación, se describen brevemente algunas de las fibras naturales vegetales utilizadas en la fabricación de composites, con la zona geográfica y volumen de producción, finalizando con la descripción detallada de la *fibra de lino*.

ALGODÓN

Nombre científico: *Gossypium barbadense*

Familia: *malváceas (malvaceae)*

Nombre común: *algodón (inglés: cotton)*



Es la fibra natural vegetal más utilizada en el mundo, reina de forma indiscutible entre las fibras en la industria textil mundial. Planta herbácea de cultivo anual, la fibra se obtiene de la vellosidad de la semilla. Recientes descubrimientos arqueológicos ubican restos en Pakistán y México del año 5.000 a.C, los más antiguos son los hallados en Egipto y datan alrededor del año 10.000 a.C. Su comercialización extensiva a principios del siglo XIX desplazó a otra fibra vegetal, el lino, que hasta entonces se usaba para confeccionar la ropa interior, las sábanas, las camisas, entre otras prendas. Se compone de celulosa pura, siendo la fuente mundial de obtención de fibras celulósicas. La fibra de algodón es única por muchos aspectos, su homogeneidad, resistencia (a la rotura y al desgarrar por tracción), elasticidad (es blanda), y se puede blanquear y teñir, con excelentes

resultados en el grado de blancura y en la intensidad del color. Cultivada en más de 80 países, el 80% de la producción mundial se concentra en los siguientes seis países por orden de producción, China, India, Estados Unidos, Pakistán, Brasil, y Uzbekistan, siendo China el líder con una producción del cultivo de 6,3 millones de toneladas en el año 2013 para una producción mundial de 24,5 millones de toneladas [20].

YUTE

Nombre científico: *corchorus capsularis*

Familia: *malváceas (malvaceae)*

Nombre común: *yute (inglés: jute)*



Tiene su origen en la India a finales del año 1.700, en su época colonial, pero hay antecedentes en libros sagrados, por lo que se sabe de su utilización artesanal en este país desde la antigüedad, así como en el sur de China y Birmania. Fibra natural que se extrae de la corteza del tallo del yute blanco (*corchorus capsularis*) y en menor medida del yute oscuro (*corchorus olitorius*), que son arbustos de hasta 4 metros de altura, de tronco rígido y fibroso. La planta crece en tierras bajas tropicales con alto contenido de humedad. Es una de las fibras vegetales más fuertes con propiedades antiestáticas y de baja conductividad térmica. El yute es la segunda fibra natural más común cultivada en el mundo después del algodón, con una producción mundial de 3,4 millones de toneladas en el año 2013 [20] encabezada por la India con algo más de 1,9 millones de toneladas. Es una planta anual que florece en climas monzónicos, principalmente en Bangladesh, China, India e Indonesia y crece de 2,5 a 4,5 metros. India y Bangladesh son por ese orden los mayores productores, seguidos por China, Uzbekistán y Nepal. Sus fuertes hilos de fibra se utilizan principalmente para fabricar sacos en todo el mundo, contribuyendo como medio de subsistencia de millones de pequeños agricultores, además de su uso en embalajes, cuerdas, esteras, tapices y alfombras.

CÁÑAMO

Nombre científico: *cannabis sativa*

Familia: *cannabinaceae*

Nombre común: *cáñamo* (inglés: *hemp*)



Fibra natural extraída del tallo. Los antecedentes más antiguos de su uso como fibra textil, se registran en China hacia el año 8.000 a.C. A Europa central pudo llegar en la Edad del Hierro (400 años a.C), y está probado su crecimiento en el Reino Unido en los siglos IX-X. Desde el siglo V a.C hasta finales del siglo XIX se utilizó para hacer casi la totalidad de las cuerdas y las velas para la navegación, bolsas para acarreo, así como las redes de pesca. Hasta mediados del siglo XIX, era junto con el lino, una de las fibras textiles más extendidas por el mundo, después del algodón. En el año 1850, en San Francisco (EEUU), un sastre bávaro de apellido Levi Strauss, unió con bastos remaches los primeros pantalones hechos con un tejido obtenido en su totalidad de cáñamo, que fueron utilizados por los vaqueros buscadores de oro en California, como resistentes pantalones de trabajo al exigente trato con el agua, el sol y los esfuerzos sin sufrir daños. En la actualidad su uso continúa en ciertas embarcaciones por su gran resistencia a la humedad y a las condiciones climáticas. No requiere productos químicos como fertilizante, herbicidas o pesticidas para su crecimiento, lo cual es importante desde el punto de vista de la sostenibilidad. En climas templados puede crecer a 4 metros en sólo 12 semanas. La longitud de las fibras va de 1 a 2,5 metros. Es una fibra, fuerte, fina, de color claro y lustrosa. Los principales productores del mundo son por orden, China, Corea del Sur, Países Bajos, Chile y Rumanía, siendo China el líder mundial con una producción de 16 millones de toneladas en el año 2013 [20]. El cáñamo es utilizado hoy en día, al igual que el lino, en composites de matriz termoplástica con fibra corta, para piezas no estructurales del interior del automóvil [21]. Su futuro está vinculado a su integración en la producción de textiles de algodón,

lana, cachemira y seda, que podrían abrirle las puertas hacia el mercado de la moda de alta calidad.

RAMIO

Nombre científico: *boehmeria nivea*

Familia: *urticaceae*

Nombre común: *ramio, lino de China (inglés: ramie)*



Fibra natural del tallo de la planta, una florífera originaria de China y presente además en Laos, Filipinas, Brasil y República de Corea. Crece hasta alrededor de unos 2 metros de altura y tiene hojas con forma de corazón. De su corteza se extrae una fibra blanca, larga (55 cm) y fina, con brillo de seda, es una de las fibras naturales más fuertes. Tiene dos variedades, el ramio blanco, originario de China, y el ramio verde de Malasia. Utilizado desde la antigüedad, como lo atestiguan los vendajes de las momias del antiguo Egipto, ya se cultivaba en China en torno al año 4000 a.C. Se puede comparar con el lino en su capacidad de absorción y densidad, aunque es un poco más gruesa. Se emplea en la industria textil, incluso en tejidos combinado con el algodón. Brasil comenzó su producción en 1930, con un máximo en los años 70, pero a partir de ahí, la producción tuvo un gran declive, por la competencia de las fibras textiles sintéticas, alcanzando actualmente una producción solamente de 495 toneladas en el año 2013 [20]. China es el principal productor mundial con casi 120.000 toneladas, en el año 2013 [20].

KENAF

Nombre científico: *hibiscus cannabinus*

Familia: *malváceas (malvaceae)*

Nombre común: *kenaf, yute de java (inglés: kenaf)*



Planta herbácea anual de hasta 3 metros de altura originaria de África Central. Planta salvaje común en Asia y África tropical y subtropical. Cultivada desde alrededor del año 400 a.C para alimento y fibra. Ha sido usada desde hace milenios para hacer sogas, con la fibra extraída del tallo. Tiene un rápido crecimiento, con altas densidades, puede alcanzar los 4-6 metros en 4-5 meses y carece en general de ramificaciones. Para la obtención de las fibras se utiliza sólo la corteza externa del tallo que es el 25 % del peso de éste. Son unas fibras bastas que se usan para producir cuerdas, cordones y sacos. Actualmente se cultiva en China, Tailandia, Indonesia, Egipto, Sudáfrica, Méjico y Cuba. En Malasia es muy apreciada porque puede dar dos cosechas al año, con un rendimiento de 6000-10.000 kg/Ha al año, alcanzando los 30.000 kg/Ha/año en nuevas variedades. Posee muchas de las propiedades del yute por lo que se puede usar como un sustituto o en mezcla con éste.

SISAL

Nombre científico: *Agave sisalana*

Familia: *Asparagaceae*

Nombre común: *sisal* (inglés: *sisal*)



Fibra natural procedente de la hoja o follajes. La planta de zonas tropicales y subtropicales, es una roseta de hojas en forma de espada de 1,5 a 2m de altura. Con una vida entre 7-10 años, por lo general produce 200-250 hojas, cada hoja contiene alrededor de 1.000 fibras que representan sólo un 4% del peso de la planta. Su origen es incierto, tradicionalmente se sitúa en la Península de Yucatán (Méjico) pero no hay registros botánicos. Fue enviada desde el puerto español colonial de Sisal en Yucatán, de ahí su nombre. Otros lo sitúan en Chiapas, por su uso tradicional en la zona, con evidencias de una industria artesanal indígena. El sisal fue utilizado por aztecas y mayas para hacer gruesas telas y papel. En el siglo XIX, su cultivo se extendió a Florida, las islas caribeñas (Haití), Brasil, a países de África, especialmente a Tanzania y Kenia, y a Asia. Las primeras plantaciones comerciales en Brasil datan de 1930, las primeras exportaciones de fibra en 1948, y en los años 60 con el aumento de la producción, aparecen las primeras hilanderías. Hoy en día, Brasil es el principal productor mundial de sisal (150.584 t, año 2013 [20]), le siguen Tanzania, Kenia, Madagascar y China. Está extendida en otras zonas como Haití, Venezuela, Méjico, Sudáfrica, y en España es posible encontrarla en las Islas Canarias. La rígida fibra de sisal se utiliza tradicionalmente para hacer cuerdas y cordeles (fibra de calidad media), y para otros usos como papel (fibra de menor calidad), tela, alfombras (fibra de mayor calidad, sola o con mezcla de lana para un tacto más suave), ligeras esteras, dianas para dardos, filtros, artesanía, macramé, zapatillas. El sisal se utiliza para sustituir al asbesto y fibra de vidrio en materiales compuestos en diversos usos, incluyendo la industria del automóvil [21].

La fibra de LINO

Nombre científico: *linum usitatissimum*

Familia: *lináceas*

Nombre común: *lino (inglés: flax, linen)*



La palabra *linum* proviene del celta “llin” que significa “rojo” y de *usitatissimum* del latín que significa “de mucha utilidad”.

Descripción: Planta herbácea de cultivo anual, de la familia de las lináceas con tallos huecos de hasta 90 cm, erectos, estriados, y ramificados sólo en la mitad superior. Las hojas, alternas, son lanceoladas con tres nervios, estrechas las superiores y más anchas las inferiores. Sus flores son de color azul fuerte y se reúnen en ramos.

Los frutos son cápsulas globosas achatadas, con semillas pequeñas, aplastadas y alargadas de color rojizo oscuro y brillante, denominadas linaza. Es una de las fibras vegetales más fuertes de la naturaleza, extraída del tallo de la planta. Las fibras individuales tienen de media 50 cm de longitud, de 12 a 16 micras de diámetro y compuesta principalmente de celulosa. Fue una de las primeras en cultivarse, hilarse y tejerse para producir fibras, telas y ropa interior (la palabra *lencería* significa en origen conjunto de *lienazos*, cuyo vocablo lienzo procede del latín *lintheum* “tela hecha de lino”). Hoy en día, después de la fibra de algodón, es la fibra más explotada comercialmente.

Origen: Su origen parece estar situado en Asia Central, en Egipto en la región mesopotámica entre los ríos Nilo, Éufrates y Tigris y en las montañas del Cáucaso. Se cultiva en el resto del mundo desde tiempos remotos, conociéndose el cultivo y uso de sus fibras y aceite en Babilonia. Entre los restos más antiguos, existen fibras encontradas en excavaciones de momias egipcias embalsamadas y cubiertas con telas

de lino del año 5000 a.C. Cerca de 10.000 a.C datan ciertos restos hallados en Turquía. Los griegos por su parte, daban mucha importancia a esta planta, y creían que los hombres nacían atados a la vida con un hilo de lino y morían con la rotura del mismo. Los romanos lo utilizaban habitualmente y propiciaron su expansión por los lugares que dominaban. En Centroeuropa era un cultivo habitual en los valles de los Alpes con restos en Suiza que datan del año 8.000 a.C. Ya en el siglo XX, en 1941, fibras de lino y cáñamo con trigo y pulpa de abeto, fueron utilizados en *composites* de resina para la carrocería de un coche de Henry Ford, se decía tener *“impact strength 10 times greater than steel”* [22]. El lino se emplea hoy en día, en *composites* de matriz termoplástica con fibras cortas, para componentes no estructurales del interior del automóvil como paneles de puertas, techos, etc [21].

Cultivo: En el cultivo del lino, hay que distinguir las variedades de la planta para la producción de fibra y las variedades oleaginosas para la producción de linaza (semillas de lino) destinadas a la producción de aceite. Para la producción de fibra, se cultiva en casi todos los climas, aunque crece mejor en las latitudes templadas del norte, con veranos húmedos moderados. Los países templados o fríos, cerca de la orilla del mar, como Francia, Bélgica, Holanda, Reino Unido suministran las fibras más selectas, de alta calidad, un lino fino y fuerte pero sedoso. También se cultiva en Rusia, Bielorusia y China. Los terrenos arcillo-silíceos, profundos (no menos de 50 cm) y húmedos son los más convenientes para su producción. Para las tierras arcillosas es suficiente con que la labor de primavera tenga 10 cm de profundidad. El exceso de humedad y la sequía son perjudiciales para su crecimiento. La planta crece a una altura de 40 a 90 cm, dependiendo de su variedad (se conocen 180), fertilidad del suelo, temperatura y humedad disponible. El ciclo de vida del cultivo desde la siembra a la maduración es normalmente de 90 a 125 días según las condiciones ambientales. Consiste en un periodo vegetativo de 45 a 60 días, de 15 a 25 días de floración y una maduración del fruto de 30 a 40 días después de la floración. Su siembra varía según las zonas. En el norte de Europa se hace en primavera (Marzo-Mayo), que se considera la época ideal, ya que da un lino de menos fibra y menos grano que el invernal, pero la fibra es más

apreciada al ser más fina y sutil. En los países meridionales y en Sudamérica se siembra antes del invierno, en terrenos menos fértiles y resulta un cultivo con más grano, más tosco y menos apreciado. Se destacan tres variedades. El lino *frío* o grande, de tallos altos y delgados, de los que se extrae una fibra fina y larga. El lino *cálido* que tiene tallos de poca altura y su fibra es corta y basta, y el lino *mediano* de término medio entre los dos anteriores.

Usos del lino: El cultivo del lino en la actualidad, se destina a la producción de fibra y de semillas de lino (linaza). La primera es la producción de fibra para la industria textil, de la que se obtiene el tejido de lino, utilizado en la fabricación de prendas y ropa de hogar de muy buena calidad. Desde la antigüedad, la fibra de lino ha sido muy apreciada para la elaboración de tejidos. La tela de lino es muy resistente, flexible y fresca, por lo que se confeccionan sobre todo prendas veraniegas. Se obtiene a través de un proceso especial desde la recolección hasta su procesado final en forma de hilo de lino para tejer. El área total cultivada a este fin, se estima en el año 2013 [20] en alrededor de 187.000 Ha en Europa, de las cuales el 46% se encuentran en la Unión Europea, y 21.000 Ha en el resto del mundo. En 2013, la Unión Europea produjo 179.530 t de fibra de lino convirtiéndose en el mayor productor, siendo Francia el líder mundial con algo más de 83.000 t seguido por Bélgica con 67.000 t. Otros principales países productores son Bielorusia, Rusia y China. China es también el mayor comprador de lino crudo, incluyendo la mayoría de las fibras de lino europeas, para procesar en la industria textil, con importaciones de 60.000 t al año. La producción de lino al por mayor se ha desplazado hacia Europa del Este, pero el nicho de productores de Bélgica, Irlanda, Italia, continúa supliendo el mercado de tejidos de alta calidad en Europa, EE.UU y Japón. Hasta la comercialización extensiva de la fibra de algodón a principios del siglo XIX, el lino fue la tela para confeccionar la ropa interior, las sábanas, la ropa de hogar, camisas entre otras prendas. También se utilizó para fabricar papel para escribir, hasta el descubrimiento del papel realizado con celulosa vegetal. Entre los desarrollos industriales recientes, hoy en día ya es posible encontrar, algunos *tejidos textiles técnicos* para su empleo como refuerzo de fibra larga en *composites*.

Esto supone abrir un potencial y futuro uso en sectores de aplicación tradicional de los *composite* de fibra sintética como la fibra de vidrio, entre ellos, automoción, transporte, mobiliario urbano, objetos para el hogar, material deportivo, embalaje, etc. La C.E.L.C (*European Confederation of Linen and Hemp*) [23] creada en 1951, con sede en París, es la Asociación Europea de la Industria del Lino y Cáñamo, representa a 10.000 compañías en las distintas etapas de la producción, desde el cultivo, procesado de la fibra, comercialización, hilado, tejido, acabados, etc. 14 países europeos son miembros de C.E.L.C: Hungría, Italia, Lituania, Países Bajos, Polonia, Portugal, Reino Unido, Austria, Bélgica, República Checa, Francia, España, Finlandia y Alemania. La promoción internacional del lino es una de sus actividades fundamentales. Por ello, ha lanzado la nueva marca colectiva *MASTERS OF LINEN* para subrayar e identificar la calidad superior del lino europeo. El 80% de la producción mundial de fibras de lino agramadas (*scutched flax fibers*) son originarias de Europa y Francia es el líder mundial.



Figura 2.4: Semillas de linaza

La segunda finalidad del cultivo, es la producción de las semillas de la planta, conocidas como *linaza* (Figura 2.4). Destinadas principalmente para la extracción del aceite de linaza para uso industrial y medicinal, además se usan como complemento alimenticio. Los principales países productores son Canadá, China, Rusia, India y EE.UU.

El área total cultivada a este fin, se estima en el año 2013 [20] en algo más de 2,25 millones de Ha en todo el mundo, siendo Canadá el líder mundial tanto en extensión cultivada (18% del total) como en producción, con 712.000 t, en el año 2013 [20]. El Consejo Canadiense de la Linaza (*Flax Council of Canada* [24]) es la organización nacional, que promueve la linaza canadiense y los productos de linaza para uso industrial y en alimentación, tanto en el mercado nacional como internacional. El

aceite de linaza es comestible, tiene muchas aplicaciones para el cuidado de la salud por sus propiedades curativas y preventivas, debe ingerirse crudo y fresco para conservar sus propiedades. Este aceite se caracteriza por su alto contenido (50%) en ácido graso linolénico del grupo de ácidos grasos esenciales omega 3, contiene además un 20% de ácido graso oleico (omega 9) y un 15% de linoleico (omega 6). El aceite industrial de linaza, es tóxico y entre sus usos se emplea en la fabricación de pinturas y barnices por su gran capacidad secante. Disponible comercialmente como aceite de linaza (*linseed oil*) o aceite epoxidizado de linaza (*epoxidised linseed oli-ELO*). Recientes trabajos de investigación, permiten la obtención de resinas termoestables para su uso en composites a partir de la modificación de aceites de linaza industrial [25-27]. Se han publicado trabajos donde el aceite se utiliza para la fabricación de composites (*flax short fibres and linseed oil biocomposites* [28]), destinados a su uso como materiales aislantes, donde se aprovecha la capacidad secante del aceite para disminuir la tendencia a la absorción de agua de las fibras. Por su parte Pillin et al. [29] se planten incluso, la posibilidad de utilizar la fibra de lino procedente de estas variedades oleaginosas del cultivo, como refuerzo en composites. Los resultados mostraron interesantes propiedades mecánicas y cercanas a las que presentan algunas de las variedades destinadas a la producción de fibra.

El lino, siendo un cultivo ancestral, ha tenido un importante papel a lo largo de la historia de la humanidad. Aunque en las últimas décadas se observó un declive en su cultivo, actualmente, sin embargo, está presente un renovado interés, tanto por sus beneficios industriales (fibra para textiles, tejidos técnicos, aceite industrial) como para la salud (aceite y suplementos dietéticos), que le auguran un prometedor futuro. Prueba de ello, es la reciente y creciente investigación en biotecnología del lino, realizada en Europa y China en los últimos años. Kulma et al. [30] recogen en su trabajo publicado hace unos meses, un amplio resumen de estos recientes progresos, y concluyen que los métodos clásicos de cultivo apoyados por la tecnología de ingeniería genética pueden acelerar la eficiencia de su reproducción, para mejorar el cultivo y la calidad del “*new flax*” del siglo XXI.

De acuerdo a los últimos datos disponibles de la FAO del año 2013 (*Dirección de Estadística de la FAO-FAOSTAT [20]*), la *Tabla 2.1*, recoge los principales países productores a nivel mundial de lino, dedicados a la producción de lino (*fibra y estopa*) o de linaza, con el área cosechada y volumen de producción. Las mayores áreas de cultivo de lino para la producción de fibra se localizan en Francia, Bielorusia, Federación Rusa, Reino Unido y Bélgica, siendo Francia el líder mundial en área cosechada (60.776 Ha) y volumen de producción (83.100 t).

Tabla 2.1: Cultivo del lino para la producción de fibra y linaza, países productores y volumen de producción

Cultivo del Lino				
<i>País productor</i>	Lino: fibra y estopa		Linaza	
	<i>Área cosechada (Ha)</i>	<i>Producción (t)</i>	<i>Área cosechada (Ha)</i>	<i>Producción (t)</i>
Francia	60.776	83.100	8.510	16.147
Bélgica	10.000	67.300	----	----
Bielorusia	53.359	44.925	----	----
Federación Rusa	46.042	39.039	410.000	325.756
China	6.925	24.056	312.890	398.809
Reino Unido	10.000	14.000	----	----
Países Bajos	1.881	11.237	----	----
Italia	2.600	3.000	----	----
Ucrania	1.450	1.060	----	----
Letonia	200	500	----	----
Polonia	667	175	----	----
Canadá	----	----	412.000	712.000
India	----	----	338.000	147.000
EEUU	----	----	56.960	85.242
Argentina	----	----	146.000	17.070
Brasil	----	----	8.757	9.734
Chile	----	----	2.500	1.300
Resto mundo	14.040	14.721	556.487	592.338
Total mundial	207.940	303.113	2.252.104	2.305.396

Según los datos de la Comisión Europea (DG AGRI C.5, *Market situation flax and hemp fibers*, 12 Octubre 2012), ha habido un declive en la producción de fibra de lino en Europa y China desde 2005. La producción decrece entre un 10 y 60% según el país, posiblemente debido a tres causas: el posicionamiento global del algodón en el mercado mundial de las fibras naturales, los recortes en las ayudas, desde la introducción en la Unión Europea del Programa de Política Agraria Común (PAC), y la crisis financiera internacional desde 2008. La reducción del apoyo financiero para el cultivo de lino debilitó la posición en el mercado de varios países. Sólo aquellos países cuyos gobiernos han continuado prestando apoyo financiero, como es el caso de Francia y Bélgica, han podido mantener una posición fuerte en el cultivo del lino.

Producción de Biocomposites en la Unión Europea

De acuerdo a los datos del Estudio de Mercado del año 2012, realizado por el instituto alemán *nova-Institut GmbH* [21], 352.000 toneladas de Biocomposites: *Wood-Plastic Composites (WPC)* y *Natural Fibre Composites (NFC)*, se han producido en la Unión Europea en 2012.

Los *biocomposites (WPC y NFC)* representan entre el 10% y 15% del mercado total europeo de composites y son producidos con fibras cortas mediante los procesos de extrusión, inyección y moldeo por compresión (*extrusion, injection and compression moulding*). La *Tabla 2.2* muestra la producción de biocomposites en la Unión Europea en el año 2012, incluyendo los diferentes sectores y aplicaciones. Los sectores de aplicación más importantes de estos biocomposites son la construcción y automoción. La fabricación de piezas para el interior del vehículo, es con diferencia el uso predominante de *Natural Fibre Composites*, mientras que otros sectores como los bienes de consumo están todavía en una fase muy inicial. En el sector de la automoción, *Natural Fibre Composites* están claramente enfocados a la producción de piezas como paneles interiores de puertas y salpicaderos de alto valor, mientras que *Wood-Plastic Composites* se emplean principalmente para las baldas traseras,

recubrimiento de maleteros, habitáculo de la rueda de repuesto, así como el interior de puertas.

Tabla 2.2: Producción de Biocomposites en la Unión Europea en el año 2012

Wood-Plastic Composites (WPC)	260.000 t
Cubierta/suelos barcos y autobuses (<i>Decking</i>)	174.000
Automoción (<i>Automotive</i>)	60.000
Vallas, cercas y paneles (<i>Siding and Fencing</i>)	16.000
Aplicaciones Técnicas (<i>Technical Applications</i>)	5.000
Mobiliario (<i>Furniture</i>)	2.500
Bienes de consumo (<i>Consumer goods</i>)	2.500
Natural Fibre Composites (NFC)	92.000 t
Automoción (<i>Automotive</i>)	90.000
Otros	2.000
Volumen Total Biocomposites (WPC y NFC)	352.000 t
Porcentaje	15%
Producción de Composites en la Unión Europea, Volumen total (Vidrio, Carbono, WPC y NFC)	2,4 millones t

El nivel de implantación del mercado de *bio-based composites* varía entre regiones y entre campos de aplicación. En el sector de los *Wood-Plastic Composites*, Alemania lidera en términos de producción y empresas. El 45% (85.000 t) de la producción europea de *WPC* (190.000 t) para cubiertas/suelos de barcos y autobuses (*decking*), cercas (*fencing*) y otras aplicaciones en construcción son extruidas por 20 compañías alemanas. Por aplicaciones, el sector *WPC* está liderado por el mercado de “*decking*” con el 67% (principalmente por extrusión), seguido por piezas para el interior de vehículos con el 23% (principalmente por moldeo por compresión, “*sheet extrusión*” y termoconformado). Aunque son todavía pequeños, el sector de “*siding and fencing*”, junto con aplicaciones técnicas (principalmente por extrusión), bienes de consumo y muebles/mobiliario (principalmente por moldeo por inyección) están mostrando el mayor incremento porcentual. Respecto a la producción de *Wood-Plastic Composites* y

Natural Fibre Composites en la industria de automoción europea, la *Figura 2.5* muestra la distribución del volumen total de 80.000 t, de diferentes fibras naturales y de celulosa (“*wood and natural fibres*”), que han sido empleadas en la producción de las 150.000 t de biocomposites, en dicho sector en Europa, en el año 2012. Dichas fibras se han destinado para la fabricación de piezas para automóviles y camiones, con un total de 90.000 t de *Natural Fibre Composites* y 60.000 t de *Wood-Plastic Composites*.

Uso de fibras “*Wood and Natural Fibres*” para Composites en la Industria Europea de Automoción en 2012
Total: 80.000 toneladas

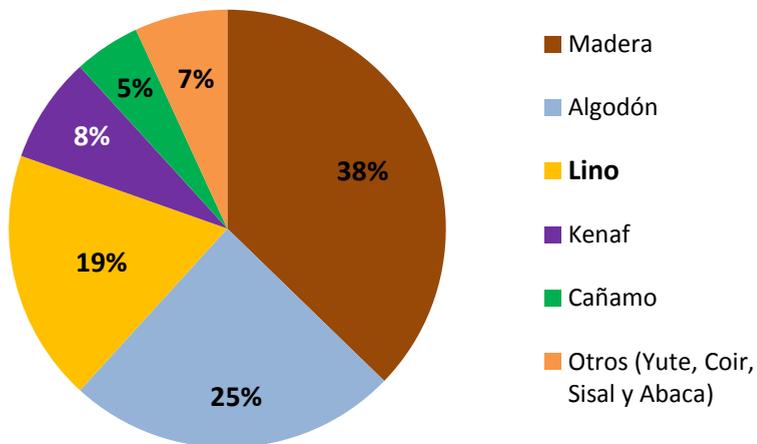


Figura 2.5: Volumen de fibras (*Wood and Natural Fibres*) empleadas para Composites en la Industria Europea de Automoción en el año 2012

Los composites de fibra de algodón reciclada (*recycled cotton fibre composites*) se emplean principalmente para interiores de cabinas de camión. Como se observa en la *Figura 2.5*, las mayores cuotas del mercado son para fibras de celulosa (*wood*) de origen europeo, el algodón reciclado, del mercado mundial, y las fibras de lino, de origen europeo. Las cuotas de kenaf (de Asia) y las fibras de cáñamo, de origen

europeo, muestran los mayores incrementos en términos porcentuales desde el último estudio de mercado del año 2005, realizado también por nova-Institut.

El proceso de moldeo por compresión es una técnica bien establecida y probada, destinada a la producción extensiva de piezas ligeras de alta gama de *wood* y *natural fibre composites*, para el interior de automóviles de gama media y lujo. Entre las ventajas, reducción de peso, comportamiento en el choque, resistencia a la deformación, capacidad de laminación y dependiendo del concepto global, precio, como inconvenientes, conformado con diseños y formas limitados, desperdicios y coste en el caso de integración de piezas de gran tamaño. La optimización del proceso está en marcha para reducir ciertos problemas como los desperdicios y el reciclaje de los residuos. 15,7 millones de automóviles se fabricaron en la Unión Europea en el año 2011, y adicionalmente dos millones más de otros vehículos de motor (incluyendo camiones, carretillas, motos, etc). Como curiosidad, considerando que 30.000 t de *natural fibres* y otras 30.000 t de *wood fibres* se usaron para fabricar los 15.7 millones de automóviles, por media todos los coches europeos contienen 1,9 kg de *natural fibres* y 1,9 kg de *wood fibres*. Dado que la industria alemana de automoción, es la mayor consumidora de piezas de fibras naturales dentro del sector de automoción europeo y ya que las fibras naturales son más empleadas en coches de gama media y alta gama, estos datos sitúan la media alemana en 3,6 kg de fibra natural por vehículo.

En este mismo estudio [21], se establece como previsión, que la producción y uso de las 150.000 t de biocomposites el sector de la automoción en el año 2012, (con 80.000 t de *wood and natural fibres* para su fabricación) podría alcanzar las 600.000 t de biocomposites en el año 2020, empleando 150.000 t de fibras naturales y otras 150.000 t de fibras de celulosa (*wood fibres*), junto con algo de algodón reciclado. Sin embargo, este rápido desarrollo no tendrá lugar, si no hay mayores incentivos políticos para incrementar las cuotas de *bio-based materials* en el sector de la automoción. A falta de dichos incentivos, según los autores del informe, la previsión sólo se incrementaría hasta las 200.000 t de biocomposites para el año 2020.

2.2.2 Composición estructural de las fibras vegetales

Las fibras naturales son materiales lignocelulósicos, compuestos mayoritariamente por celulosa, hemicelulosa y lignina, y en menor por pectina y otros compuestos orgánicos de bajo peso molecular extraíbles. Todos los componentes son de naturaleza polimérica, la celulosa (*Figura 2.6*) es un polisacárido $(C_6H_{10}O_5)_n$ de moléculas lineales (*crystalino*) sin ramificaciones, cuya estructura química consiste en tres grupos hidróxilo (OH), la hemicelulosa es celulosa ramificada de bajo peso molecular, la lignina es un complejo copolímero amorfo de tipo aromático y la pectina un heteropolisacárido. Los compuestos de bajo peso molecular, son los responsables del color y olor de la planta y de su protección frente a la descomposición por patógenos. Engloban principalmente a los ácidos grasos libres, esteroides, ceras, cetonas aromáticas y taninos. La celulosa es el principal componente y proporciona la resistencia y estabilidad estructural a la fibra. El contenido de cada uno de estos componentes depende del tipo de fibra y se muestran en la *Tabla 2.3* [1, 19, 31-34].

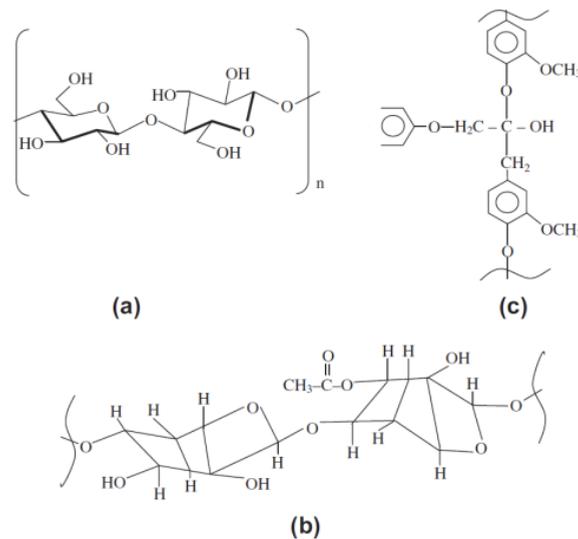


Figura 2.6: Estructura química de: a) celulosa b) hemicelulosa c) lignina [33]

Tabla 2.3: Composición y parámetros estructurales de las fibras naturales

Fibras naturales	Celulosa (%)	Hemicelulosa (%)	Lignina (%)	Pectina (%)	Cera (%)	Ángulo Microfibrilar (°)	Contenido humedad (%)
Lino	71	18.6 - 20.6	2- 3	2.3	1.5- 1.7	10	10
Cañamo	70 - 74	17.9 - 22.4	3.7- 5.7	0.9	0.8	6.2	10 -12
Yute	61 - 71.5	13.6 - 20.4	12- 13	0.2	0.5	8	12.5 - 13.7
Kenaf	31 - 72	20.3 - 21.5	8- 18	3 - 5	-----	-----	-----
Ramio	68.6-76	13.1 - 16.7	0.6- 0.7	1.9	0.3	7.5	7.5 - 10
Sisal	66 - 78	10 - 14.2	8- 14	10	2	10 - 20	10 - 11
Algodón	82.7 - 90	5.7	0.7- 1.6	0 - 1	0.6	20 - 30	7.85 - 8.5

Las fibras naturales formadas por agrupación o paquetes de células vegetales, donde cada célula se considera una fibra elemental o celular (*single fibre o fibre cell*), tienen una microestructura extremadamente compleja [35], que comprende diferentes microestructuras jerárquicas, organizadas en forma de tubos concéntricos alrededor de un hueco central denominado *lumen* (Figura 2.7). Cada fibra celular consiste en una pared celular primaria exterior (*primary cell wall*), con un espesor alrededor de 200 nm y con un papel estructural que asegura la continuidad a lo largo de la longitud de la fibra. En su interior, el grueso de la pared, lo forma una pared secundaria (*secondary cell wall*) que proporciona el refuerzo de la estructura.

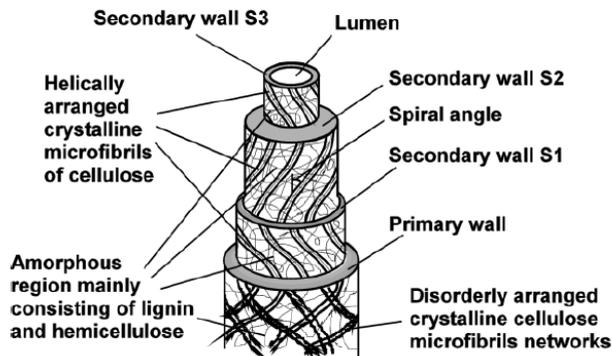


Figura 2.7: Esquema de la microestructura de una fibra celular vegetal [36]

La pared secundaria (*secondary cell wall*) está dividida a su vez en tres capas diferentes, *S1* (0,5-2 μm de espesor), *S2* (5-10 μm) y *S3* (0,5-1 μm), siendo la pared celular *S2* la capa principal, representando alrededor del 80% de la sección total de la fibra. Cada pared celular está formada de una matriz amorfa lignina-hemicelulosa, rodeada por microfibrillas cristalinas de celulosa, que están orientadas en diferentes direcciones en cada una de las capas de la pared. En las capas exterior e interior (*S1* y *S3*), las microfibrillas forman un amplio ángulo con el eje de la fibra, mientras que en la pared central *S2*, casi son paralelas y cuyo valor se identifica como un parámetro en cada tipo de fibra natural, con el nombre de ángulo microfibrilar (*microfibrillar or spiral angle*).

Desde el punto de vista de sus componentes químicos, la fibra elemental o celular tiene un diámetro entre 10-20 μm y una longitud entre 1 y 50 mm. Está compuesta por dos fases, una fase de microfibrillas de celulosa y una fase actuando como matriz, compuesta mayoritariamente por hemicelulosa y lignina, y alguna pectina formando una complicada red macromolecular. Las microfibrillas son largas cadenas helicoidales con un diámetro sobre 10 nm compuestas por entre 30 y 100 moléculas de celulosa, que proporcionan la resistencia mecánica a la fibra. Una buena orientación de las microfibrillas y un alto contenido en celulosa son esenciales para obtener una fibra con buenas propiedades mecánicas. Por su parte, en la fase matriz, la hemicelulosa se une a la celulosa a través de enlaces de hidrógeno y actúan como moléculas de entrecruzamiento entre las microfibrillas de celulosa, formando una estructura o red *celulosa-hemicelulosa*, que se piensa es el principal componente estructural de la fibra celular. La lignina es un compuesto amorfo aromático de carácter hidrofóbico que afecta a las propiedades de la red (*celulosa-hemicelulosa*), incrementando su resistencia y con ello aporta rigidez a la planta. Finalmente, el exterior de la pared celular o corteza compuesta de pectina y otros carbohidratos no estructurales, es una zona porosa, siendo estos poros, la primera vía para la difusión de agua a través del material.

2.2.3 La fibra de lino: composición y procesado

La fibra de lino, objeto de este estudio, se obtiene del tallo de la planta (*Figura 2.8*). En el tallo, las fibras individuales (*fibre cell*) están unidas mediante pectina que actúa como “cemento” y se agrupan formando conjuntos o paquetes de fibras, denominados “*fibre bundles*” cuyo diámetro puede variar entre 100 y 300 μm [37]. Las principales características de la fibra de lino, tienen su origen en su pared celular secundaria, consisten en su alto contenido en celulosa [38] y la orientación de sus microfibrillas de celulosa que forma un ángulo microfibrilar de 10° con el eje longitudinal de la célula [37,39].

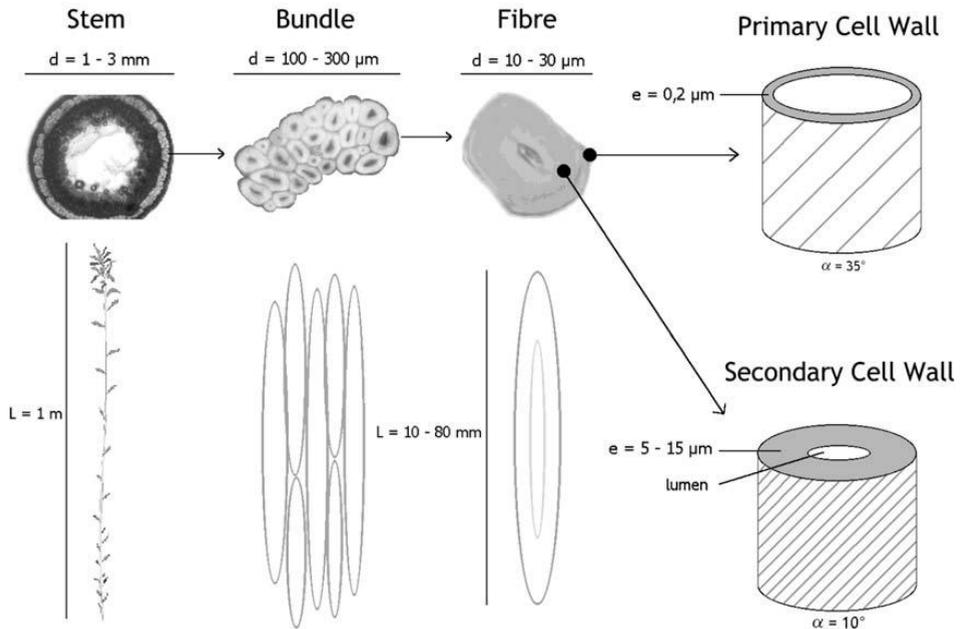


Figura 2.8: Esquema de la estructura de la fibra de lino a partir del tallo de la planta [37]

El tallo rígido de la planta, con una sección transversal tubular hueca, tiene una estructura de dentro hacia afuera, formada por el hueco interior, a continuación, una región medular compuesta por materias leñosas (*woody core*) conocida como *xylem*,

que le dan el sostén a la planta, le siguen los paquetes de fibras (*bundles of fibres*), para finalizar con la corteza del tallo, como se puede apreciar con detalle en las micrografías (SEM) de la *Figura 2.9* [40]. Se destaca que cada una de las fibras individuales tiene una sección transversal de forma poligonal con su hueco central o *lumen*. La corteza y el núcleo leñoso son eliminados ambos, durante las etapas del procesado de la fibra, denominadas enriado (*retting*) y agramado (*scutching*), asimismo, la pectina se elimina en el enriado para facilitar la separación de los *bundles* del tallo, como se comentará posteriormente.

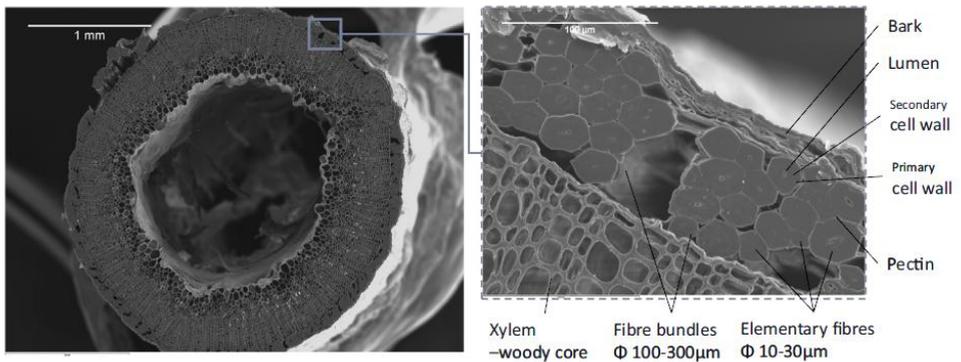


Figura 2.9: Micrografía SEM de la sección transversal del tallo de la planta del lino [40]

Es importante puntualizar que en fibras naturales como el lino o cáñamo, obtenidas del tallo de la planta, dependiendo de la aplicación, las fibras se pueden separar en fibras individuales a veces referidas como "*fibre ultimates* o *elementary fibres*" o separarse en conjuntos o paquetes "*fibre bundles*", también denominados como "*technical fibres*". En general, los *bundles* están formados por la unión de 5-500 fibras individuales, con un diámetro entre 30-300 μm , para un diámetro de fibra entre 15-35 μm [41]. Las fibras sintéticas (vidrio, carbono) usadas en composites, son manipuladas en forma de *rovings*, en los cuales las fibras continuas son colocadas paralelamente, por el contrario, en las fibras naturales, esto no es posible, debido a su corta longitud, en el rango de 5-50 μm para el lino y cáñamo. En su lugar, un conjunto suelto de fibras paralelas (individuales y/o *fibre bundles*) son enrolladas (*twisted*) para formar el hilo de

fibra “*fibre yarn*” (Figura 2.10). La fricción entre las fibras individuales mantiene la integridad del ensamble y posteriormente se emplea para tejer los refuerzos textiles. Por tanto, estos hilos, con un diámetro típico entre 300-2000 μm , no deben confundirse con los *fibre bundles*. La Figura 2.10, muestra un esquema de la relación entre *fibre yard*, *fibre bundle* y *fibra individual*, a partir de la sección transversal de un hilo de fibra.

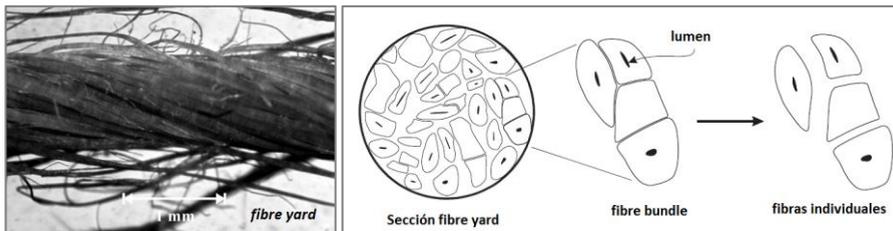


Figura 2.10: Esquema de la relación entre el hilo de fibra natural y las fibras individuales

Procesado del lino: del cultivo a la fibra de lino “hilo”

El procesado del lino para la obtención de la fibra (*hilo de fibra de lino*) y su uso posterior para tejer, comprende una serie de etapas que se describen a continuación y se muestran en la diagrama de la Figura 2.11.

Cosecha (“Harvest”): la cosecha se realiza normalmente en Agosto o Septiembre, generalmente de forma mecánica con cosechadoras o manualmente, mediante tracción o arranque (“*pulling*”) de los tallos de la planta, aunque manualmente se consigue dañar menos la fibra, no es viable económicamente. Con medios mecánicos, se realiza simultáneamente a través de un grueso peine de acero, el arranque de los tallos y la eliminación de las cápsulas con las semillas de linaza, conocido como proceso de ripado (“*rippling*”).

Enriado (“Retting”): es el proceso microbiológico de separación de las fibras, para extraer fácilmente los paquetes de fibras “*bundles*”, de la parte leñosa o núcleo del tallo. Se puede realizar de varias formas. Tradicionalmente, los métodos de enriado

empleados han sido dejar los tallos tras la cosecha, en el campo al rocío (“*dew-retted*”) o sumergirlos en agua (“*water-retted*”), con una duración de unas dos semanas. Durante el proceso, la pectina que mantiene unidas las fibras individuales en los *bundles* a modo de cemento, se degrada por la acción de los microorganismos (fermentación biológica). Frente a los métodos convencionales, nuevos métodos químicos o enzimáticos se han desarrollado, como someter al cultivo antes de la cosecha a un tratamiento químico de glifosato, normalmente entre 10 y 14 días después de la plena floración, alrededor de mediados de Julio, conocido como “*dessication o stand-retted*”. Éste método tiene como ventaja que se puede realizar una cosecha más temprana y con menor desgaste en la maquinaria. También es posible tratar químicamente en depósitos mediante enzimas, conocido como “*chemically-retted*” o “*enzyme assisted retting*” con una duración de 8 a 24h. Este proceso introduce enzimas como la pectinasa en la superficie del tallo que desintegra la pectina y hemicelulosa, y separa las fibras de los tejidos no fibrosos a modo de “explosión del tallo”. Tanto los procesos de *stand-retted* como *dew-retted*, pueden verse afectados por la invasión de microorganismos naturales y las condiciones climáticas, mientras que la inmersión en agua *water-retted* o tratamientos químicos pueden afectar a las propiedades de la superficie de la fibra.

Agramado (Decortication: “Scutching”): es la eliminación mecánica de la corteza o material no fibroso del tallo, para extraer las bastas fibras (*bundles*). Específicamente para el lino, el proceso se conoce en inglés con el nombre de “*scutching*” en lugar del vocablo genérico decorticar “*decortication*”. El proceso de agramar o agramado consiste en majar o golpear el lino con mazos “espadilla” para separar del tallo la fibra. Incluye sacar el tamo o pelusa (fibra) para poder hilarlo posteriormente, además de eliminar la paja (material leñoso seco) y la estopa (fibras cortas o parte basta de la fibra). Como medios mecánicos se suelen emplear peines de dientes, rodillos trituradores de dientes y espadilladoras.

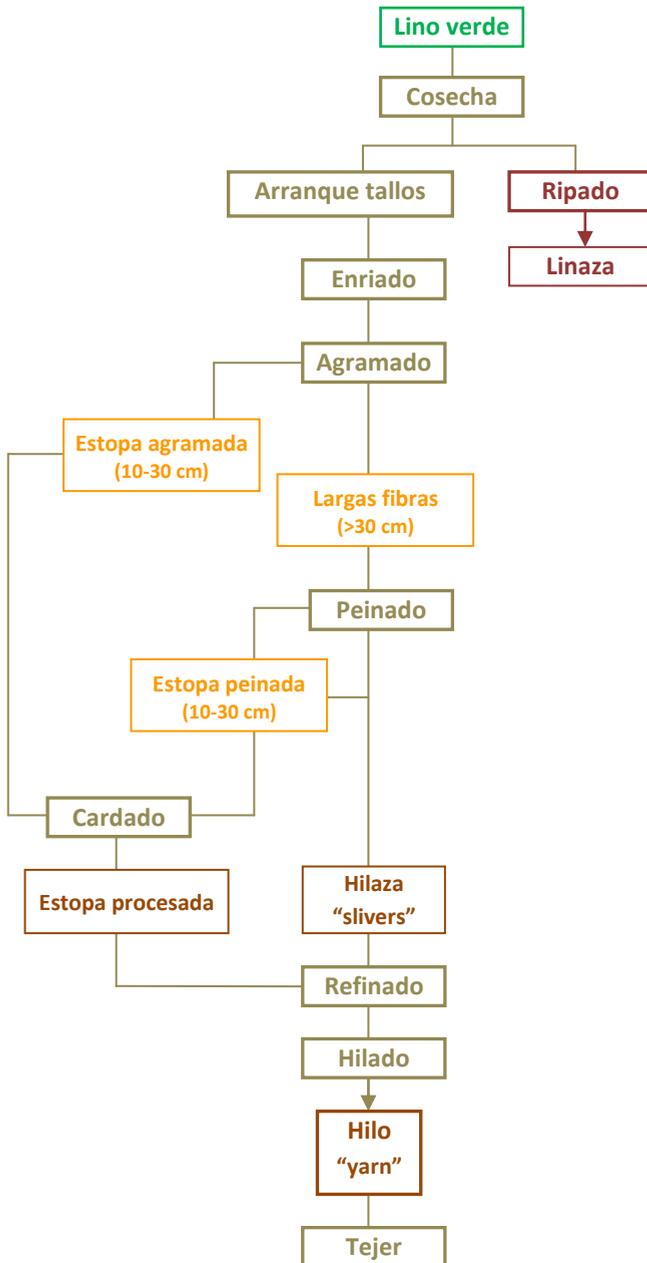


Figura 2.11: Diagrama de etapas del procesado del lino: del cultivo a la fibra "hilo"

Peinado (“Combing or Hackling”): es el peinado de las largas fibras de lino para quitar la estopa (fibras cortas o parte basta del lino que queda en el rastrillo cuando se peina o rastrilla, conocida en ingles como “*tow*”), igualar o emparejar las restantes fibras, separar los paquetes de fibras (*bundles*) en partes más pequeñas (menor número de fibras elementales) y además, eliminar cualquier extraña materia (la agramiza o pequeños trozos de corteza quebrantada) que queda como desperdicio después de agramar el lino, en la etapa anterior. El resultado son las largas fibras peinadas denominadas hilaza (“*slivers*”) previas al hilado.

Por su parte, la estopa (fibras cortas) que resulta tanto durante el agramado como durante el peinado de las largas fibras de lino, se comercializa en bruto, semi-procesada, o procesada según el grado a que se somete en la operación de cardado (“*carding*”). La carda se realiza mediante un gran cilindro rodeado de puntos de carda (cilindros cardadores), cuya acción abre la estopa y elimina la mayor parte de la paja. Se prefiere la estopa procedente del peinado porque suele ser más larga, limpia y fina, aunque pueden combinarse, antes del cardado, según la calidad del hilo que se necesaria posteriormente. Tras el cardado, se peina la estopa, a continuación se somete a pasadores para reducir su finura (etapa de “*gilling*” o “*refining*”), hasta un nivel apto para su hilatura final “*hilatura de estopa*”.

Hilado (“Spinning”): es la preparación y retorcimiento de las largas fibras peinadas para producir el hilo o filamento de fibra (“*yarn*”), puede realizarse en seco (“*dry spinning*”) o mojado (“*wet spinning*”). Para preparar la mecha de fibra larga, ésta es sometida a una serie de operaciones de estiramiento y doblado, cuyo objetivo es adelgazar la propia fibra (*refinado*) y unir las para compensar las irregularidades de la materia. Por último, se obtendrá mediante los sistemas de hilado en seco o al agua, el hilo de lino para tejer posteriormente, “*hilatura de lino*”.

Tejer (“Weaving”): es el proceso mecánico para la elaboración del tejido textil, a partir de los hilos de lino de fibra larga (*hilatura de lino*) o procedentes de la estopa (*hilatura de estopa*).

2.2.4 Factores que afectan a las propiedades de un composite de fibra natural

El éxito en el uso de fibras naturales como refuerzo en composites, depende de unas propiedades mecánicas y estructurales bien definidas. Por su origen natural, son muchos los factores que pueden conducir a una variabilidad en la calidad de la fibra, asociados principalmente a sus condiciones de crecimiento en el campo y al potencial daño que pueden sufrir durante su proceso de recolección y manipulación posterior. Por lo que, a diferencia de las fibras sintéticas, se percibe que las fibras naturales tienen una variabilidad en sus propiedades mecánicas significativamente más grande.

Las fibras naturales, como materiales lignocelulósicos, son hidrófilas y absorben la humedad del ambiente. El principal problema de los composites de fibra natural se origina en la naturaleza hidrófila de la fibra y en la naturaleza hidrófoba de la matriz. La inherente incompatibilidad entre esas dos fases, puede resultar en una débil unión/adhesión en la interfase *fibra-matriz*. Por ello, es necesaria la aplicación de tratamientos químicos para modificar la superficie de la fibra que reduzca su tendencia a la absorción de humedad, y mejore la compatibilidad y adhesión con la matriz polimérica.

Finalmente, otro importante aspecto a considerar es la estabilidad térmica de las fibras naturales, por su influencia tanto en el proceso de fabricación (curado de la resina termoestable en procesos LCM o fusión de la matriz termoplástica en procesos de inyección y extrusión) como en su vida en servicio.

A continuación en los siguientes apartados, se comentan estos factores de influencia:

- a) Propiedades mecánicas de las fibras naturales y su variabilidad.
- b) Tratamientos de modificación de la superficie de la fibra natural.
- c) Estabilidad térmica de la fibra natural.

a) Propiedades mecánicas de las fibras naturales y su variabilidad

De acuerdo a la microestructura de las fibras, el contenido de celulosa aumenta de forma continua desde la pared primaria a las secundarias, la cantidad de hemicelulosa es similar en cada capa y el contenido de lignina disminuye, sin embargo, en esta secuencia. La hemicelulosa se une mediante enlaces de hidrógeno a las fibrillas de celulosa conformando la estructura de la fibra, la lignina y pectina se integran en esa red, proporcionando una naturaleza adhesiva para mantener unidas las moléculas. Esta cualidad adhesiva es la causa de las propiedades de resistencia y rigidez de la fibra. La gruesa pared celular *S2* (Figura 2.7) determina las propiedades mecánicas de la fibra. Fibras con un mayor contenido en celulosa y un menor ángulo microfibrillar (orientación de las fibrillas de celulosa con el eje de la fibra) tienen mejor resistencia [33]. El ángulo microfibrillar se piensa, es el responsable de un número de propiedades mecánicas de la fibra. Ángulos más pequeños, generalmente conducen a resistencia y rigidez mayores y ángulos más grandes a mejor ductilidad [42]. Por ejemplo, las fibras de lino o cáñamo, que exhiben unas altas propiedades mecánicas, tienen un ángulo microfibrillar entre 8° - 11° , mientras que la fibra de sisal, con un importante ángulo (20°) exhibe modestas propiedades mecánicas. Estos resultados, también se han podido comprobar en el caso particular de la fibra de lino, con los trabajos de Baley et al. [43-44], donde las altas propiedades mecánicas de la variedad *Hermes* (E-módulo: 68 ± 36 GPa, resistencia: 1450 ± 840 MPa), en comparación a la variedad *Oliver* (E-módulo: 38 ± 13 GPa, resistencia 720 ± 290 MPa), se correlaciona con el contenido de celulosa de ambas variedades ($84\pm 3.5\%$ para *Hermes* y $77\pm 2.5\%$ para *Oliver*). Al mismo tiempo, han mostrado la influencia del ángulo microfibrillar, de forma que cuanto más pequeño es, mayor es el módulo y la resistencia.

La Tabla 2.4 [1, 14, 19, 31-34, 45-46] muestra las propiedades mecánicas de algunas de las fibras naturales en comparación a las fibras sintéticas, a partir de las referencias consultadas. Muchos investigadores, así como en la industria textil, asumen que las fibras tienen una sección transversal regular circular, y emplean

microscopía transversal a su eje principal para determinar la dimensión característica, referida de forma incorrecta como *diámetro*, cuando en realidad tienen una forma poligonal (Figura 2.9). Además, la dimensión de cada fibra celular pueden cambiar a lo largo de su longitud, y su hueco central (*lumen*) introduce porosidad que reduce la sección transversal disponible para soportar carga. Todo ello, implica una gran dispersión en los valores obtenidos para las propiedades mecánicas según la referencia consultada.

Tabla 2.4: Propiedades mecánicas de las fibras naturales en comparación a las fibras sintéticas

Fibra	Densidad (g/cm ³)	Resistencia a tracción (MPa)	Resistencia específica (MPa/g/cm ³)	Módulo Young (GPa)	Módulo Young específico (GPa/g/cm ³)	Elongación a la rotura (%)
Lino	1.4-1.5	345 - 1100	246 - 785	50-70	34-48	2.7-3.2
Cañamo	1.4-1.5	310 - 750	210 - 510	30 - 60	20 - 41	1.6
Yute	1.3-1.5	393 - 773	280 - 552	13 - 26.5	9 - 18.5	1.5-1.8
Kenaf	1.2	295 - 1191	246 - 993	22 - 60	18 - 50	3.5
Ramio	1.5	400 - 938	266 - 625	61.4 -128	41 - 85	3.6-3.8
Sisal	1.45	367 - 700	253 - 482	9 - 38	6.2 - 26	2-7
Algodón	1.5-1.6	287 - 800	185 - 516	5.5 - 12.6	3.5 - 8	7-8
Vidrio-E	2.5	2000 - 3500	800 - 1400	70	28	2.5
Carbono	1.7	4000	2353	230 - 240	135 - 141	1.4-1.8
Aramida	1.4	3000 - 3150	2143 - 2250	63 - 67	45 - 47.8	3.3-3.7

En el caso particular de la fibra de lino, los numerosos trabajos publicados en esta materia, han permitido caracterizar mecánicamente la fibra con un alto grado de exactitud, en función de su variedad de cultivo, morfología, composición química, localización de la fibra dentro del tallo y otros factores externos, principalmente el procesado/tratamiento de la fibra posterior a su recolección. La revisión de estos trabajos se realizará en el próximo apartado, por lo que los valores presentados en la tabla muestran un amplio rango que permite contener esta variabilidad. A pesar que las fibras naturales tiene propiedades resistentes relativamente bajas, comparadas con

las fibras sintéticas, sus altas propiedades mecánicas específicas como resultado de su baja densidad, tales como su alto valor de módulo específico y su elongación o deformación en la rotura, muestran la potencialidad de las mismas, en especial de la fibra de lino y cáñamo, para reemplazar a fibras sintéticas, como la fibra de vidrio, en ciertas aplicaciones de composites para ingeniería. De entre las fibras vegetales, la fibra de lino, podría ser considerada, a ser la más interesante, debido a sus propiedades mecánicas y a su disponibilidad a escala europea.

La variabilidad en las propiedades mecánicas de las fibras naturales, se debe a su origen natural, sus propiedades dependen en gran medida de su genética y de las condiciones ambientales durante su crecimiento en el campo. Esto influye, no sólo en su composición química, sino en la aparición de defectos, con localización y tamaños diferentes. Estos factores, composición y defectos se suponen ser las principales fuentes de dispersión de sus propiedades mecánicas, como establecen Charlet et al. para las fibras de lino [47]. Sin embargo, hay toda una serie de factores adicionales que pueden conducir también a una variación en la calidad de la fibra, como la variedad del cultivo, calidad del suelo, localización del campo, hasta el momento oportuno para la cosecha. Incluso, la variación en la sección transversal de la fibra, los métodos de recolección de la fibra, su procesado y manipulación hasta su distribución y condiciones de almacenamiento, pueden conducir a una mayor variación en la calidad de la fibra y con ello por extensión en las propiedades mecánicas del composite final [48-49]. Será necesario protocolos de aseguramiento de la calidad de la fibra para garantizar que la no uniformidad de la misma y su variabilidad dimensional no conduzcan drásticamente a propiedades mecánicas diferentes entre lotes de producción, especialmente en aquellas fibras destinadas a refuerzos textiles técnicos.

b) Tratamientos de modificación de la superficie de la fibra natural

En la estructura de celulosa de las fibras (*Figura 2.7*) se distinguían dos regiones, amorfa y cristalina, en esta última, se forma un gran número de fuertes enlaces de hidrógeno dentro de las moléculas de celulosa, que dificulta la entrada de cualquier

agente químico. Sin embargo, en la región amorfa, tintes y resinas son fácilmente absorbidos. Los grupos hidroxilo (*OH*) de carácter hidrófilo presentes en esta región amorfa, se combinan con las moléculas de agua de la atmósfera y de la hemicelulosa, la lignina y pectina ayudan a retener estas moléculas de agua. Esto hace que la fibra polar e hidrófila en naturaleza, reduzca la compatibilidad con la matriz polimérica no polar e hidrófoba. Para la dilatación de la región cristalina, la eliminación de los grupos hidroxilo hidrófilos y la retirada de las impurezas superficiales (ceras), la fibra natural requiere ser tratada químicamente, modificando su superficie y su estructura.

La adhesión en la interfase fibra-matriz es determinante en las propiedades mecánicas de un composite. Si la adhesión es pobre, ocurre entonces una débil transferencia de carga de la matriz a las fibras, que da como resultado unas bajas propiedades mecánicas. En el caso particular de refuerzos de fibra natural, ocurren varios problemas a lo largo de la interfase, debido a la presencia de los grupos hidroxilo hidrófilos que dificulta la efectiva reacción con la matriz. Además, la pectina y las sustancias cerosas cubren los grupos funcionales reactivos de la fibra, actuando como una barrera para su unión con la matriz. Por tanto, para mejorar la efectividad de la unión en la interfase, la superficie de las fibras tiene que ser modificada con diferentes tratamientos químicos o mediante agentes compatibilizantes (*coupling agents*). Los tratamientos químicos están basados generalmente en el uso de grupos funcionales, que son capaces de reaccionar con la estructura de la pared celular de la fibra y cambiar su composición. Como resultado, se reduce la tendencia de las fibras a la absorción de humedad y facilita una mayor compatibilidad con la matriz polimérica. Amplia ha sido la investigación en diferentes tratamientos químicos superficiales, para la modificación de las fibras naturales [19, 33, 42, 48, 50-51]. A continuación, se describen los tratamientos empleados habitualmente:

Tratamientos químicos

- **Tratamiento Alcalino o de alcalinización “Alkaline or Mercerisation treatment”**
Tratamiento usado ampliamente para modificar la superficie de las fibras de celulosa. Conocido también como *Mercerización*, el proceso toma su nombre de su descubridor (*John Mercer, 1844*). Es la forma más común de reducir la capacidad de absorción de humedad de las fibras naturales, alterando la pared celular de la fibra. Consiste en el tratamiento de las fibras con una solución de hidróxido de sodio (*NaOH-sosa cáustica*), que cambia la orientación y orden de la celulosa cristalina, formando una región amorfa que proporciona mayor acceso a la entrada de otros agentes químicos. De esta manera, se aumenta la compatibilidad con la resina. Las fibras absorben humedad porque sus paredes celulares (celulosa y hemicelulosa), contienen grupos hidroxilo (*OH*) que se enlazan con el agua mediante puentes de hidrógeno. Con el tratamiento, al eliminar los grupos hidroxilo, se reducirá la capacidad de enlaces de hidrógeno de la celulosa. Éstos se unirán con los grupos *OH* de la sosa, formando moléculas de agua que serán eliminadas de la estructura de la fibra, de acuerdo al siguiente esquema:

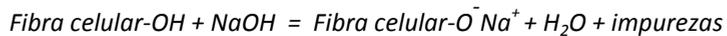


Figura 2.12: Esquema de la reacción química entre la fibra celular y la sosa cáustica

El tratamiento puede disolver también, hemicelulosa, que es el componente más hidrófilo de la estructura de la fibra. Como resultado de ambos efectos, se disminuye la capacidad hidrófila de la fibra y con ello de la absorción de humedad. Además, elimina componentes como la pectina e impurezas (ceras y grasas), alterando la rugosidad de la superficie de la fibra. Esto incrementa la superficie efectiva (topografía más rugosa) de la fibra que mejora la adhesión con la matriz.

- **Tratamiento de Acetilación “Acetylation treatment”**
Es el tratamiento de las fibras naturales con anhídrido acético. Consiste en la sustitución de los grupos hidroxilos libres de la pared celular (celulosa y hemicelulosa), que permiten la liberación y absorción de agua, por grupos acetilo.

El radical o grupo acetilo (CH_3CO) se introduce en la pared celular, reacciona con los grupos hidroxilo (OH) de la fibra y quita la humedad existente. Como resultado del reducido número de grupos hidroxilo después del proceso, le confiere un carácter más hidrófobo a las fibras. Además, este tratamiento proporciona una superficie áspera en la fibra, con menor contenido en poros, que proporciona una mejor unión entre las fibras y la matriz.

Agentes de acoplamiento o compatibilizantes

Esta modificación química generalmente incluye la introducción de un tercer material “*coupling agent*” que permanece en el composite, para actuar como agente de acoplamiento o compatibilizante entre las fibras hidrófilas y la matriz polimérica hidrófoba. Estos agentes pueden mejorar, tanto la unión entre ambos materiales (fibra y matriz) al desarrollar una fuerte interfase, como la mojabilidad (“*wettability*”), al formar enlaces covalentes entre ellos y alterar la acidez de la superficie de la fibra.

- **Tratamiento con Silano** “*Silane treatment*”

El silano es una molécula multifuncional, empleada como agente de acoplamiento para modificar la superficie de las fibras. Su composición forma una unión mediante enlaces covalentes entre la superficie de la fibra y la matriz. Las fibras naturales presentan microporos en su superficie y el silano actúa como recubrimiento, que penetra en los poros y refuerza la unión fibra-matriz.

c) Estabilidad térmica de la fibra natural

Las fibras naturales generalmente comienzan su degradación térmica alrededor de $240\text{ }^\circ\text{C}$. Los componentes estructurales de la fibra (celulosa, hemicelulosa, lignina, etc) son sensibles en diferente rango de temperaturas. La lignina comienza su degradación a una temperatura en torno a $200\text{ }^\circ\text{C}$, mientras que la celulosa, hemicelulosa degradan a temperaturas mayores. La estabilidad térmica de la fibra puede ser mejorada por eliminación de cierta proporción de hemicelulosa y lignina, a través de diferentes tratamientos químicos. La degradación de las fibras naturales es un aspecto

importante en el desarrollo de composites, tanto en la fabricación (curado en matrices, termoestables, o moldeo por inyección o extrusión en matrices termoplásticas), como en la vida en servicio del material. Gourier et al. [52] han estudiado el comportamiento mecánico de las fibras de lino tras diferentes ciclos térmicos. Los resultados mostraron que el comportamiento mecánico a tracción de las fibras elementales, no se ve afectado por el tratamiento térmico hasta alcanzar 190 °C durante 8 minutos. A 250 °C, se observa un descenso significativo de sus propiedades, asociado a la modificación estructural de las paredes celulares de la fibra.

2.2.5 Estado del arte: *la fibra de lino como refuerzo en composites*

La fibra de lino y sus composites

Los apartados anteriores han puesto de manifiesto, que son muchos los factores y difíciles de cuantificar, los que pueden tener influencia en la utilización de fibras naturales como refuerzo en un composite. Sin embargo, sí han sido abordados en la literatura, algunos de ellos y para distintas fibras naturales. A continuación, se comentan los estudios más relevantes realizados para el caso concreto de la *fibra de lino*. Los trabajos se han centrado principalmente, en estudiar las propiedades mecánicas de las fibras elementales [53-57], de la interfase fibra-matriz o fibra-fibra [58-60], así como la influencia en las propiedades mecánicas de la fibra de los siguientes aspectos:

- Las propiedades morfológicas de la fibra, por el tipo de variedad del cultivo, localización dentro del tallo [37, 47, 61-63].
- La composición química [37, 61] y ángulo microfibrilar [43-44].
- El procesado de la fibra [64-69].
- Tratamiento químico de la fibra [64, 70-74].

Las **propiedades mecánicas a tracción de la fibra de lino** son esenciales para considerarlo como refuerzo en composites. La deformación a tracción de la fibra fue estudiada por Charlet et al. [53]. Se ensayaron fibras elementales (monofilamento) con una máquina universal de ensayos equipada con una célula de carga de 2 N, distancia entre mordazas de 10 mm y velocidad de desplazamiento de la cruceta 1 mm/min.

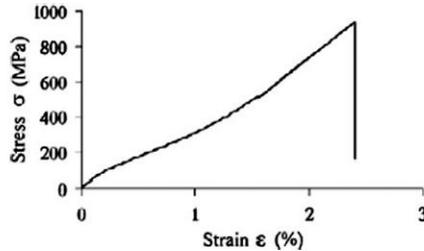


Figura 2.13: Curva tensión-deformación a tracción de una fibra elemental de lino [53]

La curva *tensión-deformación* de respuesta de la fibra (*Figura 2.13*) se puede dividir en tres partes: (1) una primera parte lineal (deformación del 0% al 0.3%), esta deformación se asocia con la carga global de la fibra, a través de la deformación de cada pared celular; (2) una segunda parte no lineal (0,3%-1,5%), el comportamiento no lineal es interpretado como una deformación elasto-visco-plástica de la fibra, especialmente de la gruesa pared celular (S_2), puesto que el alineamiento de las microfibrillas de celulosa con el eje de la carga a tracción [43], conducen a la reordenación de las partes amorfas de la pared, (principalmente formadas por pectina y hemicelulosas); y (3) la parte final lineal (1,5% a deformación en la ruptura). Esta última parte lineal, se piensa corresponde a la respuesta elástica de las microfibrillas alineadas a la deformación, por la tracción aplicada. Una respuesta similar de las fibras de lino a la tracción, ha sido observada posteriormente, en los trabajos de continuación publicados recientemente por el grupo dirigido por Baley [54-55]. En ellos, se correlaciona el comportamiento tensión-deformación [54] a tracción con la composición de la fibra elemental de diferentes variedades (*Marylin, Oliver, Hermes*) o

se analiza el comportamiento viscoelástico de las fibras, a diferentes escalas en su microestructura, a nivel *micro* o de fibra elemental, y a nivel *nano* o de pared celular. También, en el trabajo reciente de Poilane et al. [56] se considera a los polímeros reforzados con fibras de lino, como materiales viscoelastoplásticos. Según los autores, a pesar de los esfuerzos realizados, el comportamiento mecánico es todavía poco conocido, en particular el comportamiento no lineal observado bajo ensayos de tracción. Proponiendo un modelo fenomenológico para identificar las respectivas componentes (puramente elástica, viscoelástica y viscoplástica) de la respuesta mecánica global. Andersons et al. [57] proponen en su trabajo, una función de distribución para modelar la dispersión de la resistencia a tracción de las fibras elementales, que permite considerar el efecto de los daños mecánicos (“*kink bands*”) presentes en la fibra, por su procesado y la variabilidad en el diámetro de la fibra. La validación experimental del modelo, sugiere que la presencia de *kink bands* es un factor limitante de la resistencia de la fibra.

En orden a modelar el comportamiento a tracción de los composites reforzados con fibra de lino, se necesita determinar, las propiedades de cada uno de sus componentes. Además de las fibras, la matriz, y la interfase fibra-matriz, la interfase fibra-fibra presente dentro de un *bundle* de fibras, es un elemento bastante difícil de caracterizar, pero cuyas propiedades, se deben tener en cuenta también, para entender adecuadamente los modos de deformación y ruptura de los composites derivados. Las propiedades mecánicas de la interfase dentro de un *bundle* de fibras han sido abordadas en los trabajos de Charlet y Beakou [58-59], desde un punto de vista experimental y de modelado numérico. Por su parte Le Duigou et al. [60] han estudiado las propiedades de la interfase fibra lino/resina epoxi, evidenciando la existencia de una compleja interfase, al evaluar la superficie real de la fibra que conlleva la adhesión.

Charlet y Gomina [37] estudiaron **la influencia de la localización de la fibra de lino dentro del tallo**, sobre sus propiedades mecánicas, químicas y morfológicas, para la variedad *Agatha* cultivada en la región francesa de Normandía. Las propiedades mecánicas de las fibras se analizaron en función de sus características bioquímicas y morfológicas. El objetivo era examinar si las fibras que presentaban un alto valor en su resistencia y módulo, exhibían una particular composición morfológica y química. Para ello, se analizaron tres poblaciones de fibras individuales obtenidas de la separación de *bundles*, en tres zonas del tallo, extremo superior “*top*” (con fibras de 15 cm de longitud), zona central “*middle*” (50-60 cm) y extremo inferior “*bottom*” (15 cm). En cada una de las muestras se realizaron ensayos mecánicos de tracción, para la obtención de su módulo de Young (E), resistencia (σ_r) y deformación en la rotura (A_r). Asimismo, se realizó un análisis morfológico mediante microscopía óptica para la obtención de la sección transversal, con el diámetro (d) y perímetro de la fibra y del lumen, y un análisis bioquímico mediante extracción de azúcares (polisacáridos), para determinar la composición (celulosa, hemicelulosa y pectinas). Los resultados de los ensayos de tracción de las fibras mostraron una amplia dispersión, similar a la encontrada en otros trabajos suyos previos [43]. Ésta se atribuyó a la presencia de defectos incontrolables en estos materiales naturales y además, podía verse agravada por los métodos de extracción de las fibras individuales.

Tabla 2.5: Valores medios de las propiedades mecánicas en función de la localización de la fibra de lino en el tallo para la variedad *Agatha* [37]

	Nb. fibras	d (μm)	E (GPa)	σ_r (MPa)	A_r (%)
Top	57	21.5 ± 5.3	51 ± 22	753 ± 353	1.8 ± 0.7
Middle	45	21.3 ± 6.3	57 ± 29	865 ± 413	1.8 ± 0.7
Bottom	59	23.5 ± 7.9	51 ± 26	783 ± 347	2.0 ± 0.9

Los valores medios más altos obtenidos (Tabla 2.5), para el módulo de Young y resistencia, correspondían a las fibras procedentes de la zona media (*middle*) del tallo, mientras que los valores asociados a estos parámetros eran bastante similares para las fibras de ambos extremos (*top*, *bottom*) del tallo. La elongación o deformación en el

punto de rotura era casi constante en cualquier zona del tallo donde se extraía la fibra. Aunque no había una clara relación, entre el crecimiento del tallo y las propiedades mecánicas de las fibras individuales, los autores van suponer que estas últimas, están condicionadas tanto por las características morfológicas como por su composición química. Los valores medios de los diámetros medidos, sobre al menos 800 fibras en cada zona (*top*, *middle* y *bottom*) del tallo fueron 13.7, 13.6 y 15.8 μm respectivamente, y los valores correspondientes de porosidad, 2.7%, 2.2% y 2.5% (Figura 2.14). La diferencia observada en el diámetro de las fibras en la parte inferior del tallo, se puede explicar por el lento crecimiento inicial de la planta, después de la siembra en Abril, en dirección radial, a diferencia de las fibras de la zona central y superior del tallo que se desarrollan durante los meses posteriores, en ambas direcciones radial y longitudinal. Respecto a la porosidad, los mayores valores se obtenían para las fibras localizadas en el *bottom* y *top* del tallo. Las fibras de la parte inferior crecían en peores condiciones ambientales, lo que conduce a un núcleo menos denso, al contrario que las fibras de la parte superior (*top*) que se desarrollan más tarde, durante Junio.

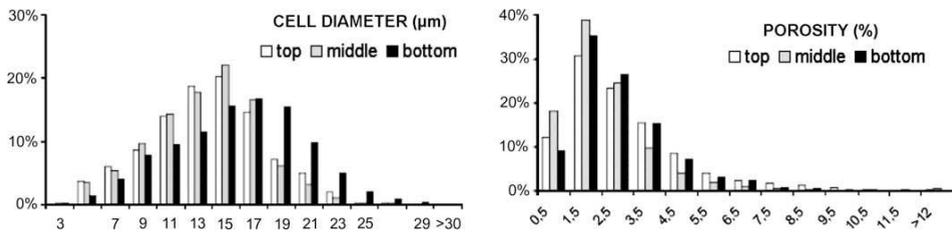


Figura 2.14: Distribución del tamaño del diámetro y porosidad de las fibras de lino tomadas a lo largo del tallo para la variedad Agatha [37]

En cuanto al análisis bioquímico, los resultados mostraron que la cantidad de azúcares superficiales, es mínima en la zona central del tallo. La cantidad de polímeros incrustados es menor en la pared celular de las fibras en el extremo inferior, quizás porque las paredes celulares son menos espesas, en comparación a las otras zonas. Respecto a la cantidad de celulosa es mínima para las fibras de la parte superior, sobre

un 74%. Los autores concluyeron que la complejidad de la composición bioquímica, determina la morfología y de ese modo el comportamiento mecánico. Aunque debería ser confirmado con el estudio de otras variedades del lino menos influenciadas por las condiciones de crecimiento.

Posteriormente, los mismos autores, Charlet y Gomina [47] analizaron para fibras de lino de la variedad Hermès, cultivada también en la región francesa de Normandía, la dispersión de sus propiedades mecánicas (mediante ensayos de tracción) y morfológicas (por análisis de imagen), como continuación de otro trabajo previo [61]. La característica común en ambos análisis era la gran dispersión en los valores experimentales obtenidos. Se concluye que la dispersión de las propiedades mecánicas no es debida aparentemente, a la dispersión de las características morfológicas, sino que se debe principalmente, a la variación en el contenido de celulosa de una a otra fibra y a la aleatoriedad de la localización y tamaño de defectos a lo largo de cada fibra. El estudio morfológico consistió en el análisis de la sección transversal de más de 800 fibras con microscopio óptico, para medir el área superficial de la fibra y del lumen, y la porosidad, definida como el ratio entre ambas superficies. Los valores medios obtenidos fueron para el diámetro de la fibra $19,3\pm 5,5 \mu\text{m}$, para el lumen $5,0\pm 2,2 \mu\text{m}$ y para la porosidad del $6,8\pm 3,5 \mu\text{m}$ (Figura 2.15).

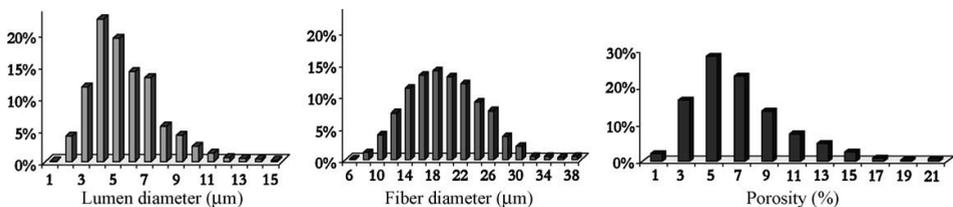


Figura 2.15: Distribución del tamaño del diámetro del lumen, del diámetro de la fibra y porosidad para fibras de lino de la variedad Hermès [47]

En el estudio mecánico, para 122 fibras ensayadas, se obtuvieron unos valores medios en las propiedades mecánicas: módulo de Young de $63\pm 36 \text{ GPa}$, resistencia de

1250±700 MPa y una deformación en la rotura de 2,3±1,1%. Para el cálculo del módulo de Young y la resistencia era necesario definir con precisión el diámetro de la fibra, teniendo en cuenta además, que varía con la longitud de la fibra. En orden a estudiar la influencia del valor del diámetro en los resultados obtenidos del módulo y resistencia, se compararon en 40 fibras, los valores calculados a partir de un diámetro medio (de 5 medidas a lo largo de la longitud) o a partir del diámetro de la fibra cercano al punto de rotura. Para ambas propiedades (módulo y resistencia), los valores medios y sus desviaciones estándar relativas eran comparables, cualquiera que fuera el diámetro considerado. Las desviaciones relativas eran del 35-39% para la resistencia y para el módulo del 31-33%. Esto indicaría, que no hay influencia de la localización de la medida de la sección transversal sobre la dispersión de las propiedades mecánicas. Por lo que, una de las causas más probables de la gran dispersión observada en los valores del módulo, sería entonces la composición química de las fibras. Una pequeña diferencia en la cantidad de celulosa de una fibra a otra, sería la responsable de una gran diferencia en la respuesta elástica de las fibras al ser ensayadas a tracción. Respecto a la resistencia, los autores indicaron que está claro que se ve afectada en gran medida por la cantidad de defectos presentes en la fibra. Como estos defectos se producen, tanto durante el crecimiento del tallo como en el proceso de extracción de la fibra, su localización y tamaño están distribuidos aleatoriamente, siendo así probablemente, los responsables de la dispersión de los valores de resistencia.

Los trabajos previos ya comentados de Gomina et al. [37, 47], realizados sobre dos variedades de fibra de lino, mostraron una amplia dispersión en los parámetros microestructurales (diámetro fibra, porosidad), y en las propiedades mecánicas (resistencia, E-Módulo y deformación en la rotura). Como resultado se realizó un nuevo estudio (Destaing, Gomina et al. [62]), donde se comparaban siete variedades de fibra de lino, en términos del valor medio y dispersión de sus propiedades morfológicas y mecánicas. Se pretendía que los resultados ayudaran a seleccionar la variedad de esta fibra natural más apropiada para realizar “*a medida*” materiales compuestos con las más altas prestaciones (valores medios más altos) y fiabilidad (la

menor dispersión). En orden a minimizar los posibles factores de dispersión, todas las variedades procedían de la misma zona geográfica, cosechadas con el mismo procedimiento y con las mismas condiciones de almacenamiento. Sin embargo, se obtuvo una amplia dispersión en las propiedades de una misma variedad. La *Figura 2.16* muestra los resultados del valor medio y la desviación estándar en cada variedad, para el diámetro de la fibra, deformación en la rotura, resistencia y E-módulo.

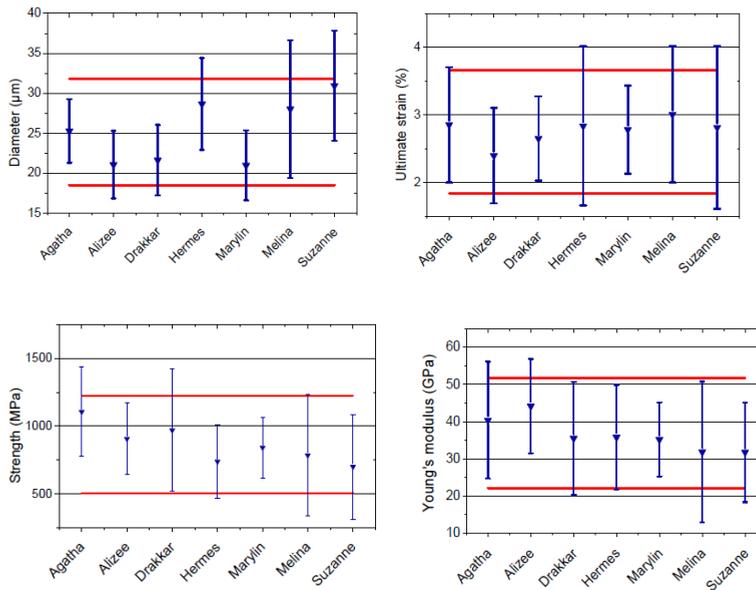


Figura 2.16: Valor medio y desviación estándar para cada variedad de fibra de lino, en el diámetro de la fibra y propiedades mecánicas [62]

La dispersión dentro de una variedad se atribuyó a varios factores como posible causa:

- el clima y los daños ambientales durante el crecimiento de la planta.
- la composición química de las fibras (cantidad de celulosa, hemicelulosa, lignina...).
- las condiciones del procesado de la fibra: enriado (*retting*) y agramado (*scutching*).
- condiciones y tiempo de almacenaje.
- condiciones ambientales (temperatura, humedad) durante la fase experimental.

Aunque los resultados confirmaron que para una variedad dada, había una enorme desviación de las propiedades de una fibra a otra. Cuando se hace la comparación entre las siete variedades, se puede concluir que la dispersión de los resultados no tiene en cuenta una importante distinción estadísticamente entre todas las variedades.

Los autores realizaron, aún así, una clasificación de las variedades sobre la base del valor medio y dispersión de las propiedades mecánicas. Para cada propiedad mecánica, la diferencia entre el máximo valor medio obtenido para todas las variedades y el mínimo se dividió en cinco clases iguales. Cada variedad se numeró de acuerdo a la clase que resultaba. Sumando esos números para las tres propiedades mecánicas evaluadas, permitía hacer un “ranking sencillo” de las variedades. Esta clasificación se muestra en la tabla (a) de la *Figura 2.17*, donde los mayores números corresponden a las mejores propiedades mecánicas. Como se puede observar, la variedad *Agatha* presenta claramente la mejor combinación de propiedades mecánicas.

	Agatha	Alizee	Drakkar	Marylin	Melina	Hermes	Suzanne
Young's modulus	4	5	2	2	1	2	1
Ultimate strain	4	1	3	4	5	4	4
Strength	5	3	4	2	2	1	1
Total	13	9	9	8	8	7	6

	Marylin	Alizee	Agatha	Drakkar	Hermes	Melina	Suzanne
Young's modulus	1	1	2	3	2	5	3
Ultimate strain	1	2	2	1	5	3	5
Strength	1	1	1	4	2	5	5
Total	3	4	5	8	9	13	13

a)

b)

Figura 2.17: Clasificación de las siete variedades de lino en función de: a) los valores medios de sus propiedades mecánicas, b) el valor de sus desviaciones estándar relativas [62]

El mismo procedimiento se repitió para las desviaciones estándar de las propiedades mecánicas, a partir de la desviación relativa (“*relative standard deviation or coefficient of variation*”), para eliminar la influencia de la magnitud de la media. La clasificación resultante se muestra en la tabla (b) de la *Figura 2.17*, donde los números más pequeños corresponden a los valores de las propiedades mecánicas menos dispersas. En este caso, los mejores resultados los presentaban las variedades *Marylin* y *Alizee*,

con menor dispersión. Un trabajo similar ha sido publicado recientemente por Baley y Bournamaud [63] para la caracterización general de las propiedades a tracción de las fibras de lino francés. Los autores pretenden que sirva de base de datos fiable a los fabricantes de composites, en el cálculo de su diseño estructural. En el estudio, compararon 50 lotes de fibras, de 12 variedades diferentes (textiles: *Hermes, Ariane, Electra, Marilyn, Agatha, Alizé, Andrea*) y (oleaginosas: *Oliver, Niagara, Alaska, Everest, Hivernal*), cultivadas en Francia entre 1993 y 2011, con un total de 2954 fibras elementales ensayadas en idénticas condiciones. Los resultados mostraron que a pesar de la gran diseminación dentro de los lotes, la prestación mecánica es homogénea e independiente de las condiciones de cultivo o de las variedades. Por tanto, empleando un conjunto de lotes, es posible garantizar las propiedades mecánicas específicas que pueden competir con las fibras de vidrio. Los valores medios del módulo de Young, resistencia y elongación en la rotura fueron, $52,5 \pm 8,6$ GPa, 945 ± 200 MPa y $2,07 \pm 0,45\%$, respectivamente. El valor medio del diámetro para las 2954 fibras fue de $16,8 \pm 2,7 \mu\text{m}$. Contraria a una idea extendida, la rigidez de las fibras de las variedades textiles es muy cercana a la de las fibras de variedades oleaginosas ($E=52,4$ GPa vs. $52,8$ GPa), sin embargo, sus propiedades en el punto de rotura (resistencia y deformación) son ligeramente mejores ($\sigma=976$ MPa vs. 855 MPa y $\epsilon=2,15\%$ vs. $1,82\%$). Estos resultados muestran las fuertes prestaciones de las fibras oleaginosas y pueden justificar también su uso como refuerzo en polímeros, con una importante perspectiva económica además, por la valorización de todos los subproductos obtenidos de la planta de esta variedad, fibras y semillas. Dada la baja densidad de la fibra de lino ($1,5$ g/cm³) en comparación a la fibra de vidrio ($2,5$ g/cm³), las fibras de lino tienen por término medio una rigidez y resistencia específicas de $34,3$ GPa.cm³/g y 618 MPa.cm³/g, respectivamente. Estos valores están cercanos y a veces son mejores que dichos valores en la fibra de vidrio, donde se estiman en $28,3$ GPa.cm³/g y 695 MPa.cm³/g. En el caso de las fibras vegetales, la distribución de la rigidez y resistencia puede ser asimilada a una de tipo normal. Para este tipo de distribución, un 68% de los valores están incluidos en el intervalo valor medio \pm desviación típica. Por ello, para un

dimensionado fiable de una pieza, los autores [63] proponen usar como valor mínimo, el valor medio menos la desviación estándar, con esta elección y para los 50 lotes estudiados, el 84% de los lotes tendrían propiedades de al menos $43,9\text{ GPa}$, 745 MPa y $1,62\%$ para la rigidez, la resistencia y la deformación en la rotura respectivamente.

Baley [43] ya había estudiado anteriormente, el comportamiento de fibras de lino en ensayos de tracción y en experimentos repetitivos de carga y descarga. Se encontraron dos notables fenómenos en el comportamiento elástico de las fibras. El primero de ellos, que el módulo de Young disminuye con el diámetro de la fibra. En segundo lugar, que el módulo aumenta en la dirección longitudinal durante el ensayo a tracción. El autor sugiere que la dependencia del módulo con el diámetro de la fibra está relacionada, con la aproximación de ignorar la presencia del hueco central (*lumen*) en la fibra. Cuando aumenta el tamaño del lumen, la sección transversal real de la fibra disminuye y causa una estimación del módulo por debajo. Además, otros factores como la sección transversal no constante a lo largo de la longitud de la fibra, la presencia de defectos, la variabilidad de la composición, los tratamientos mecánicos realizados durante el procesado de las fibras, pueden contribuir a explicar la variabilidad de los resultados. Por su parte, la rigidez de la fibra aumenta con la deformación. Esto se atribuye a la orientación de las microfibrillas de celulosa con el eje de la fibra cuando ocurre la deformación. Sobre la base de esta hipótesis, se desarrolló un modelo micro-mecánico teniendo en cuenta la composición de las fibras, y la evolución de la orientación de las fibras hacia la dirección de aplicación de la carga durante el ensayo de tracción. A partir de un ángulo microfibrilar inicial de 10° (*Figura 2.7*) y de forma proporcional a la deformación. Los valores del módulo estimados con el modelo, mostraron un grado de acuerdo con los valores experimentales. Como continuación a este trabajo, Bourmaud y Baley [44] han publicado posteriormente un completo estudio de las relaciones entre el ángulo microfibrilar, las propiedades mecánicas y la composición bioquímica, en fibras de lino de diferentes variedades, tanto textiles (producción de fibra) como oleaginosas (producción de semillas).

Van de Weyenberg et al. [64] estudiaron **el efecto del procesado de las fibras** de lino (variedad *Ariane*), sobre las propiedades mecánicas a tracción (resistencia y módulo en la dirección longitudinal y transversal), en composites reforzados con fibras unidireccionales sin tratamiento químico y matriz epoxi. Las etapas consecutivas del procesado de las fibras, es decir, enriado, agramado, peinado y carda (*“retting”, “scutching”, “hackling”* y *“carding”*), cambian las propiedades de las fibras de forma notable, por la manipulación mecánica de las mismas. Poblaciones de fibras verdes o con diferente grado de enriado se procesaron posteriormente, para la obtención de fibras con diferente grado de acabado. De cada uno de los grupos se obtuvieron largas fibras agramadas o peinadas y estopa de fibras cardadas procedentes de las anteriores (*“scutched long flax”, “hackled long flax”, “carded scutched or hackled tow”*). Estas fibras se emplearon para la fabricación de composites que se ensayaron a tracción. Los resultados de los ensayos (resistencia y módulo) mostraron bastante variabilidad en los valores medidos, y con ello difícil sacar una conclusión unívoca. Aún así, se podía concluir que cuanto mayor era el grado de enriado de las fibras, mejores eran las propiedades de sus respectivos composites.

Le Duigou et al. [65] estudiaron la influencia del proceso de secado de las fibras de lino (variedad *Ariane*), sobre sus propiedades mecánicas a tracción y la de los composites resultantes. Los resultados mostraron que la pérdida de la humedad que presentaban las fibras, en torno al 6%, tiene influencia en su comportamiento mecánico y en sus propiedades. Aunque el valor del módulo de Young no se ve prácticamente afectado por el secado, sí hay importantes diferencias, en el modo en que la pendiente de la curva tensión-deformación cambia con la deformación durante el ensayo de tracción. El secado durante 14h a 105 °C, reduce significativamente la resistencia (44% por media) y el alargamiento en la rotura (39%). La eliminación de la humedad resulta en la reducción de las interacciones entre las fibrillas de celulosa. El agua actúa además como plastificante, por lo que su eliminación, *“fragiliza”* sus componentes. Respecto al comportamiento a tracción de los composites (*unidirectional composites reinforced*), el secado previo de las fibras utilizadas, no

afecta a la rigidez, pero causa un gran descenso en su resistencia (36%). Los autores sugieren que si se quiere optimizar el uso de fibras naturales como refuerzo, la aplicación de ciclos de secado de las fibras debe ser reconsiderada. Si son realmente necesarios, éstos deben ser definidos cuidadosamente con respecto a la fibra en particular, la matriz polimérica y el proceso de fabricación.

Recientemente Zeng et al. [66], han publicado un estudio donde evalúan el efecto del proceso de extracción de la fibra del tallo sobre la resistencia de la fibra de lino. Los procesos de enriado y agramado (“*retting*”, “*scutching*”), tradicionalmente empleados para la extracción de la fibra, conllevan ciertas alteraciones en la fibra. El proceso de enriado (al agua o al rocío) como se ha comentado en este Capítulo, introduce microorganismos que degradan la pectina que rodea las fibras individuales y las mantiene unidas, formando los paquetes o *bundles* de fibras. Como resultado, se produce la separación de las fibras del tallo. Una sobreexposición a los mismos durante esta etapa, puede conllevar un riesgo de degradación en la fibra con efecto en sus propiedades mecánicas a tracción. Los autores presentan una novel aproximación basada en imagen para investigar el efecto de la extracción sobre la resistencia de los *bundles* de fibras. Un equipo de microtomografía computarizada (micro-CT) de rayos X (*X-ray micro Computed Tomography* (μ CT)) acoplado al ensayo de tracción en la máquina universal de ensayos, ha permitido medir in situ, el área de la sección transversal del *bundle* de fibras y su resistencia a tracción en el tallo de la planta. Para minimizar los daños sufridos por la fibra durante la extracción, se propone un tratamiento previo vía saturación de los tallos de la planta en una solución acuosa de amonio al 35%. El resultado medio de la resistencia a tracción de las fibras tratadas, era un 50% mayor que el mostrado por las fibras extraídas con los procesos convencionales.

Son varios los estudios publicados, sobre el efecto del enriado tradicional (al agua o al rocío) en las propiedades de las fibras. Alix et al. [67] abordan en su trabajo, el efecto del enriado con tratamiento de pectinasa sobre la absorción de agua y las

propiedades mecánicas de las fibras en comparación al proceso convencional de enriado en el campo al rocío. Con este tratamiento, las propiedades mecánicas de las fibras (*technical fibres*) se preservan, incluso se mejoran, y además se disminuye la absorción de agua en las fibras. Este tratamiento, hoy en día, ya es utilizado como proceso alternativo a los tradicionalmente empleados de enriado al agua o al rocío en el campo. Por su parte, Nair et al. [68] y Ruan et al. [69] presentan en sus estudios, procesos de enriado “noveles”, con microondas y en agua asistido por radio frecuencia respectivamente, con el objetivo de aumentar la eficiencia del proceso con respecto al método tradicional en agua, que requiere un periodo normal de dos semanas, así como disminuir los efectos que tiene sobre la fibra. Nair [68] presenta un tratamiento denominado “*microwave assisted retting*” para el tratamiento de los tallos de lino, en el que combina un mojado previo de los mismos durante 12, 24 o 36h y su posterior calentamiento con microondas, para diferentes periodos de tiempo (10, 15, 20 minutos) y diferentes niveles de energía. Con posterioridad al tratamiento, las fibras se analizaron en términos de su color y propiedades a tracción, no observándose cambios significativos en sus cualidades físicas. Las muestras mojadas durante 24 y 36h con 20 minutos de tratamiento por microondas, mostraban la mejor eficiencia del enriado. Los autores sugieren que este proceso tiene ventajas desde el punto de vista industrial, ya que el agua obtenida tras el mojado de las fibras, prácticamente no presenta contaminación, por el pequeño periodo de tiempo con actividad microbial, siendo fácil su tratamiento posterior. Por el contrario, el enriado con agua tradicional, tiene como punto más débil, el gran volumen de agua contaminada que genera. Ruan [69] estudia el enriado con agua asistido con calentamiento por radio frecuencia “*radio frequency assisted water retting*”, para diferentes temperaturas y tiempos. La eficiencia del proceso aumentaba en términos de pérdida de pectina para periodos de tiempo menor en comparación al tradicional con agua. Así, dos días de enriado al agua pueden reducirse a una hora con el nuevo tratamiento, si se calienta el agua a 40 °C, o un periodo entre 6 y 10 días, puede reducirse a una hora a 90 °C. Se aumenta la finura

de la fibra, medida en términos de su densidad lineal o tex, su color cambia ligeramente y las propiedades mecánicas no se ven alteradas.

La influencia de los tratamientos químicos de las fibras de lino sobre las propiedades mecánicas de las fibras y/o sus composites ha sido ampliamente estudiada en la literatura, se comenta a continuación, algunos de los trabajos más destacados [64, 70-74].

George et al. [70] encontraron que la modificación superficial de la fibra con tratamientos químicos (*alkali, silane and isocyanate treatment*), tenían una importante influencia en las propiedades mecánicas de composites lino-epoxi, obtenidos mediante el proceso de autoclave, a partir de refuerzos de tipo *unidirectional mat* y *random non woven mat*. En todos los casos, las propiedades mejoraban después del tratamiento y el incremento es significativo, en el caso del tratamiento con silano. Stamboulis et al. [71] estudiaron las propiedades mecánicas de las fibras de lino tratadas con un novedoso proceso conocido como “*Duralin*” (desarrollado inicialmente para fibras de madera), en comparación a fibras sin tratar y en función de la cantidad de humedad absorbida. El tratamiento consiste en una etapa de calentamiento con agua o vapor (30 min, 160 °C) en un autoclave, seguido de una etapa de secado y calentamiento (2h, 150 °C). Después del mismo los *bundles* de fibras se separan de forma simple del tallo con la operación de agramado. Tiene como ventaja que no es necesaria la etapa previa de enriado al rocío, que tradicionalmente se emplea para la separación de las fibras del tallo. Los resultados mostraron que las fibras tratadas, absorbían menos humedad en comparación a las fibras no tratadas, y sus propiedades mecánicas se conservaban con la absorción de humedad, o incluso mejoraban.

Cantero et al. [72] estudiaron los efectos de diferentes tratamientos sobre la compatibilidad fibra-matriz, en términos de la energía superficial y las propiedades mecánicas de composites termoplásticos (lino-polipropileno). Los tratamientos aplicados fueron *maleic anhydride (MA)*, *maleic anhydride-polypropylene copolymer (MAPP)* y *vinyl trimethoxy silane (VTMO)*. Los composites tratados con *MAPP*,

presentaban las mayores propiedades mecánicas, aunque los tratados con *MA* y *VTMO* tenían valores similares a los composites con fibras sin tratar. En todos los casos, la mojabilidad (“*wettability*”) de la matriz puede ser mejorada por la acción de los tratamientos químicos, debido a la reducción de los componentes polares de sus energías superficiales.

En el trabajo de Van de Weyenberg et al. [64] citado anteriormente, también se estudió la influencia de ciertos tratamientos químicos de la fibra (*alkali*, *dilute epoxy*, *acetone* y *silane*) en las propiedades mecánicas de flexión de composites reforzados con fibras unidireccionales de lino en matriz epoxi. Se realizaron ensayos de flexión en tres puntos y en la dirección transversal (*interlaminar shear test*), y se compararon a las propiedades de los composites con fibras sin tratar. Los resultados mostraron que el tratamiento consistente en una combinación de *alkali* y *dilute epoxy*, daba la mayor mejora en las propiedades a flexión. Las propiedades a flexión, tanto el modulo y la resistencia, mejoraban sobre el 40% o más, mientras que en la dirección transversal, la resistencia aumentaban el 250% y el módulo podía mejorar hasta el 500%. Como continuación a este estudio, posteriormente, analizaron [73] la influencia del tratamiento *alkali* en la mejora de las propiedades mecánicas a flexión de *UD flax fibre reinforced composites*. Se optimizaron parámetros como el tiempo y concentración del tratamiento para mejorar la adhesión entre las fibras de lino y la matrix epoxi. Los resultados mostraron una clara mejoría en las propiedades mecánicas del composite. Con una solución de NaOH al 4% durante 45s la resistencia transversal a flexión aumenta hasta el 30%. Stuart et al. [74] estudiaron la potencialidad del uso de tratamientos biotecnológicos (enzimas) para la modificación superficial de las fibras de lino, como alternativa de menor impacto ambiental, frente a los tradicionales tratamientos químicos. Para el tratamiento se empleó pectinasa (*commercial pectinolytic enzyme*), *Ethylene Diamine Tetraacetic Acid (EDTA)* o una combinación de ambos. Permitiendo alcanzar un doble objetivo, mejorar la separación de los *bundles* en las fibras individuales (*ultimates fibres*) y mejorar la limpieza de la superficie de las

fibras. Como resultado se observó una mejora en las propiedades mecánicas a tracción de los composites (mats de lino y matriz epoxi) respecto a los de fibras sin tratar.

High performance flax fibre reinforced composites

Tras la revisión de los principales trabajos sobre la caracterización (morfológica, bioquímica y mecánica) de la fibra de lino y de sus composites, en base a “bastas fibras unidireccionales” realizados principalmente de forma manual (*hand lay-up*). Se realiza a continuación, una revisión de los escasos trabajos publicados en composites de lino en base a refuerzos textiles de fibra larga, empleando procesos LCM o con matrices termoestables.

Desde finales de los años 90, con el interés suscitado por el uso de fibra naturales, la mayoría de los desarrollos en este área de “*natural fibre reinforced composites*”, se había centrado en composites de fibra corta aleatoria (*random discontinuos fibre composite*) [75-76]. Debido a las fibras cortas y a su ubicación aleatoria, los composites obtenidos exhibían propiedades mecánicas relativamente bajas, y no eran adecuados para su uso como componentes estructurales. El uso de matriz termoplástica (principalmente polipropileno) también contribuía a esas bajas propiedades mecánicas, debido a su débil unión con las fibras naturales, y además, la propia matriz tenía propiedades mecánicas inferiores, en comparación a las matrices termoestables.

Sin embargo, el desarrollo de composites reforzados con fibra natural continua (*fibra larga*) era esencial para la fabricación de materiales, que pudieran ser utilizados en aplicaciones estructurales o de ingeniería. Materiales, donde se podían aplicar los procesos de fabricación bien establecidos y conocidos para fibras sintéticas, como el laminado manual (*hand lay-up*) o procesos LCM (*RTM, Vacuum infusion...*). Así, lo reconocía Goutinaos et al. [77] en su trabajo publicado en 2006, donde indicaba que en aquel momento, las fibras naturales como la fibra de lino, sólo estaban disponibles como fibras cortas para compuestos de moldeo por inyección o en forma de mats de fibras cortas dispuestas aleatoriamente (*non-woven mats*). Su estudio [77] fue uno de

los primeros, en abordar el desarrollo de *high performance natural fibre composites*, empleando refuerzos textiles de fibra larga como *UD-tapes* o *woven fabrics*. A partir de largas fibras de lino (*fibre bundles*), con diferente nivel de acabado, agramadas o manualmente peinadas (*scutched fibres and manually hackled fibres*), elaboraron diferentes tipos de tejidos (*biaxial plain weaves, unidirectional fabrics and non-crimp fabrics*). Éstos se emplearon como refuerzo en composites, fabricados mediante RTM para diferentes resinas termoestables, evaluándose sus propiedades mecánicas a tracción y flexión en comparación a composites de fibra de vidrio. A partir de los resultados, los autores concluyeron que *natural fibre composites based on continuous reinforcement* mejoraban sus propiedades mecánicas entre tres y cuatro veces, en comparación con los actuales, en aquel momento, composites de lino con refuerzo no tejido (*non-woven flax composites*). Los nuevos materiales que desarrollaron, claramente no podían competir directamente en términos de resistencia, con los composites de fibra de vidrio. Sin embargo, sí podían competir con los mismos en términos de rigidez, si se tenía en cuenta la baja densidad del lino. Además, sus propiedades eran muy favorables cuando se comparaban con los composites de fibra de vidrio de tipo *non-woven glass composites*.

El interés por el uso de matrices termoestables en *natural fibre composites*, ya se había iniciado unos años antes, por un gran número de razones. Sus mejores propiedades mecánicas, una mejor adhesión fibra/matriz y adicionalmente la posibilidad de emplear otros procesos de fabricación ya establecidos en fibras sintéticas (*hand lay-up, moldeo por compresión, procesos LCM, autoclave, etc*). George et al. [70] prepararon *flax fibre reinforced epoxy composites*, mediante el proceso de moldeo en autoclave, a partir de *unidirectional mats of flax* y *random non woven mats*, con resina epoxi en forma de film adhesivo. Para obtener una mayor adhesión fibra/matriz, las fibras fueron sometidas a diferentes tratamientos químicos (*Alkali, Silane e Isocyanate treatment*), que en aquel momento, 1999, era un tema en desarrollo. Los composites con diferente contenido en fibra, se evaluaron mecánicamente con ensayos de tracción. Como era de esperar, los resultados

mostraron un aumento de la resistencia con el contenido en fibra y mejoraban sus valores si las fibras eran tratadas previamente.

Uno de los primeros trabajos, en el uso de procesos LCM para composites reforzados con fibra de lino, fue el publicado por Oksman et al. [78] sobre *UD flax epoxy composites* fabricados con el proceso de RTM, empleando fibras de la variedad Artic de alta calidad, tradicionalmente enriadas. Los resultados de los ensayos a tracción en la dirección de la fibra mostraron unos valores de módulo elástico entre 15 y 39 GPa y una resistencia entre 32 y 280 MPa, para una fracción en volumen de fibra entre el 21 y 47%. Según los autores, el proceso de RTM mostraba ser un proceso adecuado para composites de fibra natural, cuando laminados de alta calidad fueran requeridos.

En el trabajo de Van de Weyenberg [73] citado anteriormente, se prepararon *UD flax/epoxy composites*, mediante el proceso de autoclave y se ensayaron a tracción en la dirección de la fibra. Los composites con una fracción en volumen de fibra del 50%, presentaban un modulo elástico de 32 GPa y una resistencia de 268 MPa. Además, se analizó el efecto sobre la resistencia a flexión, del tratamiento de la superficie de la fibra para eliminar la humedad. Después del tratamiento con hidróxido de sodio (al 1-3%) de las fibras, el composite con 40% en volumen de fibra, mejoraba la resistencia a flexión, en comparación al que empleaba fibras sin tratar.

Hughes et al [79] estudiaron las propiedades mecánicas de *unidirectional flax fibre reinforced unsaturated polyester resin composites*, obtenidos a partir de largas fibras en forma de “slivers” (agramadas y peinadas) mediante moldeo por compresión. Se estudió con particular interés, el comportamiento en la deformación a tracción. Estos materiales mostraban un característico comportamiento no lineal, en la curva tensión–deformación, con cambios en la pendiente, tras un inicio lineal. En comparación a los composites de fibra de vidrio que exhibían un comportamiento lineal hasta el punto de rotura. Este comportamiento se atribuyó al comportamiento de deformación no lineal de las fibras causado por la presencia de defectos microestructurales “kink bands” y su

efecto sobre la transferencia de carga. A pesar de este comportamiento, en términos de su módulo de Young, podían competir favorablemente con sus equivalentes composites reforzados con fibra de vidrio. En el caso de los composites reforzados unidireccionalmente, para una fracción en volumen de fibra del 57,6% se encontró una resistencia a tracción de 304 MPa.

No es hasta el año 2014, cuando comienzan a aparecer los primeros trabajos publicados, que emplean *tejidos técnicos de lino*, ya disponibles comercialmente, en combinación con procesos LCM para el procesamiento de composites.

En el trabajo de Schuster et al. [80], se realizaron *biocomposite panels* con resinas termoestables de origen renovable (*biobased thermoset resins*) y refuerzo de tejido comercial de lino (305 g/m^2 *unidirectional flax fibre preform*), empleando para su fabricación, el proceso de VARTM con bolsa de vacío. En el estudio, se analizaron una selección de este tipo de resinas por reometría, para evaluar la idoneidad de estas resinas en su empleo en procesos LCM. Entre las resinas se incluían: una resina comercial que incluye triglicéridos epoxidizados derivados de aceites vegetales, para curado en caliente ("*hot curing biobased epoxy*"), una resina comercial de poliéster modificada de curado en frío ("*cold curing bio-based version of unsaturated polyester UP*"), otra resina comercial en base a aceite de soja (*cold curing PU-resin*) y una resina preparada en laboratorio ("*tannin resin*"). Los autores reconocen en su trabajo, que en ese momento, están disponibles a nivel mundial menos de 10 resinas diferentes de origen renovable. Los laminados fabricados se ensayaron mecánicamente (tracción, cizalla, impacto y flexión) para evaluar su comportamiento mecánico en comparación al laminado preparado con una resina epoxi convencional. La calidad de la impregnación del refuerzo se analizó con ultrasonidos y microscopía. Los resultados demostraron que sólo dos de las bioresinas evaluadas (*bio-epoxy* and *UP resin*) están preparadas para su uso en aplicaciones industriales con dichos procesos. Además, los laminados presentaban propiedades a tracción (módulo y resistencia) ligeramente inferiores, en comparación al uso de una resina epoxi convencional.

Kong et al. [81] estudiaron las propiedades mecánicas (tracción, flexión, compresión) de diferentes composites de fibra de lino en matriz de resina de vinilester, empleando fibras unidireccionales o tejido comercial (*2D flax fabrics* 600 g/m²) y proceso VARTM con bolsa de vacío para su fabricación, al inyectar la resina a 1,6 bar y una presión de vacío de 1 bar aplicada en la salida o venteo. Los resultados a tracción de los composites unidireccionales, con una fracción en volumen de fibra del 34%, mostraron una resistencia de 157,5 MPa, mientras que en los composites reforzados con el tejido y un 35% en contenido de fibra, un valor de 76,7 MPa. A compresión, los composites alcanzaban una resistencia de 102,9 y 72,8 MPa para los reforzados unidireccionalmente y con tejido respectivamente. A continuación, basándose en este estudio mecánico previo, los autores realizaron el diseño estructural de un tanque para almacenamiento químico en un vehículo agrícola, mediante software comercial de elementos finitos (MSC Nastran). De acuerdo a los resultados del análisis de tensiones, la máxima tensión de compresión era 17,4 MPa y la de tracción 12,1 MPa. Por tanto, la seguridad estructural del diseño estaba garantizada. Tras el diseño estructural, el estudio se completó con el análisis del flujo de resina en el proceso de fabricación empleando Polyworx RTM-Worx.

Hace unos meses, Phillips y Demaria [82] han publicado un trabajo sobre el efecto de los tratamientos químicos de la fibra en la cinética del proceso y en las propiedades mecánicas de composites lino-epoxi, fabricados por el proceso de infusión. Según los autores, aunque el estudio de la influencia de los tratamientos de las fibras, sobre las propiedades mecánicas ha sido amplio, poco se conoce sobre su efecto en el comportamiento durante el procesado, como la permeabilidad y la respuesta en la compactación. Tejido de lino comercial (*woven flax fabrics 2x2 twill weave*, 550 g/m²) y resina epoxi se emplearon para la fabricación de los composites. Estudiaron el efecto de varios tratamientos de uso común (*alkaline, silane and diluted epoxy treatments*) sobre la cinética del proceso de infusión, así como en las propiedades mecánicas de los composites resultantes. Las técnicas de Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), Microscopía electrónica de Barrido (SEM) y el análisis del ángulo de

contacto en los tejidos tratados, revelaron distintos cambios en su morfología y química. Los laminados se fabricaron mediante el proceso de infusión en un dispositivo experimental específicamente diseñado, a través del cual, la permeabilidad equivalente y el comportamiento en la compactación fueron monitorizados. Los valores de permeabilidad equivalente y la respuesta a la compactación en seco, mostraron no variar significativamente. Una excepción fue el tratamiento alcalino, que resultaba en un incremento del 50% en la permeabilidad equivalente, debido a un incremento en la porosidad, que conduce a un descenso en las propiedades a flexión. Esto fue atribuido a la hinchazón de las fibras, por ello, afirman que las condiciones del tejido durante su tratamiento, es un importante parámetro en el contexto del procesado de composites. La comparación de los datos experimentales del avance del frente y los que predecía el modelo del proceso (*1D resin infusion process model*), confirmaron que los cambios observados en la energía superficial, no daban como resultado un cambio importante en el tiempo de infusión, para el rango de porosidad estudiado. Sin embargo, se sugiere que los cambios en la morfología de la fibra de lino, como un incremento en la fibrilación ("*fibrillation*"), que resulta de los tratamientos químicos, pueden afectar de forma importante a la cinética del proceso, alterando el tiempo de infusión. Finalmente, se realizaron ensayos de flexión y de impacto (Charpy) sobre los laminados. Los primeros demostraron el impacto negativo de los poros sobre la resistencia y el módulo a flexión.

2.3 PROCESOS LCM PARA LA FABRICACIÓN DE GREEN COMPOSITES

Los procesos de conformado por moldeo con transferencia de resina líquida, conocidos comúnmente como Procesos LCM (*"Liquid Composite Moulding Processes"*) son utilizados habitualmente en la fabricación de materiales compuestos de matriz polimérica termoestable reforzados con fibras. Comprenden una gran variedad de procesos (RTM, VARTM, VARI, SCRIMP). Se pueden definir de forma general como, la impregnación con resina termoestable líquida, de un refuerzo fibroso seco, previamente colocado en el interior de un molde cerrado que reproduce la forma y tamaño de la pieza final. La resina es transferida al interior del molde cerrado, por medio de un gradiente de presiones, fluyendo a través de la preforma, impregnándola hasta que todos los espacios entre las fibras se llenan con la resina. Todos los procesos incluyen la compactación del refuerzo antes de la inyección. Una vez el molde está completamente lleno, la resina debe iniciar su proceso de curado o polimerización. Después de alcanzar el grado de curado deseado en la pieza, se realiza la apertura del molde y la pieza es extraída.

Se describen a continuación, los procesos de RTM e Infusión (VARI), pertenecientes a este grupo de procesos LCM, y que han sido empleados a lo largo de este estudio, para el desarrollo del Green Composite Lino-Bioepoxi.

Resin Transfer Moulding (RTM)

Proceso de Moldeo por Transferencia de Resina en molde cerrado, compuesto por dos superficies, ambas rígidas (molde y contramolde), a donde se transfiere o inyecta la resina a presión o a caudal constante. La *Figura 2.18* muestra un esquema de las etapas del proceso. Una variante de este proceso, es VARTM (*Vacuum Assisted RTM*), que utiliza la misma configuración del molde, ambos rígidos, pero con presión manométrica negativa en la cavidad. El vacío permite extraer inicialmente el aire del

interior del molde/preforma, lo que previene la aparición de defectos en la pieza, por aire atrapado (poros) y aumenta la diferencia de presión para la entrada de la resina.

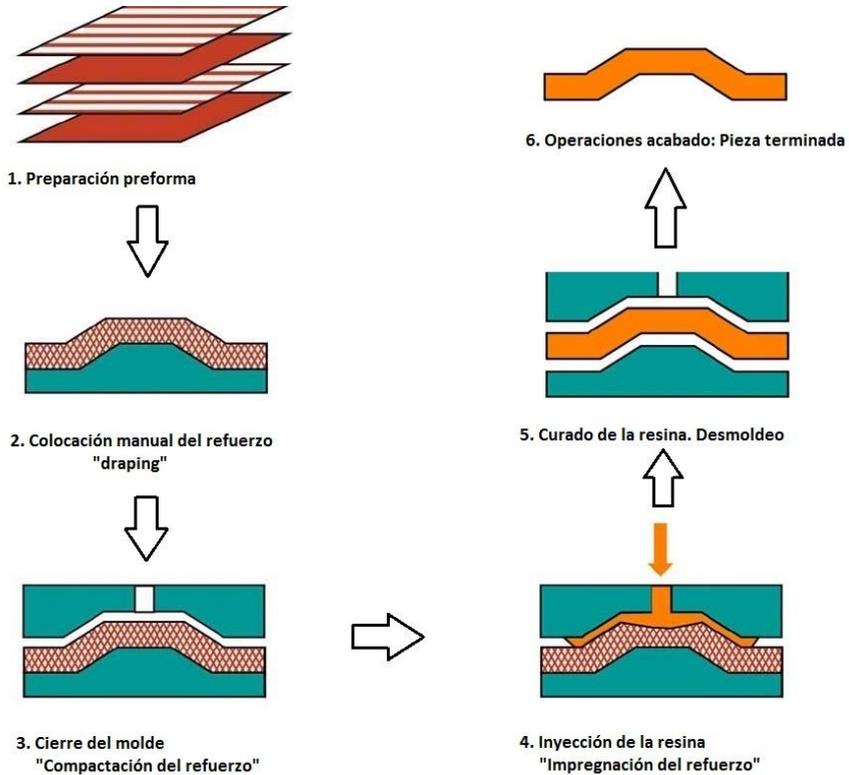


Figura 2.18: Esquema de las etapas del Proceso RTM

Vacuum Assisted Resin Infusion (VARI)

El Proceso de Infusión asistido por vacío, conocido comúnmente como *Vacuum Infusion (VI)* o simplemente *Infusion Process*, es un proceso en molde cerrado que presenta similitud en las etapas necesarias con el proceso de RTM. La principal diferencia es la sustitución de una de las dos partes rígidas del molde, por una fina

membrana de plástico “semi-molde flexible”, conocida como bolsa de vacío (“*vacuum bag*”). El refuerzo se coloca sobre la parte rígida del molde, con dos capas desechables sobre el mismo, una capa para reducir el tiempo de llenado, conocida como medio de distribución (“*flow or distribution medium*”) y otra denominada “*peel ply*” para facilitar la retirada en la pieza de la bolsa de vacío, con las capas anteriores. La *Figura 2.19* muestra un esquema de la preparación del molde con la bolsa de vacío y las etapas del proceso. Tras colocar los puntos de entrada y salida de la resina, la bolsa de vacío es sellada al semi-molde rígido con una cinta adhesiva “*tacky tape sealant*”. Aplicando el vacío en la salida o venteo, se extrae el aire de la cavidad del molde para compactar la preforma entre la bolsa de vacío y el molde, y para someter a la resina a una diferencia de presión. Como resultado, la resina se introduce en el molde y fluye a través de la preforma compactada.

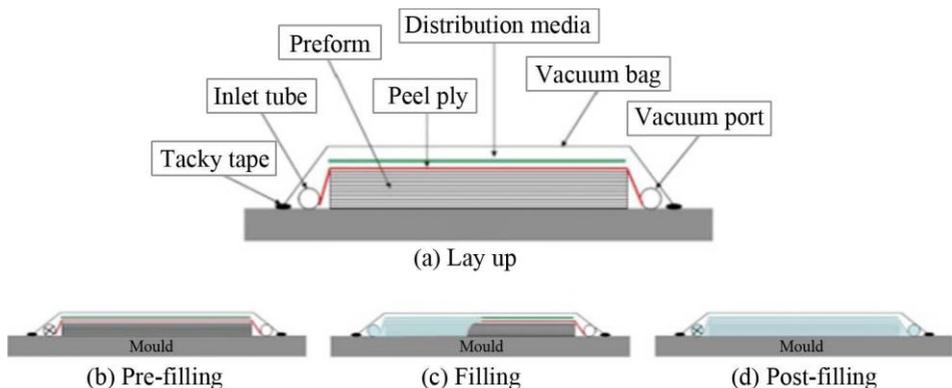


Figura 2.19: Esquema de las etapas del Proceso de Infusión “VARI-Vacuum Infusion” [80]

La flexibilidad de la bolsa de vacío introduce un aspecto nuevo, no presente en el proceso de RTM. El campo de presiones del fluido que induce el flujo, modifica localmente el estado de compactación del refuerzo, y en última instancia altera la permeabilidad. Además, la alta permeabilidad del *flow medium* que favorece el flujo y reduce el tiempo de infusión, puede sin embargo, inducir un flujo a través del espesor

del refuerzo. Se forma un frente de avance tridimensional que avanza en primer lugar a través del medio de infusión y disminuye en el refuerzo.

Puntualizar que hay autores, según las referencias que se consulten, para los cuales *Vacuum Assisted Resin Transfer Moulding* (VARTM) simplemente significa, que la presión de vacío es aplicada en la salida o venteo del molde. Por tanto, cualquier forma de proceso LCM en el que se emplea el vacío en el venteo, podría calificarse como VARTM. Sin embargo, el acrónimo VARTM es principalmente aplicado, en muchos trabajos publicados, al proceso de *Vacuum Infusion* (VI). Esto es, el proceso donde el composite se forma utilizando un único semimolde rígido y una fina membrana flexible sobre el refuerzo, con la presión atmosférica externa comprimiendo el refuerzo contra el semimolde rígido. De acuerdo a esto, al identificar VARTM con VI, esta definición se contradice, o podría crear confusión, respecto a la descripción generalmente aceptada, indicada anteriormente para RTM, VARTM y VI.

Para el desarrollo de este trabajo, se utilizarán los procesos de *Resin Transfer Moulding* (RTM) en adelante moldeo por transferencia de resina o RTM, y el proceso de *Vacuum Assisted Resin Infusion* (VARI) denominado en adelante *Vacuum Infusion* (VI) o proceso de Infusión.

Incertidumbre en la fabricación de composites mediante procesos LCM

La fabricación de composites de matriz termoestable mediante procesos de transferencia de resina líquida, implica a procesos de diferente naturaleza y a diferentes escalas. Cada una de las etapas principales del proceso de fabricación, compactación, impregnación y curado, introduce variabilidad al propio proceso, creando fuertes dependencias entre los parámetros del proceso y su variabilidad y las propiedades del composite final. A estas etapas, habría que añadir la variabilidad o incertidumbre asociada a otros fenómenos involucrados, tales como la deformación

del refuerzo “*draping*” en el caso de geometrías complejas, o la formación de poros. Cada una de estas fuentes de incertidumbre son analizadas en el trabajo de *review* de Mesogitis et al. [83] para la fabricación de composites termoestables, y cuyas interdependencias se muestran en el esquema de la *Figura 2.20*. Todos estos aspectos han sido estudiados ampliamente y continúan siéndolo en el campo de los composites termoestables de fibra sintética, no así, en el campo de los composites de fibra natural, con un nivel de investigación y desarrollo en este momento, muy inferior. Por ello, este marco de la incertidumbre en la fabricación de composites permite situar y definir el alcance del presente trabajo, como propuesta de partida para la caracterización y fabricación de *high performance green composites*, reforzados con tejido de fibra natural y matriz termoestable de origen natural. En los próximos capítulos, se abordarán los aspectos relacionados con la impregnación del tejido, su comportamiento en la compactación, su degradación térmica y el curado de la resina.

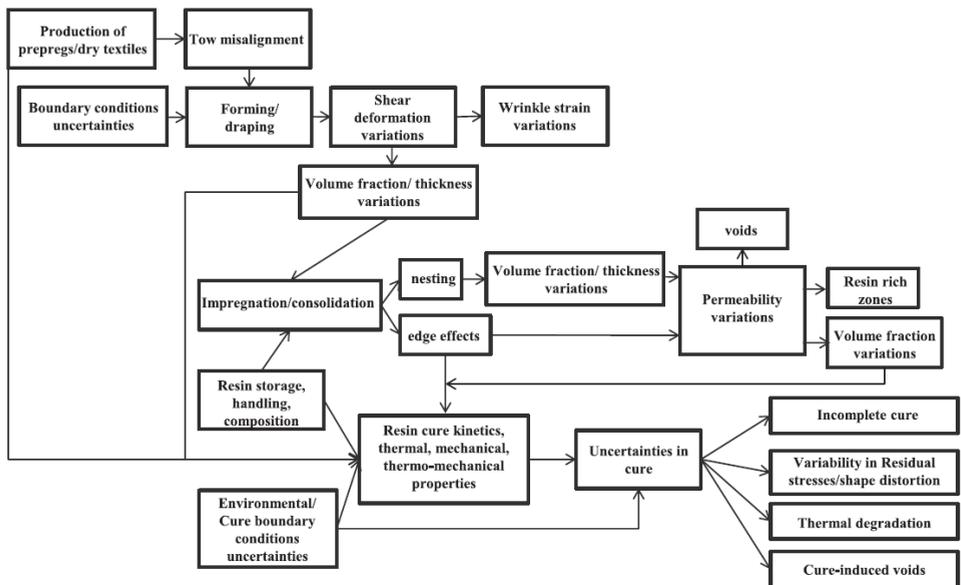


Figura 2.20: Esquema de las interdependencias en la fabricación de composites de matriz termoestable [83]

2.4 REFERENCIAS

- [1]. Green Composites. Polymer composites and environment. Ed. Caroline Baillie. Woodhead Publishing Limited. Cambridge, England 2004.
- [2]. Meier, M.A.R, Metzger J.O, Schubert U.S. Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science. *Chemical Society Reviews* 2007, 36, 1788-1802.
- [3]. Raquez J.M, Deleglise M, Lacrampe M.F, Krawczak P. Thermosetting (bio) materials derived from renewable resources: a critical review. *Progress in Polymer Science* 2010, 35, 487-509.
- [4]. Tan S.G, Chow W.S. Vegetable Oils and Its Greener Epoxy Blends: A Review. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 2010, 49, 1581-1590.
- [5]. Palmese G.R, Kusefoglu S.H, Wool R.P. Development and application of triglyceride-based polymers and composites. *Journal of Applied Polymer Science* 2001, 82, 703-723.
- [6]. Ilardo C.S, Schoepfle B.O. Epoxy Resins Systems Based on Epoxidized Soybean Oil and HET Anhydride. *Industrial & Engineering Chemistry* 1960, 52, 323-324.
- [7]. Miyagawa H, Mohanty A. K, Misra M, Drzal L.T. Thermo-Physical and Impact Properties of Epoxy Containing Epoxidized Linseed Oil, 1. Anhydride-Cured Epoxy. *Macromolecular materials engineering* 2004, 289, 629-635.
- [8]. Miyagawa H, Misra M, Drzal L.T, Mohanty A.K. Fracture toughness and impact strength of anhydride-cured biobased epoxy. *Polymer Engineering and Science* 2005, 45, 487-495.
- [9]. Gupta A.P, Ahmad S, Dev A. Modification of novel bio-based resin-epoxidized soybean oil by conventional epoxy resin. *Polymer Engineering and Science* 2011, 51, 087-1091.
- [10]. Fombuena V, Sanchez-Nacher L, Samper M, Juarez D, Balart R. Study of the Properties of Thermoset Materials Derived from Epoxidized Soybean Oil and Protein Fillers. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 2013, 90, 449-457.
- [11]. Stemmelen M, Pessel F, Lapinte V, Caillol S, Habas J.P, Robin J.J. A fully biobased epoxy resin from vegetable oils: From the synthesis of the precursors by thiol-ene reaction to the study of the final material. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 2011, 49, 2434-2444.
- [12]. Wang R, Schuman T.P. Vegetable oil-derived epoxy monomers and polymer blends: A comparative study with review. *eXPRESS Polymer Letters* 2013, 7, 272-292.
- [13]. FAO. *Food and Agriculture Organization of the United Nations*. Año Internacional de las Fibras Naturales. <http://www.naturalfibres2009.org> [acceso: Junio 2015]
- [14]. Wambua P, Ivens J, Verpoest I. Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics? *Composites Science and Technology* 2003, 63, 1259-1264.
- [15]. Shah D.U, Schubel P.J, Clifford M.J. Can flax replace E-glass in structural composites? A small wind turbine blade case study. *Composites Part B* 2013, 52, 172-181.
- [16]. Joshia S.V, Drzal L.T, Mohanty A.K, Arora S. Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites? *Composites Part A* 2004, 35 371-376.

- [17]. Dissanayake N, Summerscales J, Grove S, Singh M. Life cycle impact assessment of flax fibre for the reinforcement of composites. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy* 2009, 3, 245-248.
- [18]. Le Duigou A, Davies P, Baley C. Environmental Impact Analysis of the production of flax fibres to be used as composite material reinforcement. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy* 2011, 5, 153-165.
- [19]. Dittenber D.B, GangaRao H.VS. Critical review of recent publications on use of natural composites in infrastructure. *Composites Part A* 2012, 43, 1419-1429.
- [20]. FAOSTAT. Dirección de Estadística de la FAO. <http://faostat3.fao.org> [acceso: Agosto 2015]
- [21]. Carus M, Eder A, Dammer L, et al. WPC/NFC Market Study 2014-10 (Update 2015-06). Wood-Plastic Composites (WPC) and Natural Fibre Composites (NFC): European and Global Markets 2012 and Future Trends in Automotive and Construction. *nova-Institut GmbH*. <http://www.bio-based.eu/markets> [acceso: Julio 2015]
- [22]. Anonymous. Auto body made of plastics resists denting under hard blows. *Popular mechanics magazine* 1941, 76(6), p.12.
- [23]. The European Confederation of Linen and Hemp (CELC). <http://www.europeanflax.com> [acceso: Agosto 2015]
- [24]. Flax Council of Canada. <http://flaxcouncil.ca>
- [25]. Haman K, Badrinarayanan P, Kessler M.R. Cure characterization of the ring-opening metathesis polymerization of linseed oil-based thermosetting resins. *Polymer International* 2009, 58, 738-744.
- [26]. Pfister D.P, Larock R.C. Green composites from a conjugated linseed oil-based resin and wheat straw. *Composites Part A* 2010, 41, 1279-1288.
- [27]. Martini, D. S.; Braga, B. A.; Samios, D. On the curing of linseed oil epoxidized methyl esters with different cyclic dicarboxylic anhydrides. *Polymer* 2009, 50, 2919-2925.
- [28]. Lazko J, Dupré B, Dheilly R.M, Quéneudec M. Biocomposites based on flax short fibres and linseed oil. *Industrial Crops and Products* 2011, 33, 317-324.
- [29]. Pillin I, Kervoelen A, Bourmaud A, Goimard J, Montrela N, Baley C. Could oleaginous flax fibers be used as reinforcement for polymers?. *Industrial Crops and Products* 2011, 34, 1556-1563.
- [30]. Kulma A, Zuk M, Long S.H et al. Biotechnology of fibrous flax in Europe and China. *Industrial Crops and Products* 2015, 68, 50-59.
- [31]. Bledzki A.K, Reihmane S, Gassan J. Properties and Modification Methods for Vegetable Fibers. *Journal of Applied Polymer Science* 1996, 59, 1329-1336.
- [32]. Taj S, Munawar M.A, Khan S. Natural Fiber-Reinforced Polymer Composites. *Proceedings of the Pakistan Academy of Sciences* 2007, 44, 129-144.
- [33]. Kabir M.M, Wang H, Lau K.T, Cardona F. Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview. *Composites Part B* 2012, 43, 2883-2892.

- [34]. Francucci G, Rodriguez E. Processing of Plant Fiber Composites by Liquid Molding Techniques: An Overview. *Polymer Composites* 2014, DOI 10.1002/pc
- [35]. Brett C, Waldron K. Physiology and biochemistry of plant cell walls. 2 London: Chapman & Hall 1996.
- [36]. Rong M.Z, Zhang M.Q, Liu Y, Yang G.C, Zeng H.M. The effect of fiber treatment on the mechanical properties of unidirectional sisal-reinforced epoxy composites. *Composites Science and Technology* 2001, 61, 1437-1447.
- [37]. Charlet K, Jernot J.P, Gomina M, Bréard J, Morvan C, Baley C. Influence of an Agatha flax fibre location in a stem on its mechanical, chemical and morphological properties. *Composites Science and Technology* 2009, 69, 1399-1403.
- [38]. Roland JC, Mosiniak M, Roland D. Dynamique du positionnement de la cellulose dans les parois des fibres textiles du lin (*Linum usitatissimum*). *Acta Botanica Gallica* 1995, 142, 463-84.
- [39]. Wang HH, Drummont JG, Reath SM, Hunt K, Watson PA. An improved fibril angle measurement method for wood fibres. *Wood Science Technology* 2001, 34, 493-503.
- [40]. Zeng X, Mooney S.J, Sturrock C.J, Assessing the effect of fibre extraction processes on the strength of flax fibre reinforcement. *Composites Part A* 2015, 70, 1-7.
- [41]. Rask M, Madsen B, Sørensen B.F, Fife J.L, Martyniuk K, Lauridsen E.M. In situ observations of microscale damage evolution in unidirectional natural fibre composites. *Composites Part A* 2012, 43, 1639-1649.
- [42]. John MJ, Anandjiwala RD. Recent developments in chemical modification and characterization of natural fiber-reinforced composites. *Polymer Composites* 2008, 29 187-207.
- [43]. Baley C. Analysis of the flax fibres tensile behaviour and analysis of the tensile stiffness increase. *Composites Part A* 2002, 33, 939-948.
- [44]. Bourmaud A, Morvan C, Bouali A, Placet V, Perré P, Baley C. Relationships between micro-fibrillar angle, mechanical properties and biochemical composition of flax fibers. *Industrial Crops and Products* 2013, 44, 343-351.
- [45]. Hughes M, Carpenter J, Hill C. Deformation and fracture behaviour of flax fibre reinforced thermosetting polymer matrix composites. *Journal of Materials Science* 2007, 42, 2499-2511.
- [46]. Summerscales J, Dissanayake N, Virk A, Hall W. A review of bast fibres and their composites. Part 1- Fibres as reinforcements. *Composites Part A* 2010, 41, 1329-1335.
- [47]. Charlet K, Jernot J.P, Breard J, Gomina M. Scattering of morphological and mechanical properties of flax fibres. *Industrial Crops and Products* 2010, 32, 220-224.
- [48]. Mohanty AK, Misra M, Drzal LT. Surface modifications of natural fibers and performance of the resulting biocomposites: an overview. *Composite Interfaces* 2001, 8, 313-343.
- [49]. Symington MC, Banks WM, West OD, Pethrick RA. Tensile testing of cellulose based natural fibers for structural composite applications. *Journal of Composite Materials* 2009,43, 1083-1108.
- [50]. Xie Y, Hill C.A.S, Xiao Z, Militz H, Mai C. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. *Composites Part A* 2010, 41, 806-819.

- [51]. La Mantia F.P, Morreale M. Green composites: A brief review. *Composites Part A* 2001, 42, 579-588.
- [52]. Gourier C, Le Duigou A, Bourmaud A, Baley C. Mechanical analysis of elementary flax fibre tensile properties after different thermal cycles. *Composites Part A* 2014, 64, 159-166.
- [53]. Charlet K, Eve S, Jernot JP, Gomina M, Breard J. Tensile deformation of a flax fibre. *Proceeding Engineering* 2009, 1, 233-236.
- [54]. Lefeuvre A, Bourmaud A, Morvan C, Baley C. Elementary flax fibre tensile properties: Correlation between stress-strain behaviour and fibre composition. *Industrial Crops and Products* 2014, 52, 762-769.
- [55]. Keryvin V, Lan M, Bourmaud A, Parenteau T, Charleux L, Baley C. Analysis of flax fibres viscoelastic behaviour at micro and nano scales. *Composites Part A* 2015, 68, 219-225.
- [56]. Poilane C, Cherif Z.E, Richard F, Vivet A, et al. Polymer reinforced by flax fibres as a viscoelastoplastic material. *Composite Structures* 2014, 112, 100-112.
- [57]. Andersons J, Porike E, et al. Modeling strength scatter of elementary flax fibers: The effect of mechanical damage and geometrical characteristics. *Composites Part A* 2011, 42, 543-549.
- [58]. Charlet K, Béakou K. Mechanical properties of interfaces within a flax bundle-Part I: Experimental analysis. *International Journal of Adhesion & Adhesives* 2011, 31, 875-881.
- [59]. Béakou K, Charlet K. Mechanical properties of interfaces within a flax bundle-Part II: Numerical analysis. *International Journal of Adhesion & Adhesives* 2013, 43, 54-59.
- [60]. Le Duigou A, Kervoelen A, Le Grand A, Nardin M, Baley C. Interfacial properties of flax fibre-epoxy resin systems: Existence of a complex interphase. *Composites Science and Technology* 2014, 100, 152-157.
- [61]. Charlet K, Baley C, Morvan C, Jernot J.P, Gomina M, Breard J. Characteristics of Hermès flax fibres as a function of their location in the stem and properties of the derived unidirectional composites. *Composites Part A* 2007, 38, 1912-1921.
- [62]. Destaing F, Jernot J.P, Jouannot-Chesney P, Gomina M, Bréard J. Comparison of morphological and mechanical properties of seven varieties of flax fibres. *18th International Conference on Composite Materials (ICCM-18)*. Jeju Island, Korea 2011.
- [63]. Baley C, Bourmaud A. Average tensile properties of French elementary flax fibers. *Materials Letters* 2014, 122, 159-161.
- [64]. Van de Weyenberg I, Ivensa J, De Costerb A, Kinob B, Baetensb E, Verpoest I. Influence of processing and chemical treatment of flax fibres on their composites. *Composites Science and Technology* 2003, 63, 1241-1246.
- [65]. Baley C, Le Duigou A, Bourmaud A, et al. Influence of drying on the mechanical behaviour of flax fibres and their unidirectional composites. *Composites Part A* 2012, 43, 1226-1233.
- [66]. Zeng X, Mooney S, Sturrock C. Assessing the effect of fibre extraction processes on the strength of flax fibre reinforcement. *Composites Part A* 2015, 70, 1-7.
- [67]. Alix S, Lebrun L, Marais S, Philippe E, Bourmaud A, Baley C, Morvan C. Pectinase treatments on technical fibres of flax: Effects on water sorption and mechanical properties *Carbohydrate Polymers* 2012, 87, 177-185.

- [68]. Nair G.R, Rho D,Yaylayan V, Raghavan V. Microwave assisted retting - A novel method of processing of flax stems. *Biosystem Engineering* 2013, 116, 427-435.
- [69]. Ruan P, Du J, Garipey Y, Raghavan V. Characterization of radio frequency assisted water retting and flax fibers obtained. *Industrial Crops and Products* 2015, 69, 228-237.
- [70]. George J, Ivens J, Verpoest I. Mechanical properties of flax fibre reinforced epoxy composites. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* 1999, 272, 41-45.
- [71]. Stamboulis A, Baillie C.A, Peijs T. Effects of environmental conditions on mechanical and physical properties of flax fibers. *Composites Part A* 2001, 32, 1105-1115.
- [72]. Cantero G, Arbelaiz A, Llano-Ponte R, Mondragón I. Effects of fibre treatment on wettability and mechanical behavior of flax/polypropylene composites. *Composites Science and Technology* 2003, 63, 124-1254.
- [73]. Van de Weyenberg I, Chi Truong T, Vangrimde B, Verpoest I. Improving the properties of UD flax fibre reinforced composites by applying an alkaline fibre treatment. *Composites Part A* 2006, 37, 1368-1376.
- [74]. Stuart T, Liu Q, Hughes M, McCall R.D, Sharma H.S.S, Norton A. Estructural biocomposites from flax—Part I: Effect of bio-technical fibre modification on composite properties. *Composites Part A* 2006, 37, 393-404.
- [75]. Heijenrath R, Peijs T. Natural fibre mat reinforced thermoplastic composites based on flax fibres and polypropylene. *Advanced Composite Letters* 1996, 5, 81-85.
- [76]. Garkhail S.K, Heijenrath R.W.H, Peijs T. Mechanical properties of natural-fibre-mat reinforced thermoplastics based on flax fibres and polypropylene. *Journal of Applied Composite Materials* 2000, 7, 351-372.
- [77]. Goutianos S, Peijs T, Nystrom B, Skrifvars M. Development of Flax Fibre based Textile Reinforcements for Composite Applications. *Journal of Applied Composite Materials* 2006, 13, 199-215.
- [78]. Oksman K. High quality flax fibre composites manufactured by the resin transfer molding process. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 2001, 20, 621-627.
- [79]. Hughes M, Carpenter J, Hill C. Deformation and fracture behaviour of flax fibre reinforced thermosetting polymer matrix composites. *Journal of Material Science* 2007, 42, 2499-2511.
- [80]. Schuster J, Govignon Q, Bickerton S. Processability of Biobased Thermoset Resins and Flax Fibres Reinforcements Using Vacuum Assisted Resin Transfer Moulding. *Open Journal of Composite Materials* 2014, 4, 1-11.
- [81]. Kong C, Park H, Lee J. Study on structural design and analysis of flax natural fiber composite tank manufactured by vacuum assisted resin transfer molding. *Materials Letters* 2014,130,21-25.
- [82]. Phillips S, Kuo P.Y, Demaria C, Lessard L, et al. Effect of Common Chemical Treatments on the Process Kinetics and Mechanical Properties of Flax/Epoxy Composites Manufactured by Resin Infusion. *Journal Polymer Environment* 2015. DOI 10.1007/s10924-015-0709-8.
- [83]. Mesogitis T.S, Skordos A.A, Long A.C. Uncertainty in the manufacturing of fibrous thermosetting composites: A review. *Composites Part A* 2014, 57, 67-75.

Capítulo 3

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 MATERIALES

A lo largo de la presente Tesis Doctoral se han desarrollado composites termoestables reforzados con tejido de fibra natural vegetal, a partir de fibra de lino y bioresina epoxi disponible comercialmente. Por el origen natural del refuerzo y la formulación parcial en base a componentes renovables de la resina epoxi utilizada, el composite se puede considerar procedente de fuentes renovables, por ello, será denominado como *Green Composite* por su menor impacto ambiental. La selección del tipo de refuerzo en forma de tejido, se ha realizado en base al objetivo de fabricar un composite de fibra natural con buenas prestaciones mecánicas "*high performance natural fibre reinforced composite*".

La fabricación del composite se ha realizado con procesos de moldeo con resina líquida o transferencia de resina (Procesos LCM- *Liquid Composite Moulding*), comentados en el capítulo anterior, en concreto Moldeo por Transferencia de Resina (*Resin Transfer Moulding-RTM*) y Proceso de Infusión (*Vacuum Infusion-VI*). La preparación de las muestras para determinar las propiedades mecánicas del composite, estudiar su comportamiento de absorción en agua y para el análisis térmico de la resina curada y del propio composite, se han realizado mediante el proceso de RTM. El prototipo de la pieza objeto de la simulación numérica del proceso de fabricación, se ha realizado con el proceso de Infusión. La preparación de muestras de tejido para su caracterización, mediante la medida de su permeabilidad y comportamiento en la compactación se describirán en los capítulos correspondientes.

a) Refuerzo de fibra natural: **TEJIDO DE LINO**

El lino es la fibra natural vegetal elegida como refuerzo para la fabricación del *Green Composite*, en forma de tejido bidireccional ($0^{\circ}/90^{\circ}$) equilibrado con densidad superficial de 200 g/m^2 . Fabricado y distribuido por la empresa Lineo (Bélgica), bajo el nombre comercial de FLAXPLY© y denominado como *Balanced Woven Fabric - 0/90*. El tejido se suministra en forma de bobina con anchura de 1 m y un coste aproximado de

15,50 €/m², impuestos no incluidos (*precio Año 2014*). La *Tabla 3.1* muestra las propiedades físicas y mecánicas de la fibra de lino facilitadas por el fabricante, en comparación a otras fibras. El fabricante ha sometido al tejido a un tratamiento con el doble objetivo de protegerlo frente a la absorción de humedad, y crear una fuerte unión/adhesión con la resina en la interfase fibra–matriz. Sin embargo, la información sobre el tipo de tratamiento aplicado (*Capítulo 2- Tratamientos de modificación de la superficie de la fibra natural*), no se ha facilitado por ser un proceso patentado.

Tabla 3.1: Propiedades de la fibra de lino en comparación a otras fibras según su fabricante

	Lino	Vidrio E	Carbono	Kevlar 49
<i>Densidad (g/cm³)</i>	1,45	2,55	1,8	1,49
<i>Módulo E-Young específico (GPa/g/cm³)³</i>	55	30	127	90
<i>Resistencia específica (MPa/g/cm³)</i>	1034	980	2111	2500
<i>Elongación en rotura (%)</i>	2	4,5	1,5	2,5

El refuerzo elegido es un *tejido biaxial* utilizado para aplicaciones donde por requerimientos de uso se necesiten fibras en varias orientaciones distintas, en concreto 0°/90°. Al estar realizado por el *entrecruzamiento* de fibras en direcciones perpendiculares se denomina *tejido tipo WOVEN*. El entrecruzamiento de las fibras en la dirección de la urdimbre (0°) y de la trama (90°) sigue un patrón regular en función del tipo de dicho patrón. Los tejidos *woven* se clasifican en *Tafetán*, *Sarga* o *Satén*. La capacidad del tejido para adaptarse a superficies irregulares, su suavidad superficial y su propia integridad dependen en gran medida del tipo de patrón. El tejido de lino seleccionado (*Figura 3.1*) es de tipo *SARGA* (en inglés “*twill*”), lo que significa que una o más fibras de la urdimbre pasan alternativamente sobre dos o más fibras de la trama, produciendo un efecto visual de orientación diagonal. En concreto en este caso, como

se observa en el dibujo de la *Figura 3.1*, la fibra de la urdimbre pasa sobre *dos fibras* de la trama de forma repetitiva, por ello el fabricante lo clasifica como “*TWILL 2/2*”.

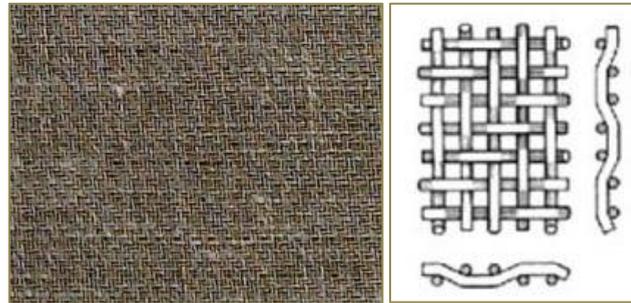


Figura 3.1: Tejido de lino FLAXPLY® tipo SARGA

El tejido *Sarga* destaca en comparación a los otros tipos, por su facilidad de conformado, su gran estabilidad por el diseño en diagonal y como el ondulado debido al entrecruzamiento es menor, presenta una mayor suavidad superficial y mejora las propiedades mecánicas de la pieza final. En el tejido tipo *Tafetán*, cada hilo de fibra en la dirección de la urdimbre pasa alternativamente sobre y por debajo de uno en la dirección de la trama, convirtiéndolo en un tejido simétrico pero con un alto nivel de ondulaciones. Tiene buena estabilidad, pero es más difícil tejerlo. Por su parte, el tejido *Satén* es una variante de la *sarga* con menos puntos de entrecruzamiento, que lo convierte en un tejido muy liso por la baja ondulación de sus fibras. Sin embargo, tiene menor estabilidad y simetría que los otros. La asimetría se manifiesta por tener en una cara la mayoría de las fibras orientadas según la urdimbre, mientras que en la otra cara las tiene mayoritariamente en la dirección de la trama.

b) Matriz termoestable en base a componentes renovables: BIOEPOXI

Como matriz polimérica se ha elegido una bioresina epoxi disponible en el mercado, fabricada por la compañía Entropy Resins Inc. (EE.UU) bajo el nombre comercial de *SUPER SAP® CLR Epoxy* y distribuida en Europa por Ferrer-Dalmau (Barcelona). Esta resina “*sustainable epoxy*”, como así la denomina su fabricante, es

una resina epoxi modificada, en cuya formulación se han reemplazado parcialmente componentes derivados del petróleo por biomateriales renovables, procedentes de derivados o residuos de otros procesos industriales, como la producción de pulpa de madera y de bio-fuel (Figura 3.2). En concreto, contiene aceite epoxidizado de pino (*epoxidized pine oil*) y derivados de la producción de bio-fuel (*waste and non-food grade vegetable oils*). Estos componentes naturales tienen una excelente elongación y propiedades de adhesión excepcionalmente altas. Esta resina puede ser catalogada por su origen como “*bio-based epoxy*”, en adelante *bioepoxi*. Según su fabricante, alcanza un bio-contenido en masa entre el 30,8% y el 45,2%, empleando para su cálculo el *bio-carbon content number*, de acuerdo a la norma ASTM D6866 y su estructura molecular.

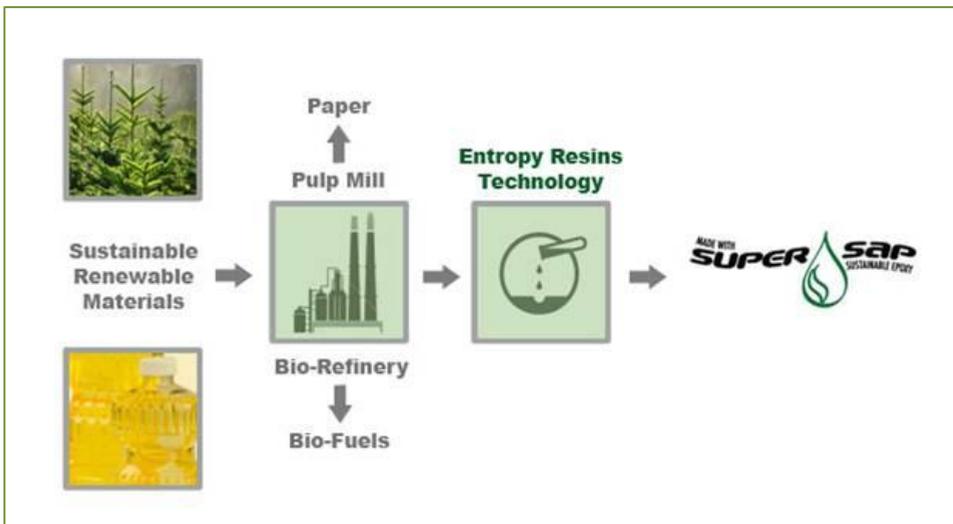


Figura 3.2: Proceso de fabricación SUPER SAP® [Fuente: www.entropyresins.eu]

El agente de curado o endurecedor empleado es suministrado por el mismo fabricante con la denominación *SUPER SAP® INF Hardener*, y en concreto del tipo *Infusion Fast Hardener INFO2*. Es una poliamina alifática para el curado de resinas epoxi, con un ratio en peso para la mezcla resina-endurecedor de 100:33. El sistema epoxi (resina-endurecedor) tiene un bio-contenido en masa en la mezcla del 21%-30%,

un tiempo de gel de 45' a 25 °C y una temperatura de transición vítrea (T_g) de 115 °C, según la información facilitada por el fabricante. La resina y el endurecedor tienen un coste aproximado respectivamente de 31 €/Kg y 17 €/Kg, IVA no incluido (*Precios Año 2014*), lo que supone un coste de 33,50 €/Kg para la mezcla durante la fabricación de un pieza.

Las composiciones químicas exactas de ambos productos no se conocen, por secreto industrial de la marca, pero de acuerdo a la información de la Hoja de Seguridad, sus componentes mayoritarios son:

Resina: “*Epoxidized Pine Oils, Bisphenol A/F type epoxy resin, Benzyl Alcohol, and proprietary reactive epoxy diluents*”.

Endurecedor: “*Polyoxypropylenediamine (30-60% WT); Cyclohexanemethanamine, 5-amino- 1,3,3-trimethyl- Isophoronediamine (20-50%WT); Triethanolamine (10-20%WT); Tris-2,4,6-dimethylaminomethyl)phenol (<10%WT); Benzyl Alcohol (<10%WT)*”

La *Tabla 3.2* muestra las propiedades mecánicas (ISO 527) del sistema epoxi, curado a 25 °C durante 24h y con un post-curado de 2h a 50 °C, facilitadas por el fabricante.

Tabla 3.2: Propiedades mecánicas del sistema epoxy según su fabricante

SUPER SAP® CLR Epoxy	
+	
Infusion Fast Hardener	
Módulo E-Young (GPa)	4,27
Resistencia tracción (MPa)	69,64
Módulo Flexión (GPa)	3,79
Resistencia flexión (MPa)	110,32
Elongación en rotura (%)	2

3.2 PROCESOS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

La Figura 3.3 presenta un diagrama de flujo del proceso realizado para caracterizar, fabricar y simular el *green composite* objeto de este estudio, y que constituye el marco metodológico de esta Tesis.

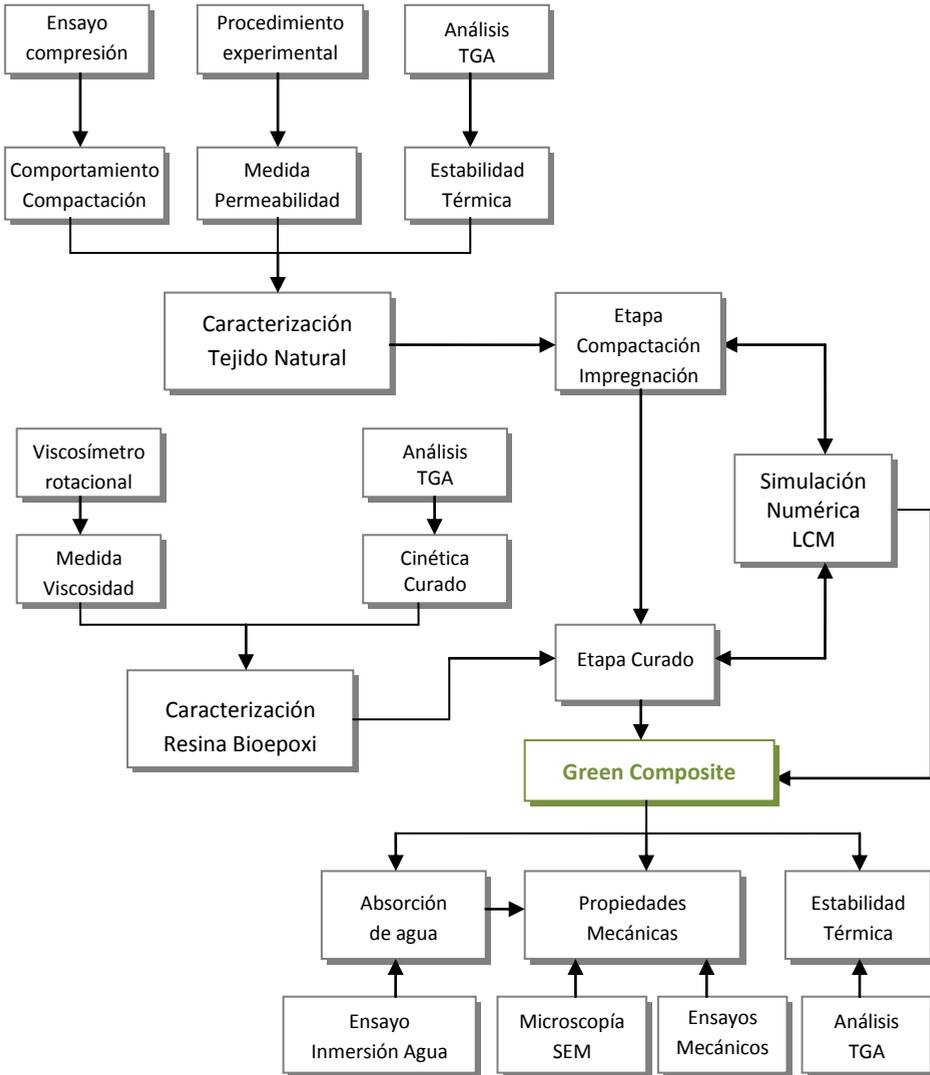


Figura 3.3: Diagrama flujo de la caracterización, fabricación y simulación del Green Composite

La caracterización de los materiales base (*refuerzo, matriz polimérica*), y su correspondiente *green composite* se ha realizado a través de un conjunto de procesos y técnicas y/o ensayos experimentales.

La caracterización del tejido de fibra natural de lino se realizó mediante procedimiento experimental para la medida de su permeabilidad, ensayo mecánico de compresión para conocer su comportamiento en la compactación, y análisis térmico mediante Termogravimetría (*TGA*) para conocer su proceso de degradación con la temperatura, estableciendo la temperatura a la que se iniciaría su descomposición térmica.

La caracterización de la resina se realizó mediante análisis térmico (*TGA*) de muestras de resina sólida, previamente curada para obtener el modelo cinético del proceso/s de descomposición térmica presentes en el material. A partir de los resultados (*modelo cinético*) del proceso de descomposición térmica, se propone como aportación en este trabajo, poder deducir el modelo cinético para la reacción del proceso de curado de la resina. El estudio se completa con la medición experimental de su viscosidad, en función de la temperatura y tiempo durante el curado a temperatura ambiente.

La caracterización del *green composite* se realizó desde el punto de vista de su comportamiento mecánico, de absorción de agua y de degradación térmica. Para obtener sus propiedades mecánicas, mediante ensayos de tracción y flexión en tres puntos. Proceso experimental de absorción de agua para conocer su modelo de comportamiento en absorción de agua y su influencia en las propiedades mecánicas. Incluye además un análisis morfológico, mediante Microscopía Electrónica de Barrido (*SEM*), para la observación de las superficies de fractura a tracción que permita comprender el efecto de la absorción de agua sobre la microestructura. Finalmente, se realiza también el análisis térmico (*TGA*) para conocer la degradación del *composite* con la temperatura.

Para una mejor interpretación y lectura del documento de esta Tesis, se incluye a continuación únicamente, una breve descripción de cada uno de los procedimientos y/o técnicas experimentales con los equipos utilizados. El contenido se desarrolla en cada uno de los capítulos correspondientes.

3.2.1 Procedimientos experimentales

a) Procedimiento experimental para la medida de la permeabilidad del tejido de lino

La permeabilidad caracteriza la facilidad relativa de un líquido viscoso a impregnar un medio poroso, en este caso, el tejido de lino empleado como refuerzo en el composite. Esta propiedad física del refuerzo depende de la fracción en volumen de fibra y por tanto, de su grado de compactación. Se ha determinado la permeabilidad del refuerzo en sus direcciones principales (K_1 , K_2), a partir de las medidas experimentales de permeabilidad en las direcciones de la trama (0°), la urdimbre (90°), y una combinación de ambas (45°) en condiciones de flujo lineal insaturado a presión de inyección constante (*Figura 3.4*).

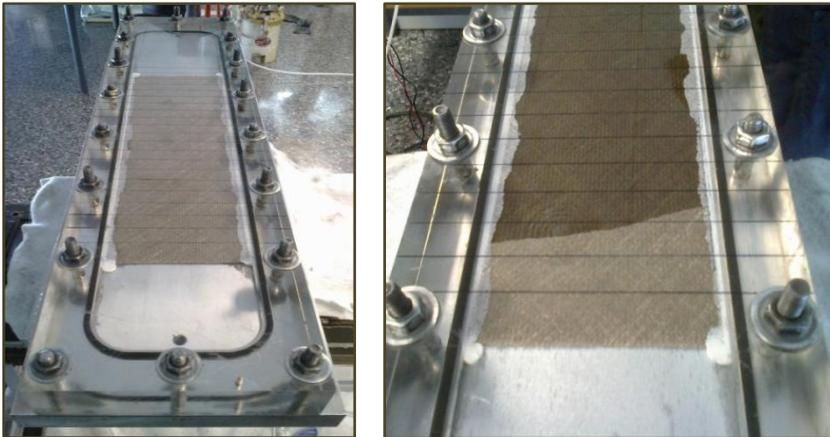


Figura 3.4: Impregnación del tejido de lino para la medida experimental de su permeabilidad

Para caracterizar la permeabilidad en función de la fracción en volumen de fibra, los experimentos se han realizado para tres valores de contenido en fibra (40%, 50%, y 60%), y de acuerdo a las especificaciones del protocolo [2] “*Experimental procedures to run longitudinal injections to measure unsaturated permeability of LCM reinforcements*”. Este procedimiento se desarrolla en el apartado *Permeabilidad del refuerzo* del Capítulo 4 - *Caracterización del refuerzo de lino*.

b) Medida experimental de la viscosidad de la bioresina epoxi

Se ha utilizado un viscosímetro de tipo rotacional (Brookfield LVDV-E) mostrado en la *Figura 3.5*, para la medida de la viscosidad de la resina antes de realizar la mezcla con el agente de curado y durante su proceso de curado a temperatura ambiente. Se realizó la medida experimental de la viscosidad durante el curado, en función del tiempo y la temperatura, registrando su valor a intervalos de tiempo de un minuto. Este procedimiento se desarrolla en el apartado *Medida de la viscosidad* del Capítulo 5 - *Caracterización reocinética de la resina bioepoxi*.



Figura 3.5: Viscosímetro rotacional para la medida de la viscosidad de la resina

c) Proceso de absorción en agua del green composite

Composites con diferente fracción en volumen de fibra han sido sometidos a un proceso de absorción en agua de acuerdo a la norma UNE-EN ISO 62:2008 [3], por inmersión en un baño de agua destilada a temperatura ambiente (23 °C) hasta alcanzar su saturación. Previamente a la inmersión, las muestras se secaron en una estufa a 50°C para eliminar su contenido de humedad. Las muestras se pesaron regularmente a diferentes intervalos de tiempo, determinando la absorción de agua por el peso ganado relativo respecto a la probeta en seco. El estudio del proceso de absorción de agua ha permitido conocer su modelo de comportamiento, su periodo de saturación (32 días), máximo contenido de agua absorbido y calcular su coeficiente de difusión. Tras alcanzar la saturación, las probetas se ensayaron a tracción y flexión en tres puntos, de acuerdo a las normas UNE-EN ISO 527-4 [4] y UNE-EN ISO 14125 [5] respectivamente, para estudiar el efecto de la absorción de agua en las propiedades mecánicas, empleando una máquina universal de ensayos (INSTRON 5960) equipada con célula de carga de 30 kN. Este procedimiento se desarrolla en el apartado *Comportamiento de absorción de agua y su efecto en las propiedades mecánicas* del Capítulo 6 - *Caracterización del Green Composite*.

3.2.2 Técnicas y ensayos experimentales

a) Ensayo de compresión del tejido de lino

Refuerzos con un número diferente de capas de tejido apiladas (*fracción en volumen de fibra*) se sometieron a un ensayo de compresión a velocidad constante, para estudiar su comportamiento o respuesta a la compactación mediante la aplicación de ciclos de carga consecutivos. Los ensayos se realizaron empleando una máquina universal de ensayos (INSTRON 5960) con útiles de compresión, célula de carga de 30 kN (*Figura 3.6*) y software de adquisición de datos *BlueHill® 3* versión 3.13.

Como resultado del ensayo, se obtienen las curvas de compresibilidad *presión de compactación vs fracción en volumen de fibra*. La aplicación de ciclos de carga consecutivos permite evaluar la deformación permanente que es característica en los refuerzos de fibra natural, y calcular la fracción en volumen de fibra máxima (*espesor mínimo*) que es posible conseguir para una presión de compactación en el proceso de fabricación del composite. Este ensayo se desarrolla en el apartado *Compactación del refuerzo* del *Capítulo 4 - Caracterización del refuerzo de lino*.

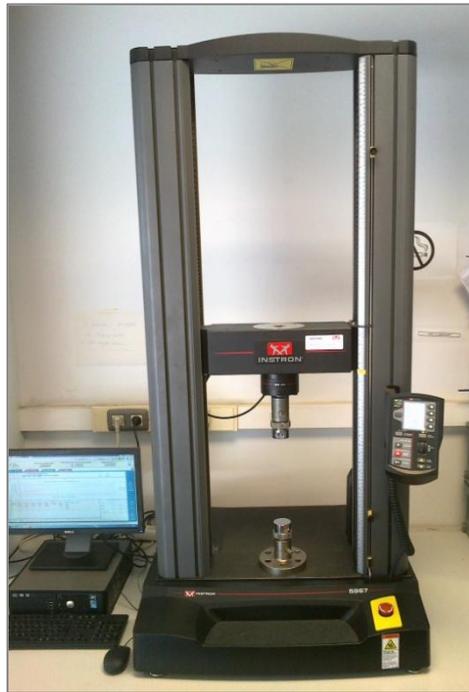


Figura 3.6: Máquina universal de ensayos con útiles para ensayo de compresión

b) Análisis termogravimétrico (TGA)

Los experimentos de análisis térmico por Termogravimetría (TGA) se han realizado en una termobalanza Mettler-Toledo (851 TGA/SDTA, Columbus OH), en las instalaciones del Grupo de Funcionalización, Degradación y Reciclaje de Materiales Polímero (DREMAP) perteneciente al Instituto de Tecnología de Materiales de la UPV.

El equipo está compuesto (*Figura 3.7*) principalmente por dos elementos, una microbalanza capaz de detectar cambios de masa tan pequeños como 0.1 μg , y un horno que permite trabajar desde temperatura ambiente hasta 800 $^{\circ}\text{C}$ a velocidad de calentamiento constante. El equipo dispone de un ordenador provisto del software STAR^e SW 10.00 para la recogida y análisis de los datos termogravimétricos.

La técnica de TGA consiste en medir la masa de una muestra en función de la temperatura, mientras se somete a un programa controlado de temperatura.



Figura 3.7: Equipo para análisis termogravimétrico - TGA

En este estudio, se ha realizado el análisis TGA a muestras de bioresina sólida (curada a temperatura ambiente), en condiciones dinámicas o no isotermas, es decir, a velocidad de calentamiento constante (5, 10, 20, 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) desde 25 a 800 $^{\circ}\text{C}$, bajo una atmósfera de O_2 . La muestra se introduce en un crisol de alúmina de 900 μl . Los resultados permiten identificar el/los procesos de descomposición o degradación térmica presentes en el material y conocer su estabilidad térmica (temperatura a la que se inicia su degradación). El análisis posterior de los datos termogravimétricos, permiten obtener el modelo de la cinética de la reacción de termodegradación. A partir de la cinética de la reacción de degradación, este trabajo propone el modelo de

la cinética de la reacción de curado “*ingeniería inversa curado-degradación térmica*”. Este técnica de análisis se desarrolla en el apartado *Análisis del proceso de curado de la resina* del Capítulo 5 - *Caracterización reocinética de la resina bioepoxi*.

Dada la masa tan pequeña (10-25 mg) que deben tener las muestras a introducir en el equipo, las muestras de resina curada, procedían de la fabricación de una placa de composite lino-bioepoxi de un milímetro de espesor (proceso RTM y presión de inyección 1 bar), curado a temperatura ambiente 25 °C, controlada en el interior de un horno. Para la obtención de la placa se fabricó un pequeño molde de aluminio (molde y contramolde de 300 x 150 x 10 mm) mostrado en la *Figura 3.8*. Se reproduce así, a pequeña escala, las condiciones “reales” de curado de la resina durante la fabricación de una pieza, con la presencia además, del tejido (fibra natural) por si puede afectar a su reacción de curado.

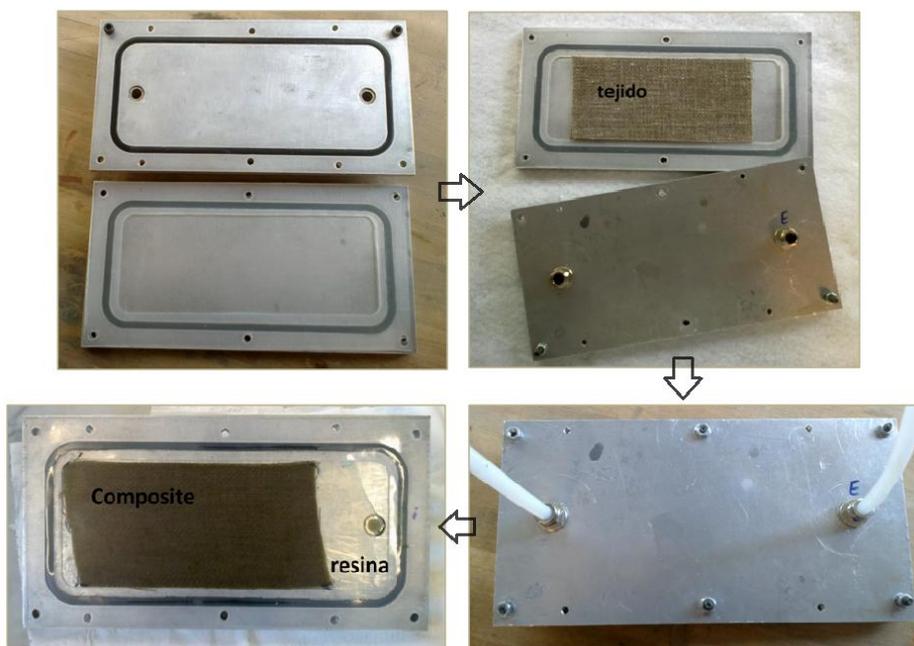


Figura 3.8: Secuencia de la fabricación de placa green composite para la obtención de muestras de bioresina curada y composite para análisis TGA

El análisis TGA se ha realizado también al tejido de fibra de lino y al green composite obtenido, con el objetivo de conocer la estabilidad térmica de ambos. Los resultados se incluyen el apartado *Degradación térmica* del Capítulo 6- *Caracterización del Green Composite*.

El tejido de fibra natural ha sido sometido al análisis TGA, en condiciones dinámicas de 25 a 800 °C, a velocidad de calentamiento constante (10 °C/min) en presencia de una atmósfera de O₂ para conocer su estabilidad térmica. Permite conocer la temperatura máxima a la que se podría trabajar este refuerzo en el proceso de fabricación, y que se corresponde con la temperatura de inicio (*Onset*) del proceso de termodegradación obtenida con este análisis.

En el caso de los procesos de fabricación LCM, es importante que la temperatura máxima alcanzada durante el curado de la resina no alcance dicha temperatura, para evitar el inicio de la descomposición del refuerzo. La muestra a introducir en el crisol es un pequeño trozo de tejido con un peso entre 30-40 mg, y la descomposición térmica del tejido se ha realizado en presencia de oxígeno para simular las condiciones reales ambientales.

Finalmente, se ha realizado el análisis TGA al green composite, en condiciones dinámicas de 25 a 800 °C, a velocidad de calentamiento constante (10 °C/min) bajo una atmósfera de O₂ para conocer su estabilidad térmica. Permite conocer la temperatura a la que se inicia su termodegradación, y con ello, la temperatura máxima a la que se puede utilizar el composite durante su vida en servicio garantizando su integridad. Las muestras del green composite (10-20 µg) proceden de la fabricación de las placas comentadas anteriormente (*Figura 3.8*).

c) Ensayos mecánicos del green composite

Para caracterizar mecánicamente el composite fabricado en función de la fracción en volumen de fibra y conocer el valor de sus propiedades mecánicas, se realizaron ensayos mecánicos de tracción y de flexión en tres puntos, en probetas obtenidas de

paneles de composite con diferente contenido en fibra, de acuerdo a las normas UNE-EN ISO 527-4 [4] y UNE-EN ISO 14125 [5] respectivamente.

Se ha utilizado una máquina universal de ensayos (INSTRON 5960) equipada con célula de carga de 30 kN, útiles para tracción y flexión en tres puntos (Figura 3.9), y software de adquisición de datos *BlueHill® 3* versión 3.13. Los ensayos y resultados se desarrollan en el apartado *Comportamiento mecánico* del Capítulo 6 – *Caracterización del green composite*.



Figura 3.9: Máquina universal de ensayos con útiles a) ensayo de tracción b) ensayo de flexión en tres puntos

Estos ensayos han sido realizados a su vez en probetas de composite, tras un periodo de inmersión en agua. Los resultados se presentan en el apartado *Comportamiento de absorción de agua y su efecto en las propiedades mecánicas* del Capítulo 6 - *Caracterización del Green Composite*.

d) Análisis morfológico superficie fractura del composite

Para estudiar el efecto de la absorción de agua sobre las propiedades mecánicas del composite, se ha realizado un análisis morfológico de la superficie de fractura a tracción de estas muestras. Se han tomado micrografías, mediante un microscopio electrónico de barrido (JEOL-JSM 6300, 20 kV) mostrado en la *Figura 3.10*, en las instalaciones del Servicio de Microscopía Electrónica (SEM) de la UPV, y se han comparado con las micrografías de la fractura de probetas sin absorción de agua.



Figura 3. 10: Microscopio electrónico de barrido (SEM)

El funcionamiento de este microscopio se basa en barrer con un haz de electrones un área en estudio, mientras en un monitor se visualiza la imagen en blanco y negro de la topografía de la superficie examinada. Por ello, para hacer a las muestras conductoras es necesario previamente recubrir la superficie de fractura con una fina capa de oro mediante vacío.

3.3 REFERENCIAS

- [1]. ASTM D6866-12. Standard Test Methods for Determining the Biobased Content of Solid, Liquid, and Gaseous Samples Using Radiocarbon Analysis. 2012
- [2]. Alms JB, Correia N, Advani SG, Ruiz E. Experimental procedures to run longitudinal injections to measure unsaturated permeability of LCM reinforcements. *FCCM Collaboration 2010*.
- [3]. UNE-EN ISO 62:2008. Plásticos. Determinación de la absorción de agua.
- [4]. UNE-EN ISO 527-4:1997. Plásticos. Determinación de las propiedades en tracción. Parte 4: Condiciones de ensayo para plásticos compuestos isotrópicos y ortotrópicos reforzados con fibras.
- [5]. UNE-EN ISO 14125: 1999. Compuestos plásticos reforzados con fibras. Determinación de las propiedades de flexión.

Capítulo 4

**CARACTERIZACIÓN DEL
REFUERZO DE LINO**

4.1 PERMEABILIDAD DEL REFUERZO

La correcta impregnación del refuerzo es crucial para la obtención de piezas de composite libres de defectos y con altas propiedades mecánicas. La impregnación de la preforma textil con la resina se describe normalmente, empleando el modelo de un líquido viscoso fluyendo a través de un medio poroso (homogéneo), gobernado por la Ley de Darcy [1], formulada como:

$$\underline{v} = -\frac{K}{\mu} \nabla p \quad (4.1)$$

esta ley afirma que la velocidad promediada, v , en el volumen de flujo (resina y fibra), es linealmente proporcional al gradiente de la presión ∇p dentro del molde, donde K es la permeabilidad de la preforma (refuerzo fibroso) y μ la viscosidad del fluido (resina). La permeabilidad es la propiedad del medio poroso que representa la facilidad a que un fluido fluya a través de él. En un medio poroso, como el refuerzo fibroso, la permeabilidad es generalmente anisótropa y puede ser descrita por un tensor de segundo orden, cada componente del tensor mide la facilidad con que el líquido atraviesa el medio poroso en una dirección dada, como sigue:

$$K = \begin{bmatrix} K_{XX} & K_{XY} & K_{XZ} \\ K_{YX} & K_{YY} & K_{YZ} \\ K_{ZX} & K_{ZY} & K_{ZZ} \end{bmatrix} \quad (4.2)$$

Este tensor puede ser diagonalizado para obtener los tres valores de permeabilidad principal de un refuerzo fibroso. Está asumido normalmente, que las dos primeras permeabilidades principales K_1 y K_2 permanecen en plano de la fibra, mientras que la tercera K_3 está orientada a través del espesor, como se muestra en la *Figura 4.1*.

Por tanto, de acuerdo a esta ley, será crucial conocer dicha propiedad física del refuerzo para la fabricación de composites mediante Procesos LCM. La permeabilidad del refuerzo mostrará la facilidad que ofrece al flujo de resina en su interior y por ello,

será uno de los parámetros clave que gobierne el llenado del molde (tiempo y modelo de flujo), al controlar la etapa de impregnación del refuerzo. Además, dado que varios de los procesos de fabricación de composites mediante LCM, se realizan con la inyección de la resina en el plano del refuerzo, será de particular interés, conocer los valores de permeabilidad principal en el plano. Se consideran constantes, dependientes de la arquitectura del refuerzo y del tipo y porosidad de la fibra.

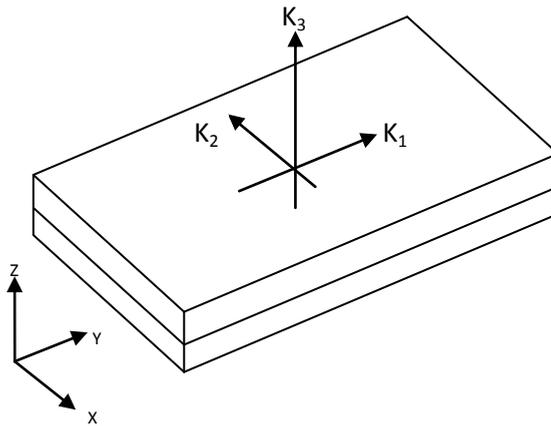


Figura 4.1: Interpretación gráfica del tensor de permeabilidad con las direcciones principales de permeabilidad del refuerzo

La permeabilidad de tejidos textiles, como es el caso en estudio (*woven fabric*), se determina normalmente por homogeneización de las propiedades de las mechas o haces de fibras y huecos entre mechas, que forman una red porosa a una escala dual. El comportamiento del flujo, comprende un macro-flujo en la zona entre mechas de fibras (macroporos) y un micro-flujo entre las fibras de una misma mecha (microporos) [2]. El micro-flujo depende en gran parte, de la presión de capilaridad, especialmente en los procesos de baja presión, como infusión por vacío (VI), mientras que el macro flujo se ve afectado en menor medida. Dado que la orientación de las direcciones principales del flujo, está determinada por la orientación de los poros, o lo que es lo mismo, la orientación de las fibras, para tejidos delgados bidimensionales, las dos primeras direcciones principales se puede asumir que quedan en el plano del tejido,

mientras que la tercera dirección estará orientada perpendicularmente al plano del tejido.

A lo largo de las últimas décadas, desde los primeros trabajos de Parnas et al. [3], se han desarrollado una gran variedad de procedimientos experimentales, para la caracterización de la permeabilidad de refuerzos mediante su medida, destacando los trabajos de los grupos de investigación de Trochu y Advani [4-8]. Sharma et al. [9], recogen en su trabajo, un completo *review* de la variedad de métodos para la medida de permeabilidad en refuerzos textiles.

La variedad de procedimientos experimentales desarrollados para la determinación de la permeabilidad del refuerzo fibroso, se pueden distinguir en base a tres criterios principales:

- Geometría del flujo (lineal/radial).
- Condiciones inyección del fluido (a presión constante/caudal constante).
- Estado de saturación de la muestra (saturado/insaturado).

Flujo lineal insaturado a presión de inyección constante

Para flujo lineal insaturado a presión de inyección constante, la permeabilidad se determina con experimentos de inyección en una preforma rectangular con un punto de inyección. Se asume que el frente de avance es recto y perpendicular al eje longitudinal de la preforma rectangular, así el fluido impregna todas las capas de la preforma y en toda su anchura al mismo tiempo. La integración de la ecuación de Darcy para un tiempo dado, permite obtener la permeabilidad a lo largo de la dirección del flujo:

$$K = \frac{X_{ff}^2 \phi \mu}{2\Delta p t} \quad (4.3)$$

donde X_{ff} es la posición del frente para un tiempo t , desde el inicio de la inyección, Δp es la diferencia entre la presión de inyección y la presión del frente, μ es la viscosidad

del fluido inyectado y ϕ la porosidad del refuerzo colocado en la cavidad del molde. La porosidad se incluye como parámetro, para considerar la diferencia entre la velocidad del frente del flujo en condiciones de saturación para la preforma (*velocidad media de las moléculas de fluido a lo largo del gradiente de presión aplicado*), y la velocidad definida en la Ley de Darcy (*velocidad promedio en el volumen de flujo "refuerzo – fluido"*). La posición con el tiempo del frente de avance, se determina usualmente de forma visual a través del contramolde superior transparente, donde se realiza el experimento de inyección [10-11]. Trochu et al. [4] describieron métodos consistentes para el tratamiento de los datos en bruto (X_{ff}, t) adquiridos.

Flujo lineal saturado

Para flujo lineal saturado, la Ley de Darcy se puede resolver directamente obteniendo la permeabilidad como:

$$K = - \frac{Q \mu L}{A \Delta p} \quad (4.4)$$

donde Q es la velocidad del fluido, A es la sección transversal del canal por donde circula y L es la longitud de la preforma. En el caso de *inyección a presión constante*, la velocidad del fluido se puede determinar, a partir de la densidad del fluido y del caudal másico, obtenido con el peso de la masa de fluido que ha pasado a través de la preforma en un tiempo de inyección [12]. Para el caso de *caudal constante*, se puede medir el gradiente de presión a lo largo de la preforma, que es constante.

Flujo radial insaturado

En todos los métodos de inyección radial, se requiere el corte de un punto de inyección "puerta" circular de radio R_0 , en todas las capas de la preforma, para que se pueda desarrollar un flujo realmente en el plano. El flujo radial en medios porosos de pequeño espesor ha sido muy estudiado en la literatura, principalmente en los trabajos de Adams [13-14]. En preformas no saturadas, el flujo es gobernado por la ecuación de Laplace, obtenida como combinación de la ley de Darcy y la ecuación de

continuidad para fluidos incompresibles. En la solución, para el caso de *presión de inyección constante* y tejido isotrópico, la permeabilidad viene dada por:

$$K = \frac{R_0^2 \phi \mu}{4\Delta p t} \left(\left(\frac{R_f}{R_0} \right)^2 \left(2 \ln \left(\frac{R_f}{R_0} \right) - 1 \right) + 1 \right) \quad (4.5)$$

donde R_f , es el radio del flujo circular al tiempo t y R_0 es el radio del punto de inyección. El caso general de tejidos anisótropos con frente del flujo en forma de elipse, es más complejo. La formulación del problema en coordenadas elípticas [15], permite una solución similar a la *Ecuación (4.5)*, para ser derivada y obtener una permeabilidad isotrópica equivalente. Para el caso de ensayos *a caudal constante*, permite la medida de permeabilidad con un gradiente de presión constante [16-17].

Flujo radial saturado

Para flujo saturado y tejido isótropo, la permeabilidad puede ser obtenida de:

$$K = \frac{Q \mu}{2\pi h \Delta p} \ln \left(\frac{R_f}{R_0} \right) \quad (4.6)$$

En base al mismo concepto, Han et al. [18] presentaron un método para caracterizar tejidos anisótropos, en el cual, el gradiente de presión se medía en diferentes direcciones.

Comparación entre métodos

A la vista de la variedad de métodos y resultados obtenidos en la literatura, es debatible, qué tipo de método es preferible y se podrían extraer las siguientes conclusiones:

- La comparación de los métodos experimentales para la determinación de los valores de permeabilidad principal en el plano, basados en el seguimiento visual del frente de avance, sugiere que la medida por separado de K_1 , K_2 en los experimentos de flujo lineal insaturado [19-20] muestra la mayor reproducibilidad.

- Los resultados de experimentos con flujo radial son en general, consistentes con los resultados de los lineales, pero tienden a mostrar mayores variaciones. Sin embargo, si la orientación de los ejes de permeabilidad principal es desconocida, los experimentos con flujo radial permiten calcular, tanto los valores de permeabilidad principal en el plano como la orientación de sus direcciones, mientras que con flujo lineal se requieren tres experimentos de flujo a lo largo de distintas direcciones del tejido.
- Los experimentos lineales, debido a los inevitables huecos entre los bordes de la preforma y los de la cavidad del molde, están afectados por el problema “*racetracking*”, creando en dicho espacio un canal preferente al flujo que puede sobreestimar el valor de permeabilidad. Este efecto se puede mitigar con el sellado de los bordes, con un material especial (tipo látex, etc).
- Los valores de permeabilidad obtenidos en condiciones de flujo saturado e insaturado, pueden diferir debido al efecto de la capilaridad en flujos insaturados [21] que resulta en una diferencia entre el gradiente de presión aplicado y el gradiente de presión efectivo. La impregnación del refuerzo seco en flujo insaturado está afectada por la presión capilar, la cual viene determinada por la tensión superficial del fluido, el radio de las fibras y el ángulo de contacto en la interfase fibra – fluido. Este ángulo además, puede estar afectado por el tratamiento superficial de las fibras.

4.1.1 Impregnación de refuerzos de fibra natural

En el campo de los refuerzos de fibra natural, a diferencia de los de fibras sintéticas, no son muchos los estudios realizados para la medida de su permeabilidad y todavía, se requiere un conocimiento en detalle de su comportamiento en el flujo. A pesar de que están disponibles en la literatura valores de permeabilidad para algunos de estos tipos de refuerzos, los resultados obtenidos para un tipo de fibra y una arquitectura de tejido son difíciles de comparar con los obtenidos para otro tipo de fibra. Por tanto, será importante identificar los principales mecanismos presentes en la impregnación de fibras naturales de origen vegetal (material lignocelulósico). De acuerdo a los estudios realizados hasta ahora, son varios los factores que han mostrado tener influencia en la permeabilidad de los refuerzos naturales, y que pueden resumirse en los siguientes:

- La modificación de la fibra por los tratamientos químicos [22], para mejorar la pobre adhesión superficial entre las hidrófilas fibras naturales y la matriz termoestable no polar [23].
- La arquitectura del refuerzo, tales como la longitud y diámetro del hilo [24].
- Las fibras naturales exhiben un complejo comportamiento tales como, la hinchazón y el efecto absorbente [25] en presencia de un fluido.

Hay evidencias que sugieren que el uso de los tratamientos químicos sobre las fibras naturales puede cambiar la permeabilidad medida, debido a los cambios físicos y químicos [23] y con ello, puede alterar la cinética del flujo en los procesos de fabricación LCM. El uso de tratamientos químicos en la fibra, debido a cambios en la energía superficial, conllevará intrínsecamente cambios en la presión de capilaridad y consecuentemente en el tiempo de impregnación/llenado. Este hecho fue observado por Rodriguez et al. [23] al fabricar por infusión composites reforzados con tejidos de jute con y sin tratamiento alcali (*alkaline treatment*). Estudiaron el efecto de este tratamiento sobre las propiedades mecánicas de las fibras de yute y sus composites, así como en la cinética del proceso de impregnación. Encontraron que el tiempo de

infiltración de los tejidos tratados era mayor que en los tejidos sin tratar. Al tejer un refuerzo se añaden sustancias para facilitar el proceso, y como resultado se genera un recubrimiento en las fibras. Los autores sugirieron que el tratamiento químico, eliminaba dicho recubrimiento, aumentando la superficie expuesta, la rugosidad de las fibras y con ello de la resistencia al flujo, que aumenta el tiempo de infiltración. La permeabilidad de la preforma también disminuía, debido a que el tratamiento colapsaba el hueco central de las fibras (*lumen*) que podría reducir la presión de capilaridad, limitando el micro-flujo e incrementando en general, el tiempo del proceso.

Umer et al. [24] estudiaron la influencia del diámetro y longitud del hilo sobre la permeabilidad y la compactación en mats de lino, con diferentes tipos de hilo, demostrando que un aumento en el diámetro del hilo, reducía los esfuerzos de compactación e incrementaba la permeabilidad. Los mats con hilos de mayor longitud mostraban mayor permeabilidad y compactación, que los de hilos de menor longitud.

El aspecto más importante relacionado con la permeabilidad de los refuerzos de fibra natural vegetal, es que este parámetro no es una propiedad del material del refuerzo, como se acepta usualmente en los refuerzos de fibra sintética. Para un tipo de fibra, una arquitectura del refuerzo y una porosidad en la preforma, la permeabilidad del tejido natural cambia si se emplean diferentes fluidos para su medición, siendo este aspecto el más estudiado en la literatura. Varios autores encontraron este hecho, siendo la explicación más aceptada, que debido a su composición química rica en celulosa, estas fibras absorben fluido a medida que tiene lugar la impregnación, causando su hinchazón. El incremento en el diámetro de la fibra reduce la porosidad de la preforma y por tanto, su permeabilidad. El tamaño de los canales abiertos para la circulación del flujo se ve disminuido, lo que incrementa la resistencia al flujo. Mantanis et al. [26] mostraron que las fibras vegetales se hinchan de manera significativa, cuando se exponen a varios líquidos orgánicos con diferentes grupos funcionales, como aminas, alcohol y benceno. Por tanto, van suponer que se

producirá la hinchazón de las fibras durante la fabricación de composites, ya que las resinas y bioresinas termoestables empleadas en los procesos LCM, son líquidos orgánicos con peso molecular y grupos funcionales similares. Además, se sugirió que ocurre un efecto absorbente a medida que las fibras retiran fluido del flujo principal, retrasando el frente de avance y por tanto disminuyendo el valor medido de la permeabilidad [25]. La absorción de fluido continuará, hasta alcanzarse el punto de saturación en las fibras. En general, los fluidos más polares aumentarán la hinchazón de las fibras y causarán mayor variación en la permeabilidad del tejido que con fluidos menos polares. Umer et al. [27] caracterizaron la permeabilidad de mats de fibra de celulosa obtenidos por diferentes procesos. Encontraron que al utilizar sirope de glucosa como fluido, la permeabilidad era más baja que cuando se empleaba aceite mineral (no polar). Mientras los valores obtenidos de permeabilidad para los mats de celulosa dependían del tipo de fluido empleado en el ensayo, encontraron que el tipo de fluido no tenía efecto sobre los valores de permeabilidad en mats de fibra de vidrio. Posteriormente, los mismos autores [28] probaron que la permeabilidad de refuerzos de fibra vegetal disminuye a medida que tiene lugar la infiltración con fluidos polares. Por su parte, Francucci et al. [25] al caracterizar tejidos bidireccionales de yute en términos de su permeabilidad saturada e insaturada, empleando una solución de agua y glicerina como fluido de ensayo, encontraron que la absorción de fluido y la hinchazón de las fibras eran mecanismos presentes, que reducían ambas permeabilidades. La absorción de fluido afectaba al valor de la permeabilidad de la preforma, porque eliminaba fluido del frente principal a medida que circulaba a través del refuerzo y con ello, disminuía la velocidad del flujo durante el flujo insaturado. Además, la saturación de las fibras naturales causaba su hinchazón, que reducía la porosidad e incrementaba la resistencia al flujo durante el flujo saturado. También, mostraron mediante ensayos, el cambio en el diámetro de las fibras en función del tiempo, cuando se sumergían en resinas de tipo fenólicas y vinilester. La hinchazón de las fibras seguía presente, aunque en menor grado, sobre una cuarta parte de lo encontrado en los experimentos de medida del flujo con el fluido polar de ensayo.

Posteriormente, en otra publicación, Francucci et al. [29] midieron y compararon la permeabilidad insaturada de tejidos de yute, con diferentes fluidos de ensayo, una solución de agua y glicerina (polar) y un aceite mineral SAE20 (no polar). Encontraron que la permeabilidad medida con el fluido polar era más baja que la medida con el fluido no polar para todo el rango de fracción en volumen de fibra estudiado.

Normalmente, las medidas de permeabilidad se realizan con fluidos de ensayo diferentes a las resinas, que posteriormente se emplearan en la fabricación del composite. Esto es debido, al alto coste de las resinas, en ocasiones su pequeño tiempo de trabajo antes de iniciar su curado, cambios en la viscosidad a medida que cura, dificultades de limpieza y mayor impacto en la salud durante su manipulación. Por lo que, los valores de permeabilidad obtenidos en condiciones de laboratorio, cuando se emplean fluidos polares, podrían conducir a errores importantes en la simulación de la etapa de llenado y en la predicción del tiempo de llenado. Será importante estudiar la interacción fibra – fluido y asegurar que el grado de hinchazón causado por el fluido, es igual al causado por la resina que se va a emplear durante el proceso de fabricación, o al menos medir la permeabilidad con fluidos muy similares, en términos de polaridad y composición química. Recientemente, se ha desarrollado en la literatura, modelos [29-31] para la simulación de la etapa de llenado, teniendo en cuenta la variación en la permeabilidad causada por la hinchazón de la fibra. Estos modelos predicen el movimiento del frente de avance con muy buena precisión, cuando se emplean en los ensayos de medición fluidos que producen hinchazón (fluidos polares o basados en agua). Estos modelos requieren de curvas de hinchazón que relacionan el diámetro de la fibra con el tiempo, o ensayos de permeabilidad que permitan modelar el sistema fibra-fluido.

En último lugar, se comentan algunos otros trabajos desarrollados, sobre la medida de permeabilidad de diferentes refuerzos de fibra natural, con el objetivo de probar si éstos son adecuados para su uso en procesos LCM. En general, los valores de permeabilidad medidos en el plano para refuerzos de fibras bastas naturales son

mucho más bajos para una fracción en volumen de fibra dada, en comparación con las fibras sintéticas convencionales [32-33]. Uno de los primeros estudios, fue realizado por O'Donnell et al. [34], tras desarrollar composites en base a bioresina de aceite de soja y diferentes fibras naturales (lino, cáñamo, mats de celulosa y papel reciclado), donde determinaron la permeabilidad del refuerzo, y excepto en el caso del papel reciclado, los valores obtenidos eran bastante altos para su uso en procesos de VARTM. Liu y Dai [35] estudiaron la impregnación de mats de fibra de yute con resinas termoplásticas. Encontraron para la permeabilidad del tejido natural un orden de magnitud más alto que la obtenida para mats de fibra de vidrio. Debido a la alta viscosidad de la resina fundida, no observaron impregnación dentro de los mechales de fibra. En el trabajo de Umer et al. [27] citado anteriormente, utilizaron sirope de glucosa y aceite mineral como fluido de ensayo, encontrando en ambos casos, que los mats de celulosa tenían una permeabilidad dos órdenes de magnitud inferior a mats de fibra de vidrio. De acuerdo con los autores, para una fracción en volumen de fibra similar, los mats de celulosa necesitarían un tiempo 100 veces mayor para llenar a presión constante que los de vidrio. Alternativamente, si se trabajara a caudal constante, la presión de inyección requerida aumentaría 100 veces. Francucci et al. [25] obtuvieron la relación entre la permeabilidad y porosidad de tejidos bidireccionales de yute, mediante ensayos de infusión asistida por vacío (VARI). En el mismo trabajo, también estudiaron cómo el tratamiento del tejido de yute con la impregnación de un polímero termoplástico biodegradable (PHB) de carácter hidrófobo, disminuía la absorción de fluido respecto al tejido sin tratar, aumentando como resultado, ambas permeabilidades, saturada e insaturada. Khoun et al. [36] compararon la permeabilidad saturada e insaturada de mats de lino y cáñamo con mats de fibra de vidrio. Encontraron que ambas permeabilidades para el mat de fibra de vidrio era al menos un orden de magnitud mayor que en los mats de lino y cáñamo para una fracción en volumen de fibra baja de valor 0,2. A medida que el contenido en fibra aumentaba, la diferencia en los valores entre el mat de vidrio y los de fibra natural disminuía de manera importante.

4.1.2 Procedimiento para la medida de la permeabilidad

Hacia la estandarización en la medición de la permeabilidad

La permeabilidad del refuerzo fibroso es un importante parámetro físico para la fabricación del composite en los procesos LCM, como se ha descrito en el apartado 4.1 de introducción a este Capítulo. Numerosos esfuerzos se han realizado en la medida de esta propiedad del refuerzo y por ello, un gran número de procedimientos experimentales se han propuesto en la literatura [3-21]. Sin embargo, el procedimiento para su medida no está todavía estandarizado. Esta falta de estandarización, impide a los investigadores la comparación de los resultados de permeabilidad obtenidos con diferentes procedimientos experimentales. Con este objetivo, ya en 1995, como primeros intentos, Parnas et al. [37], propusieron la utilización de un tejido de referencia para la estandarización de los métodos de la medida de permeabilidad. Posteriormente, Parnas et al. [38] y Lundström et al. [39] iniciaron respectivamente, la creación de una base de datos de permeabilidad y la organización de un ejercicio de intercomparación ("*Benchmark*") a pequeña escala con tres participantes. Sus esfuerzos fueron importantes, pero la participación de una gran parte de la comunidad científica es necesaria, si se quiere dar un paso hacia la estandarización.

Para lograr este objetivo, un primer ejercicio internacional de intercomparación para la medida de permeabilidad (***Benchmark I exercise*** [40]) fue promovido por ONERA (*Office National d'Étude et de Recherche Aérospatiales*, Francia) y la Universidad Católica de Leuven, con la participación final de 11 instituciones de 6 países. Se pretendía reunir, una visión general de los métodos de medición puestos en práctica y el rango de resultados obtenidos, en la realización de los citados procedimientos para dos refuerzos textiles (fibra de vidrio y de carbono) de referencia y una fracción en volumen de fibra común a todos. La variedad de procedimientos

experimentales desarrollados por los participantes podían distinguirse en base a los criterios principales:

- Geometría del flujo (lineal/radial).
- Condiciones inyección del fluido (presión constante/caudal constante).
- Estado de saturación de la muestra (saturado/insaturado).

La discusión y retroalimentación de los procedimientos y los resultados obtenidos se debatieron en mesas redondas, en los congresos *Flow Processes in Composite Materials Conferences (FPCM 9, Montreal 2008)* y *(FPCM 10, Ascona 2010)*. La principal conclusión del estudio fue la importante dispersión de más de un orden de magnitud entre todos los participantes para ambos refuerzos ensayados, como se muestra en la *Figura 4.2*, para el caso del tejido de carbono. Esta variabilidad en los resultados se atribuyó principalmente a factores humanos, como la destreza y experiencia, la preparación de las muestras y la evaluación de los datos en bruto, y no a la variedad de procedimientos experimentales empleados. Como resultado, en este trabajo [40] se sugirió la necesidad de realizar otro ejercicio de intercomparación, basado en un procedimiento común y condiciones experimentales más controladas, en orden a confirmar las causas de la variabilidad y permitir una mejor comparación de los resultados experimentales. Para este propósito, en un esfuerzo de colaboración entre los participantes en este primer ejercicio se escribió un documento marco (***Guideline Document*** [41]), donde se definían las condiciones de ensayo para la medida de la permeabilidad unidireccional insaturada. Este estándar se emitió a fin de crear un conjunto de experimentos por primera vez, para caracterizar la permeabilidad de cualquier tejido dado empleado en procesos LCM. Establecerá un procedimiento general y una lista de requerimientos experimentales a cumplir, para que los datos de permeabilidad obtenidos sean considerados válidos por el público en general que está familiarizado con este campo de trabajo.

Basándose en este documento y con el deseo común de los investigadores de estandarizar la determinación de la permeabilidad, se acordó poner en marcha un segundo ejercicio internacional (**Benchmark II** [42]), con la participación de 12 grupos de investigación de 10 países, entre ellos, nuestro grupo de investigación en la UPV, bajo la dirección del Dr. D. J.A García Manrique, para la determinación de la permeabilidad insaturada en el plano de un tejido de fibra de carbono de referencia. Cada participante emplearía sus respectivos equipos experimentales desarrollados (*experimental setup*) para el seguimiento de las pautas del ejercicio establecidas [41]. Al seleccionar un método de flujo unidireccional, fué necesario tres direcciones de medida (0° , 90° , 45°), para la caracterización del tejido y la obtención en el plano de la elipse de permeabilidad, como se describirá posteriormente. A todos los participantes, se les solicitó el empleo del mismo valor, para los parámetros como la fracción en volumen de fibra, presión de inyección y viscosidad del fluido, para minimizar las fuentes de variación.

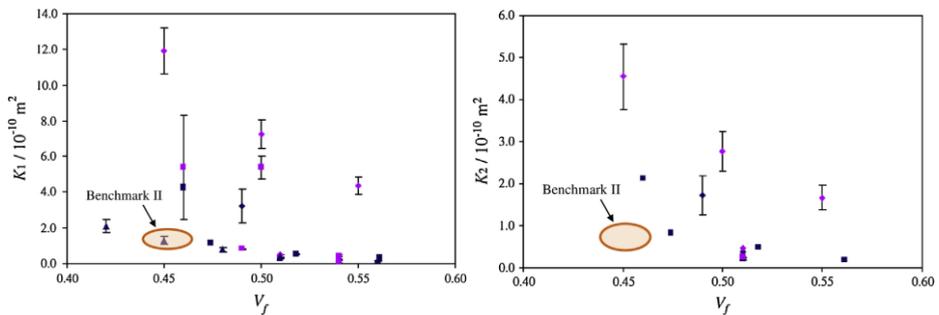


Figura 4.2: Permeabilidades principales K_1 y K_2 obtenidas en el Benchmark I y su comparación con el Benchmark II [42]

Los resultados obtenidos mostraron, que si se mantenían las condiciones del ejercicio, la variación en los datos era inferior al 25%. Sin embargo, se observaba una mayor dispersión en los resultados cuando alguno de los parámetros difería de las condiciones del ejercicio. En comparación a los resultados del *Benchmark I* [40], para una fracción en volumen de fibra entorno al 45%, como se muestra en la *Figura 4.2*, un preciso control de los parámetros de inyección en este segundo ejercicio, ha permitido

alcanzar una menor dispersión, empleando todos los participantes un mismo procedimiento experimental de medida.

Uno de los objetivos del presente trabajo, será llevar a cabo por primera vez, hasta donde tiene conocimiento la Doctorando, la aplicación del citado estándar (***Guideline Document [41]***) a la caracterización de un refuerzo de fibra natural, el tejido de lino en estudio, para la medida de su permeabilidad insaturada en el plano, de acuerdo a las condiciones establecidas en el mismo, flujo lineal en condiciones de inyección a presión constante.

Procedimiento experimental para la medida de la permeabilidad del refuerzo de lino según el estándar “Guideline Document”

La participación de nuestro grupo de investigación en el ejercicio ***Benchmark II [42]***, hizo necesario el diseño del dispositivo experimental ([43]), de acuerdo a las condiciones establecidas, para su uso en la medida de la permeabilidad insaturada, en condiciones de inyección unidireccional a presión constante y cuyo esquema se muestra en la *Figura 4.4*. Estos equipos serán utilizados de nuevo ahora, para la caracterización del refuerzo de lino y se describirán a continuación. En flujo lineal insaturado a presión de inyección constante, la permeabilidad se determina con ensayos de inyección en una preforma rectangular con un punto de inyección, para que el fluido utilizado impregne todas las capas de refuerzo y en toda su amplitud al mismo tiempo. Se asume que el frente de avance es recto y perpendicular al eje longitudinal de la preforma. La integración de la Ley de Darcy para un tiempo dado determina la permeabilidad en la dirección medida.

El montaje del molde (*Figura 4.3*) está compuesto de cinco elementos clave, la superficie superior del molde, la superficie inferior del molde, un marco intermedio de separación, una conexión de entrada de la inyección del fluido de ensayo (puerta) y la conexión de salida (venteo). El molde superior es rígido y transparente (metacrilato), con dimensiones (800 x 200 x 50 mm), para permitir la observación visual de la

posición del frente de avance durante la impregnación del refuerzo natural. El molde inferior es rígido y metálico (800 x 200 x 30 mm), mecanizado a partir de una placa de aluminio. Un marco metálico de acero inoxidable de 2 mm de espesor se coloca como separador entre las dos superficies del molde. Este marco define la cavidad interior del molde donde se colocarán las capas de tejido apiladas, formando el refuerzo o preforma. Variando el número de capas del apilamiento, queda definida la fracción en volumen de fibra, lo que permitirá caracterizar la permeabilidad en función del contenido en fibra.

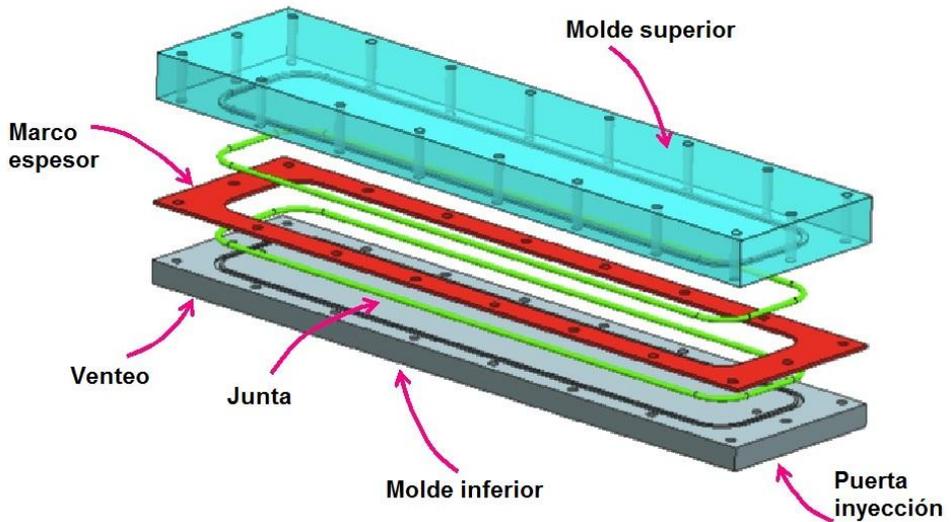


Figura 4.3: Esquema del montaje del molde

Para evitar fugas del fluido durante la inyección, se coloca una junta rectangular de goma para sellar el montaje del molde, acoplada en las ranuras correspondientes mecanizadas en las superficies del molde. El cierre del molde se realiza perimetralmente mediante 18 tornillos. Para la puerta (entrada inyección) y venteo (salida) se mecanizaron dos agujeros roscados de 10 mm de diámetro, donde encajar los tubos de entrada y salida del fluido mediante conectores hidráulicos.

Una unidad de adquisición de datos de bajo coste (DATAQ DI-194RS) se utiliza para registrar la presión de inyección en tiempo real durante el experimento, junto a un transductor de presión de alta precisión calibrado y localizado cerca del punto de entrada al molde, mediante conexión en “T” opuesta a la entrada del fluido, como se muestra en la *Figura 4.4*.

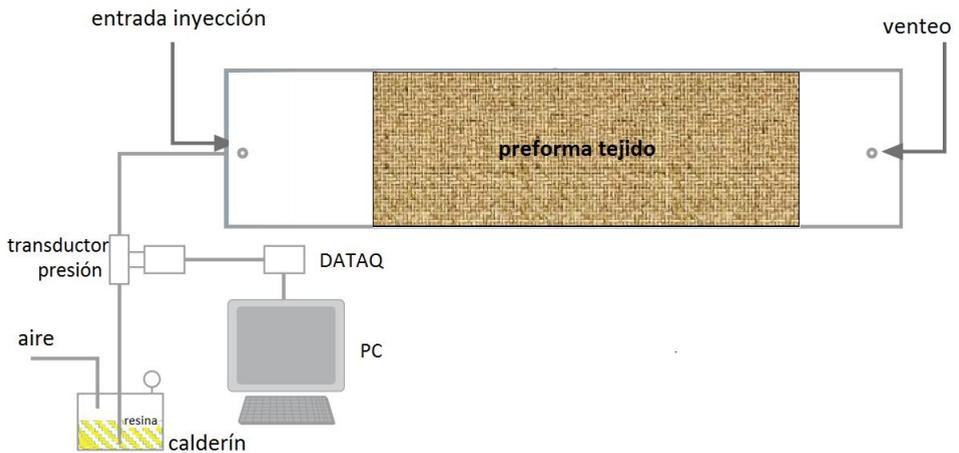


Figura 4.4: Esquema del dispositivo experimental para la medida de permeabilidad

La tarjeta de la unidad está conectada a través de un canal digital, a un pulsador manual que permite la inspección visual de la posición del frente de avance con la progresión del flujo. Como resultado, se registran los pares de valores correspondientes a la presión de inyección a la entrada, conduciendo al frente y la posición del frente de avance en diferentes intervalos de tiempo. Dichos valores, respectivamente (P_{inj}, X_{ff}) se emplearán posteriormente, para el cálculo de la permeabilidad experimental a lo largo de una dirección. La posición del frente se determina usualmente de forma visual a través del molde superior transparente, como ha sido en este caso. Sin embargo, ya se han empleado en la literatura otras técnicas alternativas, como el uso de sensores de fibra óptica [44], termistores [45], transductores de presión [46], medida por resistencia eléctrica y ultrasonidos [47]. En

este sentido, destacar que en trabajos posteriores se ha realizado en nuestro Laboratorio, la automatización de la toma de datos mediante *visión artificial* en colaboración con investigadores de la U.CEU Cardenal Herrera [48].

El refuerzo de lino en estudio es suministrado en forma de bobina. La dirección en la que se desenrolla la bobina es la urdimbre o *warp* (0°) y su dirección perpendicular es la trama o *weft* (90°), como se muestra en la *Figura 4.5*. Para los refuerzos fibrosos con diferente permeabilidad en la trama y la urdimbre, como ocurre en los refuerzos tipo tejido, el material se considera anisótropo en el plano, por lo que serán necesarios tres conjuntos de ensayos en tres direcciones de medida. Uno en la dirección de la urdimbre (0°), otro en la dirección de la trama (90°) y el último entre ambas direcciones (45°).

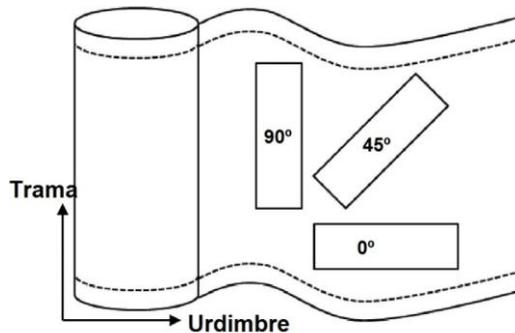


Figura 4.5: Esquema para el corte de las muestras de tejido de lino

Cada conjunto consiste en tres experimentos idénticos para su valor medio estadístico. Para caracterizar la permeabilidad del refuerzo en función de la fracción en volumen de fibra, el procedimiento será repetido tres veces, variando la fracción en volumen de fibra, lo que se consigue variando el número de capas de tejido apiladas en la cavidad del molde. El corte de cada una de las capas se realiza de forma rectangular (400×130 mm), con la precisión suficiente para que sus bordes contacten directamente con los bordes del marco metálico.

Para evitar el efecto conocido como “*racetracking*” o canal preferente de flujo, en el hueco inevitable entre los bordes del refuerzo y los de la cavidad del molde, se colocará un sellante de latex sobre los bordes del tejido, como se muestra en la *Figura 4.6* del montaje del molde experimental. En todos los experimentos, se emplea como fluido de ensayo, un aceite de silicona calibrado (*XT.PMX-200 Silicone Fluid 100CS de DOW CORNING®*) de viscosidad conocida, con valor de 0,1 Pa.s. Se inyecta desde la puerta de entrada, ubicada en uno de los extremos del molde, a lo largo de la dirección longitudinal del molde a una presión de inyección constante de un 1 bar, mediante calderín de presión, de acuerdo al esquema de la *Figura 4.4*.

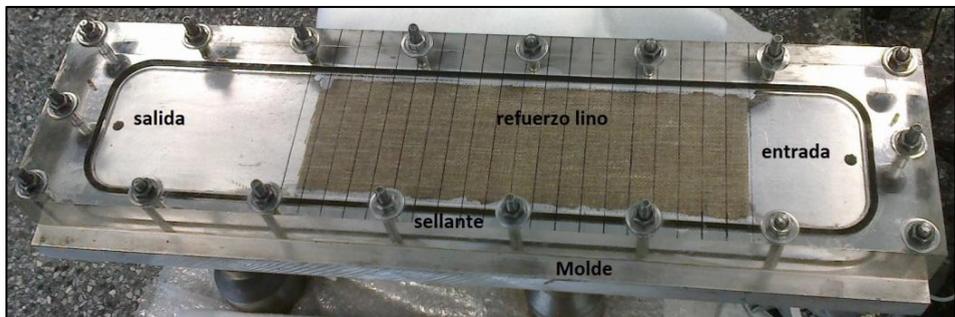


Figura 4.6: Montaje del molde experimental para la medida de la permeabilidad del refuerzo

4.1.3 Propuesta de modelo de permeabilidad para el tejido de lino

Cálculo de la permeabilidad unidireccional experimental

El cálculo de la permeabilidad unidireccional del refuerzo medida en cada dirección, a través de este estándar, se puede determinar con un método basado en una interpolación lineal de la posición del frente de avance durante la inyección (Figura 4.7).

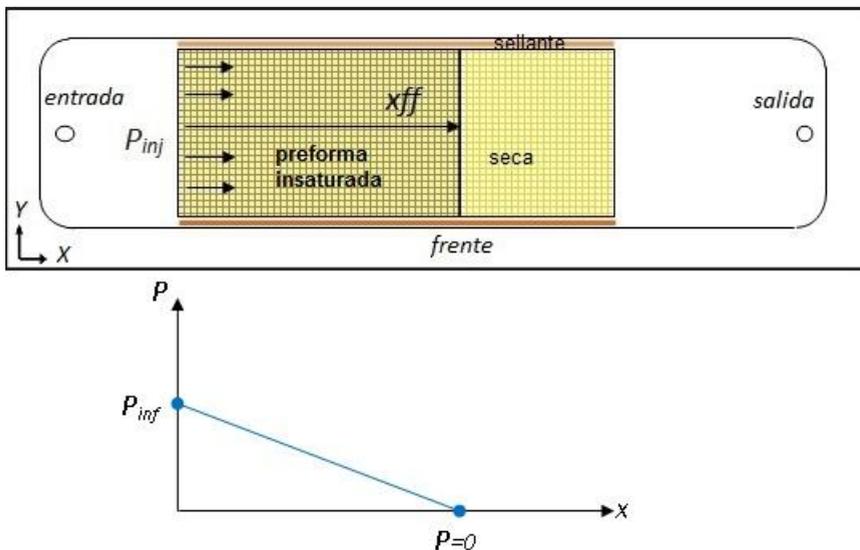


Figura 4.7: Posición del frente de avance y distribución de presión en inyección unidireccional

De acuerdo a la ley de Darcy, la integración de su ecuación para un tiempo dado, determina la permeabilidad en la dirección longitudinal medida, como sigue:

$$K_{\text{exp}} = \frac{X_{ff}^2 \phi \mu}{2 P_{inj} t} \quad (4.7)$$

donde X_{ff} corresponde a la posición del frente en el instante de tiempo t , ϕ la porosidad del refuerzo, μ la viscosidad del fluido y P_{inj} la presión de inyección a la entrada conduciendo al frente. La porosidad del refuerzo se relaciona con la fracción

en volumen de fibra como $(1-V_f)$, la cual se calcula a partir de la masa total de fibra m_f de todas las capas del refuerzo, la longitud L y ancho W del refuerzo, la altura h de la cavidad del molde, donde se coloca el refuerzo (el espesor del marco separador entre moldes) y la densidad ρ_f de la fibra:

$$V_f = \frac{m_f}{L W h \rho_f} \quad (4.8)$$

Si se representa gráficamente el cuadrado de la posición del frente respecto al tiempo, para los pares de valores registrados (X_{ff}^2, t) , éstos se pueden ajustar mostrando una tendencia lineal con pendiente m . Empleando la Ecuación (4.7) y la pendiente m de la recta, la permeabilidad experimental en dicha dirección se puede obtener como:

$$K_{exp} = \frac{\phi \mu}{2 P_{inj}} m \quad (4.9)$$

Cálculo de la permeabilidad principal

Una vez se han obtenido los valores de la permeabilidad experimental del refuerzo $K_{exp}^0, K_{exp}^{90}, K_{exp}^{45}$, en cada una de las tres direcciones diferentes del refuerzo ($0^\circ, 90^\circ, 45^\circ$), es posible calcular el tensor de permeabilidad en el plano cuyos valores principales son las permeabilidades principales K_1 y K_2 . El modelo de flujo en el plano es por tanto, una elipse orientada al ángulo β que se define como el ángulo entre la dirección de la trama (*warp*) y la dirección principal del flujo como muestra la *Figura 4.8* [49]. Los valores de permeabilidad principal en el plano son de especial interés, debido a que en la mayoría de los procesos de fabricación de composites mediante las técnicas LCM, la inyección de la resina se realiza en el plano del refuerzo fibroso, por lo que será necesario conocerlos para caracterizar el comportamiento del refuerzo en la etapa de impregnación con la resina.

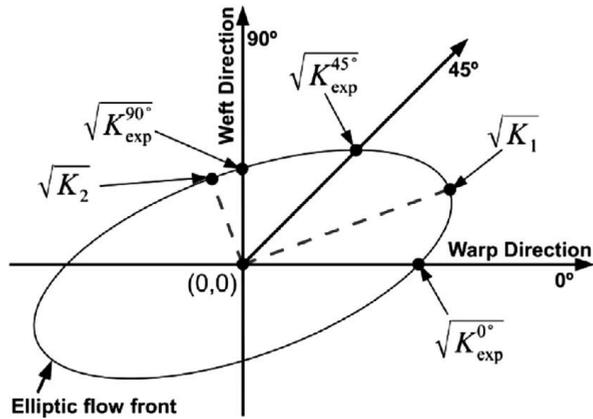


Figura 4.8: Modelo elíptico de un fluido fluyendo a través de un refuerzo fibroso [49]

Resultados y discusión

Para caracterizar el refuerzo de lino en términos de su permeabilidad insaturada en función de la fracción en volumen de fibra, se ha repetido el procedimiento experimental de medida tres veces, variando en cada uno, la fracción en volumen de fibra del refuerzo colocado en la cavidad del molde. Los valores estudiados corresponden a un contenido en fibra del 40%, 50% y 60%, que se consigue variando el número de capas de tejido apiladas, al colocar en el espacio del marco de separación entre las superficies del molde superior e inferior, de valor (h) 2 mm. El número de capas de tejido ha sido respectivamente 4, 5 y 6 con longitud (L) 400 mm y ancho (W) 130 mm. En cada uno de los experimentos (una fracción en volumen de fibra) han sido necesarios tres conjuntos de ensayos, en tres direcciones de medida. Uno en la dirección de la urdimbre (0°), otro en la dirección de la trama (90°) y el último entre ambas direcciones (45°). Cada conjunto consiste en tres experimentos idénticos para su valor medio estadístico. En cada experimento de inyección, se registra con el tiempo, la posición del frente cada 20 mm de avance, hasta un total de 20 posiciones, que se corresponde a los 400 mm de longitud de la preforma.

De acuerdo a la Ecuación (4.9), la permeabilidad experimental en una determinada dirección, se calcula a partir de la pendiente de la recta, que ajusta la relación del cuadrado de la posición del frente de avance con el tiempo, para los puntos experimentales (X_{ff} , t). La relación entre el cuadrado de la posición del frente con el tiempo, para las tres direcciones medidas en el refuerzo (0° , 90° , 45°) en uno de los ensayos realizados, se muestra como ejemplo, en las Figuras 4.9, 4.10 y 4.11, correspondientes a cada una de las fracciones en volumen estudiadas, 40%, 50% y 60%. En estos gráficos no se observa efecto “*racetracking*” durante el experimento, y en consecuencia, el flujo permanece recto durante las inyecciones. Esto es importante para obtener resultados fiables con poca dispersión. La representación gráfica de los resultados del resto de mediciones en las direcciones (0° , 90° , 45°), correspondientes a todos los demás ensayos repetitivos, se han omitido en el documento, para su simplificación. Con un total de 27 ensayos de medición, 3 ensayos por dirección (0° , 90° , 45°) y para cada fracción en volumen (40, 50 y 60%).

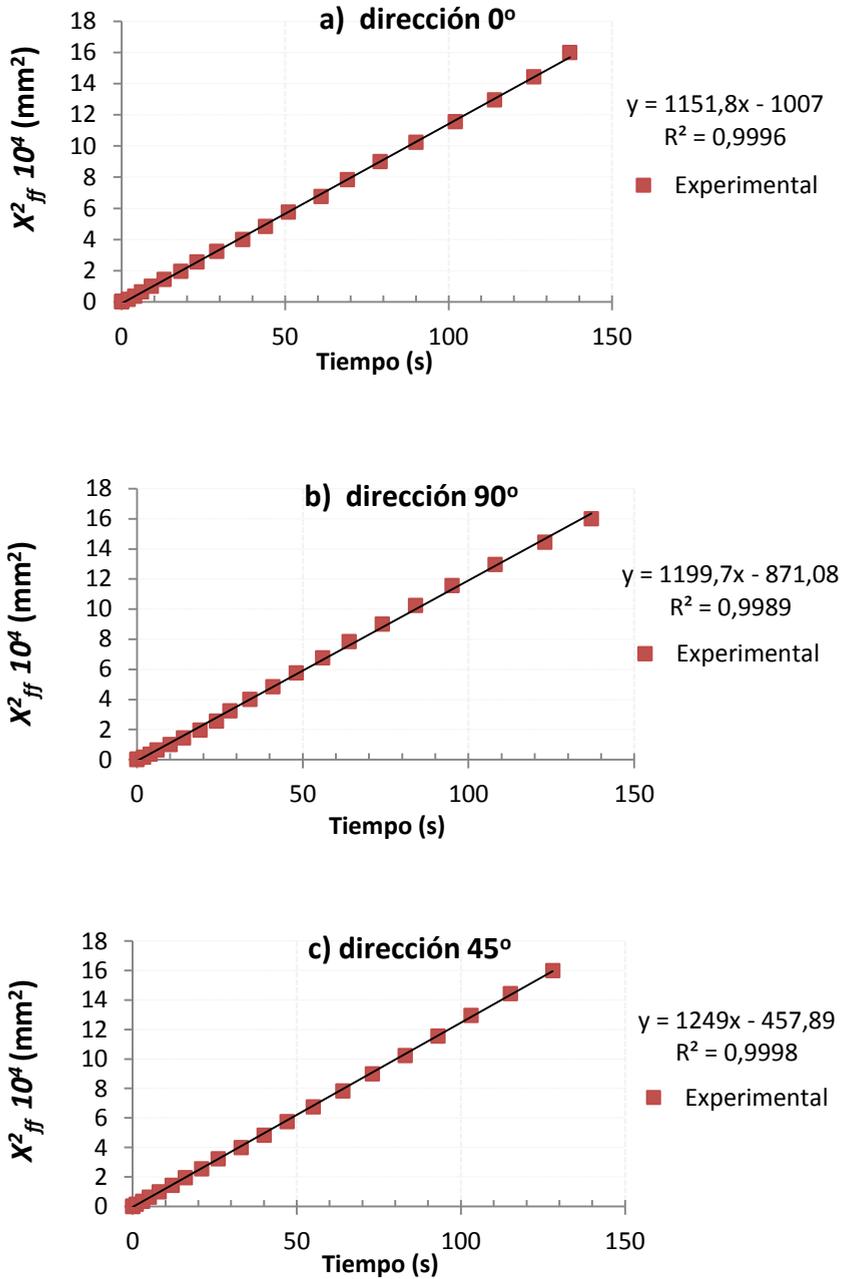


Figura 4.9: Relación entre el cuadrado de la posición del frente y tiempo para ensayos en preforma con V_f (40%) y direcciones a) 0°, b) 90°, c) 45°

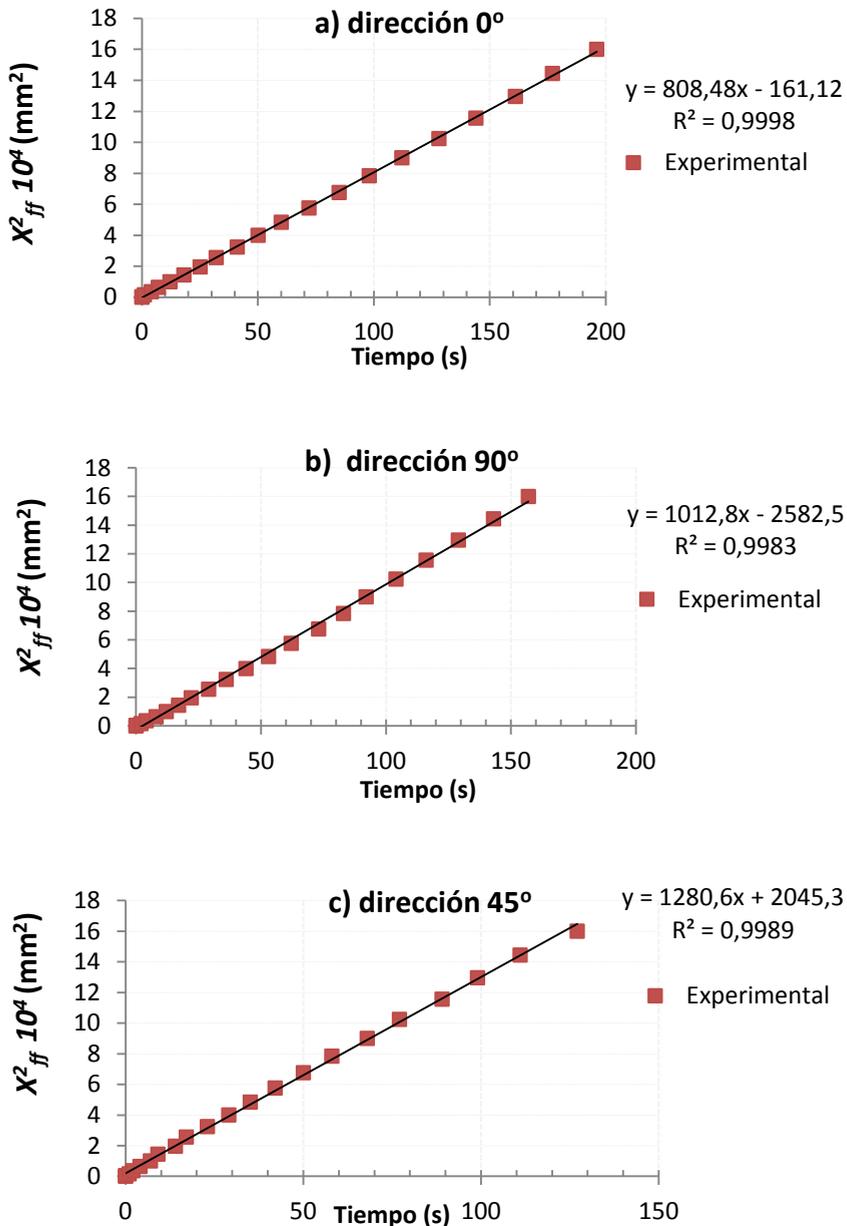


Figura 4.10: Relación entre el cuadrado de la posición del frente y tiempo para ensayos en preforma con V_f (50%) y direcciones a) 0°, b) 90°, c) 45°

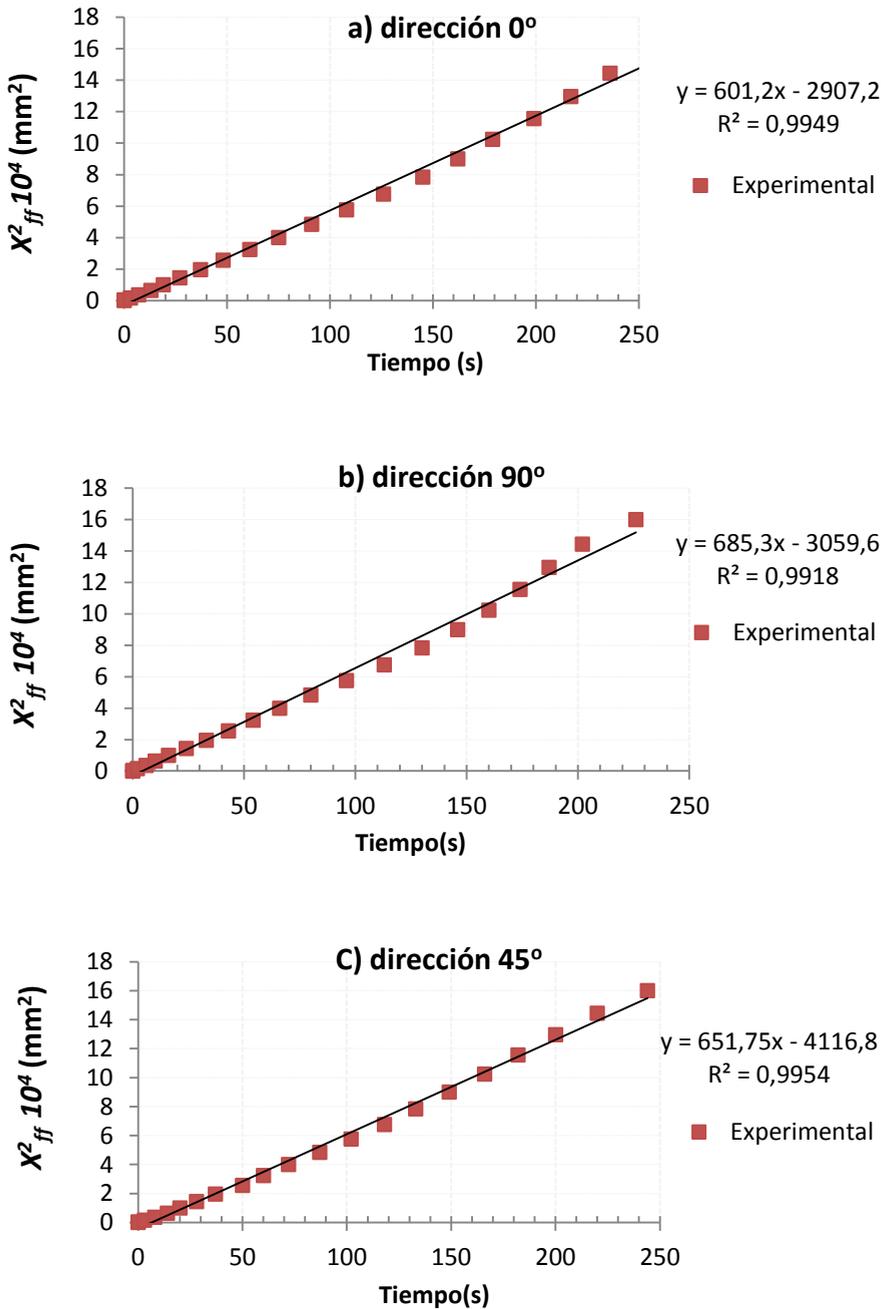


Figura 4.11: Relación entre el cuadrado de la posición del frente y tiempo para ensayos en preforma con V_f (60%) y direcciones a) 0°, b) 90°, c) 45°

Los resultados de la caracterización experimental del refuerzo de lino en función de la fracción en volumen de fibra, se muestran en la *Tabla 4.1* y en la *Figura 4.12*. Los valores de la permeabilidad experimental en cada dirección (0° , 90° , 45°) y para cada fracción en volumen de fibra, se han obtenido como el valor medio de los tres experimentos realizados en cada una. Como se esperaba, los resultados muestran que la permeabilidad insaturada aumenta conforme disminuye la fracción en volumen de fibra, al aumentar la porosidad (*Ecuación (4.9)*) que permite el macroflujo del fluido en las zonas (macroporos) entre mechas de fibras.

La utilización de aceite de silicona como fluido de ensayo, químicamente no polar, ha impedido los mecanismos de absorción de fluido del frente por parte de la fibra natural y su posible hinchazón, no afectando al valor de la permeabilidad insaturada [25]. El resto de parámetros que podían tener efecto, según la literatura, en los valores de permeabilidad en tejidos de fibra natural, como las características de la fibra [24] (diámetro, longitud), o el tipo de tratamiento químico [22-23] sobre el tejido para mejorar su impregnación con la resina, no se han podido evaluar en este estudio, ya que son condiciones determinadas y por tanto, fijadas a priori en el tejido comercial seleccionado. De acuerdo a ellas, está prevista la utilización de este refuerzo a nivel industrial para la fabricación de composites.

Tabla 4.1: Resultados de la Permeabilidad experimental del refuerzo de lino en las direcciones características del tejido y en función de la fracción en volumen de fibra

V_f (%)	K_{exp}^0	K_{exp}^{90}	K_{exp}^{45}
40,84±0,47	3,34E-10	3,65E-10	3,95E-10
50,73±0,46	2,037E-10	2,504E-10	3,166 E-10
60,49±0,34	1,136E-10	1,448E-10	1,364E-10

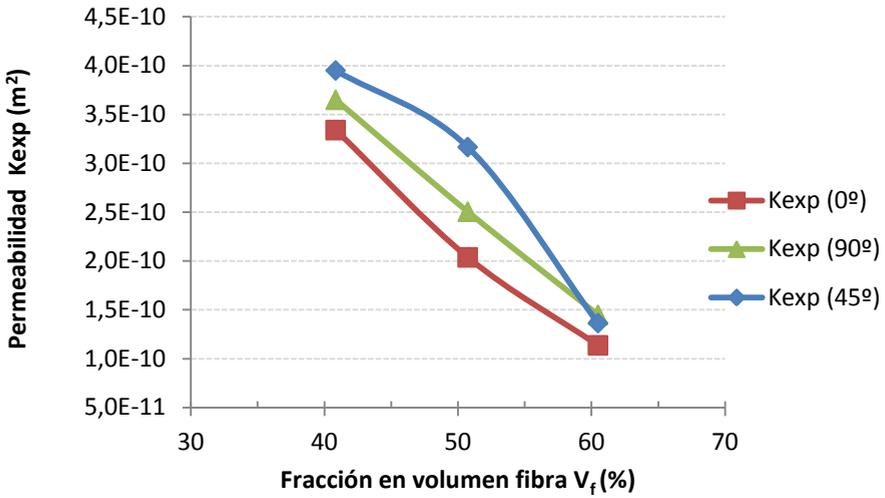


Figura 4.12: Permeabilidad experimental de la preforma de lino en función del contenido en fibra y la dirección de medida

La raíz cuadrada de las permeabilidades experimentales a lo largo de una dirección K_{exp} , describe una elipse de modelo de flujo, como se ha mostrado en la *Figura 4.8*, donde los semiejes mayor y menor representan la raíz cuadrada de las permeabilidades principales, K_1 , K_2 . Las permeabilidades principales [50] se calcularán con las siguientes expresiones de las *Ecuaciones (4.10)* y *(4.11)*:

$$K_1 = K_{exp}^0 \frac{(\alpha - \gamma)}{\left(\alpha - \frac{\gamma}{\cos(2\beta)}\right)} \quad (4.10) \quad ; \quad K_2 = K_{exp}^{90} \frac{(\alpha + \gamma)}{\left(\alpha + \frac{\gamma}{\cos(2\beta)}\right)} \quad (4.11)$$

donde α y γ se obtienen de:

$$\alpha = \frac{K_{exp}^0 + K_{exp}^{90}}{2} \quad (4.12) \quad ; \quad \gamma = \frac{K_{exp}^0 - K_{exp}^{90}}{2} \quad (4.13)$$

y la orientación de la elipse, definida con el ángulo entre la dirección de la trama (*warp*) y la dirección principal del flujo será:

$$\beta = \frac{1}{2} \tan^{-1} \left(\frac{\alpha}{\gamma} - \frac{\alpha^2 - \gamma^2}{K_{exp}^{45} \gamma} \right) \quad (4.14)$$

Con los valores escalares de permeabilidad experimental en cada dirección y para cada fracción en volumen de fibra del refuerzo estudiado, aplicando las expresiones (Ecuaciones (4.10 - 4.14)) se han obtenido los valores para las componentes K_1 , K_2 del tensor de permeabilidad principal en el plano. Los resultados se muestran en la *Tabla 4.2* y la *Figura 4.13*.

Tabla 4.2: Valores de la Permeabilidad en las direcciones principales del plano K_1 , K_2 y ángulo de la elipse para la preforma de tejido de lino

V_f (%)	K_1	K_2	β
40,84±0,47	3,10E-10	3,99E-10	-34,76°
50,73±0,46	1,72E-10	3,25E-10	-35,26°
60,49±0,34	1,12E-10	1,48E-10	-14,40°

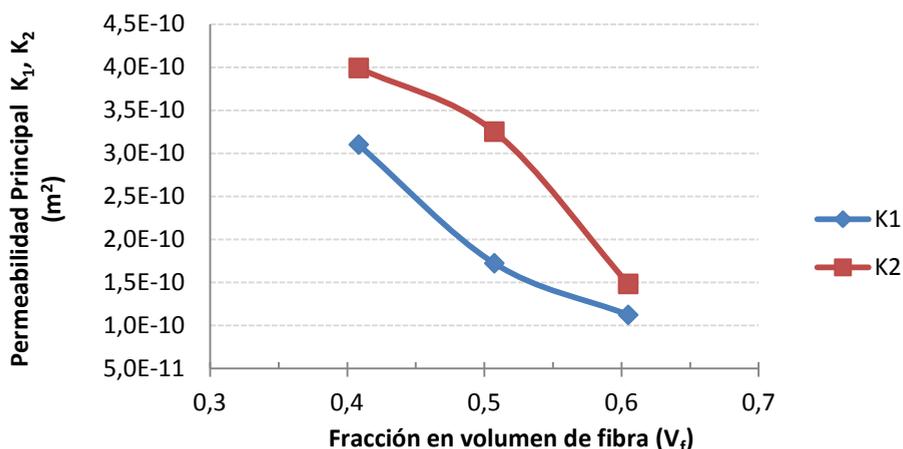


Figura 4.13: Permeabilidad Principal K_1 , K_2 del refuerzo de tejido de lino en función de la fracción en volumen de fibra

A continuación, para obtener la propuesta de modelo de permeabilidad principal K_1 , K_2 , en función del contenido en fibra, se ha realizado el ajuste de los resultados experimentales (K_1 , K_2) en cada una de las direcciones principales (*Figura 4.13*),

mediante diferentes modelos, lineal, exponencial y polinómico de orden 2, como se muestra en las Figuras 4.14 y 4.15 respectivamente.

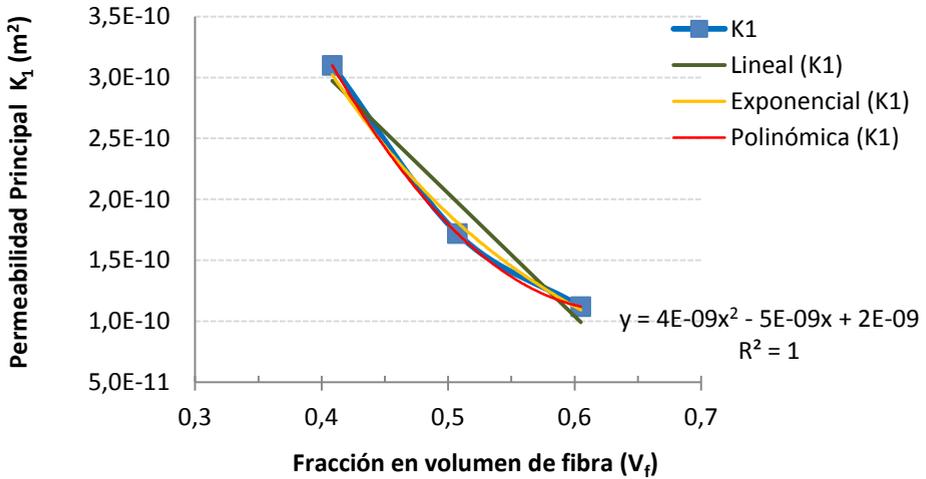


Figura 4.14: Ajuste de datos experimentales Permeabilidad Principal K_1 con diferentes modelos

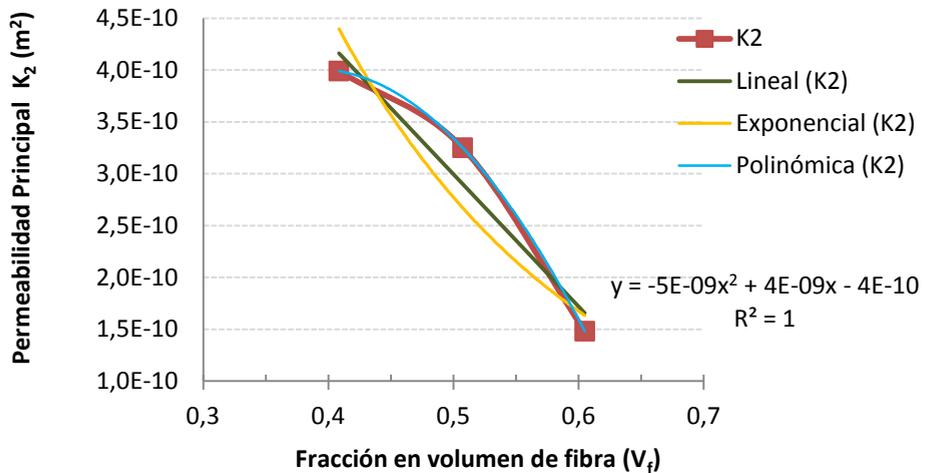


Figura 4.15: Ajuste de datos experimentales Permeabilidad Principal K_2 con diferentes modelos

Se puede observar en la *Figura 4.14*, que de todos los modelos de ajuste propuestos, los modelos exponencial y polinómico de orden 2, son los que mejor ajustan los datos experimentales para el caso de la permeabilidad principal K_1 . La precisión del modelo puede cuantificarse con el coeficiente de correlación R^2 , que en el caso del modelo exponencial es 0,952 y para el modelo polinomio de orden 2, tiene un valor de 1. Para el caso de la permeabilidad principal K_2 , sólo el modelo polinómico de orden 2, de acuerdo a la *Figura 4.15*, se ajusta correctamente a los valores experimentales, con un coeficiente de correlación 1.

Por tanto, la propuesta de modelo de permeabilidad principal (K_1, K_2) en función de la fracción en volumen de fibra queda definida para el refuerzo de tejido de lino, con los parámetros del modelo mostrados en la *Tabla 4.3*, de acuerdo a:

$$K_1(V_f) = AV_f^2 + BV_f + C \quad (4.15)$$

$$K_2(V_f) = AV_f^2 + BV_f + C \quad (4.16)$$

Tabla 4.3: Parámetros del Modelo de Permeabilidad en las direcciones principales K_1, K_2 , en función de la fracción en volumen de fibra, para el refuerzo de tejido de lino

<i>Permeabilidad Principal</i>	A	B	C
K_1	4E-09	-5E-09	2E-09
K_2	-5E-09	4E-09	-4E-10

4.2 COMPACTACIÓN DEL REFUERZO

El primer paso en la mayoría de los procesos de fabricación de un composite por técnicas LCM, es la preparación de la preforma por el corte y apilamiento de varias capas de tejido o mats usados como refuerzo. Tras colocar la preforma en el interior del molde, éste se cierra, comprimiendo la preforma al espesor deseado, y determinando la fracción en volumen de fibra final en el composite. Se debería tener en cuenta, que por lo general, cuanto mayor es el contenido en fibra en el composite, mejor será su comportamiento mecánico. Conocer la respuesta de la preforma a la compactación será crucial. En algunos casos, como en procesos RTM, determinará el máximo contenido en fibra que se puede alcanzar con la fuerza de cierre disponible o la fuerza a aplicar, para conseguir el espesor deseado. Esto resulta importante en los procesos de vacío, donde además, la máxima presión de compactación está limitada a la presión atmosférica. Así, en el proceso de Infusión, el comportamiento de compactación determina el espesor exacto de la pieza durante el proceso de fabricación, el mínimo espesor de la pieza que se puede conseguir o máxima fracción en volumen de fibra. Por tanto, el objetivo debe ser caracterizar la respuesta del refuerzo a la compactación y crear un modelo de comportamiento, para su inclusión en la simulación de procesos LCM.

Si numerosos son los trabajos, que han estudiado el comportamiento ante la compactación en refuerzos de fibra sintética, para el caso de refuerzos de fibra natural, todavía es un campo poco explorado. Cuando se modela el proceso de compresión, de refuerzos sintéticos, el enfoque común adoptado en los trabajos publicados, ha sido asumir que la deformación es elástica no lineal [50-52]. Sin embargo, otros trabajos de investigación han demostrado que se produce un comportamiento viscoelástico y una importante deformación permanente [53-57]. La observación realizada de tensiones de relajación e histéresis, son típicos indicadores de deformación no elástica. La *Figura 4.16* muestra esquemáticamente este comportamiento, tensión–deformación

observado, que exhibe características viscoelásticas, tensión de relajación, comportamiento con dependencia de la velocidad de deformación e histéresis.

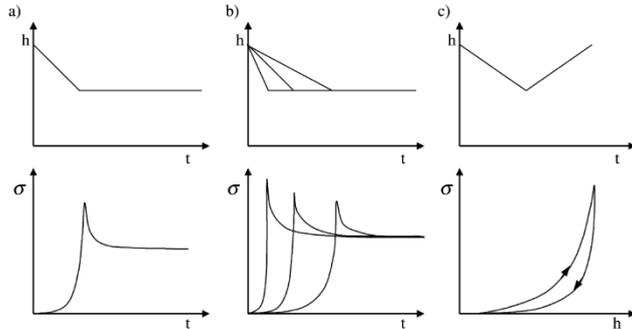


Figura 4.16: Esquema del comportamiento viscoelástico. En la parte superior se muestra el espesor h de la cavidad del molde y en la parte inferior la presión de compactación resultante, a) tensiones de relajación, b) comportamiento dependiente de la velocidad, c) histéresis (presión de compactación vs espesor) [6]

La asunción de un comportamiento puramente elástico no lineal, ignora estas componentes no elásticas de la deformación, que son consideraciones importantes, si se quiere desarrollar modelos de compactación más realistas. También, es posible encontrar trabajos que evalúan la influencia de la arquitectura del refuerzo en la respuesta de compactación [58-59].

Además de la presión de compactación necesaria para conseguir una fracción en volumen de fibra, se ha visto que las otras propiedades que caracterizan el comportamiento de compactación de los refuerzos fibrosos son:

- la deformación permanente tras ciclos de carga consecutivos [60-61].
- la tensión de relajación que aparece cuando se mantiene constante el espesor alcanzado [56-57].

La deformación permanente en preformas sintéticas tipo tejido se atribuye normalmente, a la deformación irreversible de la sección transversal del hilo, al efecto que sufre el tejido por aplastamiento, así como al hecho de acomodarse a la forma del molde, conceptos conocidos en la literatura como “*flattening*” y “*nesting*”

respectivamente. Mientras que la deformación permanente en los mats, se debe a la inserción de hilos de una capa en las capas adyacentes. En algunos casos en procesos LCM, cuando la geometría del molde es compleja y la colocación del apilamiento de capas es dificultosa, es usual hacer una etapa de pre-deformación del refuerzo, antes de colocarlo en el molde. Este paso consiste en la compresión del apilamiento a una forma y espesor cercanos a los de pieza final. Las preformas que experimentan grandes deformaciones permanentes en esta etapa previa, serán más fáciles de colocar en el molde posteriormente y se requiere menor fuerza de cierre. De igual forma, se puede obtener una fracción en volumen de fibra más alta después de esta etapa inicial, cuando se emplean procesos de infusión. Por tanto, una completa caracterización del comportamiento del refuerzo en la compactación, debería estudiar su respuesta en el primer ciclo de carga aplicado y en los siguientes.

La tensión de relajación significa que la carga requerida, para mantener un espesor fijo en la preforma disminuye con el tiempo. De la misma manera, si se aplica una carga constante a la preforma, como ocurre en los procesos de Infusión, su espesor disminuirá con el tiempo. Mientras en el proceso de RTM, la compactación de la preforma es contante con el tiempo, en el proceso de Infusión varía localmente, conforme avanza el frente (la resina), debido a la flexibilidad del molde. En este caso, la compactación de la preforma es el resultado de su propio *campo de presiones de compactación*, diferencia entre la presión atmosférica y la presión local de la resina, la cual varía en la cavidad del molde con el tiempo y la posición, como estudiaron Correia y Advani [62].

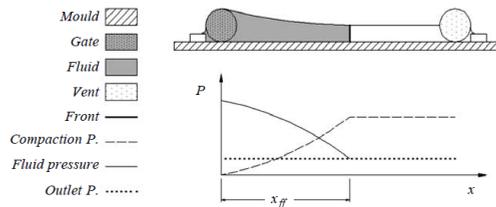


Figura 4.17: Esquema del efecto de la presión del fluido sobre la compactación en el proceso de infusión [62]

Como se muestra en el esquema de la *Figura 4.17*, a medida que avanza el frente por la preforma, el campo de presiones de compactación disminuye, lo que resulta en un aumento del espesor de la preforma.

Aunque muchos de los procesos LCM comprenden la compactación del refuerzo en seco, el efecto del fluido (la resina) en la respuesta de compactación de la preforma, también es importante en procesos con único molde rígido, como en Infusión. En estos casos, la resina lubrica las fibras reduciendo la fricción entre fibras y permitiendo a la bolsa de vacío comprimir la preforma a un espesor menor. No obstante, como se ha comentado anteriormente, el gradiente lineal de presión que se espera que aparezca entre la puerta de entrada de la resina (presión atmosférica) y la salida (presión = 0), a través del área de la preforma mojada, reduce la presión de compactación efectiva realizada por la bolsa de vacío, incrementando el espesor del laminado impregnado. En este sentido, para incluir el efecto debido a la compactación de la preforma (variación de espesor) sobre la determinación de la permeabilidad, en procesos de infusión, Diaz [63] desarrolló un método propio de caracterización de una *seudo-permeabilidad* denominada permeabilidad flexible. Por su parte, Kelly y Bickerton [56] encontraron diferencia en el comportamiento y en las tensiones de relajación que mostraban mats de fibra de vidrio, cuando se compactaban en seco o impregnados en resina. Los resultados indicaron que la presión de compactación requerida en las preformas mojadas era hasta un 40% inferior a la requerida en la preforma en seco.

4.2.1 Compactación en refuerzos de fibra natural

Casi todos los autores que han estudiado la compactación de refuerzos de fibra natural, coinciden en que son más difíciles de compactar que las preformas de fibra de vidrio [27-28, 36, 64], en contra de lo que se podría esperar, considerando que la rigidez de las fibras naturales es menor que la de las fibras de vidrio. Esto significa que se obtendrá un menor contenido en fibra para una determinada presión de compactación. Los autores atribuyen esta diferencia en la respuesta de compactación,

a la superficie rugosa de las fibras naturales que conduce a una mayor fuerza de fricción entre fibras, lo que incrementa la presión de compactación necesaria para alcanzar un alto contenido en fibra. Además, sugieren que debido a que muchas de las fibras vegetales son realmente, fibras discontinuas retorcidas unas alrededor de otras y las mechas de fibras están normalmente formadas de pequeñas fibras retorcidas, el grado de desalineación es alto, y hace que la compactación sea más dura.

Otra peculiaridad del comportamiento de los tejidos naturales en la compactación, es la alta deformación permanente que aparece, después de uno o más ciclos de compresión, varias veces mayor que la deformación permanente encontrada en tejidos de fibra de vidrio de similar arquitectura [36, 64-67]. Esto significa que la diferencia entre la curva de compactación del primer y segundo ciclo es mayor en las preformas de fibra natural que en las de fibra de vidrio. Estos autores sugieren que la estructura tubular de la fibra natural colapsa y su hueco central (*lumen*) se cierra de manera irreversible, cuando se aplica la carga de compresión. Este fenómeno según encontró Francucci et al. [64] en tejidos de yute y mats de sisal, era más importante cuando se aumentaba el contenido en fibra y la deformación transversal, además se observó, que el contenido en fibra que se podía obtener con una cierta presión de compactación era menor en las preformas de fibra natural que en los mats de fibra de vidrio.

La importante deformación permanente observada en los refuerzos naturales puede ser empleada para aumentar la fracción en volumen de fibra del composite cuando se emplean procesos de vacío, como el proceso de Infusión. Si la preforma se compacta con la bolsa de vacío, se alcanzará una fracción en volumen. Si a continuación, se comprime de nuevo con la presión atmosférica durante un segundo ciclo de carga, conducirá a un mayor contenido en fibra, como observó Francucci et al. [65] al estudiar la compactación de tejidos de yute. Además, se encontró que la diferencia observada entre el primer y segundo ciclo de carga era mucho más grande que la observada entre el segundo y sucesivos ciclos de carga. En general, la diferencia

entre la respuesta al primer y segundo ciclo de carga era importante, mientras que entre el segundo y tercer ciclo era pequeña pero observable. Después del tercer ciclo de carga no se podían distinguir más diferencias.

Estudios sobre las tensiones de relajación, que aparecen cuando se mantiene fijo el espesor alcanzado en la compactación, se encuentran publicados en los trabajos de Umer et al. [27]. Se caracterizaron experimentalmente diferentes tipos de mats de celulosa, tanto en condiciones en seco como saturados, infiltrados con diferentes fluidos, para explorar su potencial uso como refuerzos en procesos LCM, resultando una respuesta de comportamiento diferente. Posteriormente, los mismos autores [66] estudiaron la influencia del diámetro y la longitud del hilo en la compactación de seis mats de lino diferentes, y realizaron ensayos tanto en las muestras en seco como en las saturadas. Se encontró que el incremento en el diámetro del hilo reducía las fuerzas de compactación y que los mats, con una longitud de hilo larga, mostraban tener mayor respuesta a la compactación que los mats con hilos cortos. Khoun et al. [36] estudiaron y compararon el comportamiento en la compactación y relajación de mats de lino y mats de cáñamo para su posible uso en aplicaciones de automoción mediante el proceso de RTM. Ambos refuerzos mostraban un comportamiento similar, pero diferente si se comparan con los tradicionales mats de vidrio empleados en este tipo de aplicaciones. Por su parte, Francucci et al. [64] en el trabajo comentado anteriormente, estudiaron la compactación y tensiones de relajación en tejidos de yute y mats de sisal.

Finalmente, otro aspecto particular a considerar en la respuesta a la compactación de las fibras naturales, a diferencia de las fibras sintéticas, es su comportamiento ante la absorción de fluidos. Las fibras naturales por su composición rica en celulosa, son hidrófilas por naturaleza. En presencia de agua u otros fluidos polares, su absorción puede causar la hinchazón de las fibras. No son muchos los trabajos que han estudiado este efecto, pero se ha encontrado que este hecho, afecta a la respuesta en la compactación de la preforma natural, disminuyendo la presión de compactación

requerida para conseguir un cierto contenido en fibra. Francucci et al [64] estudiaron la compactación de mats de fibra de vidrio y de sisal y de tejidos de yute que habían estado previamente sumergidos, en una solución de agua y glicerina para diferentes periodos de tiempo. En los mats de fibra de vidrio no se encontraron diferencias en las curvas de compactación con respecto al aumento del tiempo de inmersión. Por el contrario, las preformas naturales se ablandan con el aumento del tiempo de inmersión, hasta alcanzar un punto estable, tras 15 y 60 minutos para los tejidos de yute y los mats de sisal, respectivamente. Se encontró una reducción de la presión de compactación del 27% en los de yute y del 10% en los de sisal. Por su parte Umer et al. [27] estudiaron el efecto del tipo de fluido en el ensayo de compactación en condiciones de saturación, para mats de celulosa. Cuando los mats eran infiltrados con una solución de agua y sirope de glucosa, las fibras se ablandaban de forma notable, pero no observaron influencia aparente en la respuesta de compactación, cuando se empleaba como fluido, un aceite mineral.

Modelado de la respuesta de compactación de refuerzos de fibra natural vegetal

El modelado de la respuesta de un refuerzo a la compactación es importante para su incorporación a la simulación del proceso de fabricación. Permite obtener una expresión analítica que relaciona la presión de compactación aplicada con la fracción en volumen de fibra resultante, como se ha comentado al inicio del capítulo. Han sido varios los modelos teóricos, propuestos en la literatura, para la compactación de refuerzos de fibras sintéticas [50, 52, 58, 60-61, 68-70].

De acuerdo al conocimiento de Francucci y Rodríguez [71], el modelado del comportamiento en la compactación de tejidos de fibra natural, no se había estudiado en la literatura. Estos autores estudiaron los diferentes modelos teóricos propuestos en la literatura para la compactación de preformas de fibra sintética y cuestionaron su aplicabilidad en tejidos de fibra natural. Los autores concluyeron que la mayoría de los aspectos asumidos en los modelos teóricos (idealización del material, suposiciones

sobre la interacción fibra-mecha e hipótesis geométricas) no se pueden aplicar en tejidos de fibra natural, debido a varios aspectos como, la estructura hueca (*lumen*) de la fibra, su superficie rugosa, la alta deformación permanente que sufren por la compactación, la falta de homogeneidad en el tejido, la variabilidad de las propias fibras y la compleja geometría y ensamble de las mechas de fibras. Por tanto, sugirieron el uso de modelos empíricos para representar la respuesta a la compactación de tejidos naturales. Así en su trabajo [71] publicado en 2012, modelaron la compactación de tejidos de yute a partir de los datos experimentales de un trabajo previo [65], donde emplearon tres modelos empíricos propuestos en la literatura (*power law*, *exponential function*, *Freundlich model*). Los dos primeros modelos representaban bastante bien la curva de compactación del tejido de yute, pero el ajuste no era perfecto. Por su parte, el modelo de *Freundlich* ajustaba, casi perfectamente, la curva de compactación para todo el rango de presión de compactación. Hay que tener en cuenta, que en la utilización de modelos empíricos, los parámetros obtenidos que lo definen, sólo serán válidos, para su utilización en el mismo tipo de fibra y de tejido.

Sólo un trabajo anterior de Umer et al. [28], había abordado el modelado de la compactación para otro tipo de refuerzo natural, en concreto, mats de fibra de celulosa, donde se ajustó los datos experimentales de los ensayos de compresión dinámicos y estáticos, con un modelo empírico polinómico de cinco términos. El modelo, destinado para su uso en la simulación de procesos como RTM, o moldeo por compresión (*injection compression moulding I/CM*), mostraba un buen ajuste en un amplio rango de fracción en volumen de fibra.

4.2.2 Propuesta de modelo de comportamiento en la compactación del refuerzo de lino

Una completa caracterización del refuerzo de lino, objeto de este trabajo, debe estudiar su respuesta a la compactación con la aplicación de un primer y siguientes ciclos de carga. Para ello, se utilizó una máquina universal de ensayos (INSTRON 5960) equipada con célula de carga de 30 kN, para realizar ensayos de compresión de la preforma en condiciones dinámicas (*Figura 4.18*). En los ensayos dinámicos se caracteriza su respuesta, durante periodos de compactación a velocidad constante, similar a lo que ocurre durante la etapa de compactación del refuerzo, en el proceso de fabricación del composite. Los datos experimentales obtenidos serán utilizados para modelar su comportamiento, mediante el ajuste de los mismos a un modelo empírico.



Figura 4.18: Ensayo de compresión para la compactación del tejido de lino

La propuesta de modelo de comportamiento en la compactación obtenida debe ser válida para su utilización en la simulación de procesos LCM como RTM e Infusión (VI). El modelado de la etapa de compactación del refuerzo es importante en procesos LCM para obtener una expresión analítica, que relacione la fracción en volumen de fibra con la presión de compactación, a medida que las variables del proceso (velocidad de compactación, número de ciclos, etc.) sean modificados.

Los ensayos de compresión se realizaron sobre la preforma seca. Se simula así, la compactación del refuerzo fibroso en seco que se realiza durante la fabricación en los procesos de RTM e Infusión. La compactación se realizará mediante la aplicación de uno o varios ciclos de carga consecutivos de compresión sobre una misma muestra y a velocidad de compactación constante. No será objeto de este estudio, en este momento, la influencia de un fluido (preforma saturada o mojada) en la respuesta a la compactación (variación en el espesor de la preforma), como se ha realizado en algunos trabajos de investigación comentados anteriormente. Este efecto se habría de considerar en el caso del proceso de infusión, por la flexibilidad de la bolsa de vacío. Puede ser objeto de trabajos futuros, para lo que se requerirá desarrollar un dispositivo experimental que permita la medición de la variación del espesor durante la impregnación de la preforma.

En el ensayo de compresión realizado, cada muestra consiste en un número de capas de tejido de lino apiladas de forma circular de diámetro 50 mm, que es el diámetro de los platos o útiles de compresión de la máquina de ensayos. En el caso del proceso RTM, el cierre del molde comprime la preforma determinando la fracción en volumen de fibra, para la fuerza de cierre aplicada. Por ello, su comportamiento quedaría modelado con un único primer ciclo de carga mediante la expresión que relacione *Presión de compactación vs Fracción en volumen de fibra*. En algunas ocasiones, en este proceso, cuando la geometría del molde es compleja y la colocación del apilamiento de capas es dificultosa, es usual, hacer una etapa de pre-deformación del refuerzo antes de colocarlo en el molde. Este paso consiste en la compresión del

apilamiento a una forma y espesor cercanos a los de pieza final. De esta forma es más fácil colocarlo en el molde posteriormente y requiere menor fuerza de cierre. Este comportamiento puede ser simulado mediante la aplicación de dos ciclos de carga consecutivos, considerando como modelo de comportamiento, la respuesta en el segundo ciclo. Para procesos de vacío, como el de Infusión, es habitual en la fabricación, la realización de varios ciclos de vacío consecutivos antes de la impregnación del refuerzo con la resina. Así se garantiza, la compactación uniforme del refuerzo y el acoplamiento perfecto de la bolsa flexible de vacío al refuerzo y al molde. El comportamiento del refuerzo en la compactación será simulado mediante la aplicación de varios ciclos de carga consecutivos, obteniendo como modelo, la respuesta en el ciclo en el cual ya no se aprecien diferencias de comportamiento. Con ello, se garantiza el mínimo espesor real, que se puede alcanzar en la pieza o máxima fracción en volumen de fibra para la presión de compactación limitada a la presión atmosférica.

En general, la típica curva de compactación (*presión de compactación vs espesor*) de tejidos tipo “woven” de fibra sintética [52] puede ser dividida en tres partes, como muestra la *Figura 4.19*, dos partes lineales y una parte no lineal. Inicialmente la compactación de la preforma es debida fundamentalmente a la reducción de poros y huecos dentro de las fibras e hilos.

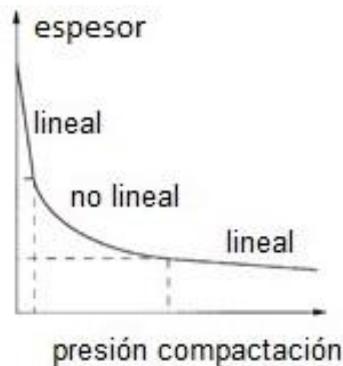


Figura 4.19: Típica curva presión vs espesor de tejidos woven bajo compactación

En la segunda parte de la curva, la presión de compactación aumenta rápidamente, debido a que la reducción en el espesor, genera un aumento de contactos fibra a fibra y de fricción entre fibras. Además, en esta etapa ocurren los procesos de “nesting” (acomodarse al molde) y desplazamiento entre capas adyacentes “shifting”. Por último, en la tercera parte, la relación lineal entre el espesor y la presión aplicada está dominada por la deformación por doblado (flexión) de los hilos y con ello, de toda la preforma.

Respuesta a la compactación del tejido de lino: Resultados y discusión

Las muestras de preforma de tejido circular, de diámetro 50 mm, se comprimieron a velocidad constante de 0,5 mm/min, hasta alcanzar la presión de compactación límite, definida en el ensayo (*Figura 4.18*). El ensayo se inicia con una precarga de 0,01 MPa a velocidad de 1 mm/min, momento a partir del cual, se registran los datos. Las muestras consistían en 2, 4, 6 u 8 capas de tejido de lino apiladas.

La presión de compactación en un ciclo de carga estaba limitada a 0,15 MPa, para la simulación de la compactación en procesos de Infusión, donde la presión de compactación está limitada a la presión atmosférica (0,1013 MPa) y para compactación en RTM a un valor de 1 MPa. Este último valor es suficientemente grande para ver la respuesta del tejido y superior a la presión de compactación empleada normalmente en el proceso de fabricación. Al alcanzar la presión de compactación establecida como límite del ensayo, la máquina mantiene durante un minuto el espesor final obtenido, para considerar la posible tensión de relajación en la preforma. El tiempo considerado, un minuto, ha sido pequeño para simular las condiciones reales del proceso de fabricación, donde si se realizan sucesivas etapas de compactación, se llevan a cabo de forma consecutiva y en un periodo de tiempo suficientemente pequeño antes de la impregnación con la resina, realizada generalmente a continuación. Por ello, no será objeto de este estudio, el análisis y modelado de las tensiones de relajación con el tiempo, que pueden aparecer en el

refuerzo, después de mantener fijo el espesor alcanzado en el ensayo. Tras este pequeño periodo de relajación, el plato de compresión se retira hasta la posición del espesor inicial y a continuación, se repite el ensayo de compresión el número de veces necesario, dos o tres veces más, hasta que no se observen diferencias en las curvas de comportamiento de ciclos consecutivos. Lo que da como resultado, la obtención finalmente de tres o cuatro ciclos de carga para cada muestra. Debe tenerse en cuenta que el espesor de la muestra después de cada ciclo no coincide con el espesor al inicio del mismo (muestra inicial sin compactar o espesor después de compactar), debido a la importante deformación permanente que experimenta la preforma, propia de los refuerzos de fibra natural, como se ha comentado anteriormente, en la revisión de los trabajos publicados.

A) Respuesta a la compactación del tejido de lino para el proceso de Infusión

Las Figuras 4.20, 4.21, 4.22 y 4.23 muestran los resultados obtenidos del conjunto de ensayos de compresión dinámicos y en seco realizados sobre las distintas preformas de lino, en función del número de capas de tejido apiladas en cada una. La respuesta a la compactación de cada una de las preformas se muestra con las curvas “*presión de compactación vs extensión por compresión*” y “*presión de compactación vs fracción en volumen de fibra*”.

La curva *presión de compactación vs extensión por compresión* se ha obtenido con los datos experimentales de extensión alcanzados en el ensayo para la carga aplicada. Por su parte, la curva de compactación (*presión de compactación vs fracción en volumen de fibra*) se ha calculado a partir de los datos de extensión anteriores y del espesor inicial de la preforma sin compactar. La presión de compactación máxima aplicada en cada uno de los ciclos de carga ha sido 0,15 MPa, para simular las condiciones de compactación en el proceso de Infusión, donde la presión de compactación aplicada es igual a la presión atmosférica (0,1013 MPa), realizando un total de 4 ciclos de carga consecutivos. Todas las muestras de tejido se han tomado de una misma bobina, por tanto, un mismo lote de fabricación. Debido a la gran

consistencia que muestran los datos experimentales, se ha realizado para cada preforma (un número de capas), un único ensayo, mostrando las curvas de compactación de sus ciclos de carga.

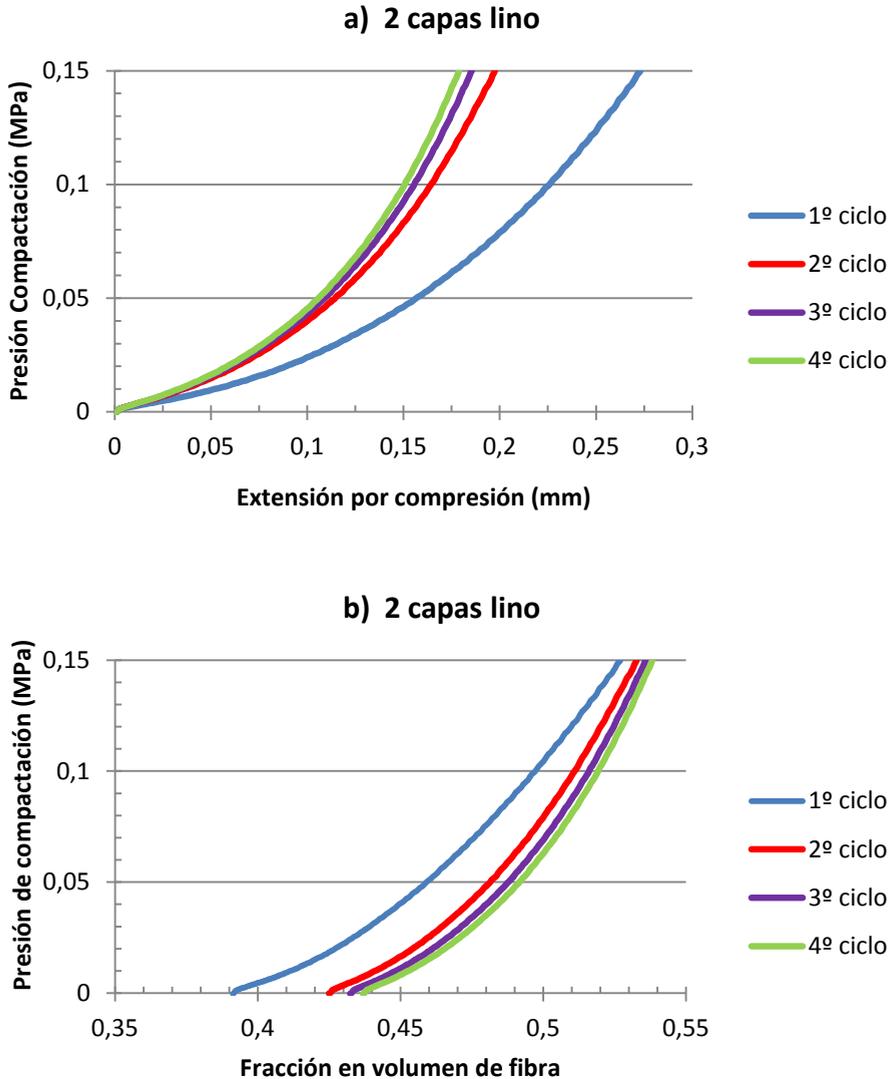


Figura 4.20: Respuesta a la compactación de preforma con 2 capas de tejido lino, presión de compactación versus a) extensión por compresión, b) fracción en volumen de fibra

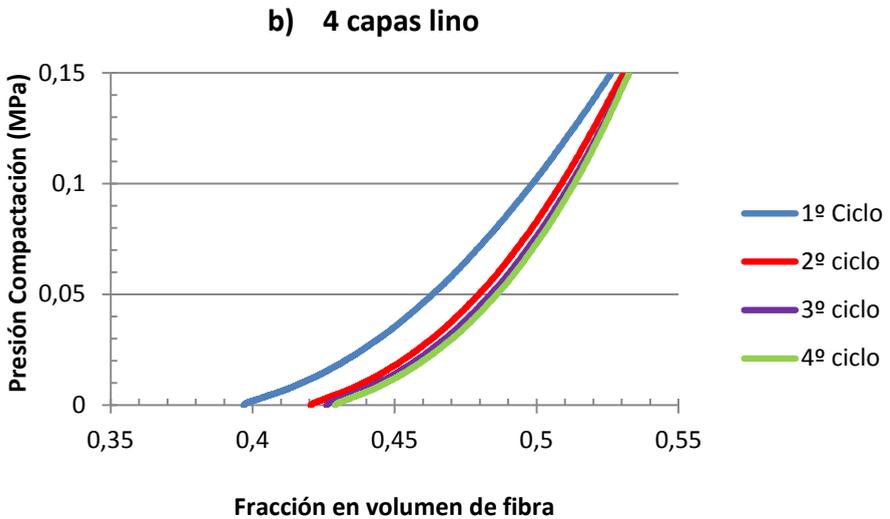
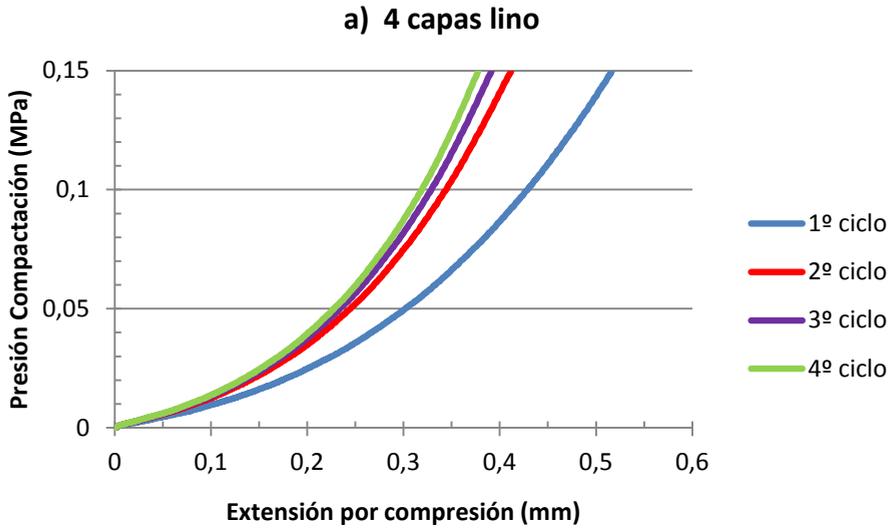


Figura 4.21: Respuesta a la compactación de preforma con 4 capas de tejido lino, presión de compactación versus a) extensión por compresión, b) fracción en volumen de fibra

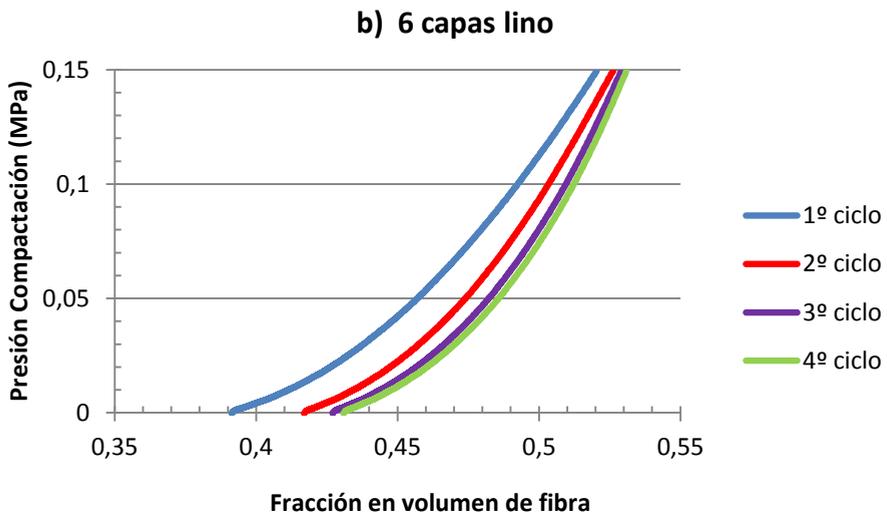
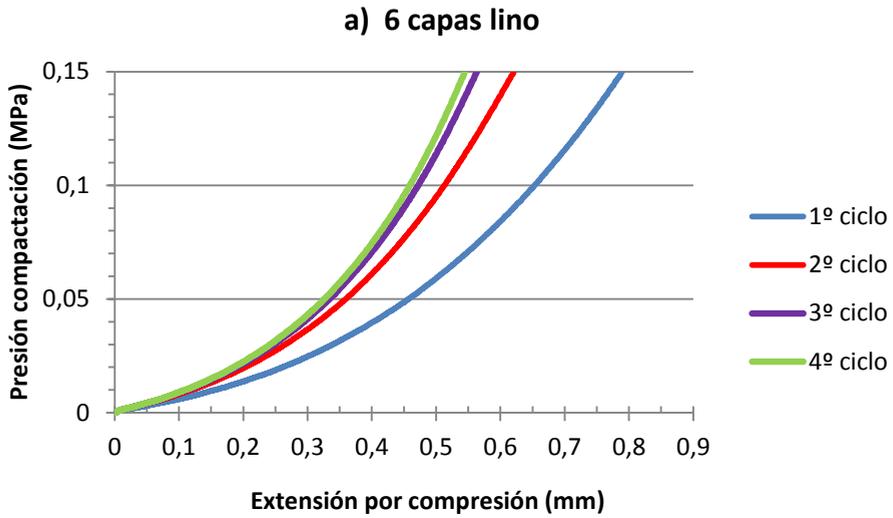


Figura 4.22: Respuesta a la compactación de preforma con 6 capas de tejido lino, presión de compactación versus a) extensión por compresión, b) fracción en volumen de fibra

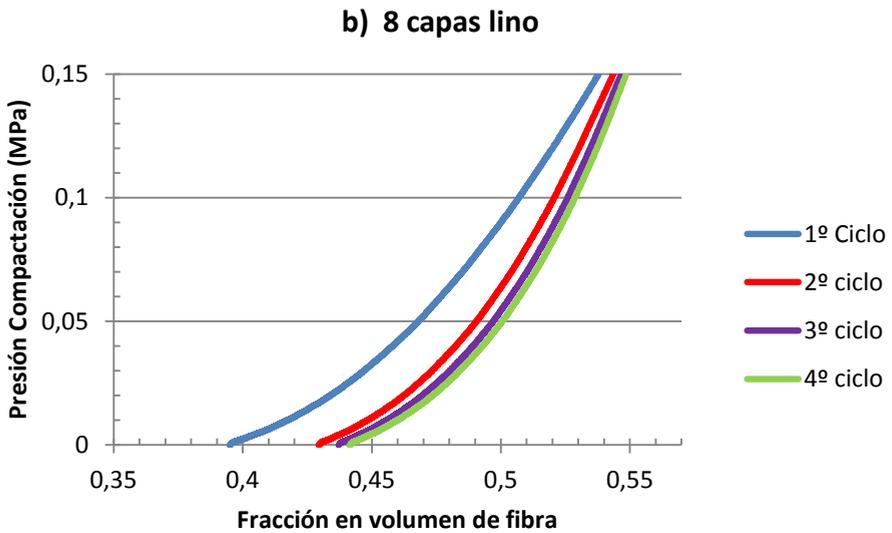
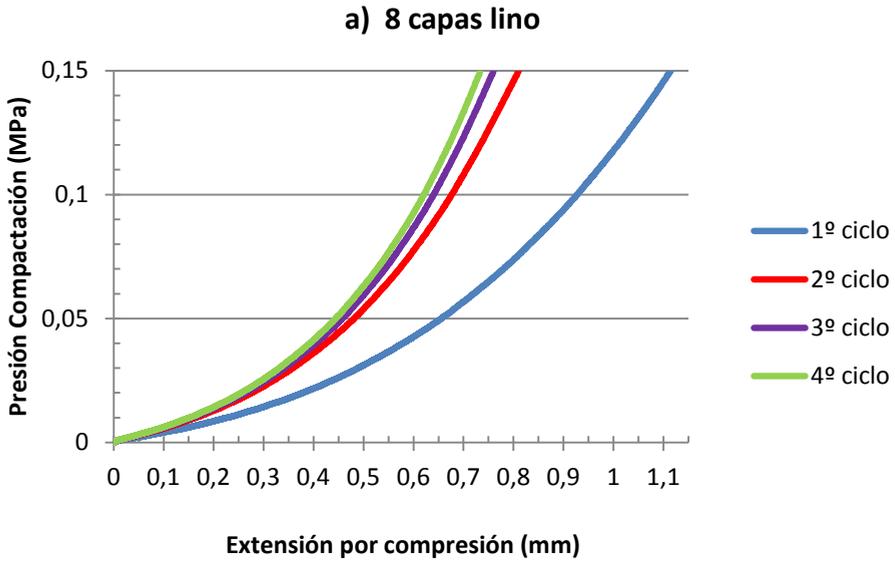


Figura 4.23: Respuesta a la compactación de preforma con 8 capas de tejido lino, presión de compactación versus a) extensión por compresión, b) fracción en volumen de fibra

Los resultados experimentales mostrados en las *Figuras 4.20(a), 4.21(a), 4.22(a) y 4.23(a)* indican que todas las preformas, independientemente del número de capas de tejido presentes, tienen un comportamiento similar en la extensión o compresión máxima, que es posible alcanzar para la presión de compactación aplicada. En el primer ciclo (muestra inicial sin comprimir), se alcanza la mayor extensión de todos los ciclos de carga. Se puede atribuir a la eliminación de poros y huecos en las fibras y entre fibras, al acoplamiento entre capas, y a la gran deformación permanente que se está alcanzando, propia de las fibras naturales (colapso o cierre irreversible del hueco central *lumen*). Esto está de acuerdo, con lo observado en la literatura para otras fibras naturales, citado anteriormente. Por ello, la diferencia entre el primer y segundo ciclo de carga es importante, pero entre el segundo y el tercero es pequeña, aunque también observable. Después del tercer ciclo, no se pueden distinguir más diferencias, y la curva del cuarto ciclo de carga prácticamente queda superpuesta a la curva del tercer ciclo. A medida que se han aplicado los ciclos, en cada uno se ha reducido la extensión, por la gran deformación permanente ya alcanzada en los anteriores, y porque las capas adyacentes se han acomodado totalmente. Ya no es posible compactar más la muestra y las curvas de extensión del tercer y cuarto ciclo de carga prácticamente coinciden.

A partir de los resultados de extensión en cada ciclo y preforma se han calculado las curvas *presión de compactación vs fracción en volumen de fibra*, mostradas en las *Figuras 4.20(b), 4.21(b), 4.22(b) y 4.23(b)*. Se observa de nuevo, que todas las preformas independientemente del número de capas, muestran un comportamiento similar. En las curvas *presión de compactación vs fracción en volumen de fibra*, al igual que ocurría en las curvas de extensión, la diferencia entre la curva del primer y segundo ciclo es importante, mientras que, entre la del segundo y el tercero es pequeña. Después del tercer ciclo, no se pueden distinguir más diferencias, y su curva de compactación prácticamente queda superpuesta a la del cuarto ciclo. La aplicación de ciclos de carga consecutivos desplaza las curvas de compactación hacia valores de la fracción en volumen de fibra mayores, lo que permite aumentar el contenido en fibra

de la preforma para una misma presión de compactación aplicada. Este comportamiento puede ser utilizado para aumentar la fracción en volumen de fibra de los composites fabricados mediante Infusión, con la aplicación de ciclos de vacío consecutivos. Respecto al número de capas de tejido apiladas en la preforma, conforme aumenta este número, aumenta también la extensión que se puede alcanzar, por el mayor contenido en fibra que se puede deformar. La *Figura 4.24* muestra la comparación de la extensión alcanzada según el número de capas, para el primer y cuarto ciclo.

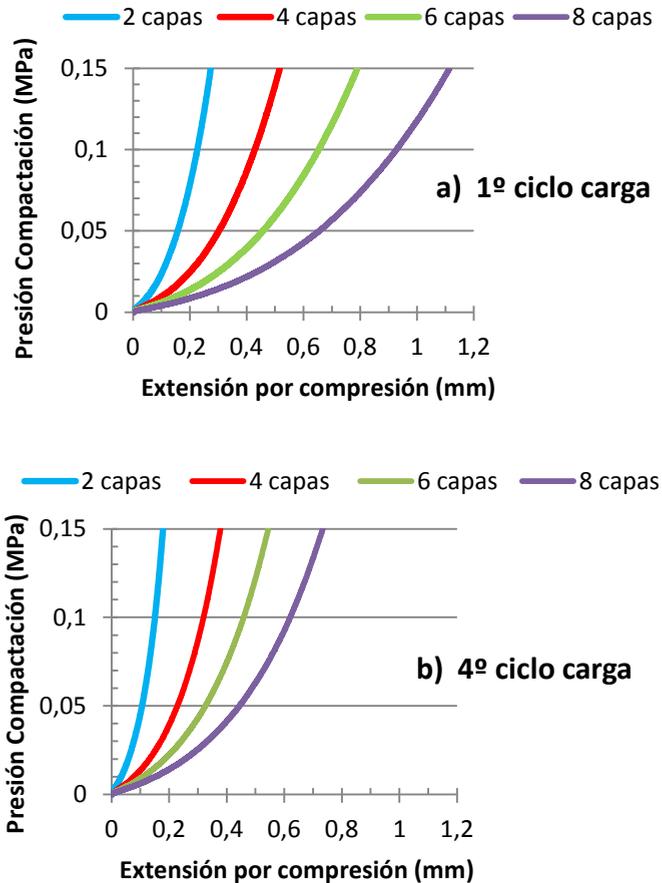


Figura 4.24: Extensión en función del número capas tejido en primer (a) y cuarto (b) ciclo

Tras el estudio experimental de compactación realizado en el tejido de lino, debe modelizarse a continuación su comportamiento. Caracterizar la respuesta a la compactación que muestra un refuerzo, con un número de capas, en el proceso de fabricación mediante Infusión, si se considera que se realizan varios ciclos de vacío consecutivos, debe realizarse con la obtención del MODELO EMPÍRICO de la curva de compactación (*presión de compactación vs fracción en volumen de fibra*) para el *cuarto ciclo de carga* (Figura 4.25). En este ciclo, como se ha mostrado, ya no se observa diferencia de comportamiento en el refuerzo respecto a los ciclos de carga anteriores. Se garantiza así, la obtención del mínimo espesor o la máxima fracción en volumen de fibra que se puede alcanzar para la presión de compactación igual a la presión atmosférica. Este modelo se utilizará para la simulación de la etapa de compactación del refuerzo en el proceso de fabricación. Sin embargo, en este estudio, se va a modelar también la respuesta, si únicamente se aplicara un primer ciclo de carga (aplicar el vacío, una sola vez) como se muestra en las Figuras 4.26, 4.27, 4.28 y 4.29. Ello permite comprobar, el incremento en la fracción en volumen que se puede conseguir, por aplicar ciclos consecutivos de vacío durante la compactación en la fabricación del composite por infusión.

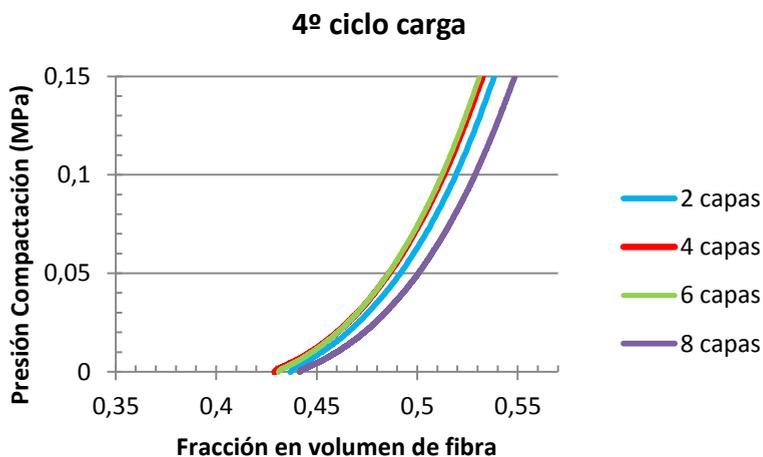


Figura 4.25: Curvas presión de compactación vs fracción en volumen de fibra para las preformas de lino en el cuarto ciclo de carga

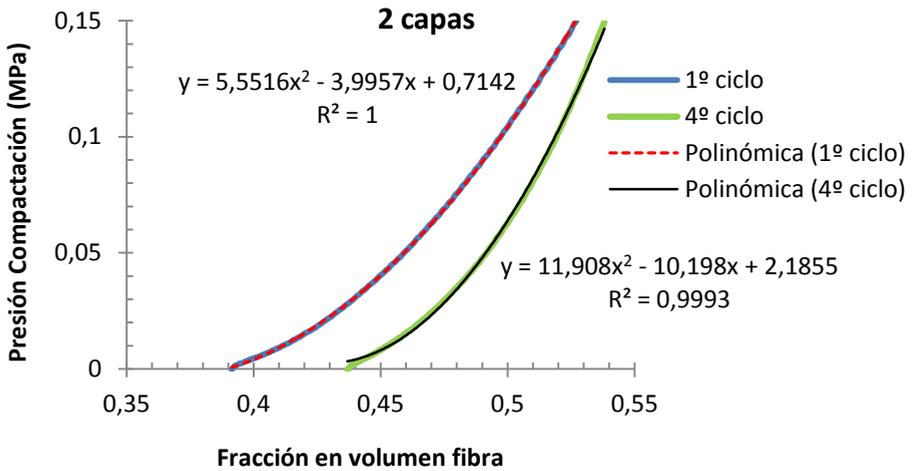


Figura 4.26: Ajuste de los datos experimentales presión de compactación vs fracción en volumen de fibra para 2 capas de tejido en primer y cuarto ciclo de carga

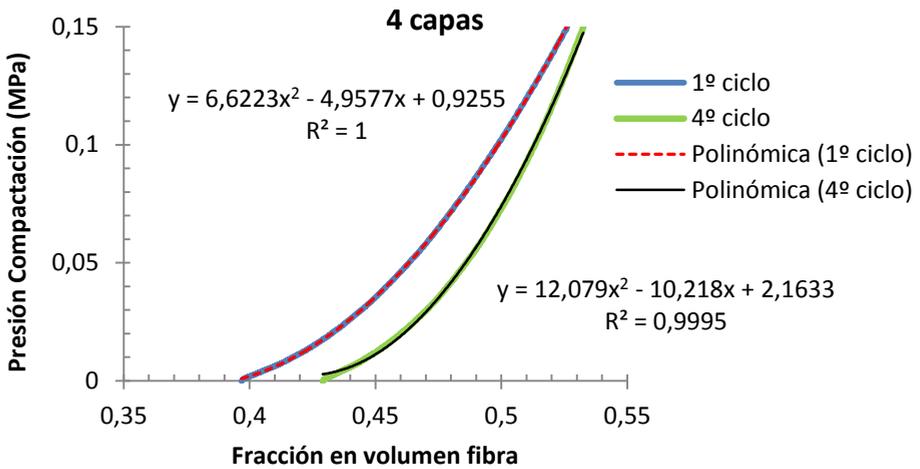


Figura 4.27: Ajuste de los datos experimentales presión de compactación vs fracción en volumen de fibra para 4 capas de tejido en primer y cuarto ciclo de carga

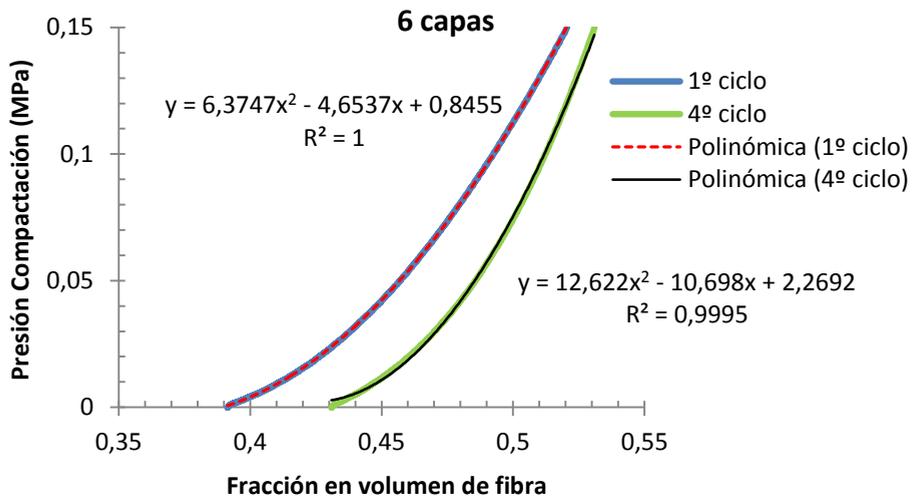


Figura 4.28: Ajuste de los datos experimentales presión de compactación vs fracción en volumen de fibra para 6 capas de tejido en primer y cuarto ciclo de carga

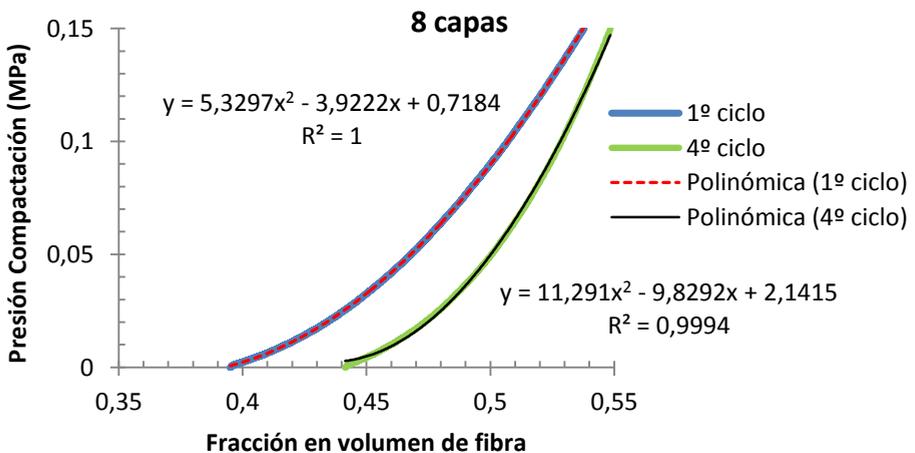


Figura 4.29: Ajuste de los datos experimentales presión de compactación vs fracción en volumen de fibra para 8 capas de tejido en primer y cuarto ciclo de carga

Modelo de compactación del tejido de lino para el proceso de Infusión

Los datos experimentales (*presión de compactación vs fracción en volumen fibra*) del primer y cuarto ciclo de carga para cada una de las preformas con un número de capas de tejido han sido ajustados mediante un modelo empírico. Un modelo polinómico de segundo orden proporciona un buen ajuste, como se ha mostrado en las Figuras 4.26, 4.27, 4.28 y 4.29, para un amplio rango de fracción en volumen de fibra:

$$\sigma(V_f) = AV_f^2 + BV_f + C \tag{4.17}$$

donde *A*, *B* y *C* son los parámetros del modelo, dados en la Tabla 4.4. Los parámetros proporcionados son válidos para el rango $0,39 < V_f < 0,54$. La precisión del modelo puede ser cuantificada con el valor del coeficiente de correlación R^2 , que muestra un valor de 1, para el primer ciclo de carga en todas las preformas y valores entre 0,9993 y 0,9995 para el cuarto ciclo.

Tabla 4.4: Parámetros del modelo de respuesta a la compactación en preformas de tejido de lino para procesos de Infusión

	A		B		C	
	Primer ciclo	Cuarto ciclo	Primer ciclo	Cuarto ciclo	Primer ciclo	Cuarto ciclo
2 capas tejido	5,552	11,908	-3,996	-10,198	0,714	2,185
4	6,622	12,079	-4,958	-10,218	0,925	2,163
6	6,375	12,622	-4,654	-10,698	0,845	2,269
8	5,330	11,291	-3,922	-9,829	0,718	2,141

Se debe tener en cuenta que los parámetros obtenidos con el modelo, sólo son válidos para este tipo de fibra natural *Lino* y este tipo de tejido en estudio. Por la variabilidad intrínseca en la composición y estructura de las fibras vegetales por naturaleza, así como la influencia de las condiciones de crecimiento (suelo y clima), se podría esperar que los parámetros de ajuste del modelo cambien de un lote a otro,

aunque el tejido sea suministrado por el mismo fabricante y realicen controles durante el procesado de la fibra, para garantizar la homogeneidad de la fibra. La realización por rutina de un ensayo de compactación para obtener los nuevos parámetros del ajuste del modelo, permitiría conocer mejor la respuesta de cada lote.

La aplicación de ciclos de carga consecutivos ha permitido aumentar la fracción en volumen de fibra en la preforma, para una misma presión de compactación aplicada. La *Tabla 4.5* muestra la variación en los valores experimentales de espesor y contenido de fibra en la preforma a la finalización del primer y cuarto ciclo de carga, para una presión de compactación aplicada de 0,1013 MPa, cuyo valor es igual a la presión atmosférica que se aplicaría en los ciclos de vacío en procesos de Infusión. Con la aplicación de ciclos de carga posteriores, a la finalización del primer ciclo se ha conseguido un incremento en la fracción en volumen de fibra del 4.35%, 2.88%, 3.95%, 4.21% para las preformas con 2, 4, 6 y 8 capas de tejido respectivamente.

Tabla 4.5: Variación en fracción en volumen de fibra de la preforma con los ciclos de carga

	Preforma sin compactar		1º ciclo		4º ciclo	
	e_0 (mm)	V_{f0} (%)	e_1 (mm)	V_{f1} (%)	e_4 (mm)	V_{f4} (%)
2 capas tejido	1,06	39,13	0,83	49,80	0,79	51,97
4	2,1	39,67	1,67	49,94	1,62	51,38
6	3,18	39,14	2,52	49,33	2,43	51,28
8	4,2	39,50	3,26	50,79	3,13	52,93

B) Respuesta a la compactación del tejido de lino para el proceso de RTM

En el proceso de RTM, el molde se cierra compactando la preforma colocada en su interior. Conocer la respuesta a la compactación que muestra el tejido permitirá obtener la presión de cierre que sería necesaria para conseguir diferentes fracciones

en volumen de fibra. Los procesos con molde rígido, como es el caso de RTM, se emplean normalmente para la fabricación de composites de altas prestaciones mecánicas, con mayor contenido en fibra, gracias a la inyección mediante presión de la resina. Por ello, se ha realizado la compactación de una única muestra para cada preforma con 4, 6 y 8 capas de lino respectivamente, eliminando el caso de 2 capas. La presión de compactación máxima aplicada ha sido de 1 MPa y para un único ciclo de carga. El resto de condiciones del ensayo y procedimiento experimental se corresponde con lo ya comentado anteriormente, en los ensayos de compresión para simulación de compactación en Infusión.

La *Figura 4.30* muestra la compresión alcanzada en las diferentes preformas (4, 6, 8 capas) con la carga aplicada. Todas las muestras, de nuevo presentan un comportamiento similar en la deformación aumentando la extensión con el incremento del número de capas.

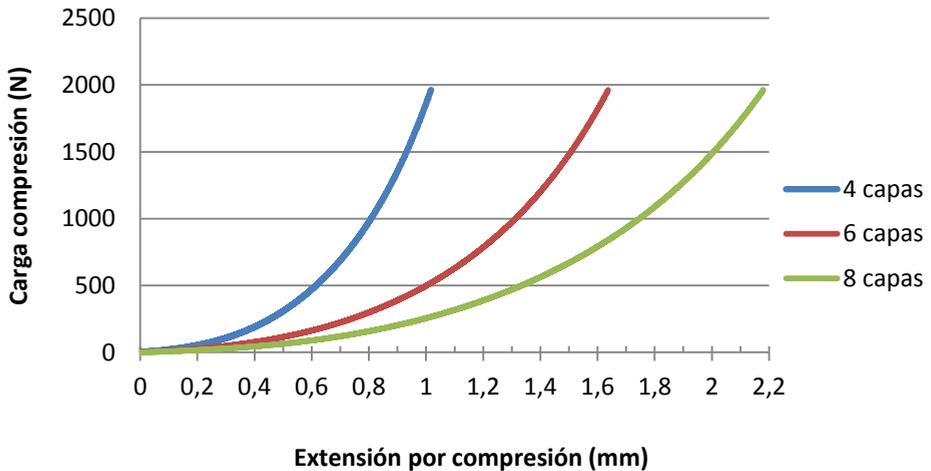


Figura 4.30: Respuesta a la compactación del refuerzo de lino en función del número diferente de capas de tejido

A partir de los datos experimentales de extensión, se han obtenido las curvas de compactación (*presión de compactación vs fracción en volumen de fibra*) para cada una

de las muestras ensayadas en el ciclo de carga, mostradas en la *Figura 4.31*. Se debe observar que el tramo de la curva comprendido desde el origen hasta la presión de compactación 0,15 MPa, se correspondería con las curvas ya obtenidas anteriormente, en los ensayos con presión de compactación límite de 0,15 MPa, y que dentro de la variabilidad propia al ser un tejido de fibra natural, debería ser la misma curva.

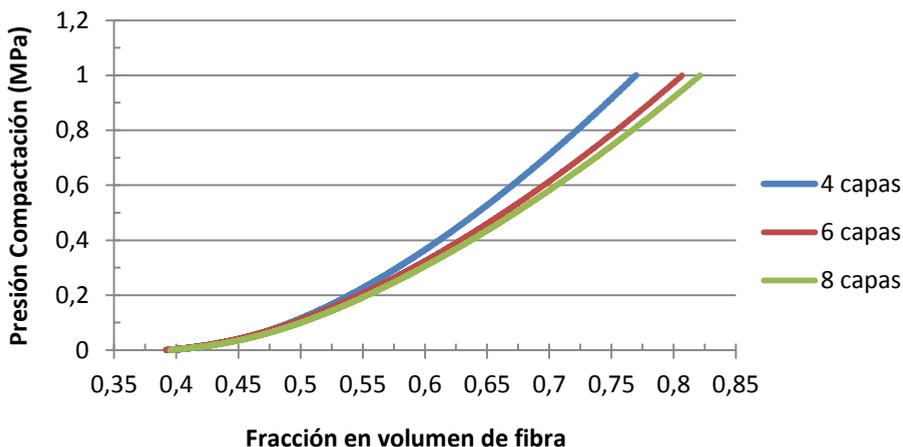


Figura 4.31: Curvas presión de compactación versus fracción en volumen de fibra para preformas de tejido de lino con diferente número de capas

Modelo de compactación del tejido de lino para el proceso de RTM

La *Tabla 4.6* muestra la fracción en volumen de fibra que se obtiene si se emplea el proceso de Infusión, en comparación a la presión de cierre que es necesaria para conseguir diferentes fracciones en volumen de fibra. Los datos indican que los procesos con molde rígido (RTM) son más adecuados para fabricar composites con mayor contenido en fibra.

Las curvas experimentales *presión de compactación vs fracción en volumen fibra* (*Figura 4.31*) del ciclo de carga aplicado para cada una de las preformas han sido ajustadas mediante un modelo empírico. Un modelo polinómico de segundo orden representa bien, el comportamiento de compactación del tejido de lino, con un ajuste

casi perfecto de los datos, como se muestra en las Figuras 4.32, 4.33 y 4.34, para un amplio rango de fracción en volumen de fibra.

Tabla 4.6: Compresibilidad del tejido de lino

Nº capas tejido lino	Contenido en fibra con presión compactación de 1 atm (0,1013 MPa) V_f	Presión de compactación necesaria para obtener diferentes fracción en volumen de fibra (MPa)				
		$V_f = 0,50$	$V_f = 0,55$	$V_f = 0,60$	$V_f = 0,65$	$V_f = 0,70$
4	0,499	0,114	0,226	0,364	0,528	0,713
6	0,493	0,117	0,217	0,339	0,481	0,641
8	0,507	0,099	0,192	0,305	0,435	0,581

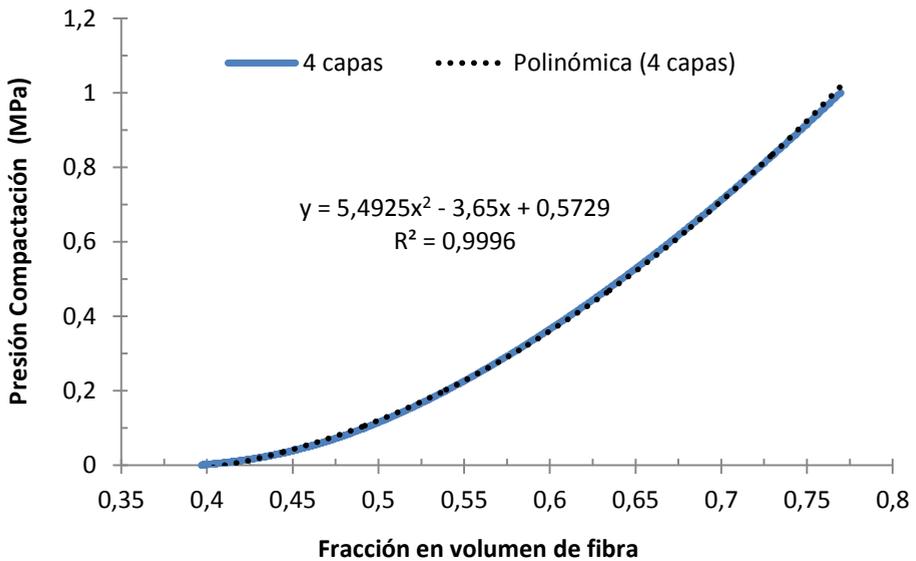


Figura 4.32: Ajuste de los datos experimentales presión de compactación vs fracción en volumen de fibra para preforma con 4 capas y presión de compactación máxima 1 MPa

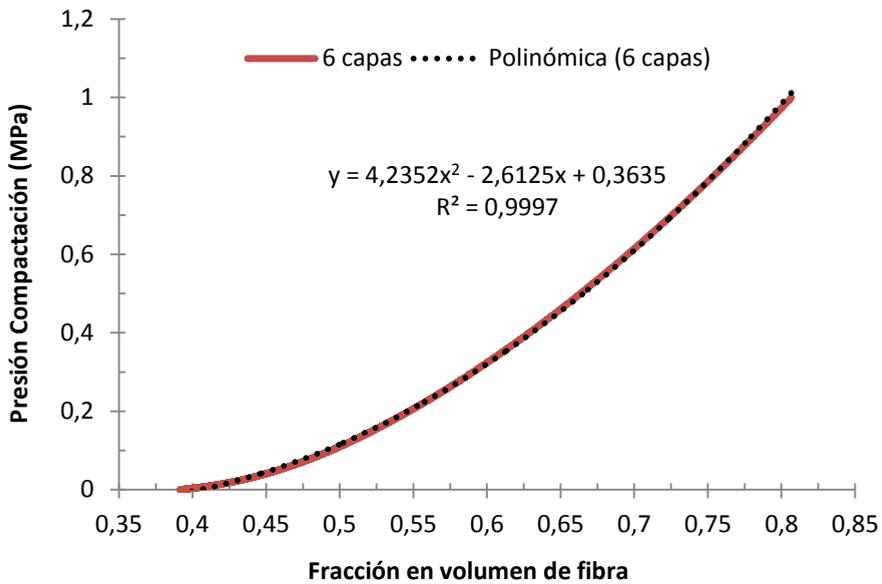


Figura 4.33: Ajuste de los datos experimentales presión de compactación vs fracción en volumen de fibra para preforma con 6 capas y presión de compactación máxima 1 MPa

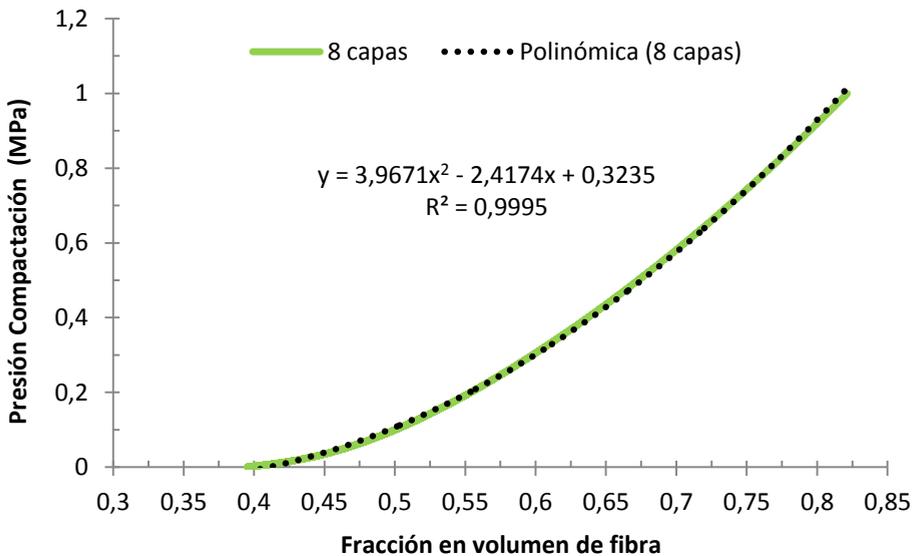


Figura 4.34: Ajuste de los datos experimentales presión de compactación vs fracción en volumen de fibra para preforma con 8 capas y presión de compactación máxima 1 MPa

La propuesta de modelo de compactación y sus correspondientes parámetros para una presión de compactación máxima aplicada de 1 MPa será la mostrada en la Ecuación 4.18, con rango de validez de la fracción en volumen de fibra $0,39 < V_f < 0,54$:

$$\sigma(V_f) = DV_f^2 + EV_f + F \quad (4.18)$$

donde D , E y F son los parámetros del modelo, dados en la *Tabla 4.7*. Los parámetros proporcionados son válidos para el rango $0,39 < V_f < 0,77$ en preformas de 4 capas, y en $0,39 < V_f < 0,80$ y $0,39 < V_f < 0,77$ para preformas con 6 y 8 capas respectivamente. La precisión del modelo puede ser cuantificada con el valor del coeficiente de correlación R^2 , que muestra un valor entre 0,9995 y 0,9997.

Tabla 4.7: Parámetros del modelo de respuesta a la compactación en preformas de tejido de lino y con presión de compactación máxima de 1 MPa

	D	E	F
4 capas tejido	5,493	-3,65	0,573
6	4,235	-2,612	0,363
8	3,967	-2,417	0,323

4.3 REFERENCIAS

- [1]. Darcy H. Les Fontaines Publiques de la Ville de Dijon. Paris: Victor Dalmont;1856.
- [2]. Parnas RS, Salem AJ, Sadiq TAK, Wang H-P, Advani SG. The interaction between micro and macroscopic flow in RTM preforms. *Composite Structure* 1993, 27, 93-107.
- [3]. Parnas RS, Howard JG, Luce TL, Advani SG. Permeability characterization. Part 1: A proposed standard reference fabric for permeability. *Polymer Composites* 1995, 16, 429-445.
- [4]. Ferland P, Guittard D, Trochu F. Concurrent Methods for Permeability Measurement in Resin Transfer Molding. *Polymer Composites* 1996, 17, 149-158.
- [5]. Hoes K, Dinescu D, Sol H, Parnas RS. New set-up for measurement of permeability properties of fibrous reinforcements for RTM. *Composites Part A* 2002, 33, 959-969.
- [6]. Nedanov P, Advani SG. A Method to Determine 3D Permeability of Fibrous Reinforcements. *Journal of Composite Materials* 2002, 36, 241-254.
- [7]. Kuentzer N, Simacekk P, Advani SG, Walsh S. Permeability Characterization of Dual Scale Fibrous Porous Media. *Composites Part A* 2006, 37, 2057-2068.
- [8]. Demaria C, Ruiz E, Trochu F. Inplane Anisotropic Permeability Characterization of Deformed Woven Fabrics by Unidirectional Injections. Part I: Experimental Results. *Polymer Composites* 2007, 28, 797-811.
- [9]. Sharma S, Siginer DA. Permeability measurement methods in porous media of fiber reinforced composites. *Applied Mechanics Reviews* 2010, 63 [artículo nº 020802].
- [10]. Luo Y, Verpoest I, Hoes K, Vanheule M, Sol H, Cardon A. Permeability measurement of textile reinforcements with several test fluids. *Composites Part A* 2001, 32, 1497-1504.
- [11]. Lundström TS, Gebart BR, Sandlund E. In-plane permeability measurements on fiber reinforcements by the multi-cavity parallel flow technique. *Polymer Composites* 1999, 20, 146-154.
- [12]. Verheus AS, Peeters JHA. The role of reinforcement permeability in resin transfer moulding. *Composites Manufacturing* 1993, 4, 33-38.
- [13]. Adams KL, Rebenfeld L. In-plane flow of fluids in fabrics: structure/flow characterization. *Textile Research Journal* 1987, 57, 647-654.
- [14]. Adams KL, Russel WB, Rebenfeld L. Radial penetration of a viscous liquid into a planar anisotropic porous medium. *Int Journal Multiphase Flow* 1988,14,203-215.
- [15]. Chan AW, Hwang ST. Anisotropic in-plane permeability of fabric media. *Polymer Engineering & Science* 1991, 31, 1233-1239.
- [16]. Chan AW, Larive DE, Morgan RJ. Anisotropic permeability of fiber preforms: constant flow rate measurement. *Journal of Composite Materials* 1993, 27, 996-1008.
- [17]. Young WB, Wu SF. Permeability measurement of bidirectional woven glass fibers. *Journal of Reinforced Plastics and Composite* 1995, 14, 1108-1120.
- [18]. Han KK, Lee CW, Rice BP. Measurements of the permeability of fiber preforms and applications. *Composite Science and Technology* 2000, 60, 2435-2441.

- [19]. Parnas RS, Salem AJ. A comparison of the unidirectional and radial in-plane flow of fluids through woven composite reinforcements. *Polymer Composites* 1993, 14, 383-394.
- [20]. Gebart BR, Lidström P. Measurement of in-plane permeability of anisotropic fiber reinforcements. *Polymer Composites* 1996, 17, 43-51.
- [21]. Pillai KM. Modeling the unsaturated flow in liquid composite molding processes: a review and some thoughts. *Journal of Composite Materials* 2004, 38, 2097-2118.
- [22]. Kabir M.M, Wang H, Lau K.T, Cardona F. Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview. *Composites Part B* 2012, 43, 2883-2892.
- [23]. Rodríguez E.S, Stefani P.M, Vázquez A. Effects of Fibers Alkali Treatment on the Resin Transfer Molding Processing and Mechanical Properties of Jute-Vinylester Composites. *Journal of Composite Materials* 2007, 41, 1729-1741.
- [24]. Umer R, Bickerton S, Fernyhough A. The effect of yarn length and diameter on permeability and compaction response of flax fibre mats. *Composites Part A* 2011, 42, 723-732.
- [25]. Francucci G, Rodríguez E.S, Vázquez A. Study of saturated and unsaturated permeability in natural fiber fabrics. *Composites Part A* 2010, 41, 16-21.
- [26]. Mantanis G.I, Young R.A, Rowell R.M. Swelling of compressed cellulose fiber webs in organic liquids. *Cellulose* 1995, 2, 1-22.
- [27]. Umer R, Bickerton S, Fernyhough A. Characterising wood fibre mats as reinforcements for liquid composite moulding processes. *Composites Part A* 2007, 38, 434-448.
- [28]. Umer R, Bickerton S, Fernyhough A. Modelling the application of wood fibre reinforcements within liquid composite moulding processes. *Composites Part A* 2008, 39, 624-639.
- [29]. Francucci G, Rodriguez E, Moran J. Novel approach for mold filling simulation of the processing of natural fiber reinforced composites by resin transfer molding. *Journal of Composite Materials* 2014, 48, 191-200.
- [30]. Masoodi R, Pillai K.M. Darcy's Law-Based Model for Wicking in Paper-Like Swelling Porous Media. *AIChE Journal* 2010, 56, 2257-2267.
- [31]. Masoodi R, Pillai K.M. "Modeling the processing of natural fiber composites made using liquid composite molding," *Handbook of Bioplastics and Biocomposites Engineering Applications*. Ed., John Wiley & Sons, Inc., New York. 2011
- [32]. Re C, Bizet L, Breard J. Comparison of in-plane permeability between flax and glass stitched fabrics. Proceedings of *10th International Conference on Flow Processes in Composite Materials* 2010 (Ascona, Switzerland)
- [33]. Sain M, Rouison D, Couturier M, Panthapulakkal S. Measurement of the average permeability of natural fibre mats in resin transfer molding application. *Polymer and Polymer Composites* 2006, 14, 229-238.
- [34]. O'Donnell A, Dweib MA, Wool RP. Natural fiber composites with plant oil based resin. *Composite Science and Technology* 2004, 64, 1135-1145.
- [35]. Liu X, Dai G. Impregnation of thermoplastic resin in jute fiber mat. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*. 2007, 21, 586-593.

- [36]. Khoun L, Busnel F, Maillard D. Compaction behaviour and permeability of cellulosic fibre for RTM applications. Proceedings of *SPE Automotive Composites Conference & Exhibition*. Michigan 2013.
- [37]. Parnas RS, Howard JG, Luce TL, Advani SG. Permeability characterization. Part 1: A proposed standard reference fabric for permeability. *Polymer Composites* 1995, 16, 429-445.
- [38]. Parnas RS, Flynn KM, Dal-Favero ME. A permeability database for composites manufacturing. *Polymer Composite* 1997, 18, 623-633.
- [39]. Lundstrom TS, Stenberg R, Bergstrom R, Partanen H, Birkeland PA. In-plane permeability measurements: a nordic round-robin study. *Composites Part A* 2000, 31, 29-43.
- [40]. Arbter R, Beraud JM, Binetruy C, Bizet L, Breard J, Comas-Cardona S, et al. Experimental determination of the permeability of textiles: a benchmark exercise. *Composites Part A* 2011, 42, 1157-1168.
- [41]. Alms JB, Correia N, Advani SG, Ruiz E. Experimental procedures to run longitudinal injections to measure unsaturated permeability of LCM reinforcements. *FCPM Collaboration* 2010.
- [42]. Vernet N, Ruiz E, Advani S, Alms J.B, Aubert M, Garcia J.A, et al. Experimental determination of the permeability of engineering textiles: Benchmark II. *Composites Part A* 2014, 61, 172-184.
- [43]. Hoto R. Fabricación mediante procesos de transferencia de resina y caracterización mecánica de materiales compuestos a partir de matrices poliméricas reforzadas con fibra de basalto. *Phd Tesis*. Universitat Politècnica Valencia. Julio 2015.
- [44]. Ahn SH, Lee WI, Springer GS. Measurement of the three-dimensional permeability of fiber preforms using embedded fiber optic sensors. *Journal of Composite Materials* 1995, 29, 714-733.
- [45]. Weitzenböck JR, Sheno RA, Wilson PA. Measurement of three-dimensional permeability. *Composites Part A* 1998, 29, 159-169.
- [46]. Endruweit A, McGregor P, Long AC, Johnson MS. Influence of the fabric architecture on the variations in experimentally determined in-plane permeability values. *Composite Science and Technology* 2006, 66, 1778-1792.
- [47]. Luthy T, Landert M, Ermanni P. 1D-permeability measurements based on ultrasound and linear direct current resistance monitoring techniques. *Journal of Materials Processing & Manufacturing Science* 2001, 10, 25-43.
- [48]. Domenech L, Montes N, Sánchez F. Estimation of local permeability with artificial vision techniques using a direct method. *International Conference on Composite Materials*. Proceedings 18th ICCM. Jeju Island (Korea) 2011.
- [49]. Demaria C, Ruiz E, Trochu F. In-plane anisotropic permeability characterization of deformed woven fabrics by unidirectional injection. Part I: experimental results. *Polymer Composites* 2007, 28, 797-811.
- [50]. Gutowski TG, Cai Z, Bauer S, Boucher D, Kingery J, Wineman S. Consolidation experiments for laminate composites. *Journal of Composite Materials* 1987, 21, 650-669.

- [51]. Pham X-T, Trochu F, Gauvin R. Simulation of compression resin transfer molding with displacement control. *Journal of Reinforced Plastics and Composite* 1998,17,1525-1556.
- [52]. Chen B, Chou T-W. Compaction of woven fabric preforms in liquid composite molding processes: single layer deformation. *Composite Science and Technology* 1999,59,1519-1526.
- [53]. Pearce N, Summerscales J. The compressibility of a reinforcement fabric. *Composites Manufacturing* 1995, 6, 15-21.
- [54]. Blanc RH, Ravasoo A. On the nonlinear viscoelastic behaviour of nylon fiber. *Mechanics of Materials* 1996, 22, 301-310.
- [55]. Bickerton S, Buntain MJ, Somashekar AA. The viscoelastic compression behavior of liquid composite molding preforms. *Composites Part A* 2003, 34, 431-444.
- [56]. Kelly P.A, Umer R, Bickerton A. Viscoelastic response of dry and wet fibrous materials during infusion processes. *Composites Part A* 2006, 37, 868-873.
- [57]. Somashekar A.A, Bickerton S, Bhattacharyya D. An experimental investigation of non-elastic deformation of fibrous reinforcements in composites manufacturing. *Composites Part A* 2006, 37, 858-867.
- [58]. Chen B, Chou T-W. Compaction of woven-fabric preforms: nesting and multi-layer deformation. *Composite Science and Technology* 2000, 60, 2223-2231.
- [59]. Batch GL, Cumiskey S, Macosko CW. Compaction of fiber reinforcements. *Polymer Composites* 2002, 23, 307-318.
- [60]. Chen B, Lang E.J, Chou T.W. Experimental and theoretical studies of fabric compaction behavior in resin transfer molding. *Material Science Engineering A* 2001,317, 188-196
- [61]. Breard J, Henzel Y, Trochu F, Gauvin R. Analysis of Dynamic Flows Through Porous Media. Part II: Deformation of a Double-Scale Fibrous Reinforcement. *Polymer Composites* 2003, 24, 409-421.
- [62]. Correia N.C, Robitaille F, Long A.C, Rudd C.D, Simack P, Advani S.G. Analysis of the vacuum infusion moulding process: I. Analytical formulation. *Composites Part A*, 2005 36, 1645-1656.
- [63]. Diaz Escriche E. Simulación y control de los procesos de transferencia de resina en moldes flexibles mediante modelos de permeabilidad equivalente. *Phd Tesis*. Universitat Politècnica de Valencia. Septiembre 2012
- [64]. Francucci G, Vázquez A, Rodríguez E.S. Key differences on the compaction response of natural and glass fiber preforms in liquid composite molding. *Textile Research Journal* 2012, 82, 1774-1785.
- [65]. Francucci G, Rodriguez E.S, Vázquez A. Experimental study of the compactación response of jute fabrics in liquid composite molding processes. *Journal of Composite Materials* 2012, 46, 155-167.
- [66]. Umer R, Bickerton S, Fernyhough A. The effect of yarn length and diameter on permeability and compaction response of flax fibre mats. *Composites Part A* 2011, 42,723-732.
- [67]. Lundquist L, Willi F, Leterrier Y, Manson J. A. E. Compression behavior of pulp fiber networks. *Polymer Engineering & Science* 2004, 44, 45-55.

- [68]. Chen B, Cheng A. H. D, Chou T.W. A nonlinear compaction model for fibrous preforms. *Composites Part A* 2001, 32,701-707.
- [69]. Chen Z.R, Ye L, Kruckenberg T. A micromechanical compaction model for woven fabric preforms. Part I: Single layer. *Composites Science and Technology* 2006, 66, 3254-3262.
- [70]. Chen Z.R, Ye L. A micromechanical compaction model for woven fabric preforms. Part II: Multilayer. *Composites Science and Technology* 2006, 66, 3263-3272.
- [71]. Francucci G, Rodriguez E.S. Modeling of compaction response of jute fabrics in LCM processes. *Journal of Applied Polymer Science* 2012, 124, 4789-4798.

Capítulo 5

CARACTERIZACIÓN REOCINÉTICA DE LA RESINA BIOEPOXI

5.1 MEDIDA DE LA VISCOSIDAD

Para la caracterización reológica de la resina bioepoxi en estudio, se ha realizado la medida de la viscosidad dinámica del sistema o mezcla *bioepoxi-endurecedor* durante su reacción de curado a temperatura ambiente. Dado que el uso industrial previsto para este tipo de resina es de curado en frío a temperatura ambiente.

Las medidas de viscosidad se realizaron utilizando un viscosímetro de tipo rotacional (*Brookfield LVDV-E230*) mostrado anteriormente en el *Capítulo 3*. Su principio de funcionamiento consiste en producir la rotación de un husillo sumergido en el fluido y medir el par necesario para vencer la resistencia a la rotación del mismo. El husillo es accionado por un motor sincronizado a través de un resorte de cobre berilio. El régimen de giro del resorte, indicado en la pantalla digital, es proporcional a la viscosidad del fluido. Dispone de un juego de husillos intercambiables y se puede hacer medidas de la viscosidad empleando el mismo husillo a diferentes velocidades de giro. La resistencia al flujo aumenta conforme se incrementa el tamaño del husillo y/o el régimen de giro. El mínimo rango de viscosidad se obtiene utilizando el husillo más grande a la velocidad más alta, mientras que el rango máximo se obtiene empleando el husillo más pequeño a la velocidad más baja.

Se registraron los valores de la viscosidad de la mezcla (resina-endurecedor) en función del tiempo y la temperatura alcanzada en la muestra durante el progreso del curado a temperatura ambiente. La toma de datos se realizó de forma manual a intervalos de tiempo de un minuto. La primera lectura corresponde a la tomada al minuto posterior a la preparación de la mezcla, con un cronómetro para el registro del tiempo y un termómetro láser (*Weisemann Klein Wk-104*) para el registro de la temperatura. El registro de datos se realizó durante un periodo de tiempo, hasta que el grado de curado alcanzado, impedía por la elevada viscosidad de la mezcla, el funcionamiento normal del viscosímetro, debiéndose interrumpir el ensayo. En ese

momento no es posible el giro del husillo en la mezcla, y el valor del par es inferior al 10% del rango apto para la toma de medidas. A lo que ha que añadir los problemas asociados a la adhesión de la resina curada al propio aparato y a la liberación de calor tan grande, que pueden provocar la avería del quipo.

De acuerdo a las características de funcionamiento del viscosímetro, es necesaria la preparación de un cierto volumen de mezcla establecido para sumergir el husillo, en función del tamaño de husillo seleccionado. El tamaño del husillo a seleccionar depende de la viscosidad máxima que puede medir en función de su régimen de giro. Se selecciona husillo tipo 2 con régimen de giro de 30 rpm. La resina bioepoxi y el agente de curado (endurecedor) se mezclaron en su ratio correspondiente en peso 100:33, con una mezcla total preparada de 430 g. La medida de la viscosidad de la resina bioepoxi (*pre-polímero*) antes de la adición del endurecedor es 774 cP (0,77 Pa.s), a una temperatura ambiental de 27,5 °C. Los valores de viscosidad medidos para la mezcla, en función del tiempo y temperatura durante la reacción de curado se muestran en la *Tabla 5.1*. Como se puede observar en los datos, la adición del endurecedor reduce de forma importante la viscosidad inicial de la resina pasando de un valor de 774 a 210 cPs en el primer minuto de la mezcla, para permitir su transferencia en el proceso de fabricación. Viscosidades por encima de 1,5 Pa.s no se consideran adecuadas para procesos LCM, por lo que está claro que la bioresina es apta para su utilización en dichos procesos. El tiempo total de registro durante el experimento son 22 minutos, (23 minutos desde la mezcla), un tiempo inferior al tiempo de gel 45' previsto por el fabricante a 25 °C, lo que ha sido atribuido a la elevada altura de la mezcla en el recipiente de medición, necesaria para poder realizar las mediciones y a la temperatura ambiental ligeramente superior a los 25 °C. Se genera gran cantidad de calor en un volumen de elevada altura pero con poca superficie para la transmisión de calor, al concentrarse se genera una variación de la viscosidad más rápida de lo normal, acelerando el curado, en un tiempo inferior al previsto por el fabricante, con su tiempo de gel. La *Figura 5.1* muestra la evolución

experimental de la viscosidad de la mezcla en función del tiempo (a) y de la temperatura (b) durante el curado a temperatura ambiente.

Tabla 5.1: Valores de la medida experimental de la viscosidad de la resina bioepoxi en función del tiempo y la temperatura durante el curado a temperatura ambiente

tiempo (min)	Temperatura (°C)	Viscosidad	
		(cPs)	(Pa.s)
0	29,8	210	0,21
1	30,4	255	0,255
2	31,1	257	0,257
3	31,9	253	0,253
4	32,1	249	0,249
5	32,8	244	0,244
6	33,6	233	0,233
7	34,5	229	0,229
8	35,4	219	0,219
9	36,8	211	0,211
10	37,6	201	0,201
11	38,6	189	0,189
12	40,1	181	0,181
13	41,9	175	0,175
14	43,3	165	0,165
15	45,1	154	0,154
16	47,6	144	0,144
17	50,9	131	0,131
18	54,5	120	0,12
19	61,9	108	0,108
20	79,9	123	0,123
21	111,1	164	0,164
22	123,5	250	0,25

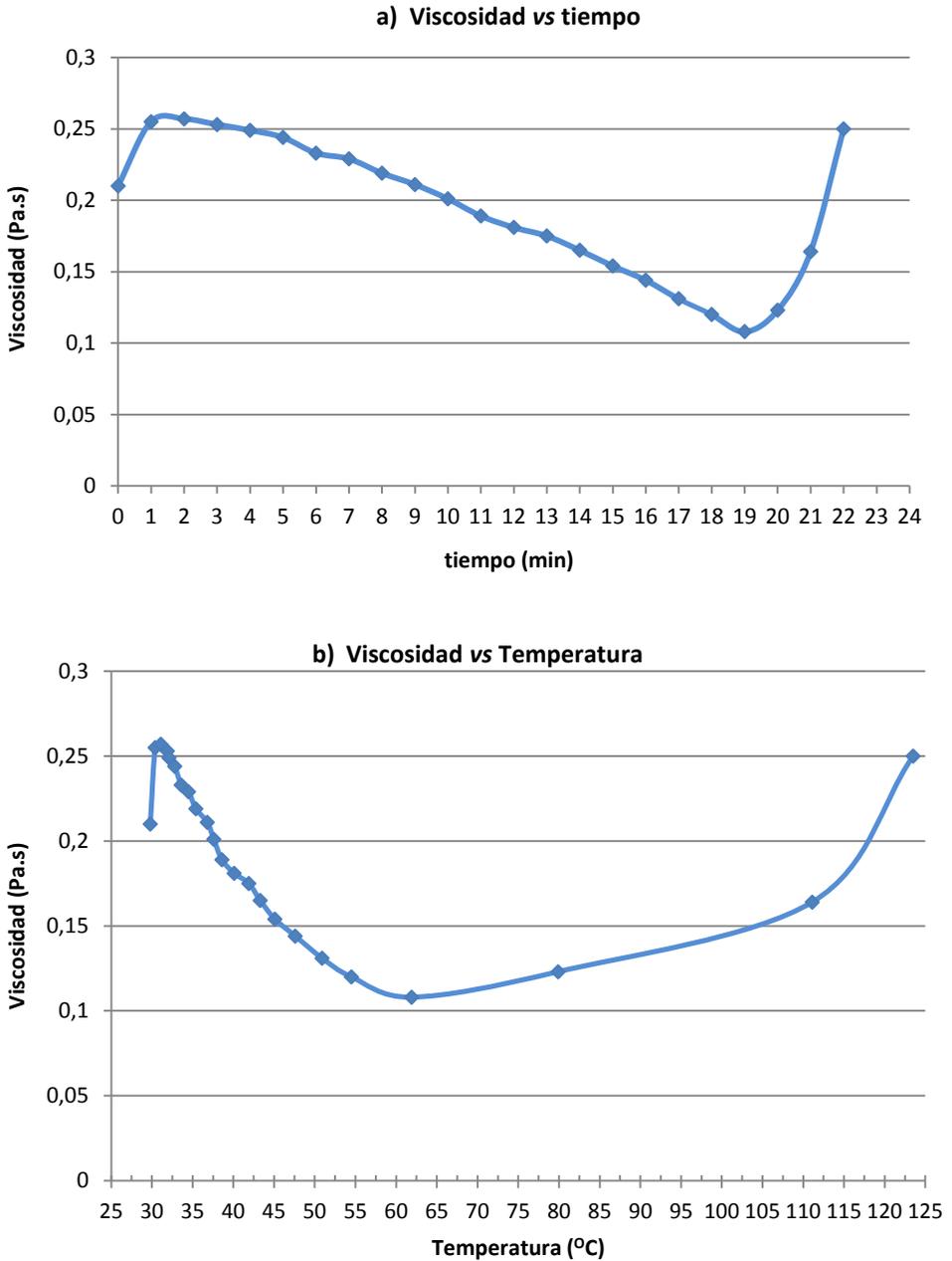


Figura 5.1: Evolución de la viscosidad de la mezcla bioepoxi-endurecedor durante el curado a temperatura ambiente con: a) el tiempo, b) la temperatura

La evolución de la viscosidad con el tiempo (*Figura 5.1(a)*) muestra como la adición del endurecedor reduce la viscosidad de la mezcla de forma gradual, desde un valor inicial de 257 cPs, alcanzado tras un transitorio de 3 minutos desde la mezcla, hasta un valor mínimo de 108 cPs. Este periodo se prolonga aproximadamente durante unos 20 minutos, periodo donde la resina tiene la fluidez suficiente para permitir sin problemas el llenado del molde. Esta disminución de la viscosidad va acompañada de un aumento gradual de la temperatura (*Figura 5.1(b)*), aproximadamente de un grado por minuto, durante los primeros 15-16 minutos, como resultado del inicio de la reacción de curado, que va liberando calor. Entre el minuto 15 y 20 se observa un mayor incremento de temperatura por minuto, aunque todavía decrece la viscosidad. Es entre el minuto 19-20 (uno más desde la preparación de la mezcla), donde se observa claramente el punto de inflexión en el comportamiento de la viscosidad. A partir de ese punto se inicia el incremento de forma muy importante, del valor de la viscosidad, así como en la temperatura, en un minuto de diferencia se incrementa 18 °C la temperatura de la muestra. En los tres minutos siguientes la viscosidad incrementará su valor a más del doble, pasando de los 108 a 250 cPs. El proceso de curado se encuentra en su máximo desarrollo, y el ensayo por lo comentado anteriormente debe ser interrumpido.

Respecto a la evolución de la temperatura durante el transcurso del ensayo y del proceso de curado, se pueden distinguir claramente dos periodos de comportamiento diferente. Un primer periodo, en torno a los primeros 20 minutos, donde la mezcla ha ido incrementando su temperatura de forma gradual, pero a una velocidad pequeña entorno a un grado por minuto. Este periodo va acompañado de un descenso de la viscosidad y supone una variación en la temperatura de la mezcla desde 29 a 62 °C. A partir de esa temperatura comienza, el segundo periodo de comportamiento, coincidiendo con el punto de inflexión de la viscosidad en la curva (*Figura 5.1(b)*). La temperatura se incrementa de forma notable y además a gran velocidad, con una variación en la temperatura por minuto, en los siguientes tres minutos de 18 °C, 31 °C, 12 °C respectivamente. La temperatura aumenta hasta alcanzar un valor de 124 °C en

el momento de la interrupción del ensayo, correspondiente a un valor de la viscosidad de 250 cPs. La temperatura se espera que continúe aumentado en los posteriores minutos, hasta que finalice la liberación de calor correspondiente a la entalpía total de la reacción de curado. Asimismo, el valor de la viscosidad aumentará hasta alcanzar el punto de gelificación donde se asume infinita.

Para modelizar el comportamiento reológico de la resina, es decir la dependencia de su viscosidad con la temperatura y el grado de curado, se ha ajustado a un modelo empírico, la curva experimental obtenida (*Figura 5.1(b)*) que muestra la variación de la viscosidad con la temperatura durante el desarrollo del curado a temperatura ambiente. Un modelo polinómico de quinto orden proporciona un buen ajuste, como se muestra en la *Figura 5.2*, para el rango de temperatura evaluado en la medición y cuya expresión se muestra en la *Ecuación (5.1)*.

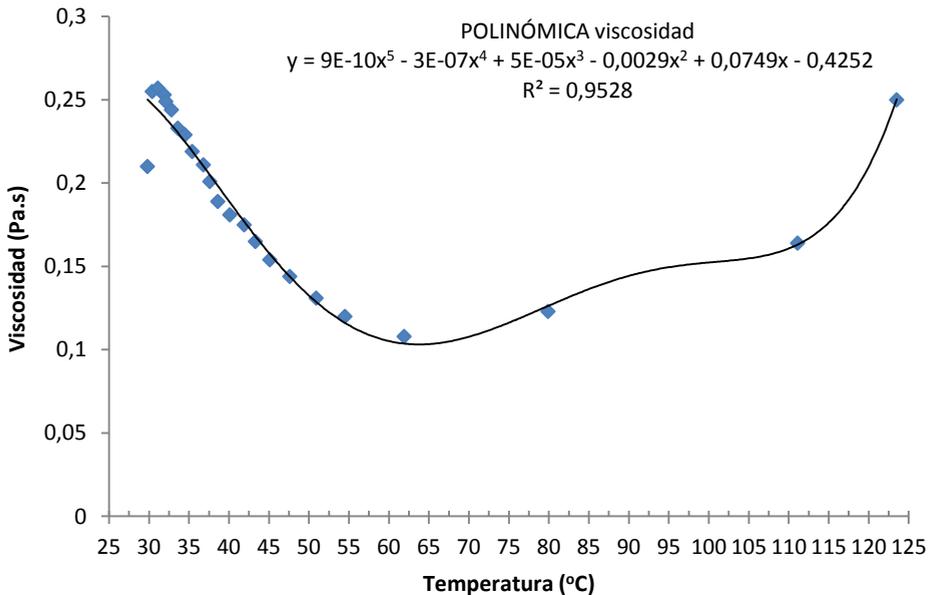


Figura 5.2: Ajuste de los datos experimentales viscosidad vs temperatura durante el curado a temperatura ambiente de la resina bioepoxi

$$\mu(T) = AT^5 + BT^4 + CT^3 + DT^2 + FT + G \quad (5.1)$$

donde A, B, C, D, F, G son los parámetros del modelo, dados en la *Tabla 5.2*. Los parámetros proporcionados son válidos para el rango de temperatura de la resina durante su medición $27\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 124\text{ }^{\circ}\text{C}$. La precisión del modelo puede ser cuantificada con el valor del coeficiente de correlación R^2 , que muestra un valor de 0,95.

Tabla 5.2: Parámetros del modelo reológico de la resina bioepoxi para curado a temperatura ambiente

A	B	C	D	F	G
9E-10	-3E-07	5E-05	-2,9E-03	7,49E-02	-0,4252

5.2 ANÁLISIS DEL PROCESO DE CURADO DE LA RESINA

El proceso de curado de la resina es un complejo fenómeno termo-mecánico, que lo convierte en una etapa crucial de la fabricación del composite mediante procesos LCM, por la fuerte dependencia entre los parámetros del proceso y las propiedades finales de la pieza.

El proceso de curado de una resina termoestable resulta en la conversión de monómeros de bajo peso molecular o pre-polímero, en una estructura macromolecular tridimensional altamente entrecruzada. El grado de curado se emplea generalmente para indicar la extensión de la reacción química en el proceso. Numerosos y complejos cambios físicos y químicos ocurren durante el ciclo de curado de la resina.

Conocer la cinética de la reacción es de vital importancia, por su gran impacto en el proceso de curado. Las propiedades finales y de procesabilidad de la resina son en gran parte dependientes de la velocidad de la reacción y del grado de curado, que a su vez son dependientes de las condiciones en que se realiza el curado, especialmente el tiempo y temperatura del ciclo de curado. Por tanto, será fundamental realizar un estudio de la cinética del curado para establecer la relación entre procesado y propiedades de la resina y para encontrar las óptimas condiciones de curado, que proporcionen las prestaciones requeridas en el composite para su ámbito de aplicación. La cinética del curado será además, una propiedad clave requerida en la simulación numérica del proceso de fabricación. Correlaciona el ratio de calor liberado con la temperatura y el grado de curado y puede ser aplicada directamente en los modelos de generación y transferencia de calor.

Actualmente, de acuerdo a nuestro conocimiento, no hay estudios sobre la cinética del curado de una resina *bioepoxi* similar a la resina utilizada en este trabajo. Resina

epoxi modificada, al estar parcialmente formulada en base a componentes de origen renovable. En concreto, contiene aceite de pino epoxidizado y otros aceites vegetales procedentes de la producción de bio-fuel, y emplea aminas alifáticas como agente de curado. Por ello, uno de los objetivos será estudiar y modelar el comportamiento en el curado de esta resina, a través del estudio de la cinética de la reacción.

5.2.1 El curado en resinas de origen renovable

La creciente conciencia medioambiental y la disminución de las reservas de petróleo ha animado a la comunidad científica e industrial a intentar desarrollar resinas termoestables procedentes de recursos naturales renovables, conocidas genéricamente como *thermosetting bioresins* o *bio-based resins*. Estas “bioresinas” se convierten así, en una alternativa tecnológica emergente, sostenible y con menor impacto ambiental frente a las tradicionales resinas termoestables sintéticas derivadas del petróleo (epoxi, poliéster, fenólicas, etc). La formulación de la matriz (*resina*) a partir de materiales predominantemente renovables junto al refuerzo de origen también natural, permitirá la fabricación de auténticos “Green Composites”.

Estas bioresinas proceden de aceites vegetales y se producen a partir de la modificación química de triglicéridos naturales. Los aceites vegetales son mezclas de triglicéridos formados por diferentes ácidos grasos saturados e insaturados. Wool y Khot [1] recopilan en su libro las numerosas formas de modificar químicamente los sitios insaturados de los ácidos grasos en los aceites triglicéridos. Los ácidos grasos pueden ser polimerizados para formar redes elastómeras [2]. Aplicaciones emergentes de uso directo de estos ácidos grasos o sus derivados de alguna modificación química incluyen pinturas, recubrimientos, barnices, cosméticos o más recientemente polímeros (*resina*) para su aplicación en composites.

Recientes estudios indican que la epoxidación de aceites vegetales con ácidos grasos insaturados y el curado del material (*epoxi*) resultante, constituye una forma muy importante de obtención de materiales termoestables [3-8]. Siendo identificadas en la literatura con la denominación “*epoxidized vegetable oil (EVO) based resin*”. Comercialmente están disponibles los aceites epoxidizados de semillas de soja o de semillas de linaza (semillas del lino), denominados como *epoxidized soybean oil (ESO)* y *epoxidized linseed oil (ELO)* respectivamente.

En general, la mayoría de estas *EVO resinas* son fácilmente incorporadas en las resinas epoxi sintéticas para su modificación. Pueden ser usadas como diluentes o modificadores reactivos [9-15] debido a su baja viscosidad, alta estabilidad y buena flexibilidad, actuando como plastificantes o aditivos endurecedores, ya que las resinas epoxi curadas son materiales bastante rígidos y frágiles. Los aceites *EVOs* poseen grupos epoxi funcionales, que pueden reaccionar con el adecuado agente de curado para formar una red elastómera [2].

Numerosos y extensos estudios sobre el curado de diferentes resinas termoestables sintéticas se han publicado, incluyendo las resinas epoxi. La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) ha sido la técnica de análisis térmico empleada mayoritariamente para el estudio de la cinética de la reacción, ya que permite determinar el calor liberado que acompaña al proceso de curado de un termoestable. En particular son numerosas las referencias para resina epoxi (de tipo común: *diglycidyl ether of bisphenol-A (DGEBA)*) curada con aminas (*alifáticas o aromáticas*) como agente de curado [16-26]. Ambos componentes (*DGEBA-aminas alifáticas*) están presentes junto al aceite epoxidizado de pino, en el sistema bioepoxi en estudio.

Sin embargo, no es mucha o es limitada, la información que se puede encontrar sobre la cinética de curado en resinas en base a aceites vegetales (*EVO*). En muchos casos además, desarrolladas a nivel de laboratorio, no están disponibles a nivel comercial para su uso industrial. Investigadores de la Universidad de Missouri-Rolla, Liang, Chandrashekhara, Zhu et al. [5, 27-28] desarrollaron un potencial sistema epoxi

alternativo basado en aceite de semilla de soja para aplicaciones en composites. Sintetizaron por primera vez, los materiales *epoxidized methyl soyate (EMS)* y *epoxidized allyl soyate (EAS)* a partir de un aceite epoxidizado de semilla de soja comercial (*ESO*). Estos componentes añadidos a una resina epoxi convencional generaban nuevos sistemas de resina epoxi que denominaron “*soy-based epoxy resin system*”. Presentaban mayor reactividad, proporcionaban mejor entrecruzamiento intermolecular y conducían a materiales más fuertes que los obtenidos con la adición simplemente del aceite *ESO* a la resina epoxi convencional. En los primeros trabajos publicados, Zhu y Chandrashekhara [5, 27] se centraron en la monitorización del comportamiento de curado y temperatura de transición vítrea con calorimetría diferencial de barrido (DSC) de sistemas epoxi, obtenidos como mezcla de resina epoxi convencional y diferentes cantidades de *ESO*, *EAS* o *EMS* hasta un máximo del 30%, empleando aminas como agente de curado. En trabajos posteriores, Liang y Chandrashekhara [28] estudiaron la cinética de la reacción de curado con DSC y análisis reológico del *soy-based epoxy system* con altos contenidos de *EAS*, hasta el 75% y con anhídridos como agente de curado, obteniendo los modelos de la cinética de la reacción de curado y de reología para las diferentes formulaciones estudiadas.

Badrinarayanan et al. [29] estudiaron la cinética del curado de una nueva resina de origen natural (*soybean oil-styrene-DVB thermosetting copolymers*) sintetizada a partir de un aceite de semilla de soja (*soybean oil-SO*) comercial destinado al consumo humano. Diferentes muestras en función de los porcentajes de los componentes fueron analizadas mediante DSC identificando la composición más viable para su aplicación en procesos de pultrusión.

Park et al. [30] realizaron una limitada caracterización del curado en aceites epoxidizados de soja y de ricino, *ESO* y *epoxidized castor oil (ECO)* respectivamente, que incluía el grado de curado como una función de la temperatura.

En relación al aceite de linaza (*linseed oil-LO*) procedente de las semillas del lino, son varios los estudios publicados. Haman et al. [31] realizaron un análisis dinámico de la cinética del curado con DSC de una nueva resina termoestable sintetizada en base a aceite de linaza (*linseed oil-based thermosetting resin*). Por su parte, Tellez et al. [32] analizaron térmicamente y caracterizaron reológicamente *epoxidized linseed oil (ELO)* curado con aminas, mientras que Martini et al. [33] estudiaron el curado de *ELO methyl esters* con diferentes anhídridos.

Con el objetivo de desarrollar nuevas bioresinas específicas para aplicaciones estructurales de ingeniería civil, investigadores del *Center of Excellence in Engineering Fibre Composites* de la Universidad de Queensland, Manthey, Cardona et al. [34-36] han sintetizado por primera vez a partir de aceite industrial en bruto de cáñamo (*hemp oil-HO*), un aceite epoxidizado de cáñamo (*epoxidized hemp oil-EHO*). En los primeros trabajos publicados [34] estudiaron la cinética del curado de la nueva resina, *EHO based bioresin system* curada con aminas (*triethylenetetramine-TETA*) mediante análisis térmico con DSC. En posteriores trabajos [35] estudiaron y compararon la cinética de la reacción de curado de la *EHO-bioresina* desarrollada en función de diferentes agentes de curado (*triethylenetetramine TETA* o una combinación de *isophorone diamine (IPD)* y *TETA*). Para finalizar con la síntesis de una nueva resina [36] obtenida por adición de ácido acrílico a la resina (*epoxidized hemp oil EHO bioresin*) sintetizada previamente [34]. Con esta modificación, desarrollaron la bioresina denominada *Acrylated Epoxidized Hemp Oil (AEHO)-Based Bioresin System*. Para su curado añadieron estireno, como monómero reactivo, que disminuía además, la viscosidad inicial de la resina sin curar, haciéndola más adecuada para procesos LCM. El estudio incluía el modelo cinético del comportamiento (autocatalítico) en el curado realizado con DSC en condiciones isoterma.

Samper, Fombuena et al. [37] caracterizaron térmicamente mediante DSC, en condiciones dinámicas, el curado de diferentes mezclas de aceites vegetales obtenidas a partir de aceites epoxidizados de semillas de soja (*ESO*) y de linaza (*ELO*) disponibles

comercialmente. Se emplearon diferentes anhídridos como agente de curado, con el objetivo de estudiar su potencial uso como matriz “green” en composites. Los resultados mostraron que las muestras 100% *ELO* o la mezcla 80% *ELO*-20% *ESO* pueden ser usadas como matriz en composites debido a sus buenas propiedades mecánicas.

Entre los últimos trabajos publicados durante 2015, los estudios de Qin y Yang [38] y Abdelwahab y Mohanty [39]. Qin et al. [38] analizan el efecto de un diluyente, derivado de ácidos grasos (*linoléico*) de origen vegetal, sobre la cinética de la reacción de curado y la estabilidad térmica de una resina epoxi común, curada con anhídridos. Empleando las técnicas de DSC y termogravimetría TGA, los resultados indicaron que la incorporación de este diluyente en diferentes proporciones al sistema epoxi tiene pequeña influencia en la temperatura de descomposición térmica, presentando todas las muestras una buena estabilidad térmica y similar al sistema epoxi sin modificar. En relación a la cinética de la reacción de curado, el diluyente reactivo no tiene un efecto significativo, presentando un mismo modelo de comportamiento de tipo autocatalítico y un orden de la reacción similar, respecto al sistema epoxi sin modificar. Por su parte, este componente de origen natural, actúa como plastificante en la resina epoxi, reduciendo su rigidez en el estado vítreo, al disminuir su temperatura Tg con el aumento de su porcentaje en la mezcla. En el trabajo de Abdelwahab et al. [39] se desarrolla una *novel silicozined bioepoxy* empleando diferentes *siloxanes* (*silicone rubber*) funcionales, añadidos a la resina bioepoxi SUPER SAP, similar a la utilizada en este estudio, con el objetivo de actuar como aditivos endurecedores (*toughening agents*) en la bioresina. Se estudiaron las propiedades cinéticas, mecánicas, térmicas y morfológicas de las diferentes mezclas de bioepoxi modificada mediante análisis morfológico y termomecánico. El efecto de la adición de los *siloxanes* en el curado de la bioepoxi, se estudió mediante DSC en condiciones dinámicas a diferentes velocidades de calentamiento entre 2 y 20 °C/min. Para el caso de la bioepoxi sin modificar, el DSC dinámico exhibe un único pico exotérmico, que es atribuido a la reacción (*crosslinking reaction*) de los grupos epoxi de la bioepoxi con los grupos

amino del endurecedor. La reacción de curado comienza alrededor de los 34 °C y la temperatura de máxima velocidad ocurre entre 75 y 120 °C dependiendo de la velocidad de calentamiento. A medida que aumenta la velocidad de calentamiento aumenta la magnitud del pico exotérmico. El trabajo no incluye el análisis cinético de la reacción. Se calcula únicamente la energía de activación de la bioresina y de las mezclas modificadas, con los métodos de Kissinger y Flynn-Wall-Ozawa, con la simplificación de aplicarlos solamente a los puntos de máxima velocidad de la reacción, donde aparece el pico exotérmico en las curvas del DSC. Los resultados mostraron unos valores respectivamente de 55,4 y 52,14 kJ/mol bajo atmósfera de nitrógeno.

De los trabajos publicados se puede concluir, que para modelar el comportamiento en el curado se ha empleado el análisis de la cinética de la reacción, mayoritariamente mediante la técnica de DSC. Los parámetros cinéticos de curado varían para las diferentes resinas y en consecuencia una variedad de modelos cinéticos han sido desarrollados para cada diferente resina. De acuerdo a la composición química de la bioresina empleada en este trabajo (*Capítulo 3*), una resina epoxi modificada con la adición de *epoxidized vegetal oils* (principalmente *aceite epoxidizado de pino*) y debido a la ausencia en la literatura de estudios de la cinética de curado en resina similar, se hace necesario, como uno de los objetivos de esta investigación, determinar el modelo de comportamiento en el curado de este sistema epoxi "*epoxidized pine oil based epoxy resin system*", con el uso de aminas alifáticas como agente de curado. Se recuerda que esta resina bioepoxi está disponible comercialmente, para su uso industrial en la fabricación de composites mediante procesos LCM. Una vez obtenido el modelo de comportamiento en el curado (cinética de la reacción), se podrá utilizar en la simulación numérica del proceso de fabricación.

5.2.2 Análisis Termogravimétrico de la resina bioepoxi

Del estudio de los trabajos publicados, se desprende que el estudio del proceso de curado de las resinas termoestables para composites, se realiza habitualmente mediante el análisis de la cinética de la reacción de curado, empleando la técnica de DSC (Calorimetría Diferencial de Barrido). En esta técnica se realiza el curado de la resina en condiciones de laboratorio “ideales”, sometiendo a la muestra de resina líquida a un programa de temperatura controlado, bien sea a temperatura constante (*condiciones isoterma*s) o a una velocidad de calentamiento constante (*condiciones no isoterma*s o *dinámicas*). Estas condiciones de laboratorio, difieren de las condiciones “reales” en las que se realiza el proceso de curado durante la fabricación del composite. En la fabricación de las piezas, el curado se realiza dentro del molde, a temperatura ambiente o sometiendo al molde a un ciclo de curado (tiempo-temperatura).

En este trabajo se quiere proponer una nueva metodología para el estudio del comportamiento en el curado de la resina bioepoxi. Poder deducir el modelo de la cinética de la reacción de curado, a partir de la cinética de la reacción del proceso “inverso”, que es el proceso de degradación térmica de la resina curada. Resina que se ha curado previamente en condiciones reales durante la fabricación del composite. Para ello, es necesario realizar un Análisis Termogravimétrico (TGA) a la resina curada. Esta técnica somete a la muestra de resina sólida curada a un programa de calentamiento, produciendo su descomposición térmica o termodegradación. La descomposición térmica de la resina curada implicará “romper” la red o estructura macromolecular tridimensional altamente entrecruzada, formada como resultado del proceso de curado “real” durante la fabricación. Esto dará información en condiciones “más reales” del modelo de reacción seguido y de la cinética del proceso de curado en condiciones de fabricación. En particular, cuando el curado de la pieza se ha realizado a temperatura ambiente, que es la condición de uso general prevista para este tipo de bioresina utilizada.

En conocimiento de la Doctorando, no hay estudios publicados al respecto, por lo que esta forma de abordar el estudio del curado, se convierte en una propuesta de metodología novel.

5.2.2.1 Fundamentos del Análisis Termogravimétrico

El Análisis Térmico se define de acuerdo al ICTAC (*International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry*) como “*el conjunto de técnicas mediante las cuales una propiedad física o química de un material se mide en función de la temperatura, al mismo tiempo que la muestra es sometida a un programa controlado de temperatura*”.

Bajo el concepto de Análisis Térmico se agrupan diferentes técnicas experimentales, dependiendo de la propiedad física a medir, entre ellas, el Análisis Termogravimétrico o Termogravimetría (*TGA*), la Calorimetría Diferencial de Barrido (*DSC*) y el Análisis Termo-Mecánico-Dinámico (*DMTA*).

En este estudio, como se ha introducido en el *Capítulo 3*, se realizará un Análisis Termogravimétrico (*TGA*) a muestras sólidas de resina curada, procedentes de la fabricación del *green composite*. En un análisis TGA, *la masa de una sustancia se mide en función de la temperatura, mientras dicha sustancia se somete a un programa controlado de temperatura*. Esta técnica detecta los cambios de masa o peso que tiene lugar en la muestra, y permite estudiar la descomposición o degradación térmica de la muestra. El análisis o experimentos pueden realizarse de forma *dinámica*, mediante un programa de calentamiento a velocidad constante (*velocidad de calentamiento*), o realizarse de forma *isoterma*, midiendo la variación del peso en función del tiempo, a una cierta temperatura constante. El resultado del análisis (*Figura 5.3*) se presenta mediante una curva termogravimétrica o termograma, constituida por una curva sigmoideal con uno o varios tramos, dependiendo de la naturaleza química de los componentes y de la composición de la muestra, denominada *curva de pérdida de*

peso o curva TG termogravimétrica. El análisis puede presentarse también mediante la curva diferencial o curva DTG, resultado de la primera derivada de la curva TG, en cuyo caso las caídas de máxima pendiente de la curva TG se corresponden con los máximos o picos en la curva diferencial DTG.

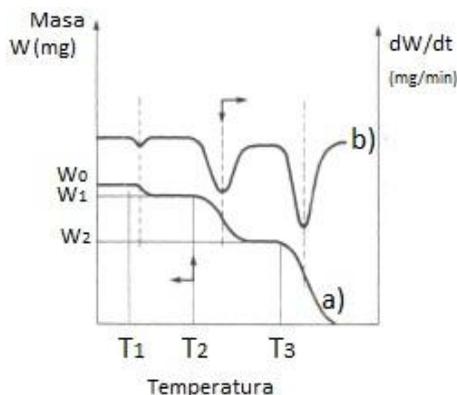


Figura 5.3: Termograma típico análisis termogravimétrico: a) curva TG, b) curva derivada DTG

Fundamentos del Estudio Cinético de la degradación térmica

Una reacción común en estado sólido se describe genéricamente siguiendo el esquema:



donde un sólido *A* se descompone térmicamente para producir un sólido *B* y un gas *C*. El análisis TGA es por tanto, una técnica de análisis de una reacción en estado sólido, el proceso de degradación térmica de la muestra. Particularizado al estudio de la resina, cuando el material polimérico se somete a temperaturas elevadas, se producen cambios químicos en el propio material, causados por la escisión de enlaces químicos, comenzando su proceso de degradación térmica. Esta degradación térmica es un proceso complejo y se puede representar por el esquema de la Ecuación (5.2).

El estudio cinético de la reacción en un proceso de degradación térmica, presenta diversos aspectos. Por una parte, el estudio de las leyes cinéticas fenomenológicas que rigen la velocidad de la reacción, en función de las concentraciones de reactivos o productos, la temperatura, etc. Un segundo aspecto se refiere a establecer el mecanismo mediante el cual tiene lugar cada reacción química de termodegradación.

En el área del Análisis Térmico, se considera que la velocidad de la reacción de descomposición térmica (*velocidad de degradación o de conversión da/dt*), es una función de sólo dos variables, la temperatura absoluta (T) y el grado de conversión (α), y se puede expresar por medio de la siguiente ley general:

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha)k(T) \quad (5.3)$$

La dependencia de la velocidad del proceso con la temperatura se representa con la constante de velocidad $k(T)$, y la dependencia con el grado de conversión por el modelo de reacción $f(\alpha)$ que depende del mecanismo de la reacción.

Para medidas termogravimétricas, el grado de conversión (α) se determina experimentalmente como una fracción de la masa total perdida en el proceso, de acuerdo a la *Ecuación (5.4)*. La masa perdida en un tiempo t , dividido por la masa que se perdería en un tiempo infinito o pérdida de masa total. Siendo w_0 la masa inicial, w_∞ la masa final y w_t la masa en un tiempo determinado.

$$\alpha = \frac{w_0 - w_t}{w_0 - w_\infty} \quad (5.4)$$

La dependencia de la velocidad de la reacción con la temperatura es normalmente ajustada a través de la ecuación de Arrhenius:

$$k(T) = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (5.5)$$

donde A y E_a son los parámetros cinéticos, el factor pre-exponencial y la energía de activación respectivamente, R la constante universal de los gases ($8,314 \text{ J/mol.K}$) y T la temperatura absoluta (K).

La temperatura es controlada de acuerdo a un programa. El programa de temperatura puede ser isoterma, $T = \text{constante}$, o no isoterma, $T = T(t)$. El programa no isoterma más común es aquel en el que la temperatura varía linealmente con el tiempo, siendo β la velocidad de calentamiento en la forma:

$$\beta = \frac{dT}{dt} \tag{5.6}$$

La dependencia de la velocidad de la reacción con el grado de conversión se puede expresar usando una amplia variedad [40] de modelos de reacción $f(\alpha)$, algunos de los cuales se presentan en la *Tabla 5.3*. El modelo físico que describe la cinética de la reacción en estado sólido se puede asociar usualmente a una expresión algebraica $f(\alpha)$.

Aunque hay un número importante de modelos de reacción, todos ellos pueden ser reducidos a tres tipos principales: *de aceleración*, *de desaceleración* y *sigmoidales* (a veces también llamados autocatalíticos). Cada uno de estos tipos tiene una “curva cinética” o “perfil de la reacción” característicos, para describir la dependencia de α o $d\alpha/dt$ con el tiempo (t) o la temperatura (T).

Estos perfiles son fácilmente reconocibles en condiciones isotermas, debido a que en este caso $k(T) = \text{cte}$ en la *Ecuación 5.3*, por lo que la forma de la curva cinética es determinada simplemente por el modelo de la reacción. Sin embargo, bajo condiciones no isotermas, ambos $k(T)$ y $f(\alpha)$ varían simultáneamente conduciendo a curvas sigmoidales, α vs T , que hacen bastante difícil reconocer el tipo de modelo de reacción. La *Figura 5.4* muestra los respectivos perfiles de la reacción isotermos, α vs t .

Tabla 5.3: Expresiones algebraicas de la función diferencial $f(\alpha)$ y la función integral $g(\alpha)$ para los mecanismos más comunes en reacciones en estado sólido

Símbolo - Modelo	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
<i>modelos nucleación</i>		
P2 Power law	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
P3 Power law	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
A2 Avrami-Erofeev	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
A3 Avrami-Erofeev	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$
A4 Avrami-Erofeev	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/4}$
PT Prout-Tompkins	$\alpha(1-\alpha)$	$\ln[\alpha/(1-\alpha)] + e^a$ a cte integración
PT-n Prout-Tompkins extended or autocatalytic	$\alpha^m(1-\alpha)^n$	
<i>modelos contracción geométrica</i>		
R2 Contracting area	$(1-\alpha)^{1/2}$	$2[1-(1-\alpha)^{1/2}]$
R3 Contracting volume	$(1-\alpha)^{2/3}$	$3[1-(1-\alpha)^{1/3}]$
<i>modelos de difusión</i>		
D1 1-D diffusion	$1/(2\alpha)$	α^2
D2 2-D diffusion	$-1/[\ln(1-\alpha)]$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha$
D3 2-D diffusion	$[3(1-\alpha)^{2/3}]/[2(1-\alpha)^{1/3}]$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
<i>modelos de orden de reacción</i>		
F1 First-order	$(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)$
F2 Second-order	$(1-\alpha)^2$	$[1/(1-\alpha)]-1$
F3 Third-order	$(1-\alpha)^3$	$(1/2)[(1-\alpha)^{-2} - 1]$
Fn nth-order	$(1-\alpha)^n$	$[(1/n-1)][(1-\alpha)^{-(n-1)} - 1]$

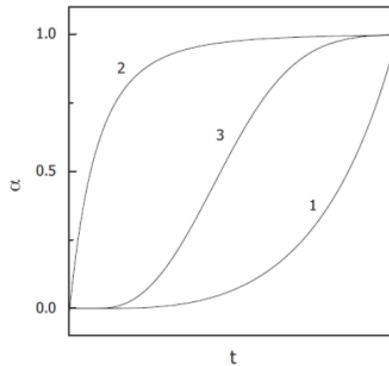


Figura 5.4: Característicos “perfiles de reacción” α vs. t para modelos (1) de aceleración, (2) de desaceleración y (3) sigmoideales

Los *modelos de aceleración* representan procesos cuya velocidad aumenta continuamente con el aumento del grado de conversión y alcanzan un máximo al final del proceso. Los modelos de este tipo se pueden representar con un modelo tipo *power law* (Tabla 5.3), siendo n una constante:

$$f(\alpha) = n\alpha^{(n-1)/n} \quad (5.7)$$

Los *modelos de desaceleración* representan procesos cuya velocidad tiene un máximo al comienzo del proceso y decrece continuamente a medida que el grado de conversión aumenta. El ejemplo más común aquí, es el modelo de *orden de reacción* (Tabla 5.3), siendo n el orden de la reacción:

$$f(\alpha) = (1-\alpha)^n \quad (5.8)$$

Los *modelos de difusión* (Tabla 5.3) son otra clase de modelos de desaceleración.

Los *modelos sigmoideales* representan procesos cuyas etapas inicial y final muestran respectivamente el comportamiento de aceleración y desaceleración, por lo que la velocidad del proceso alcanza su máximo en valores intermedios del grado de conversión. Los modelos *Avrami-Erofeev* proporcionan un típico ejemplo de cinéticas sigmoideales:

$$f(\alpha) = n(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{(n-1)/n} \quad (5.9)$$

Sestak y Berggren [41] introdujeron un modelo empírico que dependiendo de la combinación de m , n y p puede representar a un número diferente de modelos de reacción:

$$f(\alpha) = \alpha^m (1-\alpha)^n [- \ln(1-\alpha)]^p \quad (5.10)$$

este modelo se emplea usualmente en su forma truncada ($p = 0$) *truncated Sestak-Berggren model*, conocido también como modelo *Extended Prout-Tompkins* (Tabla 5.3) y corresponde a un modelo autocatalítico:

$$f(\alpha) = \alpha^m (1-\alpha)^n \quad (5.11)$$

siendo el modelo regular Prout-Tompkins, $f(\alpha) = \alpha(1-\alpha)$.

Una vez comentados los diferentes modelos cinéticos, combinando las Ecuaciones (5.3) y (5.5) conduce a la ecuación cinética general:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (5.12)$$

esta ecuación resultante proporciona la base para los *métodos cinéticos diferenciales*. En esta forma, la ecuación es aplicable a cualquier programa de temperatura, sea isoterma o no isoterma. En condiciones no isotermas para velocidad de calentamiento constante β , si se realiza un cambio de variable:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha}{dT} \cdot \frac{dT}{dt} = \beta \cdot \frac{d\alpha}{dT} \quad (5.13)$$

la Ecuación (5.12) queda expresada como:

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (5.14)$$

La integración de la *Ecuación (5.12)* conduce a:

$$g(\alpha) \equiv \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = A \int_0^t \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dt \quad (5.15)$$

donde $g(\alpha)$ es la forma integral del modelo de reacción (*Tabla 5.3*). Esta ecuación pone la base para una gran variedad de *métodos integrales*. En esta forma, la *Ecuación (5.15)* es aplicable a cualquier programa de temperatura que puede ser introducido al reemplazar T por $T(t)$. Para condiciones de velocidad de calentamiento constante, la integral con respecto al tiempo se reemplaza usualmente con la integral con respecto a la temperatura:

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \cdot \int_0^T \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dT \quad (5.16)$$

Esta ecuación matemática describe la curva termogravimétrica, donde $g(\alpha)$ representa el mecanismo de la reacción y como el segundo término de la ecuación no tiene solución analítica, un número de soluciones aproximadas fueron propuestas en el pasado, (Coats y Redfern, 1964; Horowitz y Meltzger, 1963), dando lugar a una variedad de métodos integrales aproximados, cuando ni los ordenadores ni los softwares para integración numérica estaban disponibles. Los modernos métodos integrales hacen uso de integración numérica, que permite resolver la integral con una precisión muy alta. Esta ecuación puede ser resuelta de forma aproximada utilizando una de las expresiones algebraicas propuestas en la literatura (*Tabla 5.3*), o resolverse a partir de métodos gráficos mediante *curvas maestras* como se abordará posteriormente.

Métodos isoconversionales

Todos los métodos isoconversionales toman su origen en el principio de isoconversionalidad, que establece que la velocidad de la reacción para un grado de conversión contante es solamente una función de la temperatura. Aplicando dicho principio a la *Ecuación diferencial (5.12)* o la *Ecuación integral (5.15)* se definen

respectivamente, diversos métodos isoconvensionales diferenciales (*Método de Kissinger*) o integrales (*Método de Flynn-Wall-Ozawa*) para la determinación de los parámetros cinéticos *Energía de Activación* (E_a) y el *factor pre-exponencial* (A).

Método isoconvensional integral

En este estudio se aplicará el Método isoconvensional integral de Flynn-Wall-Ozawa, en adelante *Método FWO*. Si la energía de activación no se asume constante a través de la reacción de degradación, sino que puede variar con el grado de conversión, se puede emplear un método isoconvensional para observar cómo la energía de activación cambia a lo largo de la reacción. A partir de la *Ecuación (5.16)*, tomando logaritmos y considerando la aproximación de Doyle [42] para la integral de la temperatura, dado que no tenía solución analítica, se define el *Método isoconvensional integral de Flynn-Wall-Ozawa*, [43-44]:

$$\log \beta = \log \frac{AE_a}{g(\alpha)R} - 2.315 - 0.4567 \cdot \left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5.17)$$

Este método permite determinar la energía de activación (E_a), sin necesidad de conocer el mecanismo de la reacción. Proporciona una relación entre la energía de activación dependiente del grado de conversión ($E_{a\alpha}$), la velocidad de calentamiento β , y la temperatura de isoconversión o para un grado de conversión determinado, como se observa si se expresa la *Ecuación (5.17)* de la siguiente forma:

$$\log \beta = - 0.4567 \cdot \left(\frac{E_a}{RT}\right) + A' \quad (5.18)$$

Para cada grado de conversión α , A' es una constante y los valores de la energía de activación para distintos grados de conversión se pueden calcular a partir de la pendiente de la representación gráfica de $\log \beta$ frente a la inversa de la temperatura absoluta ($1/T$) para cada grado de conversión (α). La pendiente resultante es proporcional a la energía de activación para ese grado de conversión ($E_{a\alpha}$) y la

intersección del eje de ordenada proporciona el valor del parámetro $\log \frac{AE_a}{g(\alpha)R}$ que es proporcional al factor pre-exponencial A .

Determinación del modelo de reacción

Siguiendo la recomendaciones del Comité de Cinética del ICTAC [45], si en condiciones no isoterma, se ha aplicado un método isoconversional para evaluar la dependencia de la energía de activación E_a con el grado de conversión, y la cinética del proceso corresponde a una única etapa, es posible emplear las curvas maestras $y(\alpha)$ y $z(\alpha)$ para evaluar el modelo cinético más adecuado que caracterice el proceso de degradación. Estas funciones características $y(\alpha)$ y $z(\alpha)$ definidas en el Método Málek [46] se establecen a partir de los datos experimentales como:

$$y(\alpha) = \frac{d\alpha}{dt} \exp(x) \quad (5.19)$$

$$z(\alpha) = \pi(x) \frac{d\alpha}{dt} \frac{T}{\beta} \quad (5.20)$$

donde $x = E/RT$ es la energía de activación reducida, considerando una energía de activación E para el proceso contante, el promedio de las energías de activación E_a obtenidas en función del grado de conversión, si la energía de activación no varía significativamente con el grado de conversión. β es la velocidad de calentamiento y T la temperatura absoluta.

A la ecuación que define la función $y(\alpha)$ se llega fácilmente reordenando la Ecuación (5.12) de acuerdo a:

$$y(\alpha) = \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_\alpha \exp\left(\frac{E_a}{RT_\alpha}\right) = Af(\alpha) \quad (5.21)$$

Los valores de $y(\alpha)$ se determinan directamente a partir de los datos experimentales, sustituyendo para cada α , los valores correspondientes de $d\alpha/dt$, T y E_a . Los valores experimentales resultantes de $y(\alpha)$ son representados gráficamente en función de α y

comparados contra las curvas maestras teóricas $y(\alpha)$. Se identifica un modelo de reacción adecuado como el que mejor concuerda entre las curvas maestras $y(\alpha)$ experimentales y teóricas. De una serie de curvas cinéticas ($d\alpha/dt$) vs T obtenida a diferentes velocidades de calentamiento se puede obtener una serie de curvas experimentales $y(\alpha)$. Como se observa en la *Ecuación (5.21)*, la forma de las curvas maestras teóricas $y(\alpha)$ está enteramente determinada por la forma de las funciones $f(\alpha)$ porque A es una constante. Sin embargo, debido a que el factor pre-exponencial todavía es desconocido, las curvas $y(\alpha)$ teóricas y experimentales deben ser normalizadas de manera similar. Por razones prácticas las curvas $y(\alpha)$ son normalizadas para variar desde 0 a 1. La *Figura 5.5* muestra las curvas teóricas $y(\alpha)$ normalizadas para algunos de los modelos de reacción de la *Tabla 5.1*.

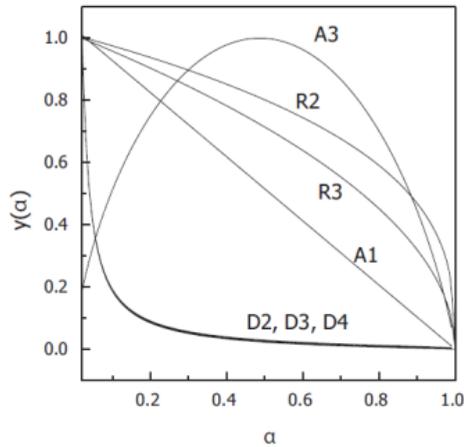


Figura 5.5: Curvas maestras teóricas $y(\alpha)$ para algunos modelos de reacción

El tipo de un modelo de reacción puede ser reconocido por la forma de la curva experimental $y(\alpha)$. Por ejemplo, los modelos de difusión (código D) muestran curvas decrecientes cóncavas y los modelos Avrami-Erofeev (código A) con $n > 1$ muestran un máximo cuya posición (α_m) depende del valor de n . La misma propiedad se demuestra en el modelo *truncated Sestak-Berggren* o modelo *Extended Prout-Tompkins* definido anteriormente según la *Ecuación (5.11)* como $f(\alpha) = \alpha^m(1-\alpha)^n$.

Las curvas maestras $z(\alpha)$ se obtienen a partir de la combinación de las formas diferencial e integral de los modelos de la reacción. La integral de la temperatura en la Ecuación (5.16) se puede reemplazar con varias aproximaciones [47], $\pi(x)$ como sigue:

$$g(\alpha) = \frac{AE}{\beta R} \exp(-x) \left[\frac{\pi(x)}{x} \right] \quad (5.22)$$

siendo donde $x = E/RT$ y $\pi(x)$ puede ser calculada aproximando con la 4ª expresión racional de Senum y Yang [48] en la forma:

$$\pi(x) \approx \frac{X^3 + 18X^2 + 88X + 96}{X^4 + 20X^3 + 120X^2 + 240X + 120} \quad (5.23)$$

Combinando las Ecuaciones (5.12) y (5.22) se define la función $z(\alpha)$ como:

$$z(\alpha) = f(\alpha)g(\alpha) = \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_\alpha T_\alpha^2 \left[\frac{\pi(x)}{\beta T_\alpha} \right] \quad (5.24)$$

Se ha establecido [49] que el término entre corchetes de la Ecuación (5.24) tiene un efecto insignificante en la forma de la función $z(\alpha)$, por lo que los valores de $z(\alpha)$ se pueden determinar para cada valor de α multiplicando los valores experimentales de $(d\alpha/dt)_\alpha$ y T_α^2 . Los valores experimentales resultantes de $z(\alpha)$ se representan en función de α y comparados con las curvas maestras $z(\alpha)$ teóricas. Un modelo de reacción adecuado se identifica como el que mejor concuerda entre las curvas maestras $z(\alpha)$ experimentales y teóricas. De una serie de curvas cinéticas medidas a diferentes velocidades de calentamiento se puede obtener una serie de curvas experimentales $z(\alpha)$. Las curvas teóricas $z(\alpha)$ se obtienen al representar el producto $f(\alpha)g(\alpha)$ contra α para diferentes modelos de reacción. La Figura 5.6 muestra las curvas maestras $z(\alpha)$ teóricas para algunos de los modelos de reacción de la Tabla 5.3.

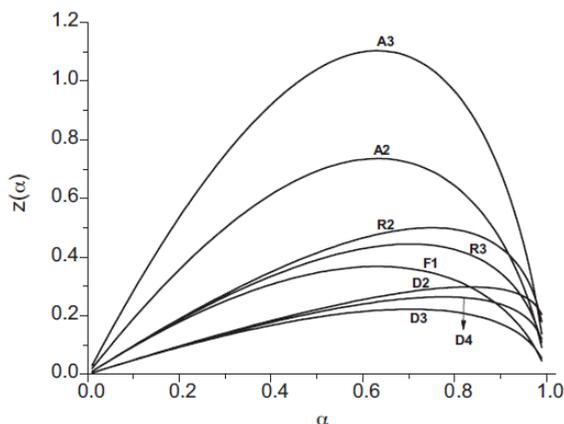


Figura 5.6: Curvas maestras teóricas $z(\alpha)$ para algunos modelos de reacción

Metodología para el análisis de los datos termogravimétricos de la resina en estudio

A partir de los termogramas obtenidos en los experimentos dinámicos realizados a diferentes velocidades de calentamiento, se identificarán para cada uno, la zona o zonas diferentes de pérdida de masa en el material, que se corresponden con cada uno de los procesos de descomposición térmica presentes. En cada una de estas zonas se calcularán los siguientes **parámetros termogravimétricos**:

- *pérdida de masa (%)*.
- *“onset”* o temperatura inicial de la descomposición térmica en dicha zona.
- *“endset”* o temperatura final de la descomposición térmica en dicha zona.
- *temperatura máxima de pico (°C)* o pico en la curva diferencial DTG, correspondiente a la caída de máxima pendiente de la curva TG.
- *residuo masa (%)*.

A continuación se estudiará y determinará **la cinética de la reacción** de cada proceso de descomposición térmica, mediante la aplicación de la siguiente metodología:

1. Si se han identificado varias zonas de pérdida de masa en la curva TG, se aplicará un método de deconvolución sobre la curva diferencial (DTG) para la separación de cada proceso de descomposición.
2. A partir del Método isoconvensional de Flynn-Wall-Ozawa (*Ecuación 5.17*) se calcularán los valores de energía de activación en función del grado de conversión y en cada proceso de descomposición.
3. A continuación, el Método de las Curvas Maestras $y(\alpha)$ y $z(\alpha)$ [45] permite seleccionar de entre una serie de modelos de reacción, aquellos que mejor se ajusten a los datos experimentales de cada proceso de descomposición térmica, determinando el modelo cinético $f(\alpha)$ que describe el mecanismo de la reacción en dicho proceso.
4. Una vez determinado el modelo cinético y con la energía de activación ya calculada para cada grado de conversión, se puede obtener el factor pre-exponencial A , quedando definido así, el triplete cinético: *modelo cinético* $f(\alpha)$, *energía de activación* (E_a) y *factor pre-exponencial* A , para cada proceso de descomposición presente.

El método de deconvolución propuesto para separar los procesos de descomposición, permite obtener el grado de conversión en función de la temperatura, para cada proceso por separado. Además establece con precisión la temperatura máxima de cada contribución individual de la curva diferencial DTG, aunque ésta se encuentre solapada a otro proceso. El método se basa en que los valores medidos de $\left(\frac{dw(\%)}{dT}\right) = y$, y a su vez $y = y_0 + \sum_{i=1}^n y_i$, donde n es el número total de picos a deconvolucionar, y_0 es la línea base de cada curva DTG y cada contribución y_i se representa con una función asimétrica.

5.2.2.2 Resultados y discusión

En el presente apartado se aplica la metodología descrita en el punto anterior para analizar los resultados termogravimétricos de los experimentos dinámicos realizados sobre muestras sólidas de resina bioepoxi curada a temperatura ambiente. Para tener un mayor control del proceso de curado, las muestras de resina se curaron en el interior de una estufa a 25 °C. No hay que olvidar que, esta resina en su uso industrial para la fabricación de piezas de composite, está formulada para realizar el curado de la pieza a temperatura ambiente. En cada experimento, se ha aplicado un programa de temperatura controlada desde 25 a 800 °C, en atmósfera de oxígeno y para una velocidad de calentamiento constante. Los experimentos se han realizado para cuatro velocidades de calentamiento diferentes, 5, 10, 20 y 30 °C/min, con un peso de la muestra de resina entre 15 y 20 mg. El conjunto de experimentos se ha repetido dos veces, (*Ensayos A* y *Ensayos B*). La *Figura 5.7*, muestra las curvas termogravimétricas TG para los conjuntos de experimentos de los *Ensayos A* y *B*.

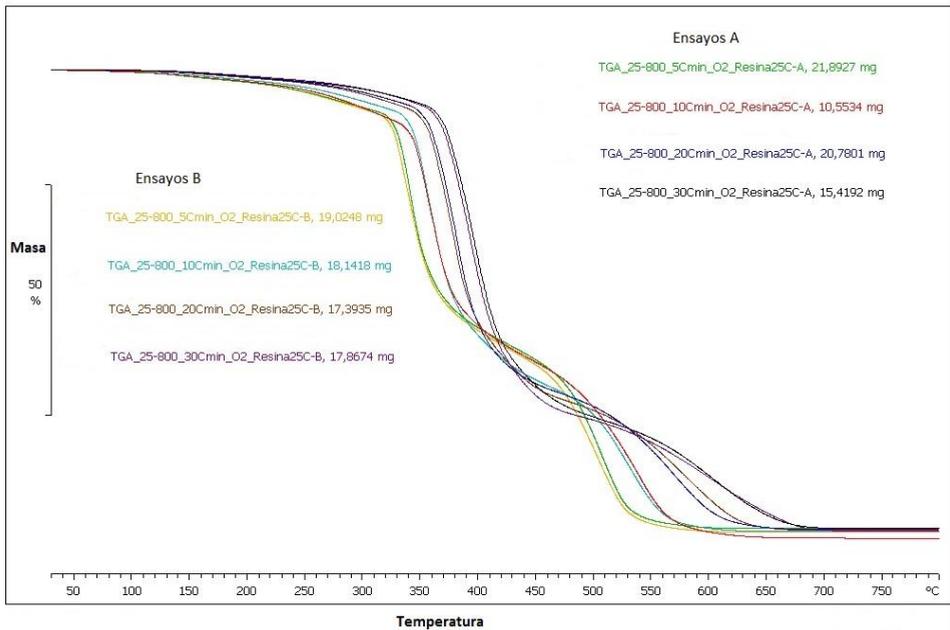


Figura 5.7: Curvas TG a diferentes velocidades de calentamiento para diferentes ensayos

De acuerdo a las curvas TG de la *Figura 5.7*, en cada experimento realizado a una misma velocidad de calentamiento, se observa que el comportamiento de las curvas para las dos muestras de resina (*Ensayo A o B*) es similar, quedando prácticamente superpuestas las curvas. Esto implica que no habría gran diferencia en los valores obtenidos, por lo tanto, para el tratamiento de los datos termogravimétricos en la metodología propuesta para este estudio, se utilizarán únicamente los valores correspondientes a un conjunto de experimentos (*Ensayos A*), cuyas curvas TG se muestran en la *Figura 5.8* y no se realizará tratamiento estadístico para la obtención de valores promedio.

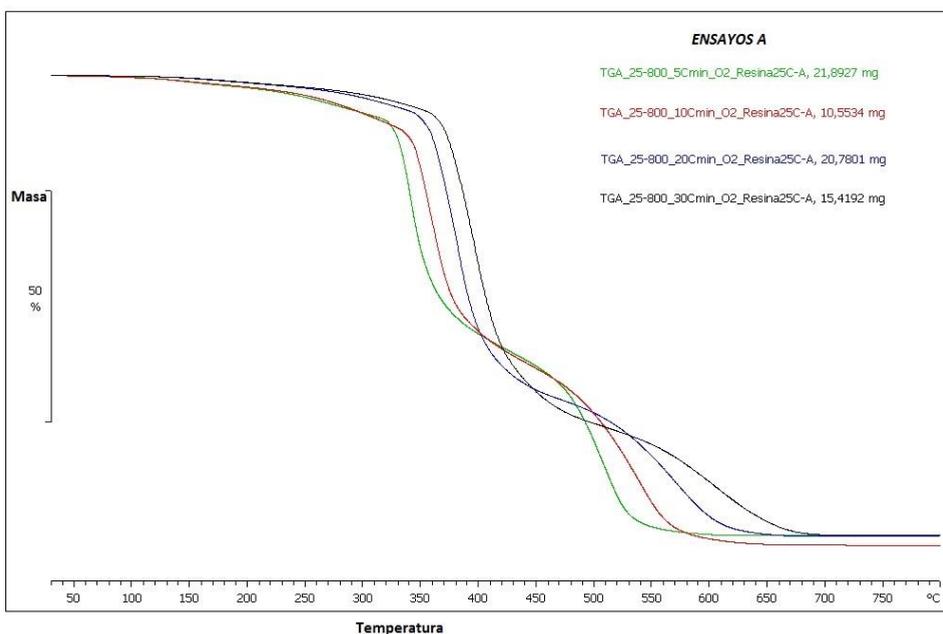


Figura 5.8: Curvas TG de la resina bioepoxi a diferentes velocidades de calentamiento

La *Figura 5.8* muestra las curvas TG de la resina para los experimentos con diferente velocidad de calentamiento (5, 10, 20, 30 °C/min). En cada curva se puede observar la presencia de dos zonas principales de pérdida de masa, que se corresponden con caídas de máxima pendiente en la curva, por lo que se considerará que la resina tiene dos procesos de descomposición o degradación térmica. Calculando

la primera derivada de las curvas TG del termograma, se obtienen las curvas diferenciales DTG a diferentes velocidades de calentamiento (Figura 5.9). Las dos zonas principales de pérdida de masa o procesos de descomposición que tiene la resina se corresponden con los dos picos presentes en cada una de las curvas DTG.

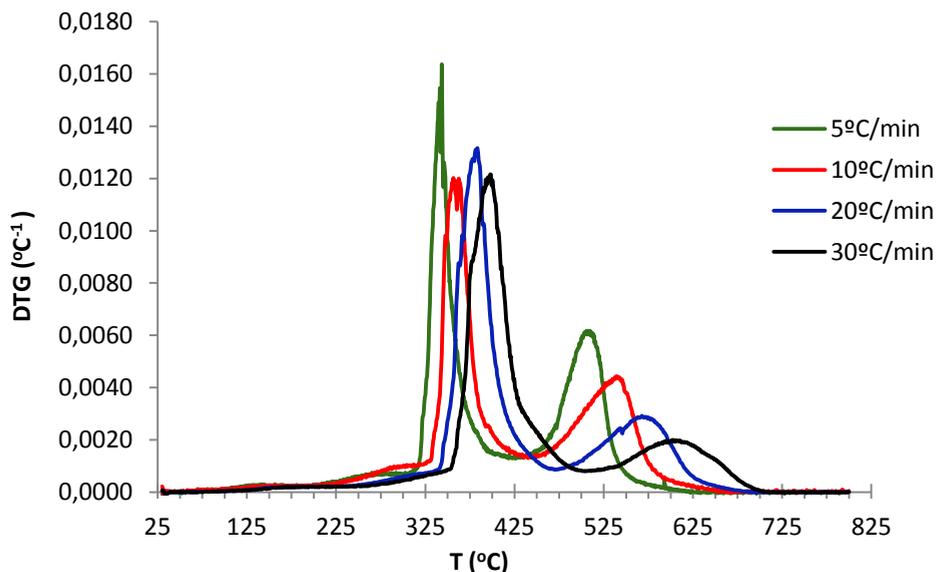


Figura 5.9: Curvas DTG de la resina bioepoxi a diferentes velocidades de calentamiento

Determinación de los parámetros termogravimétricos

La Tabla 5.4 resume los valores de los parámetros termogravimétricos de la bioresina calculados en las dos zonas de descomposición térmica y para las diferentes velocidades de calentamiento con las curvas TG de los Ensayos A. El primer proceso de descomposición (1ª Zona) tiene la pérdida de masa principal con un valor medio del 70% y centrado entre 340-400 °C para el rango de velocidades de calentamiento estudiado. Por su parte, el segundo proceso (2ª Zona) con una pérdida de masa media del 29% está centrado alrededor de 505-605 °C.

Tabla 5.4: Parámetros termogravimétricos resina a diferentes velocidades de calentamiento

β °C/min	Residuo masa (%)	1ª Zona de pérdida de masa				2ª Zona de pérdida de masa			
		Onset (°C)	Endset (°C)	Pérdida de masa (%)	Tmax (°C)	Onset (°C)	Endset (°C)	Pérdida de masa (%)	Tmax (°C)
5	0,088	324,98	363,3	63,145	343,34	472,67	532,11	36,768	509,39
10	0,034	333,47	385,16	71,210	362,49	482,56	570,14	28,754	539,92
20	0,153	353,6	407,21	75,222	383,43	525,13	610,66	24,719	567,96
30	0,049	366,26	428,18	74,099	397,77	535,5	658,11	25,851	602,41

Determinación de la cinética de la reacción en cada proceso de descomposición

Una vez obtenidos los parámetros termogravimétricos, siguiendo la metodología descrita, se determinará la cinética de cada proceso de descomposición. En primer lugar, se aplica el Método integral de FWO, porque permite el cálculo de la energía de activación independientemente del mecanismo de la reacción de degradación. Sin embargo, es necesario previamente realizar el método de deconvolución propuesto para separar en cada curva diferencial (DTG) los dos procesos de descomposición térmica presentes en la bioresina. La *Figura 5.10* muestra como ejemplo, la deconvolución de la curva diferencial del experimento a velocidad 5 °C/min. De igual forma se ha aplicado, para el resto de curvas DTG, a velocidad de calentamiento de 10, 20 y 30 °C/min.

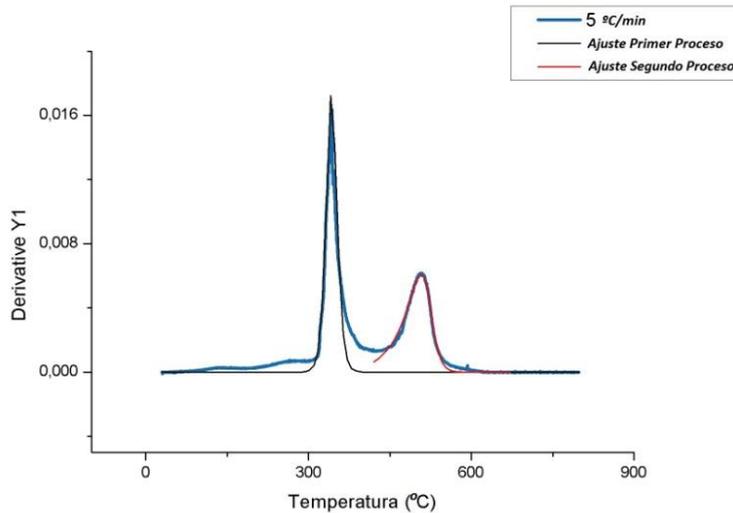


Figura 5.10: Deconvolución de la curva diferencial para velocidad calentamiento 5 °C/min

Una vez identificados y separados los dos procesos de descomposición o pérdida de masa en cada curva, se ha calculado en cada uno, como se muestra en la *Figura 5.11*, el grado de conversión α , en función de la temperatura, por integración de la curva diferencial deconvolucionada en cada proceso y su posterior normalización para α entre 0 y 1. El perfil de la reacción α vs T presenta una forma de curva sigmoideal, como cabía esperar (*Figura 5.4*), dado que los experimentos se han realizado bajo condiciones no isoterms, con velocidad de calentamiento, por lo que $k(T)$ y $f(\alpha)$ varían simultáneamente (*Ecuación 5.3*) y hacen difícil reconocer en principio el tipo de modelo de reacción.

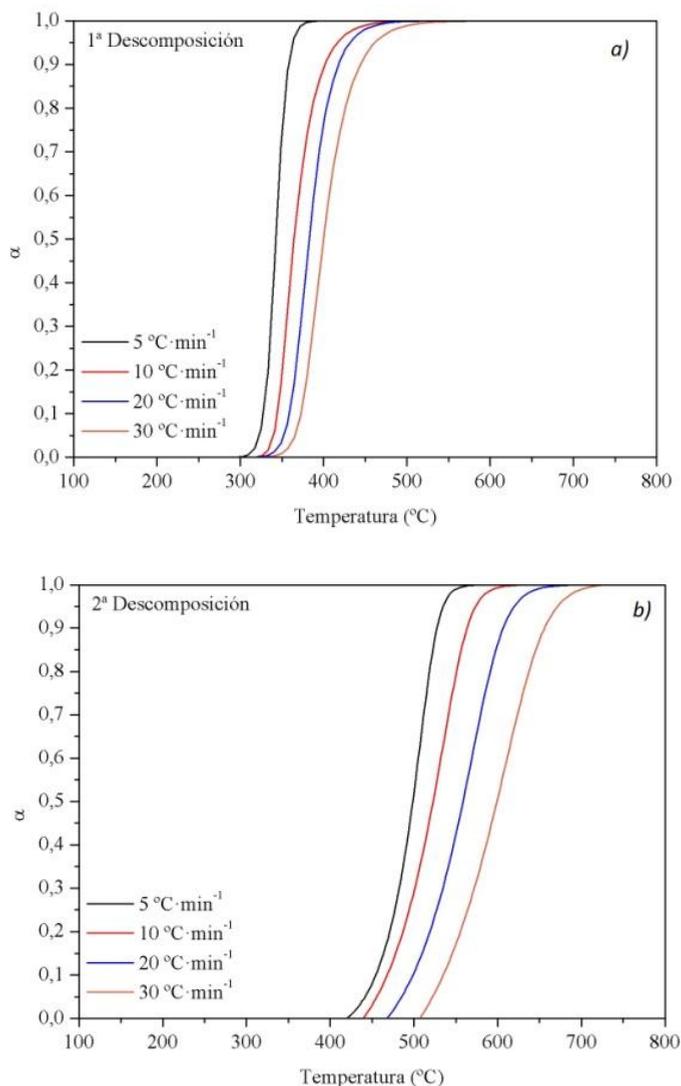


Figura 5.11: Grado de conversión en función de la temperatura a diferentes velocidades de calentamiento a) del primer y b) del segundo proceso de descomposición térmica

Siguiendo con la aplicación del *Método FWO*, a continuación se han determinado los valores de las energías de activación ($E_{\alpha\alpha}$) para cada grado de conversión α entre [0,05-0,9], con incrementos de valor 0,05, a partir de la pendiente de la gráfica que representa $\log \beta$ frente a la inversa de la temperatura absoluta ($1/T$) para cada grado

de conversión (α). Las Figuras 5.12 y 5.13 muestran las curvas isoconversionales ($\alpha = cte$) de este método integral para el primer y segundo proceso de descomposición respectivamente. Sólo se han representado las curvas $\alpha = cte$, de los valores indicados en las figuras, para facilitar la comprensión de las mismas. El Método FWO parece ser válido dado que el grado de linealidad observado en los gráficos de cada proceso es alto. En el primer proceso de descomposición, la pérdida de linealidad aparece con altos grados de conversión, ($\alpha > 0,7$) que puede ser atribuido a la interferencia o solape con el inicio del segundo proceso. De igual forma, en el segundo proceso, aumenta la linealidad conforme aumenta el grado de conversión, presentando también una zona inicial de menor linealidad como transición con la finalización del primer proceso.

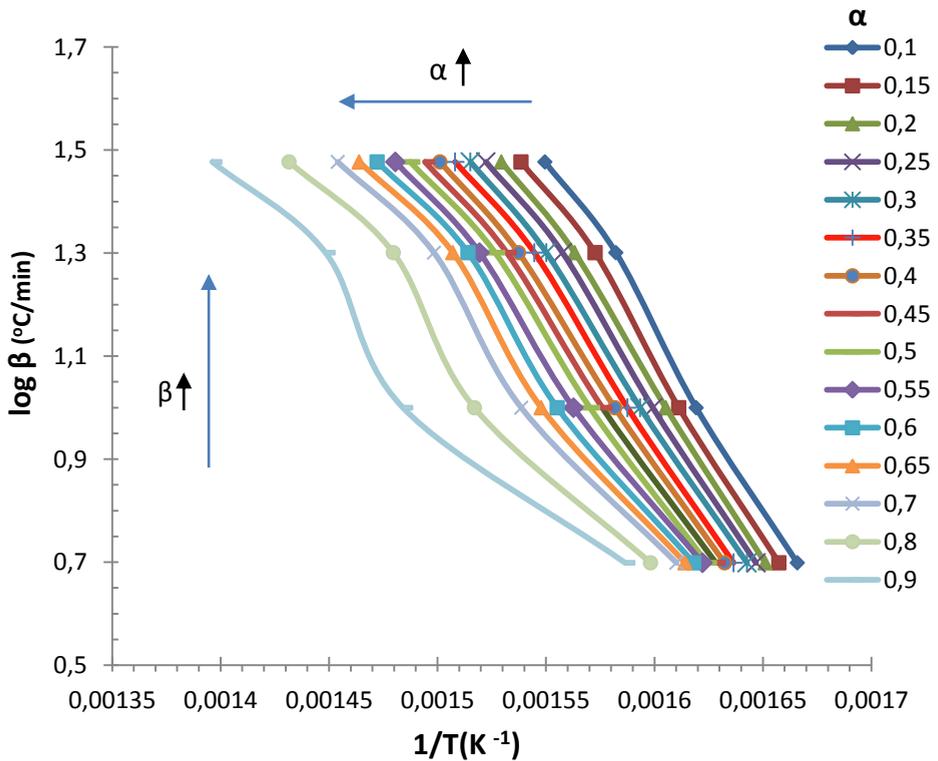


Figura 5.12: Representación del Método FWO para el primer proceso de descomposición

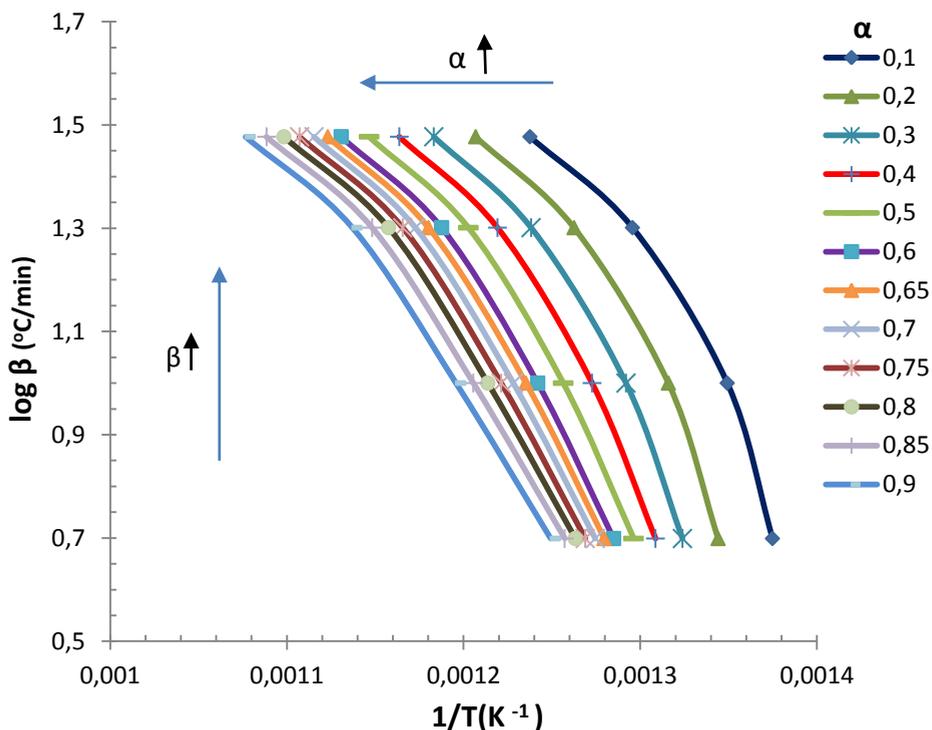


Figura 5.13: Representación del Método FWO para el segundo proceso de descomposición

La *Tabla 5.5* muestra los valores de energía de activación calculados a partir de la pendiente de la recta para cada grado de conversión entre [0,05-0,95], con incrementos de conversión $\alpha=0,05$. Incluye además, los valores del parámetro $\log \frac{AE_{\alpha}}{g(\alpha)R}$ obtenidos con la intersección en el eje de ordenadas. La precisión del modelo en cada curva isoconversional se ha cuantificado con el valor del coeficiente de correlación R^2 . El valor promedio de las energías de activación para el primer y segundo proceso en el rango α [0,1-0,95] son 101,337 kJ/mol y 92,597 kJ/mol respectivamente.

Tabla 5.5: Parámetros cinéticos de cada proceso de descomposición térmica calculados mediante el Método de Flynn-Wall-Ozawa

α	PRIMER Proceso de descomposición				SEGUNDO Proceso de descomposición			
	$E_{a\alpha}$ (kJ/mol)	$\log \frac{AE_{a\alpha}}{g(\alpha)R}$	$\log A(s^{-1})$ (*)	R^2	$E_{a\alpha}$ (kJ/mol)	$\log \frac{AE_{a\alpha}}{g(\alpha)R}$	$\ln A(s^{-1})$	R^2
0,05	127,087	10,661	5,235	0,990	95,878	6,389		0,930
0,1	124,284	10,306	5,257	0,995	98,896	6,489		0,934
0,15	121,539	10,001	5,210	0,995	99,882	6,464		0,938
0,2	118,147	9,654	5,077	0,997	99,845	6,382		0,945
0,25	115,649	9,399	5,014	0,996	99,185	6,270		0,949
0,3	112,815	9,115	4,914	0,997	98,394	6,155		0,955
0,35	112,261	9,029	5,001	0,996	97,385	6,034		0,959
0,4	109,660	8,768	4,924	0,997	96,452	5,924		0,962
0,45	107,620	8,560	4,904	0,996	95,332	5,805	(**)	0,966
0,5	105,670	8,360	4,905	0,995	94,143	5,685	8,509	0,968
0,55	102,263	8,037	4,803	0,994	93,158	5,582		0,970
0,6	99,683	7,823	4,788	0,991	91,856	5,460		0,971
0,65	96,48	7,515	4,789	0,989	90,691	5,348		0,973
0,7	93,349	7,171	4,754	0,986	89,330	5,225		0,975
0,75	91,192	6,949	4,887	0,984	88,069	5,108		0,976
0,8	87,499	6,590	4,970	0,977	86,523	4,971		0,977
0,85	81,515	6,042	4,996	0,970	84,724	4,815		0,979
0,9	75,980	5,520	5,270	0,967	82,822	4,645		0,980
0,95	67,981	4,768	5,876	0,942	80,049	4,400		0,983

(*) Valores calculados a partir de la función integral $g(\alpha)$ que se muestra posteriormente

(**) Valor global calculado al aplicar modelo cinético *Sestak-Berggren (m,n)* posteriormente

El método integral isoconversional de FWO aplicado ha podido evaluar la energía de activación sin determinar el modelo de la reacción. A continuación, el Método de las Curvas Maestro $y(\alpha)$ y $z(\alpha)$ permite identificar de forma simple, el modelo de la reacción más adecuado que describe el mecanismo de la reacción, en el caso en el que ya se conoce la energía de activación. Como se ha descrito en la metodología, este

método selecciona de entre una serie de funciones cinéticas $f(\alpha)$, aquellas que mejor se ajusten a los datos experimentales de cada proceso de descomposición, por comparación en un mismo gráfico de las curvas maestras teóricas, las funciones características $y(\alpha)$ y $z(\alpha)$, y las curvas experimentales de las mismas funciones obtenidas a partir de los datos termogravimétricos.

PRIMER PROCESO DE DESCOMPOSICION TÉRMICA

El tipo de modelo de la reacción puede ser reconocido por la forma de la curva experimental $y(\alpha)$. De acuerdo a la Ecuación (5.21), $y(\alpha) = A f(\alpha)$, la forma de la curva teórica $y(\alpha)$ estaba enteramente determinada por la forma de la función $f(\alpha)$ o modelo cinético.

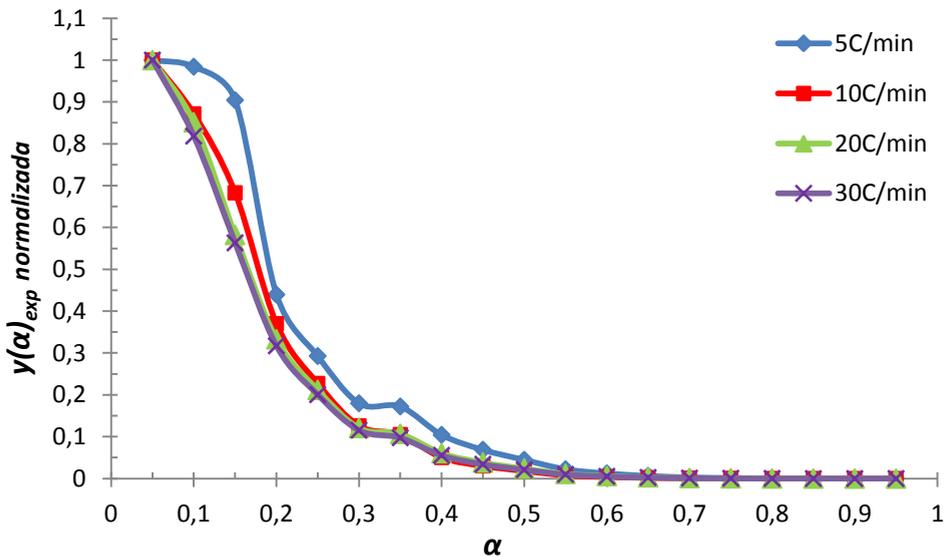


Figura 5.14: Curvas experimentales $y(\alpha)$ para el PRIMER proceso

La Figura 5.14 muestra las curvas experimentales ($y(\alpha)_{exp}$) de la función $y(\alpha)$, obtenidas a partir de los datos termogravimétricos para las distintas velocidades de calentamiento en el primer proceso de descomposición presente en la resina. Para el rango $0,5 < \alpha < 0,95$ donde se dispone de datos, las funciones ($y(\alpha)_{exp}$) han sido

normalizadas entre 0-1 para su posterior comparación con las curvas teóricas ($y(\alpha)$), al no conocerse todavía el valor del factor pre-exponencial A . La forma cóncava decreciente mostrada por las curvas, puede indicar (Figura 5.5) que el mecanismo de la reacción se corresponda con modelos de *difusión* (código D) o modelos de *orden n* (código F_n).

La Figura 5.15 muestra las curvas experimentales ($z(\alpha)_{exp}$) de la función $z(\alpha)$, obtenidas a partir de los datos según la velocidad de calentamiento en el primer proceso. La forma convexa de las curvas, alcanzando un máximo a un valor específico de grado de conversión, puede corresponder de nuevo, a los mismos tipos de modelo de reacción tipo *difusión* u *orden n* , de acuerdo a la forma teórica de $z(\alpha)$ en la Figura 5.6. Se hace necesario por tanto, compararlas frente las curvas teóricas $y(\alpha)$ y $z(\alpha)$ normalizadas de dichos modelos (Tabla 5.3), mostradas en la Figura 5.16 (a,b) respectivamente para definir con claridad el tipo de modelo de la reacción.

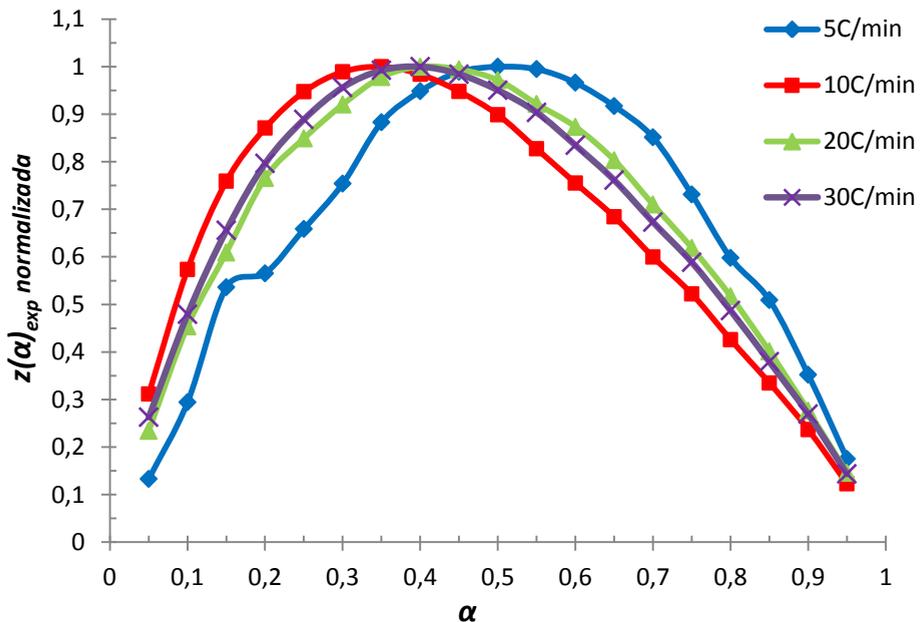


Figura 5.15: Curvas experimentales $z(\alpha)$ para el PRIMER proceso de descomposición

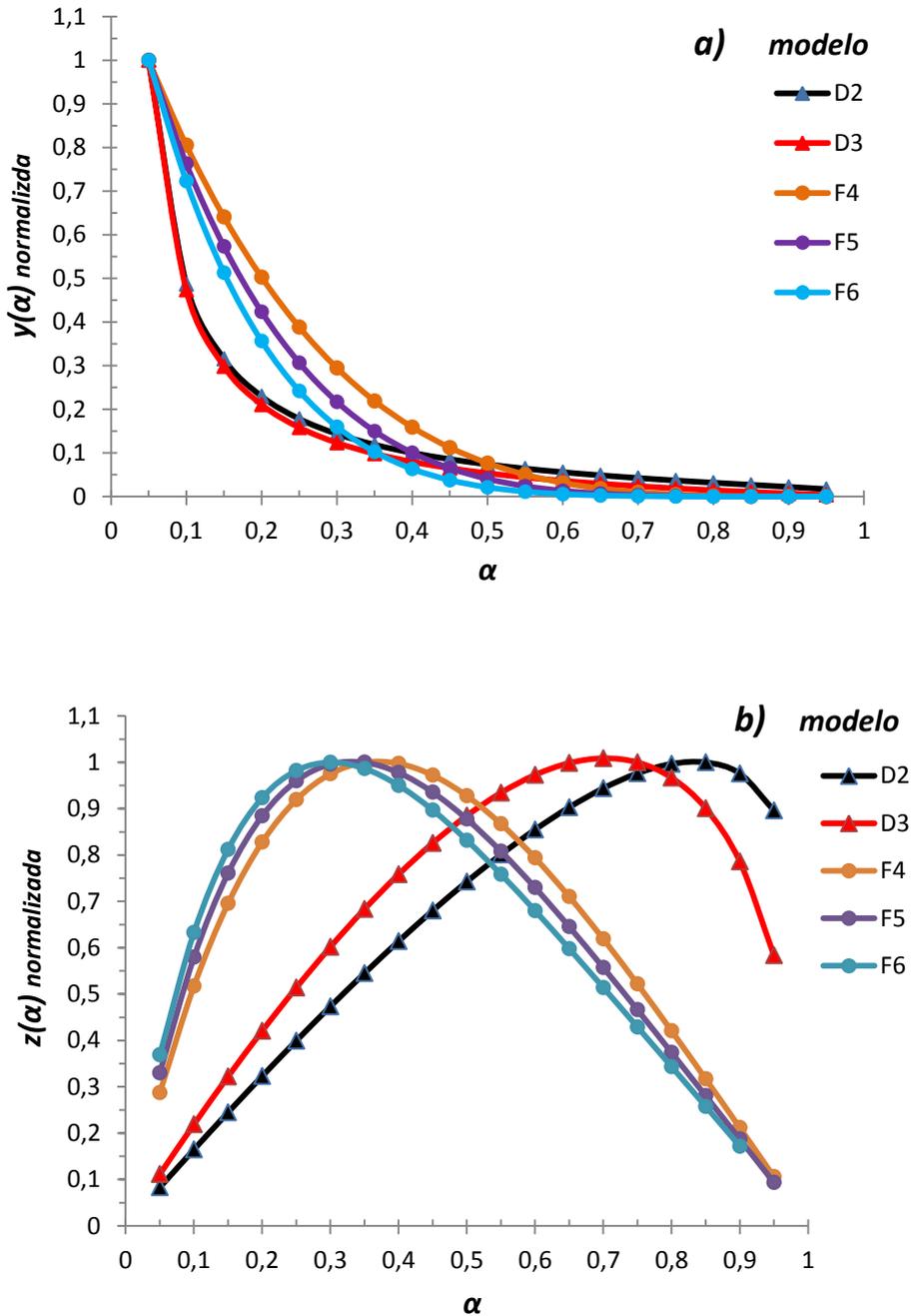


Figura 5.16: Curvas teóricas normalizadas para modelos de difusión (código D) y de orden n (Código Fn): a) curvas $y(\alpha)$, b) curvas $z(\alpha)$

La Figura 5.16 confirma que el primer proceso de descomposición térmica se corresponde con un modelo de reacción de tipo orden n (Código Fn): $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$. El modelo de tipo difusión se ha descartado, porque la forma de las curvas experimentales $z(\alpha)$ (Figura 5.15) no coincide con la forma de las curvas teóricas para dicho modelo (Figura 5.16(b)). Establecido el tipo de modelo de reacción, a continuación debe determinarse el valor n del orden de la reacción. La Figura 5.17 muestra las curvas $y(\alpha)$ experimentales en comparación a las curvas teóricas para el modelo de orden n con $n=4, 5$ y 6. Las curvas experimentales se sitúan en su conjunto entre las curvas teóricas de orden 4 y 6, desplazándose hacia las curvas de mayor orden, conforme aumenta la velocidad de calentamiento.

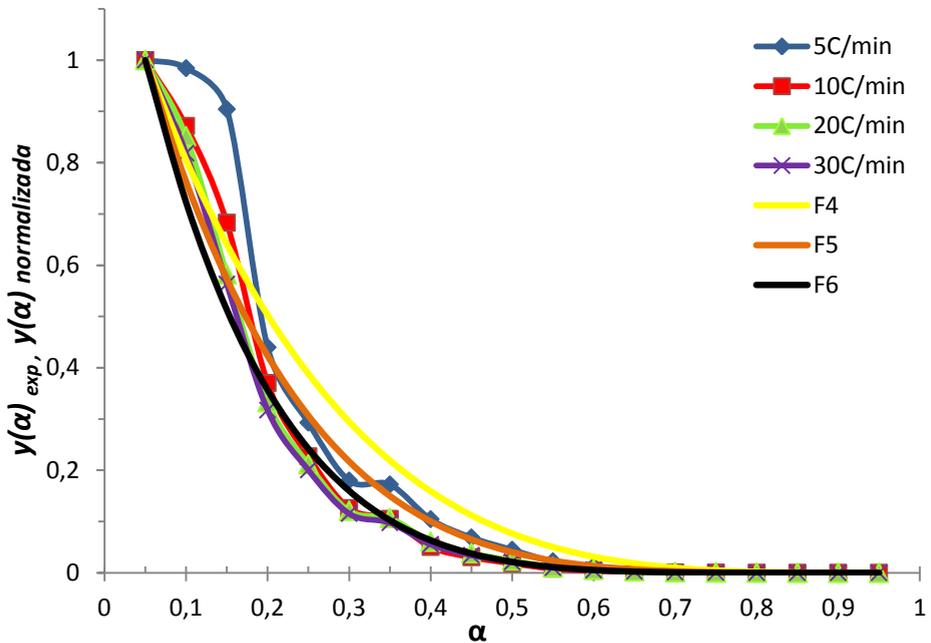


Figura 5.17: Comparación entre las Curvas $y(\alpha)$ teóricas con modelo de reacción $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$ $n=4-6$ y las curvas $y(\alpha)$ experimentales del primer proceso descomposición

Dado que todas las curvas experimentales $y(\alpha)$ tienden a una única curva con el aumento de α , se hace difícil la comparación directa de forma gráfica con las curvas teóricas. Por ello se aplicará el Método de Mínimos Cuadrados, para determinar con exactitud el orden de la reacción, que permite ajustar cada curva experimental a una

curva teórica con orden n . Se realiza un método iterativo para hallar el valor de n que minimiza/optimiza la función φ definida en la Ecuación (5.25). Para cada velocidad de calentamiento, la función a minimizar será:

$$\varphi = \sum_{\alpha=0.05}^{0.95} (y(\alpha)_{experimental} - y(\alpha)_{teórica})^2 \quad (5.25)$$

que corresponde al sumatorio de los cuadrados de las diferencias entre el valor de la función experimental normalizada $y(\alpha)_{exp}$ y el valor de función teórica $y(\alpha)_{teórica}$ para cada grado de conversión α , y para todo el rango de conversión α [0,05-0,95]. La Tabla 5.6 muestra los valores del orden de la reacción (n) obtenidos en función de la velocidad de calentamiento para el modelo cinético de la reacción seleccionado.

Tabla 5.6: Valores del orden de la reacción “n” en función de la velocidad de calentamiento y función $f(\alpha)$ para el primer proceso descomposición térmica

β (°C/min)	PRIMER PROCESO
	$f(\alpha)=(1-\alpha)^n$ n
5	4,21
10	5,37
20	5,79
30	6,05

Finalmente, se considera un orden global de la reacción del primer proceso de descomposición térmica presente en la resina (Tabla 5.7), el promedio de los valores obtenidos para las distintas velocidades de calentamiento (Tabla 5.6), ya que el material muestra un comportamiento similar (Figura 5.14) en el rango [5-30 °C/min].

Tabla 5.7: Modelo cinético de la reacción del primer proceso descomposición térmica en resina

Proceso descomposición térmica	Modelo	Parámetros n
Primer	$f(\alpha)=(1-\alpha)^n$	5,35 ± 0,812

Determinado el modelo cinético de la reacción $f(\alpha)$, se conoce su función integral $g(\alpha)$ de acuerdo a la *Tabla 5.3*, por lo que se puede despejar el valor del *factor pre-exponencial* A , a partir de los valores, ya calculados con la aplicación del método FWO, de $\log \frac{AE_{a\alpha}}{g(\alpha)R}$. Los valores obtenidos de $\log A$ se muestran también en dicha *Tabla 5.5*.

SEGUNDO PROCESO DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA

Siguiendo el procedimiento análogo al descrito en el primer proceso de descomposición, el Método Málek ha sido empleado para determinar el modelo de la reacción, a partir de las dos funciones características $y(\alpha)$ y $z(\alpha)$. La energía de activación ya ha sido estimada con el método isoconversional de FWO en el rango de conversión α de 0,1 a 0,95 y empleados sus valores para el cálculo de las funciones $y(\alpha)$ y $z(\alpha)$, de acuerdo a las *Ecuaciones (5.19)* y *(5.20)*, en cada grado de conversión.

Las *Figuras (5.19)* y *(5.20)* muestran las curvas experimentales $y(\alpha)$ y $z(\alpha)$, cuyas formas identifican a un modelo de reacción autocatalítico, de acuerdo a lo comentado anteriormente al describir las *Figuras 5.5* y *5.6*. Las curvas $y(\alpha)$ y $z(\alpha)$ presentan un máximo que se alcanza a un grado de conversión específico denominados α_m y α_p^∞ respectivamente, mientras que el pico de la velocidad de la reacción experimental ($d\alpha/dt$) aparece a α_p .

La correlación entre la velocidad de la reacción de degradación $d\alpha/dt$ y el grado de conversión α para las diferentes velocidades de calentamiento se muestra en las curvas de la *Figura 5.18*. La velocidad de la reacción aumenta conforme aumenta la velocidad de calentamiento, pero el grado de conversión α_p donde se alcanza la máxima velocidad no experimenta grandes variaciones, localizándose entre 0,6 y 0,65. La reacción se acelera de forma importante con el aumento de la velocidad de calentamiento pero el mecanismo de la reacción parece no verse afectado, por la similitud en la forma de las curvas.

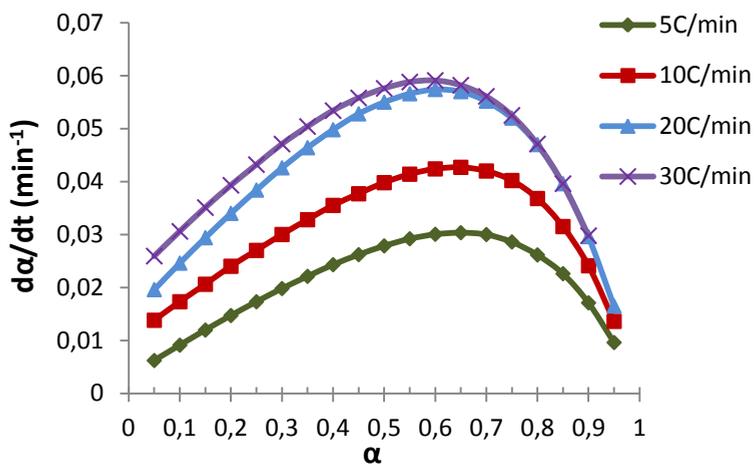


Figura 5.18: Velocidad de la reacción $d\alpha/dt$ en función de α y velocidad de calentamiento

Las Figuras 5.19 y 5.20 muestran respectivamente las curvas experimentales normalizadas $y(\alpha)$ y $z(\alpha)$ vs α para las diferentes velocidades de calentamiento. Todos los valores obtenidos de α_m , α_p^∞ , α_p para las diferentes velocidades de calentamiento se resumen en la Tabla 5.8. Dado que α_m es mayor que cero, esto implica el comportamiento autocatalítico de las reacciones.

Tabla 5.8: Valores de conversión característicos en el máximo de $y(\alpha)$, $z(\alpha)$ y $d\alpha/dt$

β ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	α_m	α_p^∞	α_p
5	0,181	0,697	0,652
10	0,170	0,702	0,650
20	0,165	0,651	0,602
30	0,153	0,655	0,600

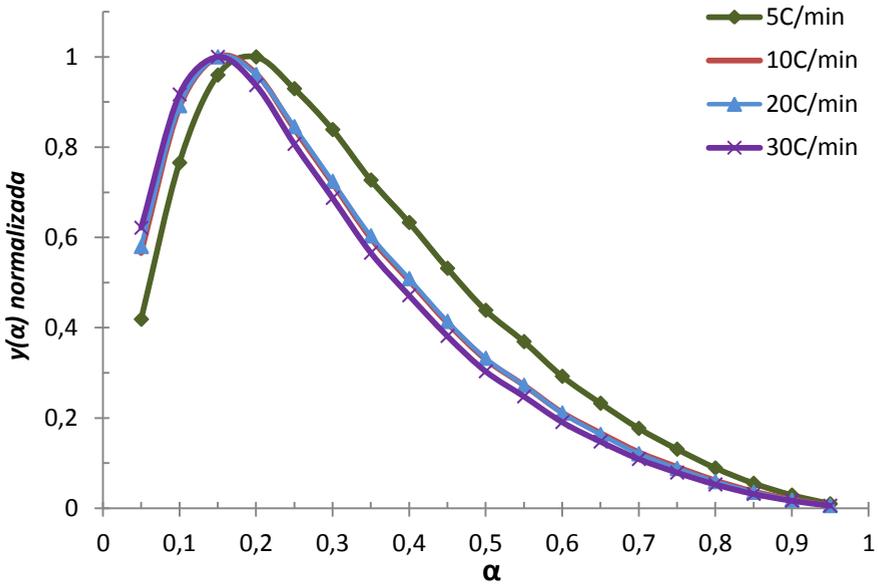


Figura 5.19: Función $y(\alpha)$ experimental normalizada en función del grado de conversión α y velocidad de calentamiento

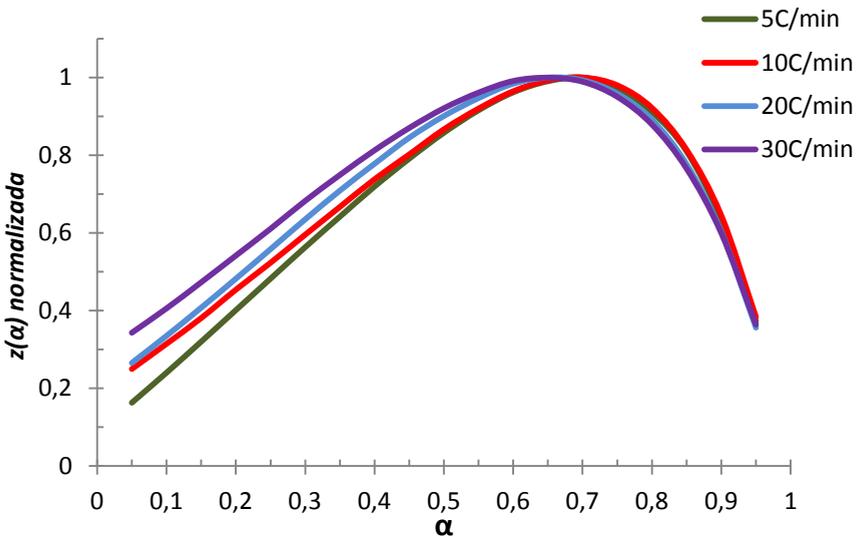


Figura 5.20: Función $z(\alpha)$ experimental normalizada en función del grado de conversión α y velocidad de calentamiento

Para cada velocidad de calentamiento, los valores satisfacen la condición de $0 < \alpha_m < \alpha_p^\infty$ de acuerdo al Método de Málek [46], por lo que el modelo cinético *truncated Sestak-Berggren* (Ecuación 5.11) de dos parámetros (m, n) es apropiado para describir la velocidad de la reacción de degradación no isoterma de la resina, expresada como sigue:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \alpha^m (1 - \alpha)^n = Ae^{-X} \alpha^m (1 - \alpha)^n \quad (5.26)$$

donde m y n representan los órdenes de la reacción y $m+n$ el orden global de la reacción. La Ecuación (5.26) se puede transformar en la siguiente Ecuación (5.27):

$$\ln\left[\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) \exp(X)\right] = \ln A + n \ln[\alpha^{m/n} (1 - \alpha)] \quad (5.27)$$

donde, m/n es equivalente a $\frac{\alpha_m}{1-\alpha_m}$ [46].

De acuerdo a la Ecuación (5.27), el orden n y el factor pre-exponencial ($\ln A$) se pueden obtener a partir de la pendiente y la intersección con el eje de las diferentes rectas que ajusten la representación de $\ln\left[\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) \exp(X)\right]$ vs $\ln[\alpha^{m/n} (1 - \alpha)]$ como se muestra en la Figura 5.21, para las diferentes velocidades de calentamiento y en el rango de conversión $0,1 \leq \alpha \leq 0,95$. Los valores de los parámetros cinéticos obtenidos m, n y $\ln A$ se muestran en la Tabla 5.9 junto al valor medio y desviación estándar.

Tabla 9: Parámetros cinéticos calculados para modelo Sestak-Berggren (m, n)

β (°C/min)	n	media desviación	m	media desviación	$\ln A$ (s ⁻¹)	media desviación
5	1,932	2,054	0,396	0,402	8,735	8,509
10	2,066	±	0,410	±	8,816	±
20	2,107	0,083	0,418	0,016	8,541	0,395
30	2,110		0,381		7,942	

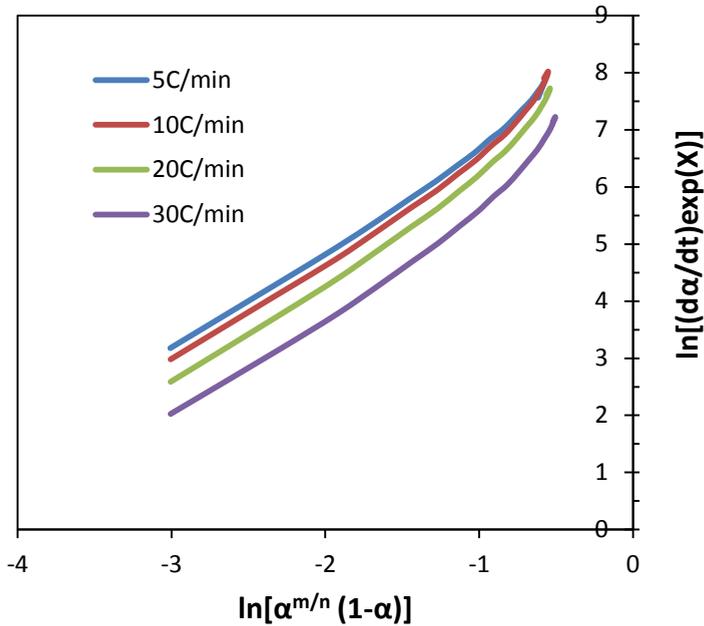


Figura 21: Representación de $\ln \left[\left(\frac{d\alpha}{dt} \right) \exp(X) \right]$ vs $\ln [\alpha^{m/n} (1 - \alpha)]$ para las distintas velocidades de calentamiento

Finalmente, se considera para la reacción del segundo proceso de descomposición térmica en la resina (Tabla 5.10) globalmente, como valores de n y m ($n+m$ = orden de la reacción), el promedio de los correspondientes valores obtenidos para las diferentes velocidades de calentamiento, ya mostrados en la Tabla 5.9. Como *factor pre-exponencial A*, el promedio de los valores de la Tabla 5.9 cuyo valor se ha incluido además, en la Tabla 5.5.

Tabla 5.10: Modelo cinético de la reacción del segundo proceso descomposición térmica

Proceso descomposición térmica	Modelo	Parámetros	
		m	n
Segundo	$f(\alpha)=\alpha^m(1-\alpha)^n$	$0,40 \pm 0,016$	$2,05 \pm 0,083$

5.2.3 Propuesta de modelo de la cinética de curado de la bioresina mediante TGA

El Análisis Termogravimétrico en condiciones no isotermas de la resina bioepoxi curada ha dado como resultado (Figura 5.22), la existencia de dos procesos o reacciones de descomposición térmica, cuyas ecuaciones cinéticas y parámetros se muestran en la Tabla 5.11. El primer proceso sigue un modelo de reacción de orden n , mientras que el segundo proceso sigue un mecanismo de tipo autocatalítico y el modelo *Truncated Sestak-Berggren* ($m-n$) o de Prout-Tompkins describe su cinética.

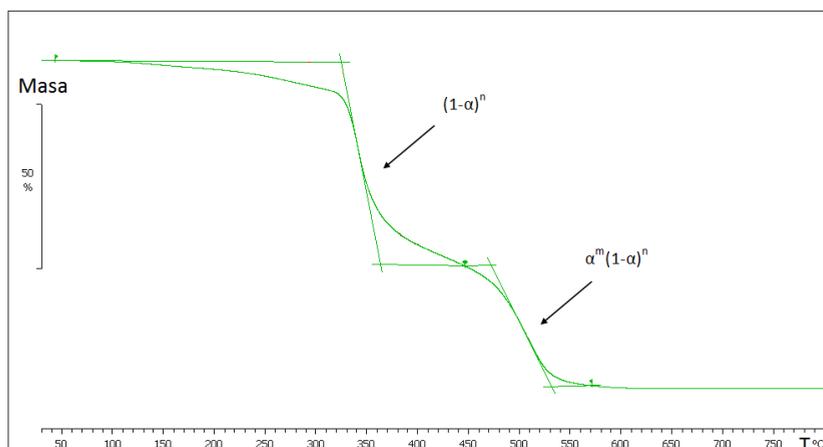


Figura 5.22: Curva termogravimétrica TG de la resina bioepoxi

Tabla 5.11: Ecuación cinética del primer y segundo proceso de descomposición térmica

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(\alpha)$$

Proceso	Modelo Cinético	Parámetros			
		$A(s^{-1})$	E_a (kJ/mol)	n	m
Primer	$f(\alpha)=(1-\alpha)^n$	$\log A = 5,02 (*)$	101,337	5,35	----
Segundo	$f(\alpha)=\alpha^m(1-\alpha)^n$	$\ln A = 8,50$	92,597	2,05	0,40

(*) Valor promedio de los valores de la Tabla 5.5, en el rango α [0,1-0,95]

Por lo que se concluye que el modelo cinético del segundo proceso de descomposición térmica, describe el modelo de la cinética del proceso de curado, y se justifica por lo siguiente, descrito a continuación:

FUNDAMENTOS DE LA REACCIÓN DE CURADO DE RESINAS EPOXI

Las resinas epoxi son polímeros termoestables, porque son susceptibles de sufrir reacciones de entrecruzamiento, que dan lugar a una estructura o red polimérica tridimensional, es decir, las cadenas de monómeros de bajo peso molecular son capaces de ramificarse y unirse entre sí (*“branching and crosslinking”*) generando un polímero reticulado (red tridimensional altamente entrecruzada). Esta reacción de polimerización recibe el nombre de *curado* y puede tener lugar en presencia de un agente de curado o endurecedor (reacción de *poliadición*) o por interacción de las moléculas de epoxi consigo mismas (reacción de *homopolimerización*). El material resultante, la resina curada, está formada por macromoléculas entrecruzadas y sus propiedades dependen del número de unidades que forman la red, y de la densidad y longitud de los entrecruzamientos. Lo primero depende de los componentes químicos iniciales presentes y lo segundo del control del proceso de entrecruzamiento durante la reacción.

Entre las resinas epoxi de uso más común está el DGEBA - *Diglicidil Éter de Bisfenol A* (Figura 5.23), y como agente de curado se utilizan habitualmente las aminas y los anhídridos. En el sistema bioepoxi en estudio, ambos componentes están presentes en su formulación, el DGEBA y una poliamina alifática como agente de curado, además del *“componente verde”* (EVO).

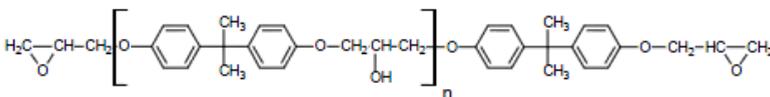


Figura 5.23: Pre-polímero resina epoxi de diglicidil éter de bisfenol A

La resina epoxi (*pre-polímero*) previa a su curado, se caracteriza por tener dos o más grupos epoxi o “*anillo epoxi*” (*Figura 5.24*) a través de los cuales se inicia la reacción de polimerización (*poliadición*) con el agente de curado. La reacción consiste en el ataque del agente al anillo a través del carbono terminal del anillo que esté más desfavorecido, produciendo la apertura del mismo. Además, durante el proceso, el agente de curado contiene al menos un hidrógeno activo, que es arrancado por el oxígeno del grupo epoxi (anillo) convirtiéndose en un grupo hidróxilo (*OH*).

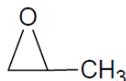


Figura 5.24: Anillo epoxi

En el caso del curado de resinas epoxi con aminas como agente de curado, la reacción de poliadición se muestra en el esquema de la *Figura 5.25*, con las reacciones de adición de una amina primaria o secundaria al grupo epoxi. Desde el punto de vista del comportamiento cinético de la reacción, esta reacción de poliadición sigue un mecanismo de crecimiento por etapas (“*stepwise*”), porque todos los monómeros reactivos existentes en el medio (grupos epoxi y amino) desde el principio de la reacción pueden participar en la formación de las cadenas poliméricas, que crecen a expensas de estos centros reactivos, pero no se crean nuevos centros durante la reacción.

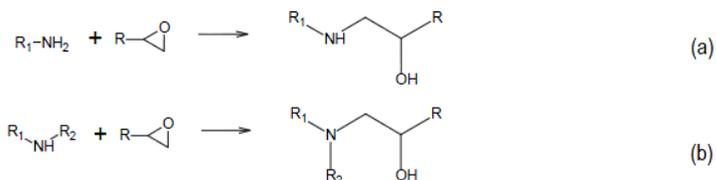


Figura 5.25: Esquema de las reacciones en un sistema epoxi-amina: a) adición de una amina primaria, o b) amina secundaria al grupo epoxi

Los dos hidrógenos reactivos de la amina tienen inicialmente la misma reactividad. Aunque una vez que ha reaccionado el primero, la amina secundaria formada puede ser menos reactiva, como ocurre en el caso de las aminas aromáticas. Por el contrario en las aminas alifáticas, tanto el hidrógeno de la amina primaria como el de la secundaria tienen la misma reactividad, y por ello es suficiente la temperatura ambiente para el curado del sistema epoxi-amina, como ocurre en la resina bioepoxi. Sin embargo, en las aminas aromáticas al ser menor la reactividad, la reacción de poliadición ocurre a menor velocidad y es necesario utilizar una temperatura elevada para el curado.

La reacción de poliadición, además puede ser catalizada de diferentes formas. Durante la adición de una amina al anillo epoxi, éste se abre formando grupos hidróxilo secundarios que actuando como bases de Lewis, catalizan la reacción al formar un complejo trimolecular, y hace al carbono del anillo epoxi más sensible al ataque del agente de curado. Como resultado se dice que la reacción de adición de una amina a la resina epoxi está *autocatalizada*. En este caso, la reacción de poliadición sigue un mecanismo en cadena (*chainwise*), porque las cadenas crecen a expensas de la aparición de estos nuevos centros reactivos que no existían en el medio al inicio de la reacción. Adicionalmente, puede ocurrir otra reacción simultáneamente a la reacción de adición de la amina, denominada reacción de *eterificación*, si existe un exceso de grupos epoxi o la reactividad de los grupos amino secundarios es baja. La reacción de eterificación es la reacción del grupo hidróxilo con el anillo epoxi, mostrada en el esquema de la *Figura 5.26*, modificando la reactividad entre el anillo epoxi y el grupo amino, es decir, compite con la reacción de poliadición de la amina. La eterificación se produce a altas temperaturas o en presencia de iniciadores específicos.

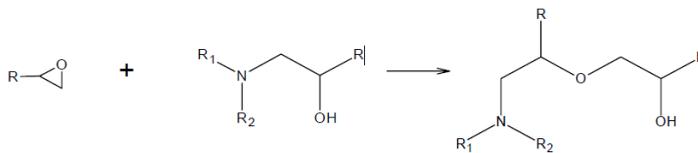


Figura 5.26: Esquema de la reacción de eterificación

Otra forma de catalizar la reacción se produce si existe un defecto de aminas, o lo que es lo mismo, un exceso de grupos epoxi, en el medio que puede dar lugar a reaccionar los grupos epoxi entre sí, conocida como reacción de homopolimerización.

De acuerdo a lo indicado, la reacción de curado de las resinas epoxi es normalmente muy compleja, porque ocurren muchos procesos reactivos simultáneamente. A lo que hay que añadir, además, otros fenómenos que incrementan la complejidad del proceso de curado, como son las transiciones críticas de *gelificación* y *vitrificación* y el cambio del control químico de la cinética a un control por difusión con el avance del curado [50].

La *gelificación* consiste en la transformación repentina de la resina líquida viscosa a un gel elástico (estado gel). Es un proceso irreversible y crítico desde el punto de vista del procesado de la resina, ya que pierde su fluidez. Se produce en una fase de la reacción definida, es decir, a una conversión determinada (*grado de curado*) y calculable (*punto o tiempo de gel*), pero no inhibe el proceso de curado, ya que la velocidad de la reacción no varía. Sobrepasado este punto, la reacción continúa con un incremento importante en la densidad de entrecruzamiento, hacia la formación de una red tridimensional infinita. Fenómeno diferente es la *vitrificación*, transformación de un líquido o un material gomoso a un material en estado vítreo. Se caracteriza por la temperatura a la que ocurre, *temperatura de transición vítrea* (T_g) y puede ocurrir en cualquier estado de la reacción de curado. Se produce cuando la T_g en continuo crecimiento, alcanza la temperatura de curado del sistema, en general al alcanzarse una temperatura superior en 10-15 °C a la temperatura de curado. Cuando el material vitrifica, la velocidad de la reacción desciende de forma importante, y el curado se hace extremadamente lento, debido a que la reacción pasa a ser controlada por difusión, y a efectos prácticos, puede considerarse que la reacción se detiene. Sin embargo, es un proceso reversible, ya que el control químico de la reacción de curado se puede reestablecer calentando el termoestable parcialmente curado para desvitrificarlo.

El curado de resinas epoxi con aminas como agente de curado, ha sido ampliamente estudiado en la literatura desde los primeros trabajos desarrollados por Kamal y Sourour, allá por el año 1976 [51]. El curado con aminas incluye como se ha comentado, tres reacciones principales, adición de la amina primaria, de la amina secundaria y la reacción de eterificación epoxi-hidróxilo [51-55]. Estas reacciones químicas causan un complicado cambio en el estado físico, desde un líquido viscoso a un gel elástico y finalmente, el material podría vitrificar hacia el final del proceso de curado.

ANÁLISIS CINÉTICO DEL CURADO CON DSC

El estudio de la cinética de la reacción de curado epoxi-aminas se ha abordado ampliamente en la literatura, mediante la técnica de análisis térmico de la Calorimetría Diferencial de Barrido, *DSC* y mayoritariamente en condiciones isoterma:

- Análisis cinético isotérmico:

La mayoría de los trabajos publicados [17, 19, 51, 56-62] han realizado el estudio de la cinética de la reacción en condiciones isoterma, es decir, a distintas temperaturas de curado constantes. Estas temperaturas son generalmente, de un valor muy superior a la temperatura de curado de la resina en su procesado en condiciones reales durante la fabricación. En estas condiciones “de curado en laboratorio”, las medidas experimentales indican que la reacción de curado es autocatalítica por naturaleza, y para modelar este comportamiento autocatalítico del curado epoxi-aminas, se propone en todos los trabajos, la aproximación fenomenológica desarrollada por Kamal [63] (*modelo autocatalítico*). En este modelo, la expresión cinética para la velocidad de la reacción se describe como:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2 \alpha^m)(1 - \alpha)^n \quad (5.28)$$

donde α es el grado de conversión o de curado, k_1 y k_2 son las constantes de velocidad con dos diferentes energías de activación y dos factores pre-exponenciales, siendo m y

n los exponentes cinéticos de la reacción y $m+n$ el orden de la reacción global. Para calcular los parámetros de la Ecuación (5.28), varios métodos se han propuesto [64-65]. En muchos de ellos, una simplificación usualmente aplicada en la expresión cinética para epoxi-amina, fue asumir que la suma de los exponentes $m+n$ debe ser 2, a temperatura de curado relativamente baja, cuando las reacciones de eterificación y homopolimerización pueden ser despreciadas [64, 66-68]. Otros estudios también mostraron que el orden de la reacción $m+n$ está cerca de 2, bajo condiciones de curado isotérmicas a baja temperatura [16, 20, 69]. La reacción de eterificación del anillo epoxi con el grupo hidróxilo, forma una unión éter que se convierte en significativa a alta temperatura de curado en ciertos sistemas epoxi-amina [70]. Así, relacionado con ello, otros trabajos han asumido que el orden global de la reacción es 3, para la última etapa en el curado a altas temperaturas, cuando ocurre la eterificación del sistema epoxi-amina [71-73] y han demostrado que está cerca [72] o superior a 3 [16].

- Análisis cinético dinámico (no isotérmico):

Cuando se ha realizado el análisis cinético en estas condiciones, es decir, a una o varias velocidades de calentamiento constante, la mayoría de los trabajos publicados, citados en la introducción del capítulo, se han limitado únicamente a la aplicación de los métodos de análisis isoconversionales de Kissinger (método diferencial) y de Flynn-Wall-Ozawa (método integral), para calcular el parámetro cinético (*Energía de Activación*), según el tratamiento matemático que se le da a la Ecuación (5.14) respectivamente. Estos métodos no requieren del conocimiento previo del mecanismo de la reacción (modelo de la reacción) para su aplicación. Éstos pueden proporcionar el valor de la energía de activación en función del nivel de conversión, sin embargo, en estos estudios, realizan la simplificación de aplicar sólo el método a los puntos de máxima velocidad de la reacción, donde aparecía el pico en las curvas o termogramas del DSC. Se asume que cuando se alcanza el pico exotérmico el grado de conversión es independiente de la velocidad de calentamiento. Los trabajos no han realizado el

análisis de los datos experimentales, en condiciones dinámicas, para la obtención del modelo cinético de la reacción.

Es ahora, en los últimos años cuando se ha comenzado a estudiar la cinética del curado epoxi-amina en condiciones no isotermas o dinámicas para la obtención del modelo cinético de la reacción. No son muchos los trabajos publicados y en ellos, las medidas experimentales dinámicas han sido ajustadas a modelos de reacción autocatalíticos de tipo *orden n* [21] o de tipo *Truncated Sestak-Berggren m-n (Prout-Tompkins)* [21, 74-75] definidos de acuerdo a lo siguientes expresiones:

$$\text{Autocatalítico de orden } n: f(\alpha) = (1 - \alpha)^n (1 + K\alpha) \quad (5.29)$$

$$\text{Autocatalítico Prout-Tompkins: } f(\alpha) = \alpha^m (1 - \alpha)^n \quad (5.30)$$

con un orden global n de la reacción ligeramente superior a 2 (2,26) [21] o con un orden global de la reacción $m+n$ cercano a 2 [74-75] o superior entre 2,20-2,30 [21].

EFFECTO SOBRE LA CINÉTICA DE CURADO DE LA MODIFICACIÓN DEL SISTEMA EPOXI-AMINAS

Las resinas epoxi, una vez curadas, presentan generalmente un comportamiento frágil, debido a su alto nivel de entrecruzamiento (*crosslinking*). Por esta razón, ha sido creciente el interés por modificar la red epoxi con termoplásticos dúctiles de altas prestaciones [17-19], como alternativa a los elastómeros reactivos [20] para mejorar su dureza (*toughnees*), sin alterar otras de sus propiedades como su temperatura de transición vítrea T_g . Destacan los trabajos publicados por el grupo de investigadores gallegos Barral, Cano et al, estudiando el efecto sobre la cinética de curado que tiene la adición de estos modificadores termoplásticos, tanto en sistemas epoxi-aminas alifáticas [17, 19], como en epoxi-aminas aromáticas [18]. En el caso del sistema epoxi-aminas alifáticas [17, 19] (se recuerda que ambos componentes están presentes en la bioresina en estudio) los resultados del DSC en condiciones isotermas, indicaron que:

- la presencia de los termoplásticos (5-15 partes cada 100 de resina) no variaba la naturaleza autocatalítica de la reacción, respecto al sistema sin modificar.
- el comportamiento de la velocidad de la reacción sí se modificaba por la presencia de estos componentes, que dificultan o hacen más lenta la reacción de la resina con el endurecedor, en las primeras etapas del curado. Como consecuencia, las mezclas muestran mayor energía de activación E_1 (69-74 kJ/mol [17]; 64-69 kJ/mol [19]), con respecto al sistema (epoxi-amina alifática) sin modificar (E_1 (44 kJ/mol)).
- Las energías de activación E_2 de las mezclas muestran valores inferiores E_2 (35-45 kJ/mol [19]; 38-58 kJ/mol [17]), respecto al sistema sin modificar (E_2 (57 kJ/mol)).
- El orden de la reacción $m+n$ en el sistema (epoxi-amina) sin modificar, está en el rango 2,6-2,7 con m variando entre 0,49 y 0,57 y con un valor de $n=2,1$.
- El orden de la reacción $m+n$ en el sistema modificado con ABS [17], está en el rango 2-3 con n variando entre 1,5 y 2 y m de 0,5 a 1. Mientras que las mezclas con PEI [19], el orden $m+n$ está entre 2,5-3, con $n \approx 2$ y m de 0,5 a 1. En general, la adición de estos plastificantes mantiene o aumenta ligeramente el orden global ($m+n$) de la reacción, según el porcentaje de la mezcla, respecto al sistema epoxi-amina sin modificar, pero sin superar en ningún caso el orden global de valor 3.

En condiciones no isotermas, los resultados de la energía de activación para las mezclas calculadas con los métodos de Kissinger y Flynn Wall Ozawa, en los puntos de máxima velocidad, mostraban mayores valores con respecto al sistema sin modificar. El sistema epoxi-amina sin modificar, tenía un valor de 40 y 44 kJ/mol con método de Kissinger y FWO respectivamente. En las mezclas modificadas para el método de Kissinger, los valores variaban entre 54-67 kJ/mol en el estudio [19] y entre 48-56 kJ/mol en el [17]. De forma similar, para el método de FWO, los valores varían entre 57-69 kJ/mol en [19] y entre 52-59 kJ/mol para el estudio [17]. En

general, la modificación del sistema epoxi-amina, con la adición del plastificante, aumenta su energía de activación.

En la introducción a este Capítulo, se ha indicado que la epoxidación de los ácidos grasos presentes en los triglicéridos de los aceites vegetales, permite la obtención de un material epoxi (*epoxidized vegetal oil-EVO*) cuando se cura con el agente de curado adecuado y tienen la propiedad de ser polimerizados para formar una red elastómera. Estos aceites (*epoxidized vegetal oil-EVO*) han sido incluidos recientemente como componente, para la modificación de resinas epoxi convencionales, actuando como plastificantes naturales para mejorar la “*toughness*” propia de las resinas epoxi curadas. En los escasos trabajos publicados sobre la cinética de curado con DSC para este tipo de sistema epoxi, “*epoxidized vegetal oil based epoxy resin*”:

- Si se ha realizado en condiciones isoterma, como en el trabajo de Liang et al. [28], el modelo autocatalítico de Kamal (*Ecuación 5.28*), ha sido seleccionado para modelar la cinética de curado, con un orden global de la reacción $m+n = 2$ para las distintas mezclas de epoxi con la adición de un 25, 50 o 75% de aceite epoxidizado. Este orden es similar al orden que presenta el sistema epoxi-anhídrido sin modificar, y sigue manteniendo la naturaleza autocatalítica de la reacción. La incorporación de este componente modifica las energías de activación, con respecto al sistema sin modificar, aumenta E_1 y disminuye E_2 en todas las mezclas.
- Si se realiza en condiciones dinámicas, uno de los pocos trabajos realizados es el de Qin et al. [38] que acaban de publicar hace unos meses (Agosto 2015). Han estudiado el efecto de los ácidos grasos vegetales (linoléico) en la cinética de curado de epoxi-anhídrido. El modelo cinético de la reacción de curado se ha descrito con el modelo autocatalítico de *Truncated Sestak-Berggren m-n (Prout-Tompkins)* (*Ecuación 5.30*). El orden global de la reacción, en el caso de una mezcla (30% vegetal-70% epoxi), alcanza el valor $m+n=1,6$, manteniéndose similar al del sistema sin modificar $m+n=1,74$. Sin embargo, la energía de

activación (79,4 kJ/mol) aumenta con respecto al sistema sin modificar (75,9 kJ/mol). Los autores han atribuido este efecto a que la presencia del componente natural puede conducir a una menor reactividad entre los grupos epoxi y el endurecedor, en el inicio de la reacción de curado.

PROPUESTA DE CINÉTICA DE CURADO DE LA RESINA BIOEPOXI MEDIANTE TGA

Los estudios realizados en la literatura con DSC, para el análisis de la cinética de la reacción de curado (modelo cinético) en condiciones dinámicas, sobre un sistema epoxi-amina modificado con la adición de componentes para actuar como plastificantes, ponen de manifiesto que los resultados obtenidos con TGA en el segundo proceso de descomposición térmica en la bioepoxi, están de acuerdo con los mismos, tanto en el tipo de mecanismo de la reacción (*autocatalítico*) como en el orden de magnitud de la Energía de Activación, y por tanto puede representar la cinética del proceso de curado de la resina bioepoxi.

La resina bioepoxi en estudio es un sistema epoxi-amina modificado con el aceite epoxidizado de pino, que tiene un modelo cinético en el segundo proceso de descomposición térmica, de tipo autocatalítico y con orden de reacción $m+n=2,45$. La adición de este componente vegetal no debe cambiar la naturaleza del mecanismo de la reacción, y el orden de la misma no debe diferir significativamente respecto al sistema epoxi-amina sin modificar. La descomposición térmica debe romper los puntos de unión de la red tridimensional con alta densidad de entrecruzamiento, creados durante el curado (enlaces epoxi-amina "*crosslinking*"), que son enlaces covalentes fuertes y estables, por lo que se requiere alcanzar altas temperaturas y se produce en segundo lugar. En definitiva, esta ruptura de enlaces es la reacción de "despolimerización", es decir, la reacción inversa a la reacción de "polimerización o curado".

El primer proceso obtenido en los resultados del análisis TGA, se puede asumir que corresponde a la descomposición térmica de los aceites vegetales epoxidizados. Estos aceites (*EVO*) polimerizan con el agente de curado para formar una red elastómera, que se integra en forma de ramificaciones (*branching*) en la estructura epoxi-amina (*crosslinking*), mediante enlaces menos estables térmicamente que los enlaces químicos epoxi-amina, de esta forma su descomposición se realiza en primer lugar a menor temperatura. El primer proceso de termodegradación se ajusta a un modelo matemático de orden n , que no representa a ningún mecanismo/modelo físico en las reacciones en estado sólido. Según lo descrito en la literatura, la presencia de plastificantes y en particular también los de origen vegetal (aceites epoxidizados), si se añaden a un sistema epoxi, tienden a retrasar el inicio de la reacción de curado entre la resina epoxi (grupos epoxi) y el agente de curado. Como resultado, se observaría un aumento en la energía de activación respecto al sistema sin modificar, y cuyo incremento va a depender del porcentaje y del tipo de componente plastificante en la mezcla. Esto puede justificar, el valor de energía de activación que presenta la resina bioepoxi en este segundo proceso (92,59 kJ/mol), cuyo valor es superior al valor que presenta en general un sistema epoxi-amina convencional o sin modificar, según los trabajos revisados en la literatura citados anteriormente. Además, sin cambiar el mecanismo o naturaleza de la reacción (autocatalítico), la adición del plastificante natural sí afecta al orden de la reacción, que puede variar ligeramente respecto a $m+n=2$. La descomposición térmica se ha realizado en atmósfera oxidante, dando lugar a la oxidación de todos los carbonos presentes en los ácidos grasos (ricos en ellos), la oxidación de los carbonos terciarios existentes en la parte alifática de la cadena, y el ataque del oxígeno al nitrógeno presente al curar la resina con aminas. Todo esto ha contribuido a un primer proceso de descomposición con mayor pérdida de masa, y la pérdida de masa del segundo proceso corresponde a la ruptura de la estructura creada en el curado. De esta manera, la propuesta de cinética de curado de la resina bioepoxi, a partir del análisis TGA en el segundo proceso de descomposición térmica, está de acuerdo también, con el comportamiento que presenta dicha resina en el proceso de

curado en condiciones dinámicas mediante DSC, mostrado en la *Figura 5.27*, a partir del trabajo publicado por Abdelwahab et al. [39], citado anteriormente.

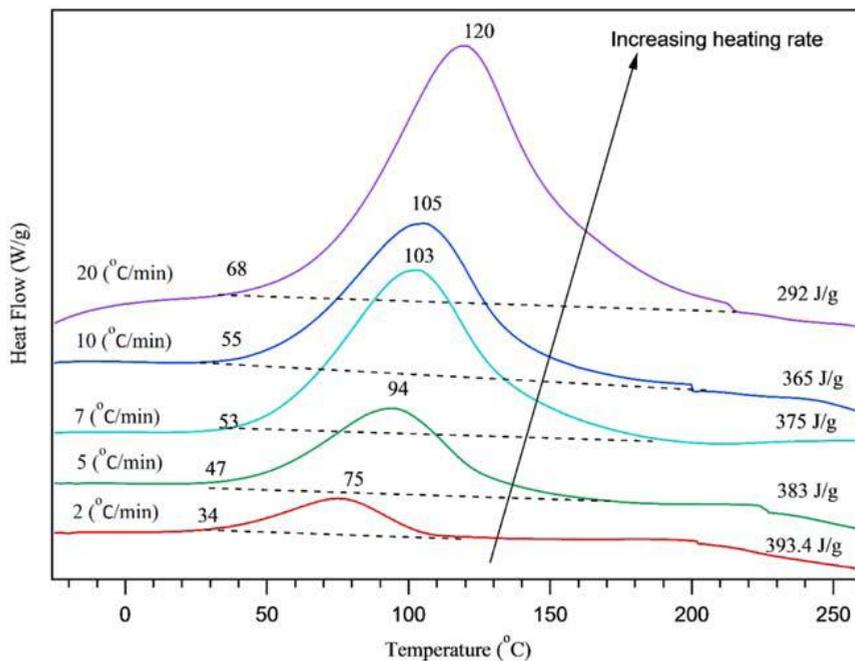


Figura 5.27: Comportamiento en el curado de la resina bioepoxi mediante DSC en condiciones dinámicas, a diferentes velocidades de calentamiento [39].

En dicho trabajo [39] se analiza el curado de la resina bioepoxi SUPER SAP® mediante DSC, en condiciones dinámicas a diferentes velocidades de calentamiento entre 2 y 20 °C/min, bajo atmósfera de nitrógeno. El DSC dinámico exhibe un único pico exotérmico, que los autores atribuyen a la reacción (*crosslinking reaction*) de los grupos epoxi de la bioepoxi con los grupos amino del agente de curado. La reacción de curado comienza alrededor de los 34 °C, y la temperatura de máxima velocidad ocurre entre 75 y 120 °C dependiendo de la velocidad de calentamiento. A medida que aumenta la velocidad de calentamiento aumenta la magnitud del pico exotérmico. El trabajo no incluye, sin embargo, el análisis cinético de la reacción de curado.

5.3 REFERENCIAS

- [1]. Wool, R. P.; Khot, N. ASM Handbook Comp. (ASM Int.) 2001, 21, 184.
- [2]. Nevin C, Moser B. Vinyl oil monomers. I. Vicinal methacryloxy-hydroxy soy oils. *Journal of Applied Polymer Science* 1963, 7, 1853-1866.
- [3]. Boquillon N, Fringant C. Polymer networks derived from curing of epoxidised linseed oil: influence of different catalysts and anhydride hardeners. *Polymer* 2000, 41, 8603-8613.
- [4]. Gerbase AE, Petzhold CL, Costa APO. Dynamic Mechanical and Thermal Behavior of Epoxy Resins Based on Soybean Oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 2002, 79, 797-802.
- [5]. Zhu J, Chandrashekhara K, Flanigan V, Kapila S. Manufacturing and mechanical properties of soy-based composites using pultrusion. *Composites Part A* 2004, 35, 95-101.
- [6]. Miyagawa H, Misra M, Drzal LT, Mohanty A. Biobased Epoxy/Layered Silicate Nanocomposites: Thermophysical Properties and Fracture Behavior Evaluation. *Journal of Polymers and the Environment* 2005, 13, 87-96.
- [7] Zengshe L, Sevim ZE, Jingyuan X. Preparation, characterization and mechanical properties of epoxidized soybean oil/clay nanocomposites. *Polymer* 2005, 46, 10119-10127.
- [8]. Samper M D, Fombuena V, Boronat T, García-Sanoguera D, Balart R. Thermal and Mechanical Characterization of Epoxy Resins (ELO and ESO) Cured with Anhydrides. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 2012, 89, 1521-1528.
- [9]. Mustata, F. Bicu I; Cascaval CN. Rheological and thermal-behaviour of an epoxy resin modified with reactive diluents. *Journal of Polymer Engineering* 1997, 17, 491-506.
- [10]. Miyagawa H, Mohanty A.K, Misra M, Drzal L.T, Thermo- Physical and Impact Properties of Epoxy Containing Epoxidized Linseed Oil, 2^a Amine-Cured Epoxy. *Macromolecular Materials and Engineering* 2004, 289, 636-641.
- [11]. Park S.J, Jin F.L, Lee J.R. Effect of biodegradable epoxidized castor oil on physicochemical and mechanical properties of epoxy resins. *Macromolecular Chemistry and Physics* 2004, 205, 2048-2054.
- [12]. Jin F.L, Park S.J. Impact-strength improvement of epoxy resins reinforced with a biodegradable polymer. *Materials Science and Engineering: A* 2008, 478, 402-405.
- [13]. Jin F.L, Park S.J. Thermomechanical behavior of epoxy resins modified with epoxidized vegetable oils. *Polymer International* 2008, 57, 577-583.
- [14]. Das G, Karak N. Epoxidized Mesua ferrea L. seed oil-based reactive diluent for BPA epoxy resin and their green nanocomposites. *Progress in Organic Coatings* 2009, 66,59-64.
- [15]. Rosu D, Mustata F, Tudorachi N, et al. Novel bio-based flexible epoxy resin from diglycidyl ether of bisphenol A cured with castor oil maleate. *Royal Society of Chemistry Advances* 2015, 5, 45679. DOI: 10.1039/c5ra05610a.
- [16]. Chen W. Y, Wang Y. Z, Chang F. C. Study on Curing Kinetics and Curing Mechanism of Epoxy Resin Based on Diglycidyl Ether of Bisphenol A and Melamine Phosphate. *Journal of Applied Polymer Science* 2004, 92, 892-900.

- [17]. Barral L, Cano J, Lopez J, Lopez-Bueno I, Nogueira P, Abad M.J, Ramirez C. Kinetic Studies of the Effect of ABS on the Curing of an Epoxy/Cycloaliphatic Amine Resin. *Journal of Polymer Science: Part B Polym. Phys* 2000, 38, 351-361.
- [18]. Lopez J, Lopez-Bueno I, Nogueira P, Ramirez C, Abad M.J, Barral L, Cano J. Effect of poly(styrene-co-acrylonitrile) on the curing of an epoxy/amine resin. *Polymer* 2001, 42, 1669-1677.
- [19]. Barral L, Cano J, Lopez J, Lopez-Bueno I, Nogueira P, Abad M.J, Ramirez C. Blends of an epoxy/cycloaliphatic amine resin with poly(ether imide). *Polymer* 2000, 41, 2657-2666.
- [20]. Stefani P.M, Moschiar S.M, Aranguren M.I. Curing Kinetics of Epoxy-Urethane Copolymers. *Journal of Applied Polymer Science* 2001, 79, 1771-1779.
- [21]. Hardis R, Jessop J.L, Peters F, Kessler M. Cure kinetics characterization and monitoring of an epoxy resin using DSC, Raman spectroscopy, and DEA. *Composites Part A* 2013, 49, 100-108.
- [22]. Hwang S, Lee G. The curing and decomposition kinetics for diglycidylether of bisphenol-A/di(4-aminobenzanilide)ether system. *European Polymer Journal* 2000, 36, 2305-2308.
- [23]. Catalani A, Bonicelli M.G. Kinetics of the curing reaction of a diglycidyl ether of bisphenol A with a modified polyamine. *Thermochimica Acta* 2005, 438, 126-129.
- [24]. Rosu D, Mititelu A, Cascaval C. N. Cure kinetics of a liquid-crystalline epoxy resin studied by non-isothermal data. *Polymer Testing* 2004, 23, 209-215.
- [25]. Ghaemy, M.; Barghamadi, M.; Behmadi, H. J. Cure Kinetics of Epoxy Resin and Aromatic Diamines. *Journal of Applied Polymer Science* 2004, 94, 1049-1056.
- [26]. Ramirez C, Rico M, Barral L, Diez J, Garcia-Garabal S, Montero B. Organic/inorganic hybrid materials from an epoxy resin cured by an amine silsesquioxane. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2007, 87, 69-72
- [27]. Zhu J, Chandrashekhara K, Flanigan V, Kapila S. Curing and mechanical characterization of a soy-based epoxy resin system. *Journal of Applied Polymer Science* 2004, 91, 3513-3518.
- [28]. Liang G, Chandrashekhara K. Cure kinetics and rheology characterization of a soy-based epoxy resin system. *Journal of Applied Polymer Science* 2006, 102, 3168-3180.
- [29]. Badrinarayanan P, Yongshang L, Larock R. C, Kessler M.R. Cure characterization of Soybean Oil-Styrene-Divinylbenzene Thermosetting Copolymers. *Journal of Applied Polymer Science* 2009, 113, 1042-1049.
- [30]. Park S.J, Jin F.L, Lee J.R. Synthesis and Thermal Properties of Epoxidized Vegetable Oil. *Macromolecular Rapid Communications* 2004, 25, 724-727.
- [31]. Haman K, Badrinarayanan P, Kessler R.M. Cure characterization of the ring-opening metathesis polymerization of linseed oil-based thermosetting resins. *Polymer International* 2009, 58, 738-744.
- [32]. Tellez G.L, Viguera-Santiago E, Hernandez-Lopez S, Bilyeu B. Synthesis and Thermal Cross-Linking Study of Partially-Aminated Epoxidized Linseed Oil. *Designed Monomers and Polymers* 2008, 11, 435-445.
- [33]. Martini D.S, Braga B.A, Samios D. On the curing of linseed oil epoxidized methyl esters with different cyclic dicarboxylic anhydrides. *Polymer* 2009, 50, 2919-2925.

- [34]. Manthey N W, Cardona F, Aravinthan T, Cooney T. Cure Kinetics of An Epoxidized Hemp Oil Based Bioresin System. *Journal of Applied Polymer Science* 2011, 122, 444-451.
- [35]. Manthey N W, Cardona F, Aravinthan T. Cure Kinetic Study of Epoxidized Hemp Oil Cured with a Multiple Catalytic System. *Journal of Applied Polymer Science* 2012, 125, E511-E517.
- [36]. Francucci G, Cardona F, Manthey N W. Cure Kinetics of an Acrylated Epoxidized Hemp Oil-Based Bioresin System. *Journal of Applied Polymer Science* 2013, 128, 2030-2037.
- [37]. Samper M.D, Fombuena V, Boronat T, García-Sanoguera D, Balart R. Thermal and Mechanical Characterization of Epoxy Resins (ELO and ESO) Cured with Anhydrides. *Journal of the American Oli Chemists' Society* 2012, 89, 1521–1528.
- [38]. Qin Y, Yang T, Fan M, Zhang J.C.J. The effect of a renewable fatty acid derivatives based epoxy diluent on the curing kinetics and thermal properties of epoxy/anhydride systems. *Thermochimica Acta* 2015, 614,37-44.
- [39]. Abdelwahab M.A, Misra M, Mohanty A.K. Epoxidized pine oil-siloxane: Crosslinking kinetic study and thermomechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science* 2015, 132, DOI: 10.1002/app.42451.
- [40]. Khawam A, Flanagan D.R. Solid-state kinetic models: basics an mathematical fundamentals. *Journal of Physical Chemical B* 2006, 110, 17315-17328.
- [41]. Sestak J, Berggren G. Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increased temperature. *Thermochimica Acta* 1971, 3, 1-12.
- [42]. Doyle C.D. Estimating isothermal life from thermogravimetric data. *Journal of Applied Polymer Science* 1962, 6, 639.
- [43]. Flynn J.H, Wall L.A. General treatment of the thermogravimetry of polymers. *Journal of Research of the National Bureau of Standards- A. Physics and Chemistry* 1966, 70A, 487.
- [44]. Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 1965, 38, 1881.
- [45]. Vyazovkina S, Burnhamb A, Criado J.M, Pérez-Maqueda L.A et al. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochimica Acta* 2011, 520, 1-19.
- [46]. Malek J. The kinetic-analysis of nonisothermal data. *Thermochimica Acta* 1992, 200, 257-269.
- [47]. Brown M.E. Introduction to Thermal Analysis, 2nd ed., Kluwer, Dodrecht, 2001.
- [48]. Senum G.I, Yang R.T. Rational approximations of the integral of the Arrhenius function, *Journal of Thermal Analysis* 1977, 11, 445-447.
- [49]. Malek J. The applicability of Johnson–Mehl–Avrami model in the thermal analysis of the crystallization kinetics of glasses, *Thermochimica Acta* 1995, 267, 61-73.
- [50]. Jahn H, Goetzky P. In: May CA, editor. Epoxy resins. Chemistry and technology, 2. New York: Marcel Dekker, 1988, Capítulo 13.
- [51]. Sourour S, Kamal MR. Differential scanning calorimetry of epoxy cure: isothermal cure kinetics. *Thermochimica Acta* 1976, 14, 41-59.

- [52]. Dušek K, Pleštil J, Lednický F, Luňák S. Are cured epoxy resins inhomogeneous?. *Polymer* 1978, 19, 393-397.
- [53]. Kreibich U.T, Schmid R. Inhomogeneities in epoxy resin networks. *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia* 1975, 53, 177-185
- [54]. Dusek L. Network formation in curing of epoxy resins. *Advances in Polymer Science* 1986, 78, 1-59.
- [55]. Wang X, Gillham J.K. Competitive primary amine/epoxy and secondary amine/epoxy reactions: Effect on the isothermal time-to-vitrify. *Journal of Applied Polymer Science* 1991, 43, 2267-2277.
- [56]. Cole K.C. A new approach to modeling the cure kinetics of epoxy/amine thermosetting resins. 1. Mathematical development. *Macromolecules* 1991, 24, 3093-3097.
- [57]. Han S, Kim W.G, Yoon H.G, Moon T.J. Kinetic study of the effect of catalysts on the curing of biphenyl epoxy resin. *Journal of Applied Polymer Science* 1998, 68, 1125-1137.
- [58]. Serier A, Pascault J.P, My L.T. Reactions in aminosilane-epoxy prepolymer systems I. Kinetics of epoxy-amine reactions. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 1991, 29, 209-218.
- [59]. Li Y.S, Li M.S, Chang F.C. Kinetics and curing mechanism of epoxy and boron trifluoride monoethyl amine complex system. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 1999, 37, 3614-3624.
- [60]. Barral L, Cano J, López AJ, López J, Nogueira P, Ramirez C. Kinetics of curing reaction of a diglycidyl ether of bisphenol A/1,3-bisaminomethylcyclohexane (DGEBA/1,3-BAC) epoxy resin system. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 1996, 46, 387-395.
- [61]. Lee J.Y, Choi H.K, Shim M.J, Kim S.W. Kinetic studies of an epoxy cure reaction by isothermal DSC analysis. *Thermochimica Acta* 2000, 343, 111-117.
- [62]. Keenan M.R. Autocatalytic cure kinetics from DSC measurements: Zero initial cure rate. *Journal of Applied Polymer Science* 1987, 33, 1725-1734.
- [63]. Kamal M.R, Sourour S. Kinetics and thermal characterization of thermoset cure. *Polymer Engineering & Science* 1973, 13, 59-64.
- [64]. Ryan M.E, Dutta A. Kinetics of epoxy cure: a rapid technique for kinetic parameter estimation. *Polymer* 1979, 20, 203-206.
- [65]. Kenny J.M. Determination of autocatalytic kinetic model parameters describing thermoset cure. *Journal of Applied Polymer Science* 1994, 51, 761-764.
- [66]. Mijovic J, Kim J.H, Slaby J. Cure kinetics of epoxy formulations of the type used in advanced composites. *Journal of Applied Polymer Science* 1984, 29, 1449-1462.
- [67]. Moroni A, Mijovic J, Pearce E, Foun C.C. Cure kinetics of epoxy resins and aromatic diamines. *Journal of Applied Polymer Science* 1986, 32, 3761-3773.
- [68]. Mijovic J, Wang H. T. Cure kinetics of neat and graphite-fiber-reinforced epoxy formulations. *Journal of Applied Polymer Science* 1989, 37, 2661-2673.

- [69]. Khanna U, Chanda M. Kinetics of anhydride curing of isophthalic diglycidyl ester using differential scanning calorimetry. *Journal of Applied Polymer Science* 1993, 49, 319-329.
- [70]. Bokare U. M, Ghandi S. K. Effect of simultaneous polyaddition reaction on the curing of epoxides. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* 1980, 18, 857-870.
- [71]. Xu L, Schlup J.R. Etherification versus amine addition during epoxy resin/amine cure: An in situ study using near-infrared spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science* 1998, 67, 895-901.
- [72]. Liu Y.F, Zhao M, Shen S.G, Gao J.G. Curing kinetics, thermal property, and stability of tetrabromo-bisphenol-A epoxy resin with 4,4'-diaminodiphenyl ether. *Journal of Applied Polymer Science* 1998, 70, 1991-2000.
- [73]. Bonnaud L, Pascault J.P, Sautereau H. Kinetic of a thermoplastic-modified epoxy-aromatic diamine formulation: modeling and influence of a trifunctional epoxy prepolymer. *European Polymer Journal* 2000, 36, 1313-1321.
- [74]. Rosu D, Cascaval C.N, Mustata F, Ciobanu C. Cure Kinetics of epoxy resins studied by non-isothermal DSC data. *Thermochimica Acta* 2002, 383, 119-127.
- [75]. Cheng L, Chunmiao Z, Hong F, Mingxin Y, Bogeng L. Novel silicone aliphatic amine curing agent for epoxy resin: 1,3-Bis(2-aminoethylaminomethyl) tetramethyldisiloxane. 1. Non-isothermal cure and thermal decomposition property. *Thermochimica Acta* 2012, 545, 75- 81.

Capítulo 6

CARACTERIZACIÓN DEL GREEN COMPOSITE

6.1 COMPORTAMIENTO MECÁNICO

Fabricación del green composite

A lo largo de este estudio se han fabricado placas o laminados de green composite (*Flax fibre fabric reinforced bioepoxy composites*) de dimensiones 400 x 260 x 3mm, mediante el proceso de moldeo por transferencia de resina (RTM) para su caracterización mecánica en función de la fracción en volumen de fibra.

Para conseguir diferente contenido en fibra en el composite, un número diferente de capas de tejido textil de lino (*flax woven fabric 0°/90°*), se ha colocado en el interior de un molde rígido de aluminio, con semi-molde superficie e inferior de 600 mm x 360 mm x 25 mm. Un marco metálico de 3 mm colocado entre la superficie superior e inferior del molde, permite conseguir el espesor deseado en el laminado y determinar la fracción en volumen de fibra. En concreto se estudiaron las propiedades mecánicas para una fracción en volumen de fibra de 0,4 y de 0,55, que se corresponde con un número de capas de tejido en el refuerzo de 6 y 8 respectivamente.

Tras el cierre del molde, el llenado del molde se realizó a una presión de inyección de 1 o 2 bares. El curado del laminado se realizó en el interior del molde a temperatura ambiente durante 24h seguido de un post-curado a 50 °C durante 2h, en el interior de una estufa, tras su desmoldeo. La *Figura 6.1 (a,b,c)* muestra el proceso de fabricación con sus etapas, (a) la colocación del refuerzo de tejido de lino en el interior del molde, (b) el cierre del molde y la inyección de la resina bioepoxi, y (c) el composite fabricado tras el curado de la resina y apertura del molde. Se realizaron un total de 2 placas con el 40% de contenido en fibra a presión de inyección de 1 bar, y otras 2 placas con el 55% de contenido en fibra, una placa realizada con 1 bar de presión de inyección y otra a 2 bares.

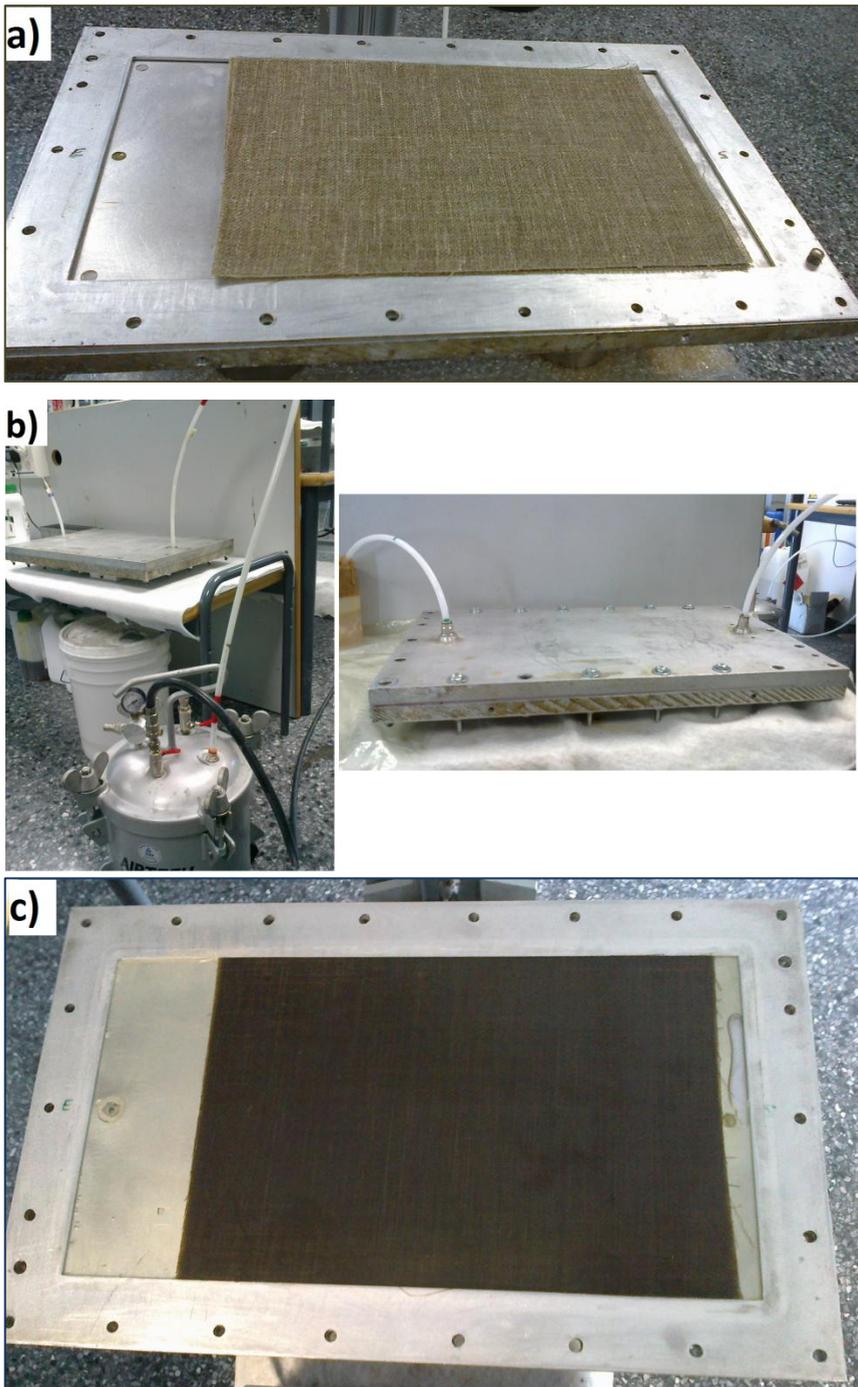


Figura 6.1: Fabricación por RTM del green composite lino-bioepoxi

Propiedades mecánicas del green composite

Las propiedades mecánicas a tracción y flexión de los composites se determinaron utilizando una Máquina Universal de Ensayos Instron 5960, equipada con una célula de carga de 30 kN y útiles correspondientes, mediante la realización de ensayos de tracción y de flexión en tres puntos a muestras de probetas cortadas por mecanizado, a partir de las placas de laminado con diferente contenido de fibra en volumen, 40 y 55%.

A) Ensayo de Tracción

Para evaluar las propiedades mecánicas a tracción del composite en función del contenido en fibra, se han realizado ensayos de tracción (*Figura 6.2*) de acuerdo a la norma UNE-EN ISO 527-4:1997 [1]. Se ha empleado una máquina universal de ensayos con célula de carga de 30 kN, velocidad de desplazamiento de la cruceta de 2 mm/min, y una distancia de separación entre los puntos de agarre de las mordazas de tracción a la probeta de 150 mm. De cada placa se obtiene una muestra de 5 probetas rectangulares ($250\text{ mm} \times 25\text{ mm} \times 3\text{ mm}$) a ensayar. Se ensayaron un total de 2 placas con un contenido de fibra en volumen del 40% realizadas a presión de inyección de 1 bar y 2 placas con un contenido en fibra del 55%, una placa realizada con presión de inyección de 1 bar y otra placa con presión a 2 bares.

Como resultado del ensayo, se obtienen las curvas *tensión vs deformación* para cada una de las probetas y se evaluaron los valores de resistencia a tracción (*tensile strength*), deformación en el punto de rotura (*tensile strain at break*) y el módulo de elasticidad en tracción o de Young (*Young's Modulus or Tensile Modulus*). El módulo de Young de acuerdo a la norma [1], se calcula como la pendiente de la zona lineal de la curva tensión-deformación para el valor específico de deformación comprendido entre 0,0005-0,0025 mm/mm, con un extensiómetro colocado sobre la probeta, como se observa en la *Figura 6.2*, para la medida de la deformación. El extensiómetro se retira antes del fin del ensayo, para evitar el impacto sobre el mismo de la rotura de la probeta, cuando se alcanza la condición de un cierto umbral de carga aplicada,

impuesta en la programación del ensayo. El momento de la retirada del extensiómetro durante el progreso del ensayo en cada probeta, se identifica por la pequeña discontinuidad observada en un punto intermedio de la curva tensión-deformación. Para caracterizar el comportamiento a tracción del composite en función de la fracción en volumen de fibra, se incluye como resultado el valor medio y la desviación estándar de los valores obtenidos para cada muestra de probetas ensayadas y para el composite.



Figura 6.2: Ensayo de tracción del lino-bioepoxi green composite: izquierda) probeta con extensiómetro, derecha) fin del ensayo por rotura de la probeta

A1) Green composite con un contenido en fibra del 40%

La *Figura 6.3* muestra las curvas *tensión-deformación* a tracción de las muestras de probetas obtenidas en dos placas diferentes, placa *nº 1* y *nº 2*, con un contenido de fibra en volumen del 40% (*6 capas de tejido*) y realizadas con presión de inyección de 1 bar.

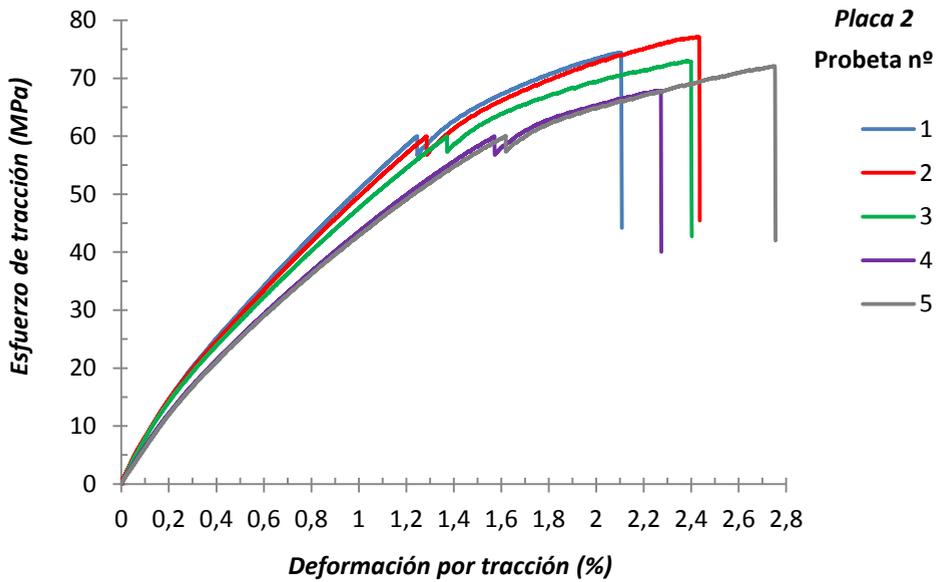
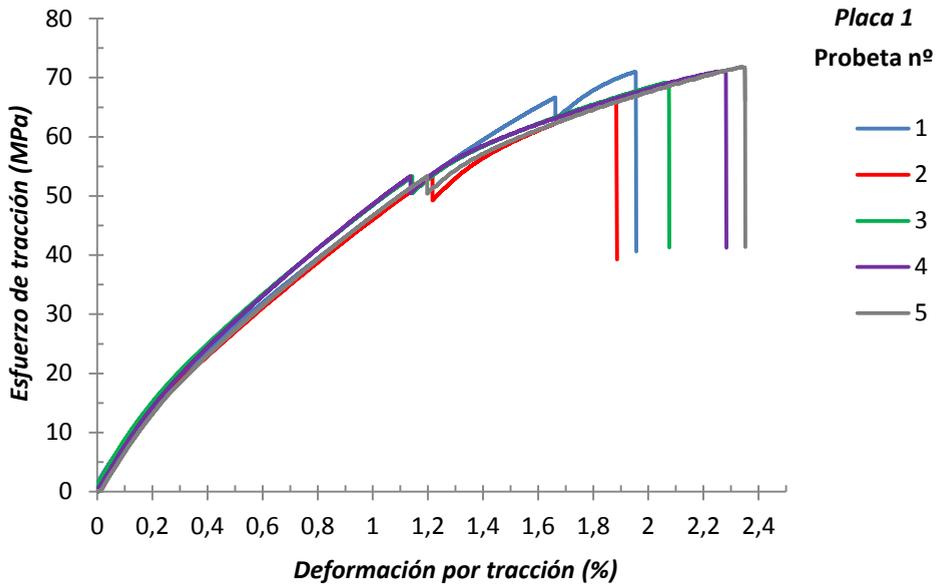


Figura 6.3: Curvas tensión-deformación a tracción de las placas lino-bioepoxi composite nº 1 y nº 2 con contenido de fibra del 40% en volumen y presión de inyección 1 bar.

Los valores de resistencia a tracción, módulo de Young y deformación en el punto de rotura para cada una de las probetas, se presentan en la *Tabla 6.1*, junto al valor medio y a la desviación estándar en cada placa y para el composite con carga de fibra al 40%.

Tabla 6.1: Propiedades mecánicas a tracción del green composite con contenido en fibra 40%

PLACA nº	Probeta nº	Resistencia a tracción (MPa)	Deformación en rotura (%)	Módulo Young (MPa)
<i>presión de inyección: 1 bar</i>				
1	1	71	2	6790
	2	66	1,9	6810
	3	69,1	2,1	7530
	4	71,1	2,3	7660
	5	71,8	2,3	7230
	media	69,8	2,12	7204
	S.D	2,35	0,18	400,47
2	1	74,4	2,1	8210
	2	77,1	2,4	7290
	3	73	2,4	7370
	4	67,9	2,3	6180
	5	72,1	2,8	6170
	media	72,9	2,4	7044
	S.D	3,37	0,25	871,31
COMPOSITE 40% FIBRA				
1 bar		71,3 MPa	2,3 (%)	7124 MPa

A2) Green composite con un contenido en fibra del 55%

Para obtener un contenido en fibra del 55%, es necesaria la colocación de un total de 8 capas de tejido apiladas en el espacio correspondiente al espesor del marco de 3 mm, ubicado en el molde. Al ser un número de capas tan grande se observó dificultad en el llenado de las placas cuando se empleaba una presión de inyección de 1 bar, no garantizándose siempre el llenado de la pieza. El molde se llenaba muy lentamente y en ocasiones de forma incompleta, paralizándose el avance del frente antes del llenado completo de la placa. Esto se atribuyó a que la presión parece ser baja o insuficiente para un refuerzo tan compactado. Una pobre o incompleta impregnación del refuerzo puede suponer un descenso en las propiedades mecánicas resultantes. Se ha considerado por tanto, la opción de realizar placas para dicha fracción en volumen (0,55) aumentando la presión de inyección a 2 bares. Se realizó una placa a presión de inyección de 1 bar y otra con presión a 2 bares. Se ensayó una muestra de 5 probetas de cada placa para ver la influencia de la presión de inyección en las propiedades mecánicas a tracción en el caso de una alta fracción en volumen de fibra. La *Figura 6.4* muestra las curvas *tensión-deformación* del ensayo a tracción de la muestra de probetas obtenidas de la placa *nº 1* realizada con una presión de inyección de 1 bar, mientras que la *Figura 6.5* muestra las curvas del ensayo de la placa *nº 2* con un aumento de la presión a 2 bares. La *Tabla 6.2* muestra los valores de resistencia y de módulo a tracción y la deformación en el punto de rotura para cada una de las probetas, junto al valor medio y a la desviación estándar de cada placa y para el composite.

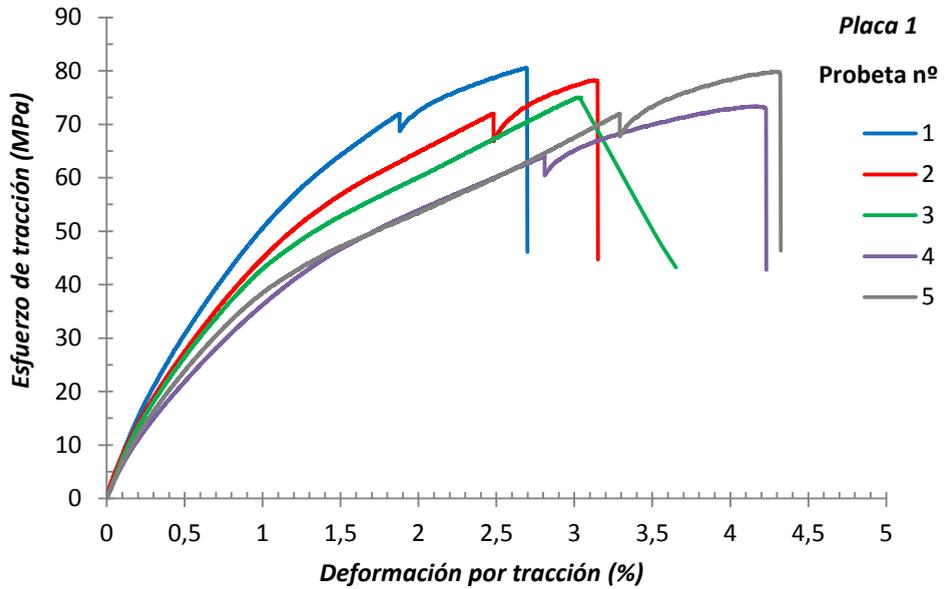


Figura 6.4: Curvas tensión-deformación a tracción de la placa lino-bioepoxi composite nº 1 con contenido en fibra del 55% en volumen y presión de inyección de 1 bar

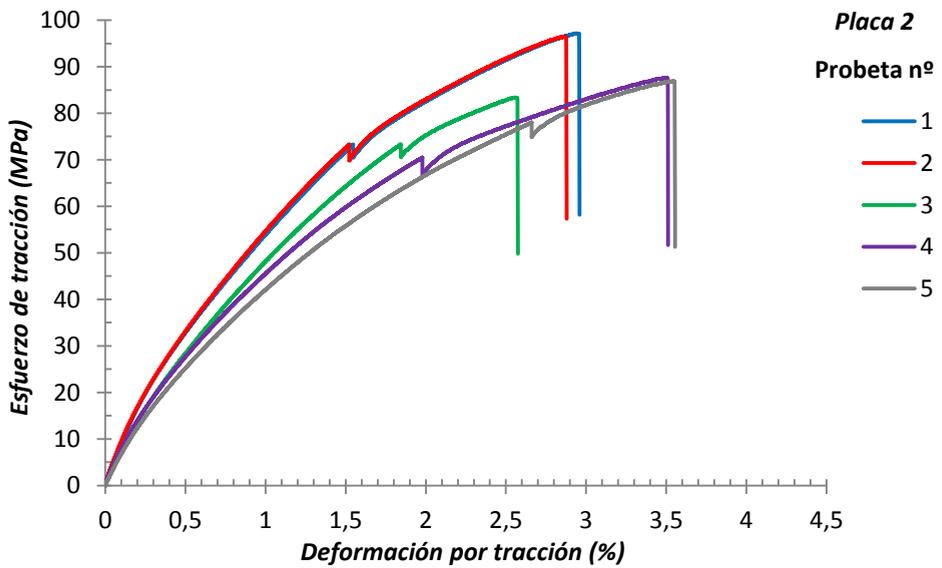


Figura 6.5: Curvas tensión-deformación a tracción de la placa lino-bioepoxi composite nº 2 con contenido en fibra del 55% en volumen y presión de inyección de 2 bares

Tabla 6.2: Propiedades mecánicas a tracción del green composite con contenido en fibra 55%

PLACA nº	Probeta nº	Resistencia a tracción (MPa)	Deformación en rotura (%)	Módulo Young (MPa)
<i>presión de inyección: 1 bar</i>				
1	1	80,6	2,7	8030
	2	78,3	3,1	7140
	3	75	3	8800
	4	73,3	4,2	5990
	5	79,8	4,3	6660
	media	77,4	3,46	7324
	S.D	3,14	0,74	1110,33
<i>presión de inyección: 2 bar</i>				
2	1	97,2	3	8820
	2	96,5	2,9	8740
	3	83,4	2,6	7290
	4	87,7	3,5	6940
	5	86,9	3,6	6730
	media	90,3	3,12	7704
	S.D	6,16	0,42	1002,81
COMPOSITE 55% FIBRA				
1 bar		77,4MPa	3,5(%)	7324 MPa
2 bar		90,3 MPa	3,1 (%)	7704 MPa

A3) Propiedades mecánicas a tracción: resultados y discusión

Los resultados mostrados en las *Tablas 6.1 y 6.2* indican que la resistencia y módulo a tracción del composite lino-bioepoxi, aumenta con el incremento del contenido en fibra. Con una presión de inyección de 1 bar, un incremento del contenido en fibra del 40% al 55% supone un aumento del 8,5% en el valor de la resistencia, pasando de un valor de 71 a 77 MPa. El aumento del valor de la resistencia no ha sido muy

importante, no obstante, se puede mejorar de forma significativa, en un 26%, si se incrementa la presión de inyección a 2 bares a esa fracción en volumen de fibra tan alta del 0,55. Para un contenido en fibra del 55%, la presión de inyección de un 1 bar, no parece ser suficiente para garantizar una buena impregnación del refuerzo tan comprimido (*8 capas de tejido*), como se observa en el diferente comportamiento que muestra el material en las curvas tensión–deformación de las Figuras 6.4 y 6.5. Una presión de inyección baja (1 bar) puede conducir a una menor impregnación del refuerzo que se traduzca en una menor transferencia de carga en la interfase fibra–matriz. Por ello, el valor de resistencia medio alcanzado es inferior, 77 MPa, frente a los 90 MPa al inyectar a 2 bares. La deformación hasta alcanzar el punto de rotura, por el contrario, es ligeramente mayor a baja presión, que la que presenta el composite cuando mejora la calidad de la impregnación a 2 bares, y en ambos casos es mayor a la deformación que presenta el composite reforzado al 40%. Para ese contenido en fibra del 55%, incrementar la presión de inyección de 1 a 2 bares ha aumentado la resistencia a tracción en un 16%. En cuanto al módulo a tracción del composite, no se observa una gran variación en su valor con el incremento del contenido en fibra, aumentando ligeramente. Estos resultados confirman que la resistencia a tracción de un composite es más sensible a las propiedades de la interfase fibra-matriz, mientras que el módulo depende de las propiedades de la fibra.

B) Ensayo de Flexión en tres puntos

Para evaluar las propiedades mecánicas a flexión del composite en función del contenido en fibra, se ha realizado un ensayo de flexión en tres puntos (*Figura 6.6*) de acuerdo a la norma UNE-EN ISO 14125:1999 [2], mediante una máquina universal de ensayos con célula de carga de 30 kN. Con velocidad de desplazamiento de la cruceta de 2 mm/min, y una distancia de separación entre los dos puntos de apoyo de la probeta de 60 mm con aplicación de la carga en el punto central. Una muestra de 5 probetas rectangulares ($90\text{ mm} \times 15\text{ mm} \times 3\text{ mm}$) se ha ensayado para cada placa con una fracción en volumen de fibra y realizada con una presión de inyección

determinada. Las probetas proceden de las mismas placas donde se han obtenido las probetas ensayadas anteriormente a tracción, 2 placas con contenido en fibra del 40% y presión de inyección de 1 bar, y 2 placas con un contenido del 55% una de ellas realizada con presión de inyección de 1 bar y otra a 2 bares.



Figura 6.6: Ensayo de flexión en tres puntos del lino-bioepoxi green composite

Como resultado de los ensayos se obtienen las curvas *tensión vs deformación* a flexión para cada una de las probetas y se evaluaron los valores de resistencia a flexión (*flexural strength*), deformación en el punto de resistencia (*flexural strain*) y módulo a flexión (*flexural modulus*). Para caracterizar el comportamiento a flexión en función de la fracción en volumen de fibra, se incluye como resultado el valor medio y la desviación estándar de los valores obtenidos para cada placa y para el composite.

B1) Green composite con un contenido en fibra del 40%

Las Figuras 6.7 y 6.8 muestran las curvas *tensión-deformación* de los ensayos a flexión de las placas *nº 1* y *nº 2*, respectivamente, con un contenido de fibra del 40% en volumen (*6 capas de tejido*) y realizadas con presión de inyección de 1 bar. Los valores de resistencia y módulo a flexión, y la deformación en el punto de resistencia a flexión para cada una de las probetas se presentan en la *Tabla 6.3*, junto al valor medio y la desviación estándar para las placas y para el composite.

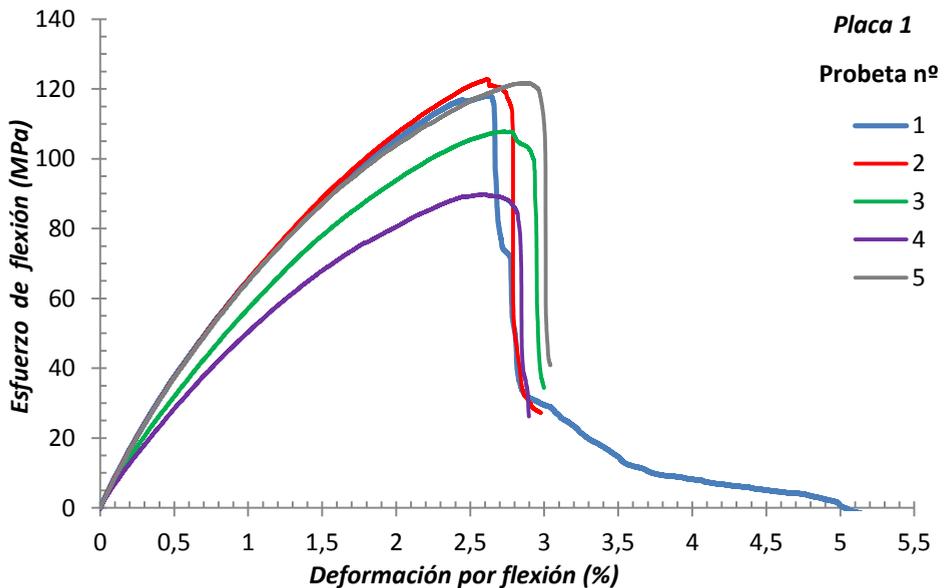


Figura 6.7: Curvas tensión-deformación a flexión de la placa lino-bioepoxi composite nº 1 con contenido en fibra del 40% en volumen y presión de inyección 1 bar

Todas las probetas muestran el mismo comportamiento en el modo de fallo a flexión, como muestra el ejemplo de la curva de la probeta nº 1 en la *Figura 6.7*. Modo de fallo a flexión de forma abrupta, en la cara inferior u opuesta a la aplicación de la carga, y a continuación disminución de la carga soportada hasta el valor cero, que se corresponde a cizallamiento interlaminar (*Figura 6.9*). Con objeto de simplificar la

representación de las curvas, para el resto de probetas en todas las placas, el ensayo se ha interrumpido una vez se ha producido el fallo súbito inicial en la probeta.

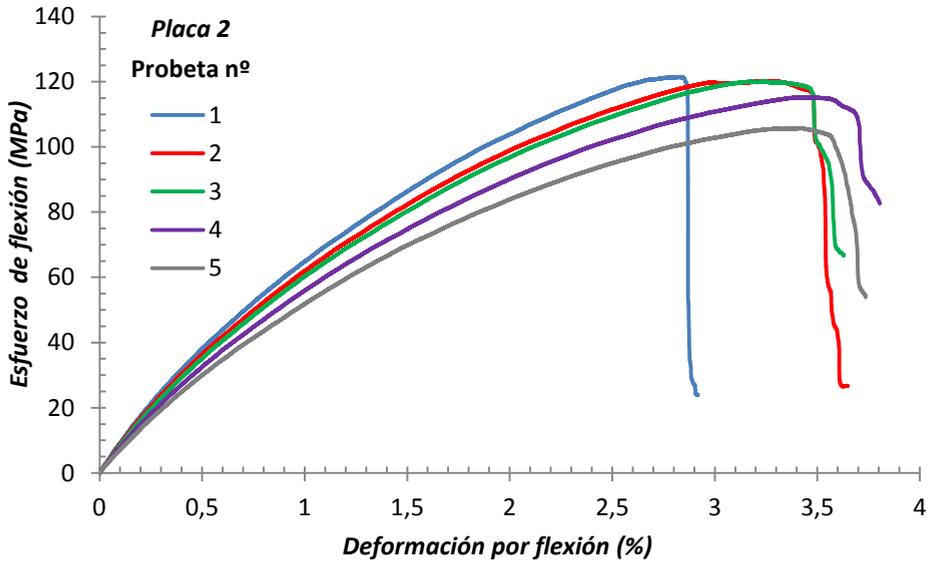


Figura 6.8: Curvas tensión-deformación a flexión de la placa lino-bioepoxi composite nº 2 con contenido en fibra del 40% y presión de inyección de 1 bar

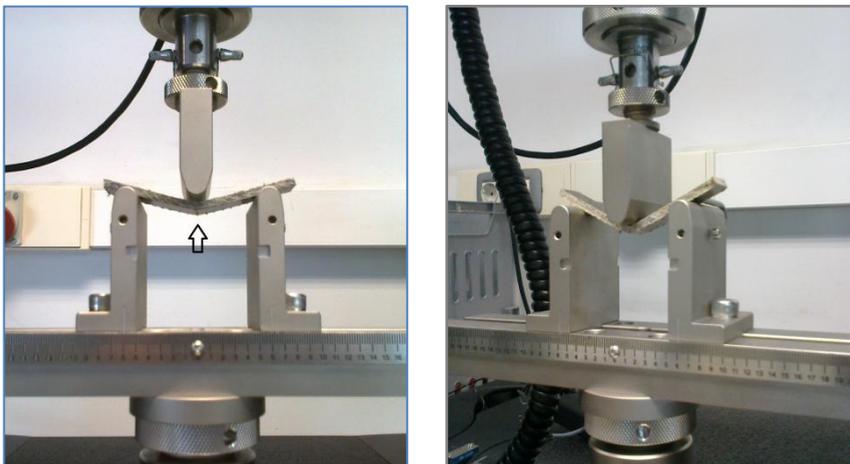


Figura 6.9: Secuencia del ensayo a flexión de la probeta nº 1 de la placa nº 1. Fallo abrupto y progreso con cizalla interlaminar

Tabla 6.3: Propiedades mecánicas a flexión del green composite con contenido en fibra 40%

PLACA nº	Probeta nº	Resistencia a flexión (MPa)	Deformación en punto resistencia (%)	Módulo a Flexión (MPa)
<i>presión de inyección: 1 bar</i>				
1	1	118	2,6	8620
	2	123	2,6	8410
	3	108	2,7	7140
	4	89,9	2,6	6640
	5	122	2,9	8320
	media	112,2	2,68	7826
	S.D	13,80	0,13	879,30
2	1	121	2,8	9370
	2	120	3,3	9260
	3	120	3,2	8730
	4	115	3,4	8110
	5	106	3,4	6830
	media	116,4	3,22	8460
	S.D	6,27	0,25	1039,28
COMPOSITE 40% FIBRA				
1 bar		114,3 MPa	3 (%)	8143 MPa

B2) Green composite con un contenido en fibra del 55%

Para un contenido en fibra del 55% en el composite (8 capas), la *Figura 6.10* muestra las curvas tensión-deformación a flexión de las probetas de la placa nº 1 realizada con una presión de inyección de 1 bar, mientras que la *Figura 6.11* muestra las curvas para la placa nº 2 con presión de inyección a 2 bares. Los valores de resistencia y módulo a flexión, deformación en el punto de resistencia a flexión para cada una de las probetas y los valores medios con su desviación estándar para las placas se presentan en la *Tabla 6.4*.

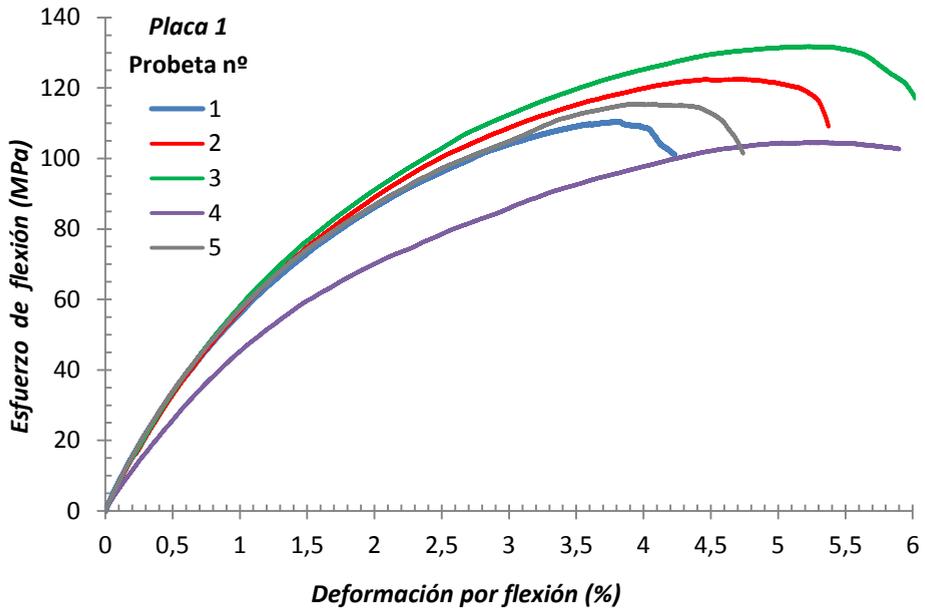


Figura 6.10: Curvas tensión-deformación a flexión de la placa lino-bioepoxi composite nº 1, con contenido en fibra del 55% y presión de inyección de 1 bar

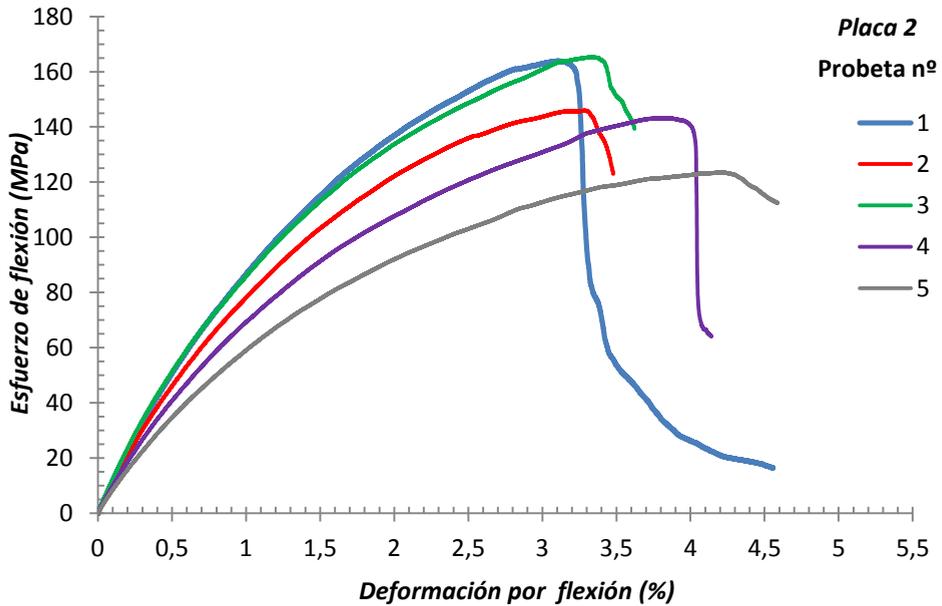


Figura 6.11: Curvas tensión-deformación a flexión de la placa lino-bioepoxi composite nº 2 con contenido en fibra del 55% y presión de inyección de 2 bares

Tabla 6.4: Propiedades mecánicas a flexión del green composite con contenido en fibra 55%

PLACA nº	Probeta nº	Resistencia a flexión (MPa)	Deformación en punto resistencia (%)	Módulo a Flexión (MPa)
<i>presión de inyección: 1 bar</i>				
1	1	110	3,8	7840
	2	123	4,7	4690
	3	132	5,2	7980
	4	106	5,3	5700
	5	116	3,9	7890
	media	117,4	4,58	6820
	S.D	10,58	0,70	1526,61
<i>presión de inyección: 2 bar</i>				
2	1	164	3,1	11800
	2	146	3,3	10900
	3	165	3,3	12100
	4	143	3,8	9560
	5	124	4,2	8250
	media	148,4	3,54	10522
	S.D	16,95	0,45	1608,86
COMPOSITE 55% FIBRA				
1 bar		117,4 MPa	4,6 (%)	6820 MPa
2 bar		148,4MPa	3,5 (%)	10522 MPa

B3) Propiedades mecánicas a flexión: resultados y discusión

Los resultados mostrados en las *Tablas 6.3 y 6.4* indican que el módulo y la resistencia a flexión del composite lino-bioepoxi aumentan con el incremento de la fracción en volumen de fibra. El aumento de la resistencia a flexión con el incremento de contenido en fibra es debido a la capacidad de las fibras naturales de celulosa a resistir las fuerzas de doblado. Sin embargo, el importante incremento en la resistencia

a flexión a altos contenido en fibra, es debido al aumento en la carga transferida a la fibra como resultado del aumento de uniones en la interfase fibra-matriz. Con un incremento del contenido en fibra del 40% al 55%, la resistencia aumenta casi un 30% desde los 114 MPa a 148 MPa, si se inyecta a 2 bares de presión. De igual forma a lo indicado con anterioridad en el ensayo de tracción para un contenido en fibra del 55%, si se inyecta a sólo un bar de presión, no se produce un aumento importante en la resistencia en comparación a la que presenta el composite con un contenido en fibra del 40%. Según las placas comparadas, el incremento oscila entre el 1 y 5% y se puede atribuir de nuevo a una baja transferencia de carga a las fibras por una impregnación insuficiente. A la presión de un bar, el módulo a flexión disminuye con el incremento del contenido en fibra, que puede ser debido al aumento de las interacciones entre fibras, como resultado de la impregnación insuficiente, por la baja presión empleada, en el caso de un contenido alto en fibra (55%). Para un contenido en fibra del 55%, en función de la presión de inyección empleada, se observa claramente un comportamiento diferente del composite en las curvas de las *Figuras 6.10 y 6.11*, con un aumento muy importante de la resistencia y del módulo, y un descenso en la deformación, con el aumento de la presión de 1 a 2 bares. En general, el modulo a flexión del composite es significativamente más alto que el correspondiente módulo a tracción, en especial para un contenido en fibra alto (55%).

Se ha podido observar que el composite muestra un comportamiento en la fractura a flexión no catastrófico. Las curvas presentan un comportamiento lineal a pequeñas deformaciones seguido de una ligera reducción en la pendiente hasta que el composite falla a esfuerzos de flexión altos. El modo de fallo del lino-bioepoxi composite consiste en una combinación de dos modos de fallo. De acuerdo a los posibles tipos de fallos recogidos en la norma [2] se denomina "*rotura de tracción (incluye cizallamiento interlaminar)*", cuyo esquema se muestra en la *Figura 6.12*. Al ser un fallo iniciado en tracción alejado del punto de carga, es un tipo de fallo aceptable. Según se observa en la curva de la probeta nº 1 en la *Figura 6.7*, en primer lugar aparece el modo de fallo denominado "*rotura de tracción en la capa más externa*" al fallar la probeta

abruptamente de una manera lineal, por aparición del fallo a tracción en la superficie inferior y opuesta a la superficie de aplicación de la carga. A continuación, la pendiente de la curva decrece gradualmente hasta cero, lo cual es indicativo de un modo de fallo que incluye cizallamiento interlaminar.



Rotura de tracción
(incluye cizallamiento interlaminar)

Figura 6.12: Modo de fallo a flexión del lino-bioepoxi composite [2]

Propiedades mecánicas del green composite: conclusión

Los resultados del presente estudio de caracterización mecánica del green composite desarrollado, han mostrado que se puede fabricar con éxito composites con buenas propiedades mecánicas, a tracción y a flexión, mediante procesos LCM utilizando tejido de fibra natural de lino como refuerzo en matriz bioepoxi, para su posible uso en componentes estructurales con requerimientos de prestaciones media-altas. A la vista de los resultados, se podría concluir que la fibra de lino se puede convertir en un potencial sustituto estructural de la fibra de vidrio en composites similares. Las propiedades mecánicas de composites de fibra de vidrio serán significativamente mejor que las de los composites con fibra de lino, pero si se tiene en cuenta la menor densidad de la fibra de lino, los valores específicos de las propiedades pueden ser comparables. Los resultados obtenidos en la caracterización mecánica a tracción del green composite de fibra de lino desarrollado, están de acuerdo a los valores encontrados en la literatura para composites similares (*termoestable, tejido, RTM*) como recopila Duflou et al. [3] en la *Figura 6.13*, donde se muestran las propiedades mecánicas a tracción (resistencia y módulo) para diferentes categorías de composites reforzados con fibra de lino en comparación a composites reforzados con fibra de vidrio.

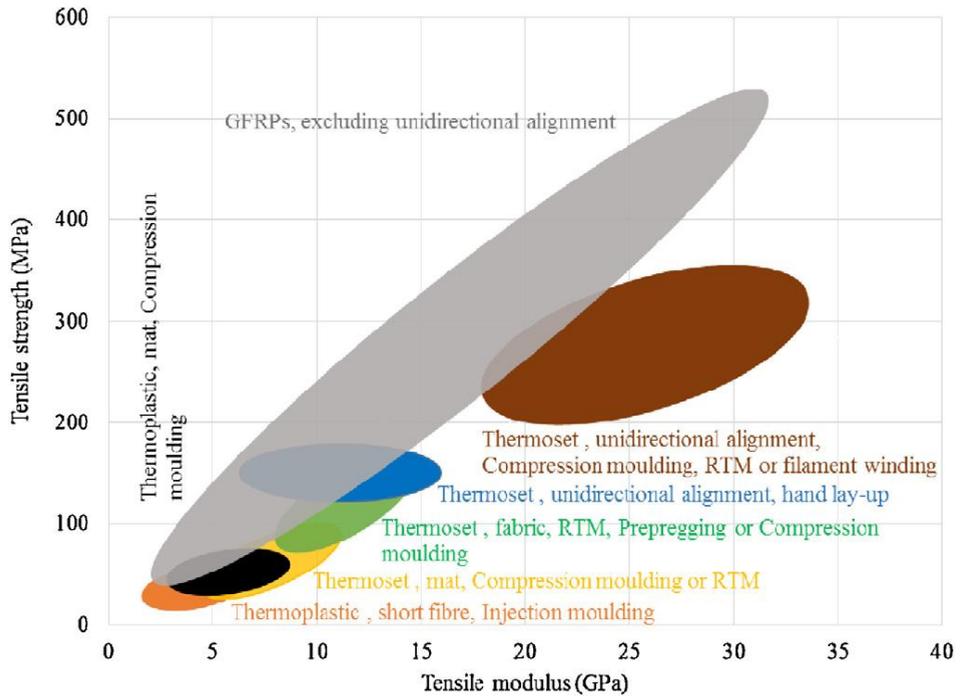


Figura 6.13: Propiedades mecánicas a tracción de composites reforzados con fibra de lino en comparación a composites reforzados con fibra de vidrio [3]

De igual forma, Shah et al. [4] han constatado en su estudio de comparación de la fabricación de una pequeña pala de aerogenerador de 3,5 m de longitud mediante *Ligth-RTM*, a partir de tejido unidireccional de fibra de vidrio o de lino en matriz de poliéster, que la fibra de lino puede reemplazar potencialmente a la fibra de vidrio en composites estructurales. Los resultados mostraron que aunque los composites de vidrio tenían mejores propiedades mecánicas que los de lino, la rigidez específica a tracción de ambos composites era comparable con valores de 17,9 y 20,6 GPa/g cm^{-3} para los de lino y vidrio, respectivamente. Además, ambas palas satisfacían los requerimientos de diseño e integridad estructural para una turbina de 11 kW bajo condiciones normales de operación y en el peor de los casos, de acuerdo al ensayo mecánico estático de doblado según normas de certificación británicas para turbinas de viento (BS EN 61400-2:2006, BS-EN 61400-23:2002).

6.2 COMPORTAMIENTO DE ABSORCIÓN DE AGUA Y SU EFECTO EN LAS PROPIEDADES MÉCANICAS

6.2.1 Introducción

Las fibras naturales debido a su carácter hidrófilo muestran una alta susceptibilidad a la absorción de humedad. La presencia de grupos hidróxilo y grupos con oxígeno en varios de los componentes de su estructura, (principalmente celulosa y hemicelulosa) atraen a las moléculas de agua estableciéndose puentes de hidrógeno. Las fibras naturales juegan por tanto, un importante papel en el envejecimiento de los composites reforzados con ellas, ya sea en ambientes de alta humedad o por inmersión en agua. En comparación a las fibras sintéticas, la absorción de agua puede ser un freno en el desarrollo del uso de fibras naturales en composites, ya que las propiedades mecánicas de los composites pueden degradarse y disminuir en condiciones de alta humedad. Asimismo, la posibilidad de utilizar estos composites de fibras naturales para aplicaciones en el exterior, requerirá durante su diseño del estudio y análisis del efecto de la absorción de humedad o de agua en su comportamiento mecánico durante un largo tiempo en servicio. Es decir, determinar su durabilidad o resistencia al deterioro causado por estos factores externos ambientales.

A pesar de su importancia, no son muchos los estudios que se han realizado sobre la durabilidad de composites reforzados con fibras naturales, y en particular de la fibra de lino, por el efecto de la absorción de agua o humedad. Stamboulis et al. [5] confirmaron que el desarrollo de hongos y bacterias en composites de lino debido a la biodegradación o a la absorción de humedad es la principal preocupación en su desarrollo como materiales estructurales. Mejorar la pobre estabilidad dimensional y medioambiental de los materiales lignocelulósicos es bueno para modificar las propiedades de tracción de las fibras de lino [6]. En su estudio posterior [6] investigaron el comportamiento medioambiental de composites reforzados con *mats*

de lino. Se realizó la monitorización de la absorción de humedad y de la hinchazón de las fibras, y la medición de las propiedades mecánicas de los composites con diferentes niveles de humedad. Los resultados mostraron que la absorción de humedad y la hinchazón de los composites con fibra de lino tratada (*Duralin treatment*) era aproximadamente un 30% inferior, respecto a los valores que presentaban los composites reforzados con fibras sin tratamiento. Le Duigou et al. [7] observaron la pérdida de propiedades mecánicas de *flax fibre reinforced biopolymer (poly (l-lactide)) composites* envejecidos en agua del mar a diferentes temperaturas. En los últimos meses, los mismos autores [8] han abordado la evaluación in situ de la degradación de la fibra de lino durante el envejecimiento con agua. Han estimado la rigidez de la fibra de lino durante dos meses de inmersión en agua del biocomposite *flax/PLLA* mediante medidas in situ de nanoindentación.

Arbelaiz et al. [9] analizaron la influencia de la absorción de agua en *flax fibre bundle polypropylene composites* por inmersión en agua destilada a temperatura ambiente. Los resultados concluyeron que la absorción de agua aumentaba con el incremento en el contenido de fibra en el *bundle*. La utilización del agente compatibilizante (*maleic anhydride-polypropylene copolymer*) para tratar las fibras de lino y la matriz (polipropileno) disminuía ligeramente la afinidad del composite por el agua, y sus propiedades mecánicas mejoraban. Assarar et al. [10] presentan un estudio sobre la influencia del envejecimiento con agua en las propiedades mecánicas de composites de lino en comparación a composites reforzados con fibra de vidrio. Los composites de lino en estudio eran *unidirectional laminates*, preparados por el proceso de *hot platen press* mediante prepregs de resina epoxi y fibras de lino. Por su parte, los composites de vidrio se realizaron con laminado manual y curado mediante vacío, a partir de tejido de vidrio y resina epoxi. Los resultados indicaron que el proceso de absorción de agua en los composites de lino sigue el modelo de difusión de Fick, y el peso ganado en el punto de saturación es 12 veces mayor que en los composites de vidrio. Para los composites de lino, tanto el módulo de Young como la máxima

deformación se degradan bastante con el envejecimiento en agua, en oposición a los composites de vidrio, donde solamente se ve afectada la resistencia a tracción. Los ensayos a tracción mostraron que la tensión de rotura disminuye con el aumento del tiempo de inmersión para ambos composites. Además, el análisis de emisión acústica realizado sugiere que la debilidad de la interfase fibra-matriz es el principal mecanismo de daño inducido por el envejecimiento en agua para ambos composites. Alix et al. [11] estudiaron el comportamiento de absorción de agua de composites de fibras de lino tratadas con diferentes tratamientos químicos (*silane and styrene treatments*), a fin de mejorar su adhesión con la matriz de poliéster e incrementar su resistencia a la humedad. Se observó un incremento del efecto barrera al agua en los composites con fibra tratada en comparación a los de fibra sin tratar, que se relacionó con una disminución de la difusividad al agua de los composites con fibra tratada. En el caso del tratamiento con silano, la presencia de estireno aumentaba la resistencia a la humedad de las fibras tratadas y hace compatibles las fibras y la matriz.

Recientemente, Masseteau et al. [12] han evaluado el efecto del contenido de humedad sobre el módulo de elasticidad de composites unidireccionales de fibra de lino. Composites realizados por laminado manual a partir de tejido unidireccional y resina epoxi, con curado asistido por vacío. Los ensayos a tracción de la fibra de lino en seco y mojada indicaron el gran efecto que el contenido de humedad tiene sobre el valor de su módulo. La densidad de la fibra cambia según varía el contenido de humedad, pero esto no parece tener consecuencias importantes en el módulo de elasticidad del composite, si se comparan con los resultados del módulo en los ensayos a tracción de los composites realizados con fibra seca o mojada. Desarrollaron un nuevo método para tener en cuenta el efecto del agua sobre la densidad de la fibra que permita una estimación más precisa de la fracción en volumen de fibra en el composite. El módulo de elasticidad de la fibra se ha estimado para los composites usando la inversa de la regla de las mezclas. El módulo de elasticidad de la fibra parece ser mejor para las fibras secas, con respecto a la fibra mojada, alrededor de un 20%,

tanto para la fibra como en el valor calculado en el composite. Se propone que esta diferencia es el resultado de los cambios en la calidad de la adhesión entre matriz y fibra. El contenido de humedad en las fibras se muestra que afecta a las propiedades de tracción de las fibras. La reducción en el módulo de elasticidad de la fibra es mayor que en los composites, por lo que concluyeron que la calidad de adhesión entre fibra y matriz era mejor en ambientes húmedos en comparación a los secos. La adhesión resultaba ser mejor para las fibras mojadas.

Proceso de absorción de agua en el green composite lino-bioepoxi

El objetivo de este apartado es la caracterización del green composite reforzado con fibras de lino desde el punto de vista de su comportamiento de absorción de agua, mediante un proceso experimental de absorción de agua para conocer su modelo de comportamiento en el mecanismo de absorción, y su efecto en las propiedades mecánicas. Se incluye además, un análisis morfológico a través de Microscopía Electrónica de Barrido (*SEM*), para la observación de la superficie de fractura a tracción que permita comprender el efecto de la absorción de agua sobre la microestructura.

Green Composites con diferente fracción en volumen de fibra se han sometido a un proceso de absorción en agua de acuerdo a la norma UNE-EN ISO 62:2008 [13], por inmersión en un baño de agua destilada a temperatura ambiente (23 °C) hasta alcanzar su punto de saturación. Las muestras corresponden a una serie de 5 probetas rectangulares de dimensiones 250 x 25 x 3 mm y 90 x 15 x 3 mm para su ensayo mecánico posterior a tracción y flexión en tres puntos, respectivamente. Todas las probetas se fabricaron mediante moldeo por transferencia de resina (RTM), para las fracciones en volumen de fibra del 0,4 y 0,55. Las muestras de composite con un contenido en fibra del 40 y 55% se obtienen al colocar respectivamente, 6 y 8 capas de tejido de lino apiladas como refuerzo. Previamente a la inmersión en agua, las muestras se secaron en una estufa a 50 °C para eliminar su contenido de humedad. Tras su inmersión en el baño de agua, las muestras se pesaron regularmente a

diferentes intervalos de tiempo. Cada vez que se extraían del agua y antes de ser pesadas, las muestras se secaron con un papel absorbente para eliminar el agua de su superficie. La absorción de agua de la muestra a un tiempo determinado t se determinó por el peso ganado relativo respecto a la probeta en seco, a través de la siguiente ecuación:

$$M_t(\%) = \frac{mt-m1}{m1} * 100 \quad (6.1)$$

donde mt es el peso de la probeta al tiempo t durante la inmersión en agua, y $m1$ es el peso inicial de probeta seca antes de su inmersión en agua. Las curvas de absorción de agua de las diferentes muestras se obtienen por representación del contenido de agua absorbido vs la raíz cuadrada del tiempo de inmersión, hasta alcanzar el equilibrio o saturación. Estas curvas han permitido identificar el modelo de comportamiento del composite en el proceso de absorción de agua y el máximo contenido de agua absorbido hasta llegar a la saturación. Además, se obtiene el tiempo necesario (periodo de saturación), y se calcula el coeficiente de difusión del composite en función del contenido en fibra del mismo. Después de alcanzar la saturación, las probetas de cada muestra se ensayaron a tracción y flexión en tres puntos, de acuerdo a las normas UNE-EN ISO 527-4 [1] y UNE-EN ISO 14125 [2] respectivamente, para estudiar el efecto de la absorción de agua en las propiedades mecánicas del composite en comparación a las propiedades que presenta el composite sin absorción de agua. Se utilizó una máquina universal de ensayos (INSTRON 5960) equipada con célula de carga de 30 kN.

El análisis de los resultados experimentales obtenidos a partir de esta caracterización y las conclusiones han dado lugar a la siguiente contribución:

- ***Water absorption behaviour and its effect on the mechanical properties of flax fibre reinforced bioepoxy composites***

publicada en el número especial “*Natural Fiber Reinforced Polymer Composites*” de la revista indexada *International Journal of Polymer Science*, 2015.

6.2.2 Resultados y discusión

“Water absorption behaviour and its effect on the mechanical properties of flax fibre reinforced bioepoxy composites”

E. Muñoz, J.A García-Manrique

International Journal of Polymer Science.

Special Issue on Natural Fiber Reinforced Polymer Composites.

Volume 2015, Article ID 390275, 10 pages.

<http://dx.doi.org/10.1155/2015/390275>

WATER ABSORPTION BEHAVIOUR AND ITS EFFECT ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF FLAX FIBRE REINFORCED BIOEPOXY COMPOSITES

E. Muñoz*, J.A. García-Manrique.

Universitat Politècnica de Valencia. Camino Vera s/n, 46022, Valencia (Spain).

Departamento de Ingeniería Mecánica y Materiales

* Corresponding author. Tel: +34 963877627 Fax: +34 963877629.

E-mail address: emudom@mcm.upv.es

Abstract

In the context of sustainable development, considerable interest is being shown in the use of natural fibres like as reinforcement in polymer composites and in the development of resins from renewable resources. This paper focus on eco-friendly and sustainable green composites manufacturing using Resin Transfer Moulding (RTM) process. Flax fibre reinforced bioepoxy composites at different weight fractions (40 and 55wt%) were prepared in order to study the effect of water absorption on their mechanical properties. Water absorption test was carried out by immersion specimens in water bath at room temperature for a time duration. The process of water absorption of these composites was found to approach Fickian diffusion behavior. Diffusion coefficients and maximum water uptake values were evaluated, the results showed that both increased with an increase in fibre content. Tensile and flexural properties of water immersed specimens were evaluated and compared to dry composite specimens. The results suggest that swelling of flax fibres due to water absorption can have positive effects on mechanical properties of the composite material. The results of this study showed that RTM process could be used to manufacture natural fibre reinforced composites with good mechanical properties even for potential applications in a humid environment.

Keywords: *Natural fibre reinforced polymer composites; flax fibre; water absorption; mechanical properties.*

1. Introduction

The environmental consciousness as well as the government legislation around the world have encouraged the academic and industrial researchers to develop eco-friendly, sustainable, and biodegradable composite materials, and thus often referred to as “*green composites*”[1]. Renewable and biodegradable materials as alternative to synthetic fibres and polymers derived from petroleum used in traditional fibre reinforced polymer composites [2-3].

The interest in natural plant fibres (flax, hemp, jute, kenaf...) [4-7] as reinforcement in polymer matrix has grown quickly in the last decade. Several advantages in comparison with synthetic fibres can explain it. Their low density, annually renewable

and therefore low cost. Natural fibres are biodegradable, crucial at the end of life of products, and have comparable specific strength and modulus as traditional glass fibres. Industries as automotive [8-9] and construction [10] have started the manufacturing of products using natural fibre, to improve the environmental impact of the product and due to the inexpensive price of natural reinforcements. There are also some drawbacks in the use of natural fibre reinforced composites. Hydrophilic natural fibres are incompatible with hydrophobic thermosetting resins, and it is necessary to improve the adhesion between fibre and matrix, the use of chemical treatments [11-12]. Natural fibres as reinforcement has been limited by their susceptibility to water absorption, due to their chemical composition being rich in cellulose, hydrophilic in nature. Water absorption results in the swelling of the fibre, that could to reduce the mechanical and dimensional properties of the composites [13-15] as a result of the appearance of microcracks at fibre-matrix space.

There are three major mechanisms [13,16-18] of water absorption in fibre reinforced polymer composites. Diffusion, capillary and transport of water molecules, respectively. Diffusion mechanism occurs inside the microgaps between the chains of polymers. Capillary transport mechanism occurs into the gaps at fibre matrix interface space, if during manufacturing process, the impregnation of the reinforcement with the matrix has been incomplete. In natural fibre composites, the transport of water molecules through the microcracks that can appear in the matrix is especially important, as a result of the fibre swelling. According to these mechanisms, there are three cases of diffusion behavior [19-20] known as Fickian diffusion model, anomalous or non-Fickian, and an intermediate case between Fickian and non-Fickian.

The manufacturing of natural fibre composites include the use of thermoplastics polymer such as polypropylene, polyethylene and polyamides combined with the natural fibre random mat or short fibres through injection molding, compounding, extrusion or thermoforming processes. Automotive industry is a clear example, where it can be found their use for nonstructural components [21] as interior glove box and door panels or exterior floor panels. In the case of natural fibre reinforced thermosetting matrix composite, the most used manufacturing process in the literature, have been hand lay-up and liquid compression molding, for non-woven or random mats due to the low costs associated to these techniques. Nowadays, research and industrial applications focus on the aligned natural fibre composites applications using continuous natural textile reinforcements like unidirectional (UD), woven and non-crimp fabrics, at this time, commercially available. The potential of use of natural fibre fabrics will improve significantly the composite properties for engineering applications or high performance natural fibre composites. Additionally, in combination of thermosetting polymer matrices, it will allow the use of well-established manufacturing techniques as liquid composite moulding (LCM) processes, as resin transfer moulding (RTM) or vacuum infusion. Only a few studies [22] have been focused on the processing of natural fiber composites by LCM processes. This study will focus on the manufacture of flax fibre woven fabric reinforced bioepoxy composites by RTM process and the evaluation of their mechanical properties. In order to study the potential of use of these composites in outdoor applications or humid environmental conditions, the water absorption behavior

of flax fibre bioepoxy composites at room temperature and various weight fractions of fibre has been investigated and its effect on the mechanical properties (Tensile and Flexural).

2. Materials and Methods

2.1. Materials

A 200 g/m² flax fibre balanced woven fabric (0°/90°), supplied by Lineo, Belgium, has been used as textile reinforcement for the manufacturing of bioepoxy matrix composites. Table 1 shows the chemical composition of flax fibres [12]. Table 2 [1] shows the properties (mechanical and physical) of flax fibre compared to and glass fibre.

Table 1: Structural composition of flax fibre

Cellulose (wt%)	Hemicellulose (wt%)	Lignin (wt%)	Pectins (wt%)	Microfibril angle (degree)	Moisture content (wt%)
71	18.6 – 20.6	2.2	2.3	6-7	10

Table 2: Comparison of the properties of flax and glass fibre

Fibre	Density(g/cm ³)	Elongation at break (%)	Tensile strength (MPa)	Tensile Modulus (GPa)
Flax	1.5	2.7 – 3.2	500-900	50-70
E-Glass	2.5	2.5	2000-3500	70

A commercially available bio-based epoxy resin, SUPER SAP® CLR Epoxy supplied by Entropy Resins, USA, was used as polymer matrix in this work. According to technical data sheet of the manufacturer, Super Sap® CLR Epoxy is a modified liquid epoxy resin. As opposed to traditional epoxies that are composed primarily of petroleum-based materials, these bio-based epoxy resin contains in his chemical formulation (trade secret) bio-renewable materials sourced as co-products or waste of other industrial processes such as wood pulp (epoxidized pine oils) and bio-fuels production (non-food grade vegetable oils). The bio-content by mass value is between 30.8% and 45.2%, uses bio-carbon content number (ASTM D6866) and molecular structure to calculate total percentage of mass derived from bio-sources.

Super Sap® INF Hardener is the curing agent employed. According to technical and material safety data sheets supplied by the manufacturer, it is a cycloaliphatic polyamine. Resin and hardener were mixed to a weight ratio of 100:33. The epoxy system (resin-hardener) has a bio-content by mass between 21% and 30%.

2.2. Manufacturing process

Liquid Composite Moulding Process (LCM) consists of the manufacture of composites from polymer matrix by the impregnation of a dry fibrous fabric inside of an enclosed mold with a low viscosity resin. The resin is injected into the mold by the pressure difference between the resin inlet and the air outlet. The pressure difference can either be positive as resin transfer moulding (RTM) process shown in Figure 1, as it can be negative as vacuum injection process. The process begins with the injection of the resin into the mold and ends when the resin completes the chemical reaction of curing and the part is ejected. The polymerization reaction is highly exothermic and its duration is widely variable and depends on the type of resin, inhibitor used, mold temperature and especially on the ratio of resin to inhibitor. The injection pressure must be low enough to give the proper fabric impregnation and to ensure that it does not become displaced by resin flow inside the mold. This pressure varies between -0.5 bar in vacuum injection to 3 bar for pressure injection.

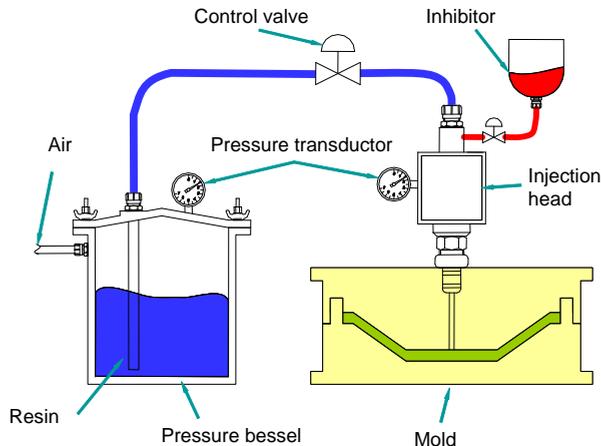


Figure 1: RTM manufacturing process under constant injection pressure.

The principal advantages of this LCM processes compared to the traditional hand lay-up are:

- Elimination of manual impregnation, avoiding risks to workers from inhalation of toxic styrene vapour present in thermosetting resins.
- Both sides of the component have a good surface quality due to the closed mold.
- Prevents induced anisotropy of the fabric, since this it is preplaced into place before impregnation.
- Increases production rate due to the automation of some phases of the process.

In this study, Resin Transfer Moulding process was used to manufacture 400 x 260 mm green composite laminates. To achieve a different fibre volume fraction 0.4 and 0.55, a different number of layers of flax fabric were placed in the rigid mold, 6 and 8 layers respectively. A metallic frame with the thickness (3 mm) of the composite laminate was placed between top and bottom aluminum mold. The mold was closed and resin injection was performed at a pressure of 1 bar, with vacuum assistance. The laminates were cured for 24h at room temperature. Laminates were removed from the mold, and finally post-cured at 50°C for 2 hours in an oven. Figure 2 shows, the flax fibre fabric reinforcement placed in the mold before resin injection and manufactured composite laminate.

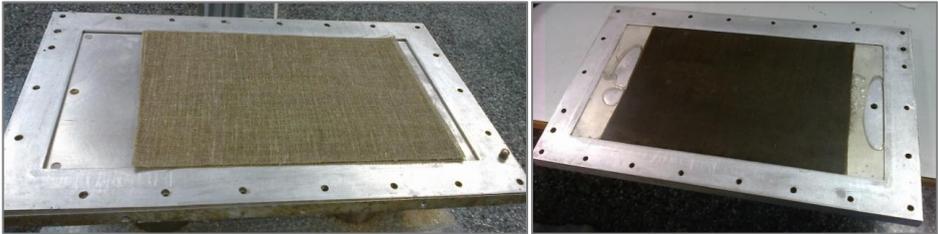


Figure 2: Flax fibre fabric and flax fibre reinforced composite.

2.3. Water absorption tests

To study the behaviour of water absorption of the flax fibre reinforced bioepoxy composites, water absorption tests were carried out according to UNE-EN ISO 62:2008 [23]. Composite samples were immersed in a water bath (de-ionised, 23°C) during a time period until the saturation was reached. Five specimens from each fiber volume fraction with dimensions 250 mm × 25 mm × 3 mm (tensile samples) and 90 mm × 15 mm × 3 mm (flexural samples) were cut from composite panels. An oven was used, firstly to dry all the samples at 50°C during 24h, and then they were cooled to room temperature. Until the weight of the specimens was constant (mass m_1), the drying process was repeated. After 24h, the samples were removed from the water and were weighed (mass m_2) using a digital scale immediately after they were dried with dry cloth. This process was repeated, to weigh the specimens regularly (mass m_t) over 32 days of water immersion

At different periods of time, the percentage of weight gain was calculated and it was plotted versus square root of water immersion time. As a result, the average value was reported. The difference of weight between the sample in dry conditions and after water immersion at time t was obtained as follows:

$$M_t(\%) = \frac{m_t - m_1}{m_1} * 100 \quad (1)$$

where m_t is the weight of the sample at time t during water immersion and m_1 is the weight of the dry sample at initial time.

According to the model developed [23] in order to describe the water absorption of one material following Fickian behavior or Fick's diffusion laws, the moisture content $c(t)$ as function of the time, can be expressed as function of diffusion coefficient (D), the weight moisture (c_s) in the saturated material, and their thickness (d) as following equation:

$$c(t) = c_S - c_S \frac{8}{\pi^2} \sum_{k=1}^{20} \frac{1}{(2k-1)^2} \exp \left[-\frac{(2k-1)^2 D \pi^2}{d^2} t \right] \quad (2)$$

Therefore, if water absorption behavior follows Fickian diffusion pattern, can be described with the following formula [13, 14, 24].

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 4 \sqrt{\frac{Dt}{\pi h^2}} \quad (3)$$

At initial absorption stage, water absorption (M_t) at time t , increases linearly with \sqrt{t} and M_∞ denotes the quantity after infinite time or maximum weight gain when material approaches at saturation point. The average diffusion coefficient (D) of the composites was calculated by the measurements of weight gain and the initial slope of the weight gain curves versus square root of time, as follows:

$$D = \pi \left(\frac{kh}{4M_\infty} \right)^2 \quad (4)$$

where, h is the thickness of the specimens, M_∞ the maximum weight gain and k is slope of the initial plot $M(t)$ versus \sqrt{t} .

2.4. Mechanical tests

2.4.1. Tensile test

To evaluate the tensile properties of the dry composite samples and of the samples with water absorption, tensile tests were conducted according to UNE-EN ISO 527-4:1997 [25]. An Instron 5960 universal testing machine with a load cell of 30kN was used with a crosshead speed 2 mm/min. Ten rectangular specimens of each fibre content were cut from the manufactured composite laminates. Five specimens (250 mm×25 mm×3 mm) were tested for each case, dry or wet samples. Stress-strain curves were obtained and the average values for tensile strength, tensile strain at tensile strength and tensile modulus, were reported as a result.

2.4.2. Flexural test

Flexural tests were conducted according to UNE-EN ISO 14125:1999 [26] to determinate the flexural properties of the flax composites with and without water absorption. Universal testing machine (Instron 5960, 30kN load cell) was used to carry

out three-point bending tests, with a span of 60 mm between supports and a crosshead speed applied of 2 mm/min. Ten rectangular specimens of each fibre content were cut from the manufactured composite laminates. Five specimens (90 mm ×15mm×3 mm) were tested for each case, dry or wet samples, the average values for flexural strength, strain and modulus were reported as a result.

2.4.3. Morphological analysis: SEM

The tensile fracture surface of dry and water immersed composite specimens were observed with an (SEM) JEOL-JSM 6300, 20kV scanning electron microscope. To make the samples conductive, it is necessary to vacuum coat them with a thin film of gold.

3. Results and Discussion

3.1. Water absorption behavior

The water absorption of the composite samples was calculated with equation (1).The weight gain (%) as a function of square root of time for the tensile and flexural specimens after water immersion at room temperature and different content of fibre is shown in Figure 3.

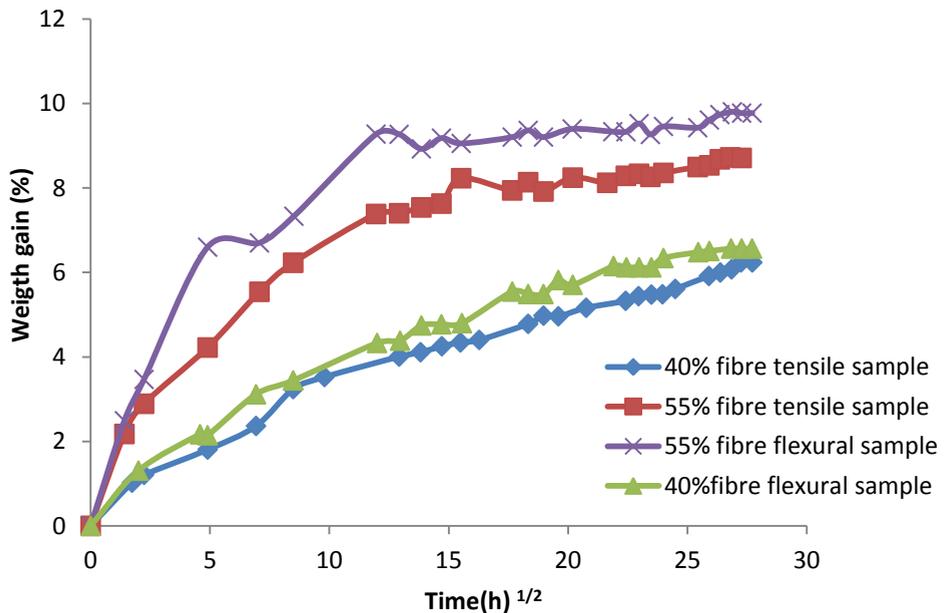


Figure 3: Curves of water absorption for the different flax composite samples.

For the samples with 6 layers of flax (0.40 fibre volume fraction) after 768h of water immersion, the maximum percentage weight gain, is 6.23% for tensile samples, and 6.56% for flexural samples. This slight difference for the same fibre volume fraction can be explained due to the variability of the natural constituents of the fibre. Plant fibre reinforcements can exhibit significant inconsistency in their properties. Chemical composition, dimensions, and surface density of the fibre can be affected due to the conditions of the growing [27-28]. In the same way, maximum percentage weight gain for the specimens with 8 layers of flax (0.55 fibre volume fraction) immersed for 768h, is 8.71% for tensile samples, and 9.76% for flexural samples.

As can be see, for all the samples, the process of water absorption is at the beginning linear. After it slows and finally after extended immersion time, the samples approaches to the saturation stage. Therefore, for all the samples, its behavior of water absorption can be modeled as diffusion process type Fickian. As the fibre volume fraction increases, for all samples, the initial rate of the process and the maximum water absorption increases. This phenomenon can be explained [29] by the hydrophilic nature of vegetable fibres, as flax fibres, due to they are cellulose fibres. If the vegetal fibres are exposed to a process of water absorption, the fibre swells. Besides, as a result of the swelling, microcracks can appear in a brittle matrix as epoxy resin, and in turn can to lead to a large transport of water through the fiber matrix interface.

Table 3 shows saturation water absorption values and the diffusion coefficients calculated for water immersed specimens at room temperature (23°C). The results show that the diffusion coefficient and maximum water content values increases as the fibre content increase. Samples with a higher fibre content, have a greater diffusion coefficient, due to the absorption of water is higher, as a result of a content of cellulose higher. The formation of microcracks at the interface region, induced by fibre swelling, can increase the diffusion transport of water via them. Furthermore a capillarity mechanism become active, water molecules flow through the interface of fibre and matrix, leading to a greater diffusivity [30]. The difference of diffusion coefficient values for the same fibre volume fraction composites, can be explain again, due to the scattering of natural constituents of the fibre, and it can be assumed.

Table 3: Water absorption and diffusion coefficients of flax fiber composites after the immersion in water.

Fibre volume (%)	Saturation water absorption M_s (%)	Slope (k)	Diffusion coefficient, $D, \times 10^{-6} \text{ (mm}^2/\text{s)}$
40 (6 layers flax)			
Tensile specimen	6.23	6×10^{-5}	1.63
Flexural specimen	6.56	6×10^{-5}	1.47
55 (8 layers flax)			
Tensile specimen	8.71	1×10^{-4}	2.32
Flexural specimen	9.76	1×10^{-4}	1.85

3.2. Effect of water absorption on the mechanical properties

3.2.1. Tensile properties

Figures 4 and 5 show the results of the tensile strength and strain versus fibre volume respectively, for the samples without (dry) and with water absorption (768h water immersed). For the dry samples, its tensile strength to increase with the increase of fibre content. This enhancement in flax reinforced composite strength is the result of higher loads supported by the fibres, due to the higher load transfer from the matrix to them. As it can be seen, the water immersed samples have a tensile strength higher compared to tensile strength of the dry samples. It may be attributed to the swelling of the fibres as a result of the water absorption in high quantities. The gaps between the fibre and the matrix that can appear during manufacturing process due a poor impregnation or the shrinkage of the resin cure, could be filled up, and therefore can eventually to lead to an improvement of the mechanical properties, in this study, an increase of the tensile strength.

This effect was reported by Karmaker et al. [31], it was studied if the fibre swelling by the water absorption, could to fill up the gaps between jute fibers and polypropylene matrix, as a result of the thermal shrinkage of the matrix melt. To fill up these gaps, can result, during the fracture stage, in a higher shear strength between the fibers and matrix. Dhakal et al. [13] found that the ultimate tensile stress of hemp reinforced unsaturated polyester composites with a fibre volume fraction of 0.26 (5 layer non-woven hemp fibre) after a period of water immersion, was higher compared to same samples without water absorption. It was also attributed to the fill up of the gaps between fibre and the matrix, as a result of the swelling of the fibre.

The microcracks that can appear in a brittle matrix (as a epoxy resin) due to the fibre swelling, can to lead to a weak bonding between the fibres and the matrix, and in turn can to lead to composite failure. However in this study, this effect seems to have less influence. The resin used as matrix is a epoxy resin modified with the addition of epoxidized pine oil. Epoxidized vegetables oils (*EVO*) can to form elastomeric networks [32] as a result of its polymerization with the suitable curing agent. *EVO* can be added into conventional synthetic epoxy resin to be used as natural plasticizer or toughening additive [33-35] to reduce its rigid and brittle behavior.

After immersion in water, Figure 4 shows that the tensile strength of the samples reinforced with 6 flax layers, increases an 10%, and the same behavior is observed for the samples with 8 layers, where the tensile strength increases a 35%.

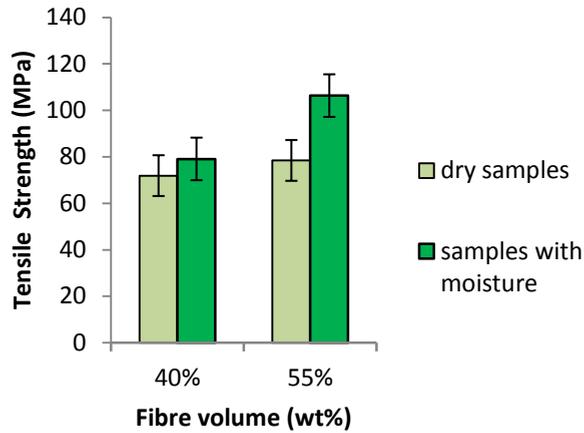


Figure 4: Tensile strength versus fibre volume.

As can be seen in Figure 5, for all the samples with water absorption, the tensile strain values increase compared to the values of the dry samples. For 40 wt% flax reinforced samples, the strain increases an 51% and an 27% for 55 wt% flax samples. It can be due to the water absorption causes the plasticization of flax composite samples. As it was reported for similar composites [36-37], the water absorbed by the composite, causes mainly the swelling of natural reinforcement, but also the plasticization of both, the resin and the natural fibres.

Dhakal et al. [13] have reported similar results for hemp fibre reinforced unsaturated polyester composites, where it was found that the failure tensile strain values for samples with different fibre volume fractions, increase after of water absorption process, compared to the values obtained before the immersion in water.

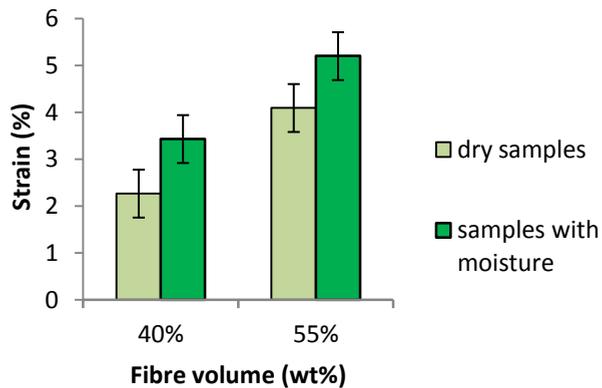


Figure 5: Tensile strain versus fibre volume.

The effect of water absorption on mechanical properties of the composite can be understood if it is studied its effect on their constituents, the matrix, the fibre and the fibre-matrix interface region. The SEM micrographs of the tensile fracture surface of composite specimens supports these results.

3.2.2. SEM micrograph of tensile fracture surface

Figure 6 (a,b) shows the SEM images of the tensile fracture surface of flax reinforced epoxy composites without water absorption (dry samples) with fibre contents of 40 and 55wt% respectively. Fibre breakage, matrix fracture, fibre debonding and fibre pull-outs can be observed after tensile test for both composites. It is clearly seen in the images, the fibre content on the fracture surface. The composite with lower fibre content (40wt%) shows an increase in matrix rich regions compared to the composite with higher fiber content (55wt%). Lower fibre content will lead to low mechanical properties, due to there is less fibres that can to support the transferred load from the matrix.

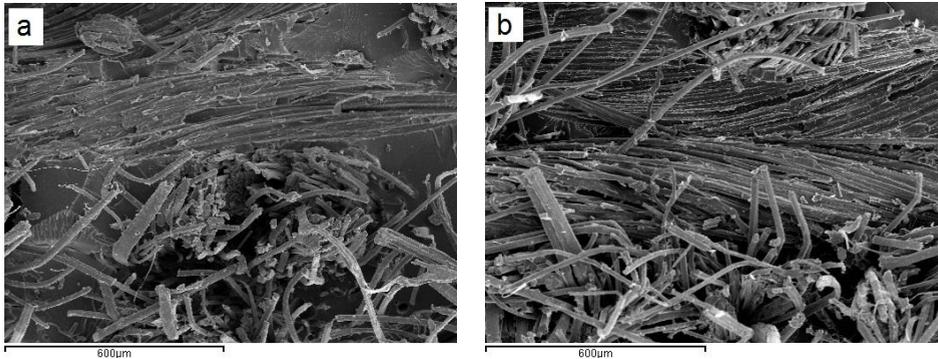


Figure 6: SEM tensile fracture images of dry composite samples with fibre content (a) 40wt%, (b) 55wt%.

For all water immersed samples in Figure 4, tensile strength increased compared to the dry specimens. Water caused the swelling of the fibres, and it was attributed to the fill up of the gaps between the fibre and the matrix. This effect could lead specifically to an increase in the mechanical properties of the composite. Gaps formed during the manufacturing process due to a poor impregnation of the reinforcement or to thermal shrinkage of the resin cure. With the swelling of the fibre, the empty space fibre-resin can disappear, and the fibres exert pressure on the matrix, that results in a perfect adhesion. The SEM image in Figure 7(a,b) show matrix region for 40wt% fibre reinforced sample in dry conditions and for 40wt% water immersed sample respectively. This SEM image shows an enhanced or stronger bonding between the fibers and the matrix in wet conditions compared to the other sample in dry conditions, that results in a more efficient transfer of stress along the fibre-matrix interface before composite failure. Therefore in this case, it results in an increase of the composite strength after water immersion. Similar effect was also observed in dry and water immersed samples with 55wt% fibre content.

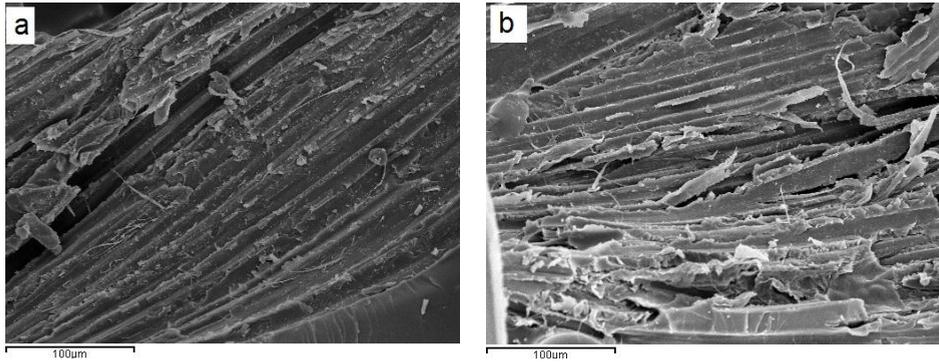


Figure 7: SEM images of fibre-matrix adhesion of 40wt% fibre content samples (a) in dry conditions and (b) after water immersion.

In addition, the fracture surface of dry samples after tensile test, showed flax fibre breakage in a more brittle manner, compared to fracture surface of water immersed samples, as it can be observed in Figure 8 (a,b) for 40wt% fiber content composite sample. In wet conditions, it is seen that fibre surface is rougher and some split into thinner fibrils occurs, caused by water absorption. The plasticization of flax composite samples caused by water absorption, was found to increase the tensile strain values of all samples after water immersion compared to dry samples. The matrix rich zones seem to show the same behavior before and after of the water absorption, and besides, it is not perceptible microcracks in the matrix around the fibre, in the case of the water immersed samples, maybe due to the higher flexibility of the epoxy resin used. Similar fracture surface was also observed in dry and water immersed samples with 55wt% fibre content. Note that wet samples probably lost part of the water uptake during the sample preparation for SEM.

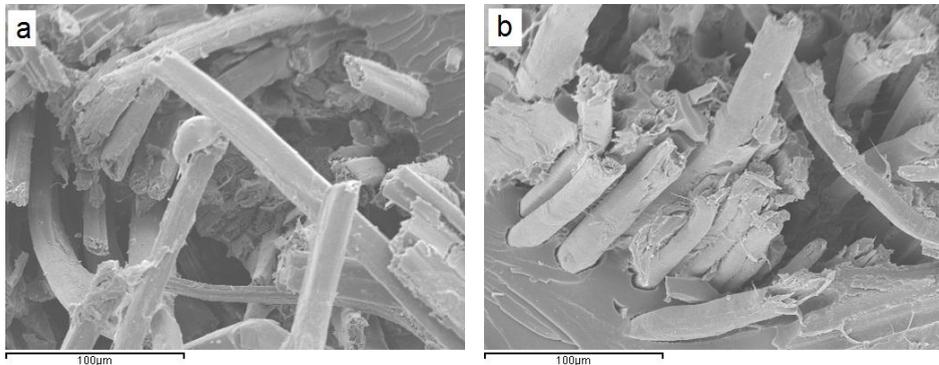


Figure 8: SEM images of fracture surface and fibre breakage (a) dry composite sample (b) water immersed composite sample.

3.2.3. Flexural properties

Figures 9 and 10 show the results of the flexural strength and strain versus fibre volume respectively, for the samples without (dry) and with water absorption (768h water immersed).

For the dry samples flexural strength increased as fibre content increases. This enhancement of the composites flexural strength is due to the increase of transferred load to the fibres, because of the higher adhesion at interface zone (fibre-matrix) region, and due to the property of cellulose fibres as flax fibre to support bending loads [38]. The flexural failure mode for both, dry and water immersed samples, occurs in the same way. The specimen fails suddenly in a linear mode at the bottom surface of the specimen. As a result of there is not interlaminar failure at the thickness of the specimen, shear failure mode do not occurs.

As the fibre volume fraction increases (Fig. 9), flexural strength for water immersed samples decreases. This decrease can be attributed to the increase in the percentage of water absorption, that can lead to the formation of higher number of microcracks as a result of fibre swelling. Which in turn weakens fibre matrix interface region when bending loads are applied. In this study, to observe that the 6 flax layers samples (40wt% fiber content), have a flexural strength higher after water immersion, compared to dry samples, it was found an increase of 25.5%. It could be due to swelling of the fibres, previously mentioned, that can fill up the gaps between fibre and matrix, increasing the bonding between them, that results in an increase of mechanical properties. However for 55%wt specimens (8 layer flax), flexural strength of the water immersed samples decreases by 20% compared to dry samples.

An increase of water absorption quantity (Figure 3) as occurs in the 55%wt fibre flexural specimens compared to 40wt% fibre specimens, decrease their flexural strength. It may be caused by the weak interfacial adhesion between fibre and matrix [15], as a result of the appearance of hydrogen chemical bonds between the cellulose fibre (flax fibres) and the water molecules [37].

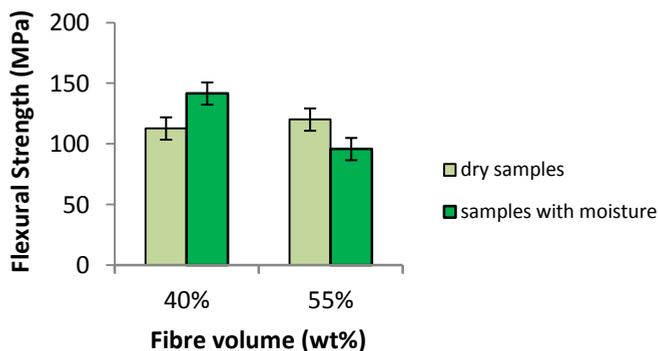


Figure 9: Flexural strength versus fibre volume.

Flexural strain of the samples with water absorption, as can be seen in Figure 10 increased compared to dry samples. After water immersion, once the loss of cellulose has taken place [39] natural fibre reinforced composites approach to be ductile. The molecules of water behave as a plasticizer elements, leading to an increase of the maximum strain of the composite after water absorption [40].

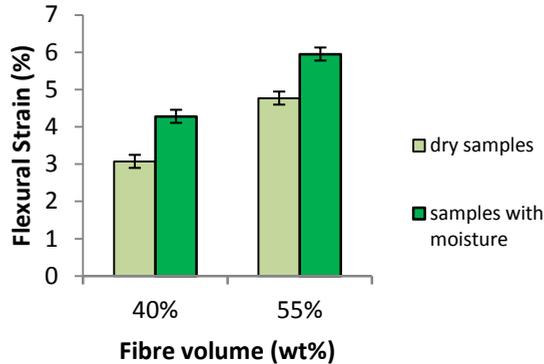


Figure 10: Flexural strain versus fibre volume.

3.2.4. Effect of water absorption on tensile and flexural modulus

Table 4 lists the obtained values of tensile and flexural modulus of the samples without (dry) and with water absorption (wet-768h water immersed) after tensile and flexural tests. It was found a change in the values of modulus as a result of the water absorption. Tensile modulus decreased for all samples after water immersion compared to dry specimens. Tensile modulus decreases a 28% and 21% for 0.4 and 0.55 fiber volume fraction samples, respectively.

Tensile modulus as a dependent on the fibre property in a composite material can be affected as a result of water absorption. Whereas the tensile strength of the composite is more sensitive to fibre-matrix interface region properties.

Table 4: Tensile and flexural modulus values of flax composite

Composite specimens	Fibre volume (wt%)	Tensile modulus (GPa)		Flexural modulus (GPa)	
		Dry	Wet	Dry	Wet
6 Layer flax	40	7.24	5.16	7.77	8.67
8 Layer flax	55	7.67	6.06	6.96	4.82

Water absorption does not affect in negative way at the flexural modulus. The effect of water absorption is different depending on the fibre volume fraction. Flexural modulus of 40wt% fibre content wet specimens increases an 11% compared to dry samples. However, flexural modulus decreases in specimens with an higher fibre content, hence higher water content. The flexural modulus of 55wt% fibre wet samples, decreases by 30% compared dry samples. It is possible to assume that the effect of the water absorption on the fibre and its effect on the modulus to be less critical for flexural failure than in tensile failure mode.

4. Conclusions

This study showed that RTM process could be used to produce high performance natural fibre composites with flax fibre fabric and bioepoxy matrix. This process is an environmental friendly alternative to the use of petroleum-based synthetic fibers and resins. The effect of water absorption on the mechanical properties of flax reinforced bioepoxy composites has been studied by the immersion of the samples in water at room temperature. It shows that water absorption increases with an increase in fibre weight fraction due to a higher cellulose content. At room temperature, it was found that composites follows water absorption Fickian behavior. The diffusion coefficient values obtained in the order of 10^{-6} mm²/s, are in agreement with the range of values reported, for another natural fibre reinforced composites. It can be concluded that the results suggest that swelling of flax fibers in the composite material as a result of water absorption can have positive effects on mechanical properties. Tensile strength of all water immersed studied specimens is higher compared the dry samples due to a stronger interfacial bonding between the fiber and the matrix. Flexural properties decreases as water absorption content increases. Tensile modulus was found to decrease with water absorption as a sensitive property of the fibre. Flexural modulus decreases in higher fibre content specimens after water absorption. This flax fibre composites show their potential use in outdoor applications due to the exposure to water absorption do not affect negatively in their mechanical properties.

Acknowledgments

This research is supported by the Spanish Ministerio de Ciencia e Innovación, projects: PAID-05-11, DPI 2010-20333 and DPI 2013-44903-R-AR.

Conflict of Interests

The authors declare that there is no conflict of interests regarding the publication of this paper.

References

- [1] Green Composites. Polymer composites and environment. Ed. Caroline Baillie. Woodhead Publishing Limited. Cambridge, England 2004.
- [2] Netravali A.N, Huang X, Mizuta K. Advanced “green” composites. *Advanced Composite Materials*, 2007, 16, 269-282.

- [3] La Mantia F.P, Morreale M. Green composites: A brief review. *Composites Part A*, 2011, 42, 579-588.
- [4] Saheb DN, Jog JP. Natural fiber polymer composites: a review. *Advances in Polymer Technology*, 1999, 18, 351-363.
- [5] Wambua P, Ivens J, Verpoest I. Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics?. *Composite Science Technology*, 2003, 63, 1259-1264.
- [6] Summerscales J, Dissanayake N, Virk A, Hall W. A review of bast fibres and their composites. Part 1 – Fibres as reinforcements. *Composites Part A*, 2010, 41,1329-1335.
- [7] Summerscales J, Dissanayake N, Virk A, Hall W. A review of bast fibres and their composites. Part 2 – Composites. *Composites Part A*, 2010, 41,1336-1344.
- [8] Karus M, Kaup M. Natural fibres in the European automotive industry. *Journal of Industrial Hemp*, 2002, 7, 119-131.
- [9] Puglia D, Biagiotti J, Kenny JM. A review on natural fiber based composites Part II: application of natural reinforcements in composite materials for automotive industry. *Journal of Natural Fibers*, 2004, 1, 23-65.
- [10] Uddin N, Kalyankar R. Manufacturing and Structural Feasibility of Natural Fiber Reinforced Polymeric Structural Insulated Panels for Panelized Construction. *International Journal of Polymer Science*, 2011, Article ID 963549, 7 pages, doi:10.1155/2011/963549
- [11] Xie Y, Hill C.A.S, Xiao Z, Militz H, Mai C. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. *Composites Part A*, 2010, 41, 806-819.
- [12] Kabir M.M, Wang H, Lau K.T, Cardona F. Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview. *Composites Part B*, 2012, 43, 2883-2892.
- [13] Dhakal H.N, Zhang Z.Y, Richardson M.O.W. Effect of water absorption on the mechanical properties of hemp fibre reinforced unsaturated polyester composites. *Composite Science Technology*, 2007, 67, 1674-1683.
- [14] Alamri H, Low I.M. Mechanical properties and water absorption behaviour of recycled cellulose fibre reinforced epoxy composites. *Polymer Testing*, 2012, 31, 620-628.
- [15] Osman E, Vakhguel't A, Sbarski I, Mutasher S. Water absorption behaviour and its effect on the mechanical properties of kenaf natural fiber unsaturated polyester composites. *18th Int. Conference on Composite Materials*, 2011.
- [16] Karmaker AC. Effect of water absorption on dimensional stability and impact energy of jute fibre reinforced polypropylene. *Journal of Material Science Letter*, 1997, 16, 462-464.
- [17] Espert A, Vilaplana F, Karlsson S. Comparison of water absorption in natural cellulosic fibers from wood and one year crops in polypropylene composites and its influence on their mechanical. *Composites Part A*, 2004, 35, 1267-1276.
- [18] Ahmad S.H, Bonnia N.N, Zainol I, Mamun A.A, Bledzki A.K. Polyester-kenaf composites: effects of alkali fiber treatment and toughening of matrix using liquid natural rubber. *Journal of Composite Materials*, 2011, 45, 203-217.
- [19] Collings TA. Moisture absorption–Fickian diffusion kinetics and moisture profiles. In: Jones FR, editor. *Handbook of polymer fibre composites*. UK: Longman Scientific and Technical. 1994, 366-371.
- [20] Shen CH, Springer G. Moisture absorption and desorption of composite materials. *Journal of Composite Materials*, 1999, 10, 2-20.
- [21] Holbery J, Houston D. Natural-fiber-reinforced polymer composites in automotive applications. *JOM*, 2006, 58, 80-86.

- [22] Francucci G, Rodriguez E. Processing of plant fiber composites by liquid molding techniques: An overview. *Polymer Composites* 20014, DOI: 10.1002/pc.23229.
- [23] UNE-EN ISO 62: 2008. Plastics. Determination of water absorption.
- [24] Wang W, Sain M, Cooper P.A. Study of moisture absorption in natural fiber plastic composites. *Composite Science Technology*, 2006, 66, 379-386.
- [25] UNE-EN ISO 527-4:1997. Plastics. Determination of tensile properties. Part 4: Test conditions for isotropic and orthotropic fibre-reinforced plastic composites.
- [26] UNE-EN ISO 14125:1999. Fibre-reinforced plastic composites. Determination of flexural properties.
- [27] Charlet K, Jernot JP, Gomina M, Bréard J, Morvan C, Baley C. Influence of an Agatha flax fibre location in a stem on its mechanical, chemical and morphological properties. *Composite Science Technology*, 2009, 69, 1399-1403.
- [28] Destaing F, Jernot J.P, Jouannot-Chesney P, Gomina M, Bréard J. Comparison of morphological and mechanical properties of seven varieties of flax fibres. *18th Int. Conference on Composite Materials*. 2011.
- [29] Bismarck A, Askargorta IA, Springer J, Lampke T, Wielage B, Stamboulis A. Surface characterization of flax, hemp and cellulose fibres; surface properties and the water uptake behaviour. *Polymer Composites*, 2002, 23, 872-894.
- [30] Marom G. The role of water transport in composite materials. In: Comyn J, editor. *Polymer permeability*, chapter 9. Elsevier Applied Science, 1985.
- [31] Karmaker AC, Hoffmann A, Hinrichsen G. Influence of water uptake on the mechanical properties of jute fibre reinforced polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 1994, 54, 1803-1807.
- [32] Nevin C, Moser B. Vinyl oil monomers. I. Vicinal methacryloxy-hydroxy soy oils. *Journal of Applied Polymer Science*, 1963, 7, 1853-1866.
- [33] Miyagawa H, Mohanty A.K, Misra M, Drzal L.T, Thermo-Physical and Impact Properties of Epoxy Containing Epoxidized Linseed Oil, 2: Amine-Cured Epoxy. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2004, 289, 636-641.
- [34] Jin F.L, Park S.J. Thermomechanical behavior of epoxy resins modified with epoxidized vegetable oils. *Polymer International*, 2008, 57, 577-583.
- [35] Zhu J, Chandrashekhara K, Flanigan V, Kapila S. Curing and mechanical characterization of a soy-based epoxy resin system. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 91, 3513-3518.
- [36] Singh B, Gupta M, Verma A. The durability of jute fibre-reinforced phenolic composites. *Composite Science Technology*, 2000, 60, 581-589.
- [37] Acha B.A, Marcovich N.E, Reboredo M.M. Physical and mechanical characterization of jute fabric composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 98, 639-650.
- [38] Biagiotti J, Puglia D, Kenny J.M. A Review on Natural Fibre-Based Composites - Part I. Structure, Processing and Properties of Vegetable Fibres. *Journal of Natural Fibers*, 2004, 1, 37-68.
- [39] Joseph PV, Rabello MS, Maattoso LHC, Joseph K, Thomas S. Environmental effects on the degradation behavior of sisal fibre reinforced polypropylene composites. *Composite Science Technology*, 2002, 62, 1357-1372.
- [40] Stamboulis A, Baillie CA, Peijs T. Effects of environmental conditions on mechanical and physical properties of flax fibers. *Composites Part A*, 2001, 32, 1105-1115.

6.3 DEGRADACIÓN TÉRMICA

En la fabricación de un composite, además de la selección adecuada de los materiales, fibra y matriz, es importante conocer, el comportamiento o respuesta del composite durante un proceso de degradación a lo largo de un periodo de tiempo. En el caso particular abordado en este estudio, la utilización de fibra natural como refuerzo, hace todavía más importante, conocer cómo pueden afectar a las fibras los diferentes procesos de degradación, y por extensión, su efecto sobre las propiedades del composite. Son varios los procesos de degradación que pueden afectar a las fibras naturales: degradación térmica, degradación por absorción de agua, fotodegradación y biodegradación.

En este capítulo se ha estudiado previamente, el comportamiento de las fibras ante el proceso de absorción de agua y su efecto en las propiedades mecánicas del composite. A continuación, se analizará mediante termogravimetría (*TGA*), la estabilidad térmica del tejido de fibra de lino utilizado, para conocer cómo se degrada con la temperatura. Asimismo, se estudiará también para el green composite resultante. Los procesos de fotodegradación y biodegradación de la fibra natural, por efecto de la radiación ultravioleta y los organismos biológicos, respectivamente, no han sido abordados en el presente estudio, y pueden serlo en futuros trabajos.

Degradación térmica del tejido de lino

Conocer la degradación térmica del tejido de lino usado como refuerzo, es de vital importancia, para asegurar las condiciones del proceso de fabricación del green composite. En el caso de la fabricación del composite por procesos LCM, la fibra natural podría verse degradada por la temperatura alcanzada, como resultado de varios aspectos: si el composite se somete a un ciclo de curado (tiempo-temperatura) a

elevada temperatura, o especialmente, por la propia reacción de curado exotérmica de la resina.

En las fibras naturales [14-15], su componente mayoritario, la celulosa, se descompone en un rango de temperatura entre 325-400 °C y se caracteriza por una baja masa residual final. La hemicelulosa se descompone a menor temperatura, entre 225-325 °C, debido a que es más fácil de hidrolizar que la celulosa. Finalmente, la lignina presenta la descomposición térmica en un rango más amplio, entre 200-600 °C, siendo el componente que contribuye de forma mayoritaria a la formación del residuo.

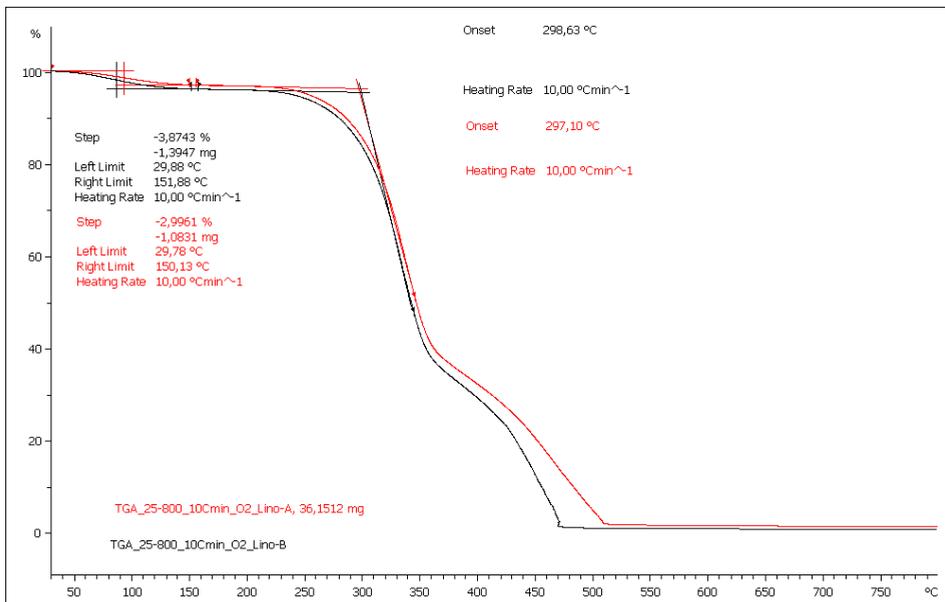


Figura 6.14: Curvas TG de descomposición térmica para muestras de tejido de lino

La degradación térmica del tejido de lino ha sido analizada mediante ensayo termogravimétrico (TGA), en condiciones dinámicas, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, bajo atmósfera de oxígeno. La Figura 6.14 muestra las curvas termogravimétricas (curvas TG) obtenidas, donde se representa la pérdida de masa con la temperatura para dos muestras de tejido (curva A-roja y B-negra), a esa velocidad de

calentamiento. El comportamiento de ambas muestras es similar, presentando sólo una ligera diferencia hacia el final del proceso, alrededor de 450 °C, que se atribuye a la variabilidad intrínseca de la naturaleza de la fibra. Si se toma como referencia una de las curvas, la curva roja del *ensayo A*, se puede observar, que son varias las zonas de pérdida de masa. La primera zona, de 30 a 150 °C, donde se produce la pérdida de la humedad de las fibras, alrededor de 100 °C, con una pérdida de masa aproximada del 3% (*step*: -2,996%). La segunda zona, de 220 a 510 °C, muestra un complejo proceso de descomposición térmica, donde se solapan los procesos de descomposición térmica de los diferentes componentes de la fibra (hemicelulosa, celulosa, pectina, lignina), con una temperatura pico calculada de 356 °C (*peak*: 356,86°C), asociado a la descomposición térmica de la celulosa. La descomposición térmica de la celulosa, se inicia a la temperatura de 297 °C, (*onset*: 297,10 °C), que se alcanza en el inicio de la caída de la curva termogravimétrica. Como la celulosa es el componente mayoritario en la fibra de lino (71%, *Tabla 2.3 - Capítulo 2*), ésta es la temperatura máxima que se debería alcanzar, durante la fabricación del composite, si se quiere garantizar la estabilidad térmica del refuerzo. Es decir, será la temperatura máxima (297 °C) hasta la que se puede trabajar con el tejido sin que se degrade. Adicionalmente, en esta segunda zona, aparecen solapadas a menores temperaturas, la descomposición del resto de componentes de la fibra. Entre 220 y 310 °C se produce la descomposición de la hemicelulosa y pectina, y hacia el final de la curva, sobre los 450 °C, la degradación de la lignina. La pérdida de masa de la muestra es prácticamente total, no generándose residuo, al haberse realizado en atmósfera oxidante.

La resina bioepoxi utilizada, tiene un uso industrial previsto de curado a temperatura ambiente, aunque el fabricante recomienda un post-curado de la misma a 50 °C. De acuerdo a esto, el refuerzo no se va a ver afectado por la temperatura, por la realización de un ciclo de curado o de post-curado en la pieza, al ser en este último caso la temperatura de 50°C muy inferior a la temperatura de inicio de la descomposición de la hemicelulosa (220 °C), o de la celulosa (297 °C). Respecto a la

reacción exotérmica del curado, la medida de la viscosidad durante el curado a temperatura ambiente, realizada en el *Capítulo 5*, mostró que la temperatura en la resina alcanzaba un valor en torno a 124 °C. Considerando la transferencia de calor de la resina con el molde y el refuerzo, fríos a temperatura ambiente durante la fabricación, la temperatura final alcanzada en el refuerzo será inferior a dicho valor, y en cualquier caso, inferior a la temperatura de inicio de la degradación del refuerzo.

Los resultados muestran por tanto, que la utilización del refuerzo de fibra de lino, permite fabricar el green composite mediante procesos LCM, asegurando que no va a verse degradado por efecto de la temperatura. La estabilidad térmica del refuerzo está garantizada durante la fabricación.

Degradación térmica del green composite

Para estimar la influencia de la temperatura en la degradación del composite durante su vida útil, se ha realizado un análisis termogravimétrico a dos muestras de composite, en las mismas condiciones del análisis realizado al tejido, velocidad de calentamiento de 10 °C/min y en presencia de oxígeno. La *Figura 6.15* muestra las curvas termograviméticas (TGA) obtenidas, donde se representa la pérdida de masa de cada muestra de composite con la temperatura. Ambas muestras presentan idéntico comportamiento. Como se puede observar, el composite presenta un proceso de descomposición térmica comprendido entre 120 y 700 °C, con dos zonas de pérdida de masa, pero no se produce pérdida de masa apreciable hasta alcanzar al menos los 200°C. La temperatura de inicio de la descomposición en la primera zona es de 323 °C, que corresponde al *Onset* de la caída de la curva. Ésta será la temperatura máxima hasta la que podrá utilizarse el composite, sin que se degrade por efecto de la temperatura.

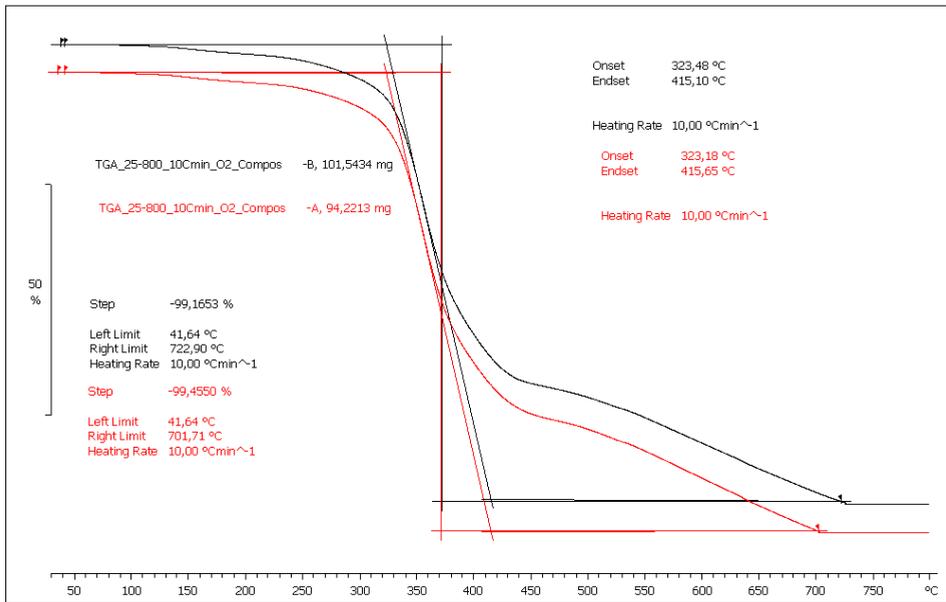


Figura 6.15: Curvas TG de descomposición térmica para muestras del composite lino-bioepoxi

Las curvas TG del composite, presentan similitud en su forma, con respecto a las curvas TG a 10 °C/min, del tejido y de la resina bioepoxi. Esta última vista anteriormente, en el *Capítulo 5 (Figura 5.8)*, donde la resina, presentaba dos procesos de degradación o descomposición térmica que han sido analizados, con una temperatura de inicio (*Onset*) para el primer proceso de 333 °C (*Tabla 5.4 - Capítulo 5*), a la velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

De acuerdo a estos resultados, la estabilidad térmica del green composite durante su vida en servicio está garantizada, dado que debe alcanzarse una temperatura 323°C, para iniciarse su proceso de termodegradación.

6.4 GREEN COMPOSITE SÁNDWICH

6.4.1 Introducción

El Green Composite lino-biepoxi desarrollado, ha sido utilizado como laminado para conformar una de las láminas o “pieles” de una estructura de tipo sándwich asimétrico con núcleo de corcho. Este estudio se ha realizado en el seno del Grupo de Investigación, en colaboración con el Doctorando René Hoto. El Dr. R. Hoto ha culminado recientemente su Tesis Doctoral [16] sobre la *“Fabricación mediante procesos de transferencia de resina y caracterización mecánica de materiales compuestos a partir de matrices poliméricas reforzadas con fibra de basalto”*.

El objetivo de esta colaboración ha sido el desarrollo de un material novel, tipo sandwich asimétrico, a partir de fibras naturales (lino, basalto) y núcleo de corcho, en matriz de resina epoxi de origen renovable, y el proceso de laminado manual asistido por vacío, para su fabricación. Este material se ha denominado como *“low-cost green composite asymmetric sandwich”*, y está formado por *“flax-cork-basalt bio-based epoxy sandwich”*. Cada una de las pieles es un laminado de composite diferente, uno utiliza tejido de fibra de lino y otro tejido de fibra de basalto, ambas fibras naturales, de origen vegetal y mineral respectivamente. Se han realizado cuatro tipos de sándwich, en función del número de capas de tejido (2 o 3) en cada una de las pieles y a su vez del tipo de núcleo de corcho utilizado, corcho original sin modificar, o corcho que previamente ha sido impregnado manualmente con la bioresina para el cierre de los poros. Para todos los laminados se ha utilizado la resina bioepoxi de uso general (SUPER SAP® 100 Epoxy, Entropy Resins, USA).

Se ha estudiado el comportamiento a flexión del sándwich mediante ensayo a flexión en tres puntos, en función de la posición del laminado (de lino o de basalto) en

la superficie de aplicación de la carga. Asimismo, se estudia el comportamiento de absorción de agua del sandwich durante doce días.

El análisis de los resultados experimentales obtenidos y las conclusiones han dado lugar a la siguiente contribución:

- ***Flexural behavior and water absorption of asymmetrical sandwich composites from natural fibers and cork agglomerate core***

publicada en la revista indexada *Materials Letters*, 2014.

Con posterioridad a su publicación en Abril de 2014, a lo largo de este año 2015, dicho trabajo ya ha sido citado en otros estudios similares [17-18] sobre la caracterización mecánica y fabricación de *green sandwich*. En el trabajo de Macunso et al. [17] se desarrolla un sándwich simétrico de tejido de lino y núcleo de corcho, ambos materiales proceden de los mismos proveedores como en nuestro trabajo, y han empleado laminado manual o infusión en matriz de resina epoxi para su fabricación. Por su parte, Mohareb et al. [18] desarrollan un sándwich asimétrico de tejido de lino y de yute con núcleo leñoso y matriz de poliéster, mediante el proceso de VARTM.

6.4.2 Resultados y discusión

“Flexural behavior and water absorption of asymmetrical sandwich composites from natural fibers and cork agglomerate core”

R. Hoto, G. Furundarena, J.P Torres, E. Muñoz, J. Andrés, J.A. García.

Materials Letters, 2014, vol. 127, 48-52.

FLEXURAL BEHAVIOUR AND WATER ABSORPTION OF BIO-BASED ASYMMETRICAL SANDWICH COMPOSITES FROM NATURAL FIBERS AND CORK AGGLOMERATE CORE

R. Hoto^{*a}, G. Furundarena^a, J.P Torres^b, E. Muñoz^a, J. Andrés^c, J.A. García^a

^a Universitat Politècnica de Valencia. Camino Vera s/n, 46022, Valencia (Spain).

^b Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales, U. Nac. de Mar del Plata, Argentina

^c Universitat Jaume I, Avenida de Vicent Sos Baynat, 12071 Castellón, (Spain).

* Corresponding author: e-mail: reho@etsid.upv.es

Abstract

This work addresses an experimental investigation concerning flexural and water absorption behavior of a novel low-cost green composite asymmetric sandwich. For specimen manufacturing, an agglomerate cork panel and natural fiber reinforcements, namely basalt and flax fiber were used. A bio-based epoxy resin was used as matrix and the specimens were manufactured using vacuum assisted hand lay-up. For some specimens the core material was altered allowing resin infiltration between the granules. Results show that both, the core type and specimens' stance influence the flexural behavior. More importantly, all specimens showed a very good energy absorption behavior during bending tests. The water absorption of the specimens was significantly reduced by the infiltration of resin inside the core material. These attractive performances reveal that the green composites based sandwich proposed in this work can be a good alternative to traditional ones.

1. Introduction

Environmental concerns and increasingly social pressure for the use of less harmful composites materials have aroused a paradigm shift towards using natural fibers as substitute for synthetic and nonrenewable reinforcements. This fact has given rise to what is commonly called “Green Composites”, namely those obtained from lower environmental impact raw materials from biodegradable or renewable sources. Such ecofriendly raw materials can be natural fibers extracted from plants as flax or hemp [1,2] or those having a mineral origin as basalt fiber. Natural fiber like hemp, sisal, basalt, has been extensively studied during the last years [3]. Recent developments in the field of composites materials have shown that “Green Composites” can be, from the viewpoints of mechanical performance, manufacturing costs and environmental footprint, a good alternative to traditional reinforcements [4-6]. Masoodi et al. [7] combined cellulose fibers with bio-based epoxy mainly obtained from co-products of bio-fuel production, and results showed significant mechanical properties. However, significant obstacles for structural applications of “Green composites” still exist. These obstacles include low thermal stability during processing, hydrophilic nature, poor adhesion with matrix and trustfulness in the use of natural fibers and their composites. Also, sandwich structures are increasingly used in transportation vehicles and civil infrastructures due to their high stiffness/strength-to-weight ratio. Nevertheless in most

of these applications, sandwiches are mainly manufactured in the conventional symmetric configuration [8-10], besides only a few studies deal with the asymmetrical configuration [11-13]. The objectives of the present work are to manufacture basalt/flax/cork asymmetric sandwich via a low cost manufacturing process and to investigate the effects of the loading conditions during three-point bending tests and the water absorption behavior.

2. Materials and methods

For the present work, flax-cork-basalt (FCB) bio-based epoxy sandwiches have been manufactured using vacuum assisted hand lay-up process (Fig. 1). Basalt fiber fabric (400g/m², Kammeny Vek, Russia) was used as reinforcement for one of the two face-sheets of the asymmetric sandwich panels. The other face-sheet was made of flax fabric (200g/m², Lineo, Belgium). Bio-based epoxy resin system (SuperSap100/1000, Entropy Resins) was used as matrix. SuperSap100/1000 is a bio-based epoxy system with a bio-content per mass up to 37%, where petroleum-based raw materials have been substituted with bio-based ones. Commercially available cork board (CORECORK[®]NL20, Amorim Corporation, Portugal) was selected as core material [14]. After the hand laying-up step, vacuum bagging operation was performed to ensure a good adhesion between each components of the sandwiches. This operation is a very important step in obtaining a good quality part. All the sandwich panels were removed from the vacuum bag after 24h, and then post cured for 2h at 50°C in an oven. A second batch of specimens was obtained by the same manufacturing process, but the main difference resides in the fact that the cork sheets was previously coated with a very thin layer of resin and cured for 24h at room temperature to prevent resin infiltration inside the core during vacuum bagging operation. The resulting 500 x 900 mm² panels were cut into specimens of 200 mm length, 30 mm wide using diamond-tipped circular saw, see Table 1.

Flexural strength was determined for all the specimens, using three-point bending test method in accordance with ISO 14125. Tests were performed using Instron 5960 universal testing machine equipped with a 30kN load cell at a rate of 2 mm/min (Fig. 1d). Since sandwich specimens were asymmetric, each type of specimen has been tested in two different stances (Basalt Up or Flax Up) as shown in Fig. 1b. Flat wise compression tests on the two different core materials were performed following EN ISO 844 standard. Squared specimens of 25 mm sides were tested under controlled displacement at a rate of 0.5 mm/min. For each core type, ten identical specimens were tested and average result was obtained.

To determine the water absorption behavior, tests were conducted in accordance to ASTM D 570. Five specimens from the different sandwich panels were immersed in de-ionized water bath, at room temperature (23°C) and atmospheric pressure. The amount of water absorbed was measured every 24h for 12 days. After each time period, the specimens were taken out from the water and first dried using tissue paper to remove the excess of water on the surface before the weight was recorded (W_b). The same procedure was applied to specimens of infused (MC, *modified core*) and non-infused cork panels (OC, *original coated core*). The percentage of apparent weight gain was then calculated according to:

$$\text{WaterAbsorption (\%)} = \frac{W_a - W_b}{W_b} \quad (1)$$

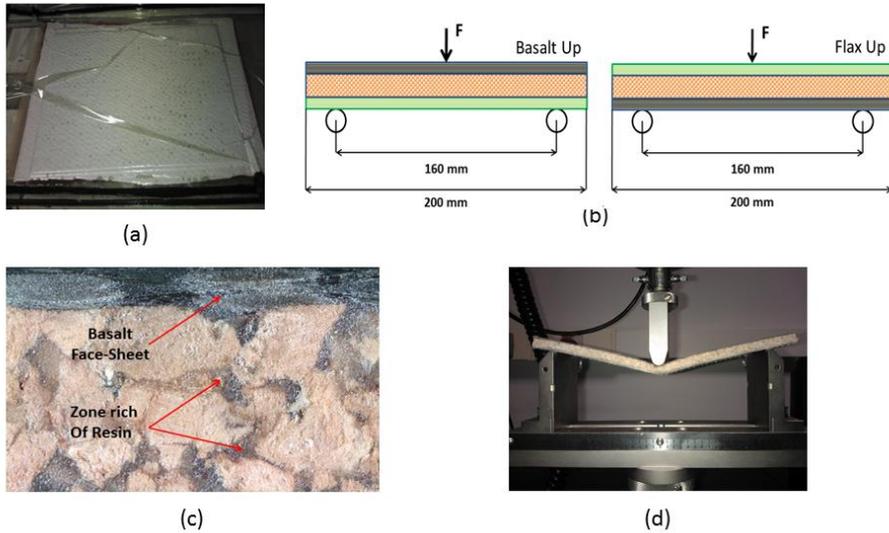


Fig.1. (a) Bagging process, (b) test configurations, (c) resin infiltration inside core, (d) Specimen during bending test

Table 1: References and characteristics of the specimens

Specimen	Manufacturing technique ^a	Length (mm)	Wide (mm)	Mean Thickness (mm)	Number of face-sheet layers ^b	Test ^c type and position of the sample ^d	Number of specimens
3 layers-modified core (3L-MC)	VA	200	30	8,52	3F/3B	TBT, FU,BU	10
2 layers-modified core (2L-MC)	VA	200	30	7,55	2F/2B	TBT, FU,BU	10
3 layers-original coated core (3L-OC)	VAC	200	30	8,48	3F/3B	TBT,FU,BU	10
2 layers-original coated core (2L-OC)	VAC	200	30	7,54	2F/2B	TBT,FU,BU	10
Modified Core (MC)	VA	25	25	5	-	FCT	5
Original coated core (OC)	Manual coating	25	25	5	-	FCT	5

^aVA: vacuum assisted hand lay-up; VAC: vacuum assisted hand lay-up, with previous core coating.

^b2F/3F: 2/3 layers of flax, 2B/3B: 2/3 layers of basalt. ^cTBT: three-point bending test; FCT: flatwise compression test. ^dBasalt Up (BU) or Flax Up (FU).

3. Results and discussion

Effect of the manufacturing process on the core material: it was observed that for the core material without resin coating (OC), the resin infiltrate through the space between the cork granules during the manufacturing process, therefore the density is affected. With the aim of evaluate the density increase, this property was determined from the geometric parameters and weight. In order to minimize the error in determining the specimen density, the dimensional parameters of the specimens were measured at five different positions. For each specimen the density resulted by dividing the weight to its volume. The calculated density for a resin infiltrated cork was found to be of about 325 kg/m³, thus an increase of 38% compared to the original cork panel.

Mechanical behavior: Average peak values obtained during the three-point bending tests are shown in Fig. 2 (a-d). As can be observed in Fig. 2 (a and b), specimen stance does not influence significantly these load values for the 2L-OC and the 2L-MC specimens. However, specimens tested in basalt-up stance achieve a slightly higher peak load compared to flax-up stance. Comparing the 3L-OC/ 3L-MC and 2L-OC/2L-MC, is possible to observe, that as the number of fabric layers increases from 2 to 3, the peak values increase significantly for both test configurations, as expected. Focusing on core materials, 2L-MC/3L-MC shows considerably better performance than 2L-OC/3L-OC, accordingly resin infiltration inside cork (Fig. 1c) core might have a positive influence on the enhancement of the overall flexural strength of the specimens.

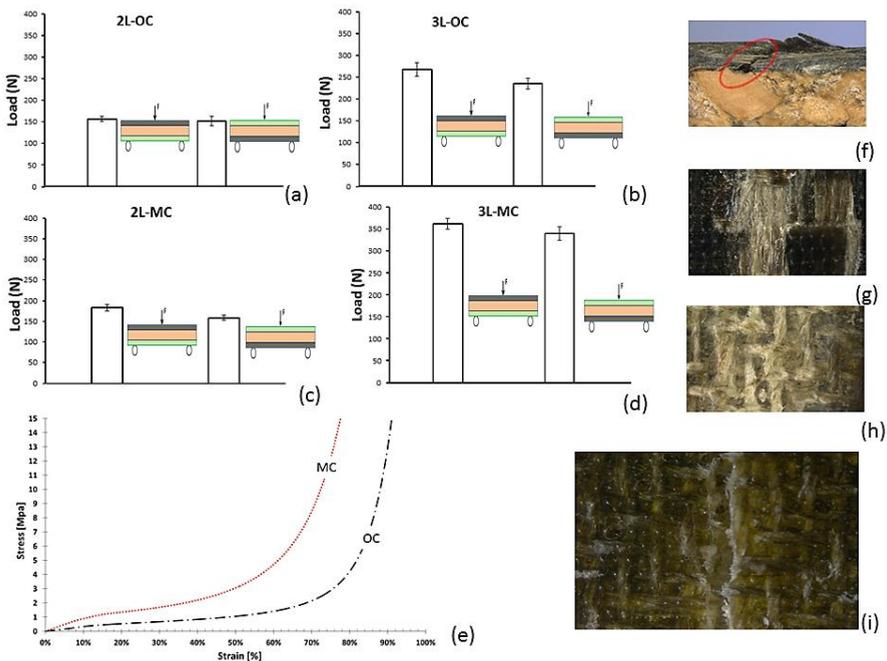


Fig. 2. (a-d) Mean maximum load values obtained from three-point bending tests; (e) stress vs strain curves of core during compression test, (f and g) basalt fiber compressive failure, (h) flax fiber failure compressive failure and (i) flax fiber tensile failure.

Subsequently, in order to understand the influence of asymmetric sandwich construction on the bending behavior, closer examination of load-displacement curves was performed. Fig. 3 (a and b) shows representative load-displacement curves where different key features can be observed: initial linear elastic region at very low deflection followed by a more significant elasto-plastic region until a peak value is reached after which the load decreases [15]. Regardless of the load drop mechanism all the curves tend towards a plateau.

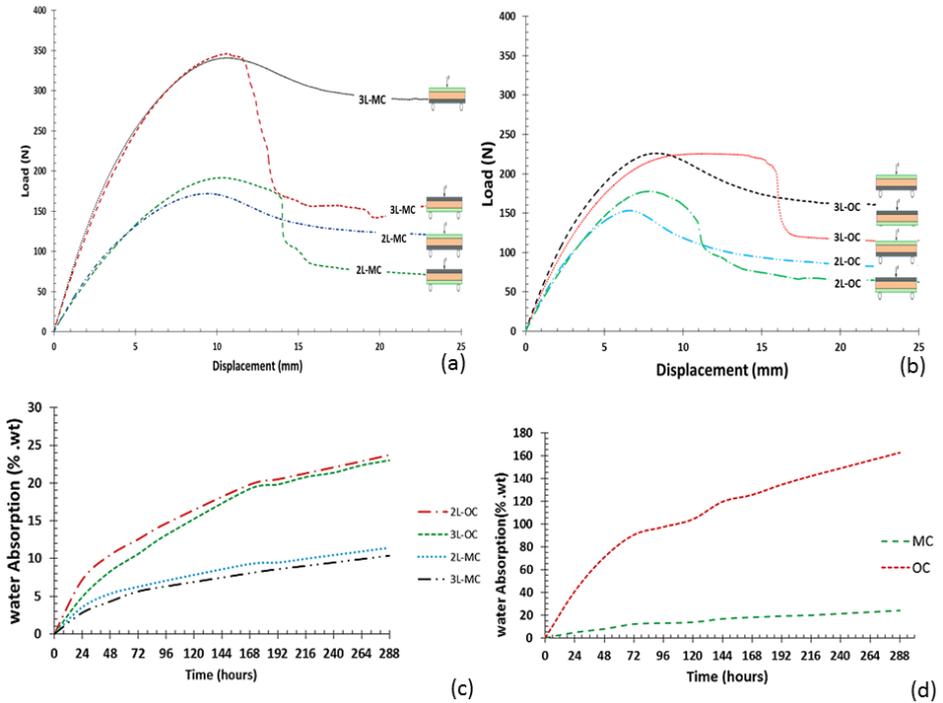


Fig. 3. (a) Load-displacement curves of sandwich specimens with modified core, (b) load-displacement curves of sandwich specimens with original core, (c) water absorption curves for different sandwich specimens and (d) water absorption curves for different core specimens.

It is interesting to note that the kind of rupture mechanism is strongly influenced by the test configuration as well as the core type (Fig. 2). For specimens with modified core, when basalt layers act as upper face-sheet, the sandwiches undergo a sequence of three failure mechanism: initial failure begins at lower face-sheet, and subsequently crack grows through the core and finally delamination between core and upper face-sheet occurs. Abrupt load drop caused by the rupture of bottom face-sheet (Fig. 2i) shows the poor load bearing capacity of flax under tensile load. This behavior may also be unfortunately connected to the fact that modified core as shown in Fig. 1c, being more rigid is more prone to crack growth.

For specimens with unmodified core, as the core is not rigid enough to support the stress, the upper face-sheet shows catastrophic shear failure (Fig. 2g) and no significant damage appear at the bottom face-sheet.

At difference, when flax fibers layers act as upper face-sheet (Fig. 3a and b) specimens show the following failure sequence: initial compressive failure followed by core densification [16]. After reaching peak load, only slight load loss can be observed and the specimens then continued to carry significant load [15]. No significant failure was observed in the lower basalt face-sheet. The average load in the plateau region remains quite significant. Observation of the sandwich after failure shows matrix cracking and face-sheet wrinkling (Fig. 2h) at the load application point. The high energy absorbing capability of asymmetric sandwich specimens in this test configuration is attributed to the fact that basalt bottom face-sheet can provide significant flexural strength for the whole specimens after failure of flax top face-sheet.

It can be clearly seen in Fig. 2e that the modified cork panel becomes stiffer and offers better resistance to deformation under compressive load. The resin surrounding the cork granules deflect the stresses along the interfaces delaying the compressive deformation during loading under flexural tests [17].

The maximum and minimum coefficient of variation values registered for all the tests were 2.29% (3L-MC, Flax Up) and 9.23% (2L-MC, Basalt Up). The low variation of the flexural properties supports the potential of the asymmetric sandwich proposed.

Water absorption: Fig. 3 (c and d) shows the percentage of weight gain as function of time for sandwich specimens and cork panels (OC, MC). As expected, cork specimens with unmodified core shows a water uptake value reaching about 160wt%. Thus the water uptake of those specimens is largely due to the presence of free space between the cork granules. In the case of the infused core specimens the water uptake is around 20wt%; evidencing that the infiltration of the resin in the core significantly reduces the amount of water absorbed. In the case of sandwich composites, the maximum percentage weight gain was observed for the specimens with the resin coated core; the mean value is about 24wt%. In contrast, sandwich specimens with modified core show only 10wt%. This remarkable decrease in water uptake percentage is likely a result of the presence of resin inside the core, thus reducing the exposed cork surface [18]. It is worth noting that the addition of reinforcing layers only caused a slight change in the water absorption capacity of the sandwich specimens.

4. Conclusion

A novel asymmetric green composites sandwich was successfully manufactured by a low cost method and tested under three-point bending. The presence of different fiber face-sheets heavily influences the failure mechanism and also shows significant enhancement of the energy-absorbing capability when specimens are loaded in the proper conditions. Furthermore, resin infiltration inside the core may be beneficial in some cases, thus reducing water absorption. The result suggest that use of natural fibers as reinforcement for bio-based matrix may be a potential candidate to manufacturing daily industrial applications such as interiors aesthetic panels or doors in mass transport vehicles while preserving environmental friendliness and cost effectiveness.

Acknowledgments

This research work is supported by the Spanish Ministerio de Ciencia e Innovación, project DPI2010-20333 and the Generalitat Valenciana through programme PROMETEO/2009/063.

References

- [1] Yan Libo, Chouw Nawawi, Jayaraman Krishnan. Flax fibre and its composites-a review. *Compos: Part B* 2014; 56: 296–317.
- [2] Charlet K, BaleyC, MorvanC, JernotJP, GominaM, BreardJ. Characteristics of Herme's flax fibres as a function of their location in the stem and properties of the derived unidirectional composites. *Compos: Part A* 2007; 38:1912–21.
- [3]Koronis Georgios, Silva Arlindo, Fontul Mihail. Green composites: a review of adequate materials for automotive applications. *Compos: Part B* 2013; 44: 120-7.
- [4] de la Rosa García Pilar, Cobo Escamilla Alfonso, Nieves González García M. Bending reinforcement of timber beams with composite carbon fiber and basalt fiber materials. *Compos: Part B* 2013; 55: 528–36.
- [5] Lopresto V, Leone C, De Iorio I. Mechanical characterisation of basalt fibre reinforced plastic. *Compos: Part B* 2011; 42: 717–23.
- [6] Borri A, Corradi M, Speranzini E. Reinforcementof wood with natural fibers. *Compos: Part B* 2013; 53: 1–8.
- [7] Masoodi R, Hajar RE, Pillai KM, Sabo R. Mechanical characterization of cellulose nanofiber and bio-based epoxy composite. *Mater Des* 2012, 570–6.
- [8] Torres JP, Hoto R, Andrés J, García JA. Manufacture of green-composite sandwich structures with basalt fiber and bio epoxy resin. *Adv Mater Sci Eng* 2013; 2013 Article ID 214506.
- [9] Manalo AC, Aravinthan T, Karunasena W, Islam MM. Flexural behavior of structural fibre composite sandwich beam sin flatwise and edgewise positions. *Compos Struct* 2010; 92: 984–95.
- [10] Huber Otto, Klaus Hubert. Cellular composites in light weight sandwich applications. *Mater Lett* 2009; 63: 1117–20.
- [11] Di Bella G, Borsellino C, Calabrese L. Effects of manufacturing procedure on unsymmetrical sandwich structures under static load conditions. *Mater Des* 2012; 35: 457–66.
- [12] Rion Julien, et al. Ultra-light asymmetric photovoltaic sandwich structures. *Compos: Part A* 2009; 40:1167–73.
- [13] Castanié B, Barrau JJ, Jaouen JP. Theoretical and experimental analysis of asymmetric sandwich structures. *Compos Struct* 2002; 55: 295–306.
- [14] Castro Osvaldo, Silva José M, Devezas Tesselano, Silvac Arlindo, Gil Luís. Cork agglomerates as an ideal core material in light weight structures. *Mater Des* 2010; 31: 425–32.
- [15] Styles M, Compston P, Kalyanasundaram S. The effect of core thickness on the flexural behavior of aluminium foam sandwich structures. *Compos Struct* 2007; 80: 532–8.
- [16] Rizov V, Shipsha A, Zenkert D. Indentation study of foam core sandwich composite panels. *Compos Struct* 2005; 69(1): 95–102.
- [17] Sousa-Martins J, Kakogiannis D, Coghec F, Reymen B, et al. Behaviour of sandwich structures with cork compound cores subjected to blast waves. *Eng Struct* 2013; 46: 140–6.
- [18] Vilela Carla, Sousa Andreia F, Freire Carmen SR, Silvestre Armando JD, Pascoal Neto Carlos. Novel sustainable composites prepared from cork residues and biopolymers. *Biomass Bioenergy* 2013; 55: 148–55.

6.5 REFERENCIAS DEL CAPÍTULO

- [1]. UNE-EN ISO 527-4:1997. Plásticos. Determinación de las propiedades en tracción. Parte 4: Condiciones de ensayo para plásticos compuestos isotrópicos y ortotrópicos reforzados con fibras.
- [2]. UNE-EN ISO 14125: 1999. Compuestos plásticos reforzados con fibras. Determinación de las propiedades de flexión.
- [3]. Duflou J.R, Yelin D, Van Acker K, Dewulf W. Comparative impact assessment for flax fibre versus conventional glass fibre reinforced composites: Are bio-based reinforcement materials the way to go?. *CIRP Annals - Manufacturing Technology* 2014, 63, 45-48.
- [4]. Shah D.U, Schubel P.J, Clifford M.J. Can flax replace E-glass in structural composites? A small wind turbine blade case study. *Composites Part B* 2013, 52, 172-181
- [5]. Stamboulis A, Baillie CA, Garkhail SK, Van Melick HGH, Peijs T. Environmental durability of flax fibres and their composites based on polypropylene matrix. *Applied Composite Materials* 2000, 7, 273-294.
- [6]. Stamboulis A, Baillie CA, Peijs T. Effects of environmental conditions on mechanical and physical properties of flax fibres. *Composites Part A* 2001, 32, 1105-1115.
- [7]. Le Duigou A, Davies P, Baley C. Seawater ageing of flax/poly(lactic acid) biocomposites. *Polymer Degradation and Stability* 2009, 94, 1151-1162.
- [8]. Le Duigou A, Bourmaud A, Baley C. In-situ evaluation of flax fibre degradation during water ageing. *Industrial Crops and Products* 2015, 70, 204-210.
- [9]. Arbelaz A, Fernández B, Ramos JA, Retegi A, Llano-Ponte R, Mondragon I. Mechanical properties of short flax-fibre bundle/polypropylene composites: influence of matrix/fibre modification, fibre content, water uptake and recycling. *Composites Science and Technology* 2005, 65, 1582-1592.
- [10]. Assarar M, Scida D, El Mahi A, Poilâne C, Ayad R. Influence of water ageing on mechanical properties and damage events of two reinforced composite materials: Flax-fibres and glass-fibres. *Materials and Design* 2011, 32, 788-795.
- [11]. Alix S, Lebrun L, Morvan C, Marais S. Study of water behaviour of chemically treated flax fibres-based composites: A way to approach the hydric interface. *Composites Science and Technology* 2011, 71, 893-899.
- [12]. Masseteau B, Michaud F, Irle M, Roy A, Alise G. An evaluation of the effects of moisture content on the modulus of elasticity of a unidirectional flax fiber composite. *Composites Part A* 2014, 60, 32-37.
- [13]. UNE-EN ISO 62:2008 Plásticos. Determinación de la absorción de agua.
- [14]. Di Blasi C, Branca C. Kinetics of Primary Product Formation from Wood Pyrolysis. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2001, 40, 5547-5556.
- [15]. Yao F, Wu Q, Lei Y, Guo W, Xu Y. Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis. *Polymer Degradation and Stability* 2008, 93, 90-98.

[16]. Hoto R. Fabricación mediante procesos de transferencia de resina y caracterización mecánica de materiales compuestos a partir de matrices poliméricas reforzadas con fibra de basalto. *Phd Tesis*. Universitat Politècnica Valencia. Julio 2015.

[17]. Mancuso A, Pitarresi G, Tumino D. Mechanical Behaviour of a Green Sandwich Made of Flax Reinforced Polymer Facings and Cork Core. *Procedia Engineering* 2015, 109, 144-153.

[18]. Mohareb ASO, Hassanin AH. Badr A.A, Hassan K.T, Farag R. Novel composite sandwich structure from green materials: Mechanical, physical, and biological evaluation. *Journal of Applied Polymer Science* 2015, 132, DOI: 10.1002/app.42253.

Capítulo 7

SIMULACIÓN NUMÉRICA PARA LA FABRICACIÓN DE GREEN COMPOSITES MEDIANTE PROCESOS LCM

7.1 SIMULACIÓN NUMÉRICA DE PROCESO LCM

La caracterización del tejido de fibra de lino y de la resina bioepoxi realizada en los capítulos anteriores, permite realizar a continuación, la simulación numérica del proceso de fabricación a partir de los procesos de RTM e Infusión. El objetivo es confirmar, la posibilidad de emplear procesos *LCM* para la fabricación de piezas del nuevo material desarrollado, el *green composite “flax fiber reinforced bioepoxy composite”*. La simulación de dichos procesos permite realizar un análisis del flujo de resina y su curado, para optimizar la fabricación, desde el punto de vista de diversos aspectos tales como: el tiempo de llenado, contenido de poros, compactación de la preforma, parámetros o ventana del proceso (presión de inyección, velocidad de impregnación), la configuración de puntos de inyección y venteo, etc. En particular, se ha empleado el proceso de infusión para la fabricación del prototipo de la pieza del caso de estudio en la simulación.

La simulación requiere como datos de entrada, información referente al tejido y a la bioresina que actúan como refuerzo y matriz respectivamente, obtenidos de su caracterización experimental previa. Respecto al refuerzo, se necesita su comportamiento en las etapas de impregnación y compactación, a través de su permeabilidad en el plano en función del contenido en fibra y del modelo de respuesta a la compactación o curva de compresibilidad (*presión de compactación vs fracción en volumen de fibra*). Esta última, es necesaria especialmente, en el caso del proceso de infusión, donde la flexibilidad de la bolsa de vacío puede alterar la compactación del refuerzo y con ello, su permeabilidad. Por parte de la resina, la simulación requiere la variación de su viscosidad durante el llenado y/o curado y el modelo de la cinética de la reacción de curado.

El objetivo de este capítulo es la simulación numérica de diferentes procesos de fabricación LCM, para una pieza industrial de geometría 3D. Concretamente, se emplea

como demostrador experimental, un alerón, denominado “*main wing*” de un vehículo de competición *Formula Student* desarrollado por la UPV (*FSUPV TEAM*), como se puede observar en la imagen del diseño del vehículo en la *Figura 7.1*. Originalmente la fabricación de esta pieza es de carbono-epoxi, pero existe un interés en el equipo por incorporar los Green Composites en sus respectivos diseños futuros. La validez de la simulación se muestra con la determinación de la estrategia de llenado eficaz, que incluye la posición de la/s puertas y venteos y los valores más efectivos de los parámetros de fabricación, para disminuir el tiempo de llenado y minimizar la formación de poros.



Figura 7.1: Imagen del diseño del vehículo FS con la pieza del alerón a simular

Los procesos LCM son unos de los procesos más viables para la fabricación de piezas de composite, de alta calidad con buenas prestaciones mecánicas. Como se ha introducido en el *Capítulo 2*, implican el flujo de resina líquida a través de un refuerzo fibroso en el interior de un molde cerrado. Esta impregnación puede inducir defectos como poros y zonas secas sin resina, considerados la mayor fuente de los problemas de calidad y reproducibilidad de las piezas durante su fabricación. Estos defectos inducidos por el flujo de resina, son causados frecuentemente por flujos de resina no

balanceados o con diferente velocidad de impregnación, que están directamente relacionados con la permeabilidad de la fibra o con cambios bruscos en la geometría de la pieza que desequilibran el flujo. Por ello, para asegurar y mejorar la calidad de las piezas, se requerirá la optimización de la velocidad de impregnación en orden a reducir la aparición o contenido de poros. Debido a la estructura del medio (el refuerzo) no es posible aplicar la mecánica de los medios continuos tradicional, y es necesario aplicar la de los medios porosos. Esta teoría se ha empleado, con éxito durante años, en la geotecnia o “mecánica de los suelos”, para el estudio del flujo de fluidos a través del terreno, especialmente de agua, petróleo y todo tipo de gases.

Hoy en día, están disponibles programas informáticos de simulación para la predicción del comportamiento en procesos LCM, basados en el Método de Elementos Finitos (*FEM*). Este método es utilizado para calcular la fuerte dependencia entre la velocidad de impregnación del flujo y el contenido de poros, que afecta a las propiedades mecánicas finales de la pieza. La simulación por FEM se sugiere para optimizar el proceso de llenado, en oposición al tradicional método de diseño usado de prueba y error, con el consiguiente ahorro de tiempo y costes. En definitiva, una herramienta para asistir al diseño de moldes. Los paquetes comerciales de FEM, por ejemplo, ANSYS[®], NX NASTRAN[®] y ABAQUS[®], no pueden soportar directamente la simulación de procesos LCM, solamente pueden realizar simulaciones del llenado del molde por técnicas de homogeneización, con limitaciones en el análisis de la transferencia de calor y de la cinética de curado. De esta forma, algunos grupos de investigación han desarrollado sus propios códigos para conseguir sus requerimientos. Un ejemplo es el código *LIMS* desarrollado por el grupo de investigación del profesor Advani de la Universidad de Delaware-EEUU. Además, en los últimos 10 años, ha existido un gran interés en el desarrollo de software de simulación comercial de fácil manejo para el usuario, como PAM-RTM[®] (©ESI Group), Moldflow[®] (©Autodesk) y RTM-Worx[®] (©Polyworx). Al mismo tiempo, los principales simuladores orientados a la fabricación han introducido la posibilidad de programación dentro del software, como

la función de llamar a rutinas externas de programación en ciertos puntos del proceso de construcción de la simulación.

A) Las ecuaciones de gobierno para la simulación de procesos LCM

La simulación numérica de procesos de fabricación LCM implica el modelado de tres categorías de fenómenos físicos:

- el flujo de resina a través del medio fibroso.
- el análisis térmico del intercambio de calor en la pieza y con el molde.
- la reacción química de polimerización o curado de la resina.

En el caso particular del proceso de Infusión (VARI), se debe incluir además, el modelado de la compactación del refuerzo.

Flujo en medio poroso: impregnación del refuerzo y llenado del molde

La simulación numérica del proceso de fabricación mediante el proceso de RTM o de Infusión, como procesos LCM, implicará la transferencia de resina líquida al interior de un molde cerrado, para la impregnación del refuerzo fibroso en forma de un número de capas de tejido de fibra de lino apiladas.

La impregnación del refuerzo se modela normalmente como un flujo newtoniano, a través de un medio poroso gobernado por la ley de Darcy y la ecuación de continuidad. En el medio poroso intervienen en su caso más sencillo, *modelo monofásico*, dos elementos, uno fluido (la resina) y otro sólido (refuerzo fibroso). Se han realizado, no obstante, estudios más complejos sobre esquemas *bifásicos* (“*two-phase flow model*”), que ponen de manifiesto la importancia de la interacción resina-aire, como los trabajos publicados por Gascón et al. [1-2] y Michaud et al. [3]. En el modelo monofásico, el proceso se modela como un flujo a través de un medio poroso completamente saturado, o como un flujo a través de un medio poroso insaturado. El modelado a través de un medio poroso saturado es mucho más fácil, puesto que

prácticamente sólo implica flujo unidireccional de acuerdo a Darcy, y el modelo teórico simple sigue siendo válido. En su forma original, la ley de Darcy se expresa como:

$$\underline{q} = -K_h \cdot \nabla p \quad (7.1)$$

donde \underline{q} es la velocidad de Darcy, ∇p es el gradiente de presiones, y K_h es el tensor constante de proporcionalidad conocido como permeabilidad hidráulica. Para separar la influencia de los dos elementos, K_h fue definido en términos de la viscosidad del fluido μ , y el tensor de permeabilidad \underline{K} que depende solamente de la estructura del medio poroso (el refuerzo).

$$K_h = \frac{\underline{K}}{\mu} \quad (7.2)$$

La velocidad de Darcy o velocidad promediada del frente de avance, está relacionada con la velocidad superficial de la resina \underline{v} a través de la porosidad ϕ del medio poroso, por medio de la siguiente ecuación:

$$\underline{v} = \frac{\underline{q}}{\phi} \quad (7.3)$$

Para la simulación del llenado de un molde en condiciones no isotermas, la viscosidad del fluido (la resina) será función de la temperatura T y del grado de curado de la resina β .

A fin de preservar el balance de la masa de resina, el campo de velocidades debe satisfacer la condición de divergencia:

$$\nabla \cdot \underline{q} = 0 \quad (7.4)$$

teniendo en cuenta lo anterior y la incompresibilidad de la resina, combinada con la Ecuación (7.1) permite obtener la siguiente ecuación:

$$\nabla(K_h \nabla p) = 0 \quad (7.5)$$

El problema del flujo del fluido se expresa en términos del volumen Ω ,

$$\Omega = \Omega_f(t) \cup \Omega_e(t) \tag{7.6}$$

donde el fluido al tiempo t , ocupa el volumen $\Omega_f(t)$ y $\Omega_e(t)$ es la parte vacía del molde a ese tiempo. La formulación variacional relacionada con el flujo de Darcy, da como resultado la ecuación:

$$\int_{\Omega_f(t)} (\nabla p^* \cdot K_h \nabla p) d\Omega = 0 \tag{7.7}$$

donde p^* es la función de peso.

Las condiciones preestablecidas a imponer, en el contorno del volumen ocupado por el fluido $\Omega_f(t)$ son:

- El gradiente de presiones en la dirección normal a la pared del molde es cero.
- Presión o caudal de inyección conocido e impuesto en el punto de inyección.
- La presión en el frente de avance es nula.

Un aspecto importante en la simulación del llenado del molde es el tratamiento numérico del frente de avance de la resina, como aborda García et al. [4] en su trabajo. El dominio ocupado por el fluido, donde las ecuaciones de gobierno tienen que ser integradas, cambia continuamente, por lo que tiene que ser definido en cada paso de tiempo, durante la simulación. La evolución del dominio del fluido se resuelve mediante una ecuación de transporte hiperbólico que gobierna la fracción volumétrica del fluido I :

$$\frac{dI}{dt} = \frac{\partial I}{\partial t} + \underline{v} \cdot \nabla I = 0 \text{ con } I \text{ definido por } I(\underline{x}, t) = \begin{cases} 1 & \underline{x} \in \Omega_f(t) \\ 0 & \underline{x} \notin \Omega_f(t) \end{cases} \tag{7.8}$$

Fenómeno térmico: modelado del curado y reología de la resina

En el caso de la pieza en estudio, la resina se inyecta a temperatura ambiente en el molde frío, también a temperatura ambiente. En ocasiones, en este tipo de procesos LCM se puede calentar incluso el molde y/o la resina, de forma que conforme fluye a través del refuerzo, existe transferencia de calor entre las paredes del molde, el refuerzo y la resina. Este caso, correspondería a la realización de una simulación en condiciones no isotermas. Por otra parte, además, se iniciará la reacción de curado de la resina, que es exotérmica, lo que influye en la distribución de la temperatura en el molde. La temperatura de la resina variará a lo largo del molde y con ello a su vez, su viscosidad.

La predicción de la viscosidad de la resina como función de la temperatura y el tiempo durante el llenado del molde, puede ayudar a encontrar el rango de temperatura y velocidad que permita alcanzar con éxito la impregnación del refuerzo, sin degradación térmica de la resina y del refuerzo. Especialmente importante es en el caso de refuerzos de fibra natural, para garantizar su estabilidad térmica. Para el análisis del llenado no isotermo, se requiere un modelo que relacione la viscosidad y grado de curado de la resina. La dependencia con el grado de curado es muy fuerte, dado que se asume habitualmente que la viscosidad alcanza un valor infinito cuando la resina se acerca al fenómeno de gelificación. La dependencia de la viscosidad con la temperatura y el grado de curado es modelada con una ley experimental.

En la reacción de curado de la resina, el calor de la reacción y la cantidad de calor liberado al tiempo t , se puede calcular con las siguientes ecuaciones:

$$H_R = \int_0^{t_f} \left(\frac{dQ}{dt} \right) dt; \quad H = \int_0^t \left(\frac{dQ}{dT} \right) dT \quad (7.9)$$

donde t_f , es el tiempo requerido para completar la reacción. El grado de curado y la velocidad del grado de curado se pueden describir como:

$$\beta = \frac{H}{H_R}; \quad \frac{d\beta}{dt} = \frac{dQ/dt}{H_R} \quad (7.10)$$

El balance de calor en una pieza de composite se puede expresar con la ecuación general que gobierna el campo de temperaturas con el tiempo:

$$\rho C_P \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_r C_{Pr} \left(\underline{q} \cdot \nabla T \right) = \nabla \cdot (k \nabla T) - \rho_r H_R \frac{d\beta}{dt} \quad (7.11)$$

donde T , ρ , C_p , k , H_R , β y t son la temperatura, densidad, calor específico, conductividad térmica, la entalpía total de la polimerización de la resina, el grado de curado y el tiempo, respectivamente. El subíndice r designa al parámetro correspondiente para la resina.

Compresibilidad del refuerzo

En el caso particular del proceso de Infusión (VARI), debido a la flexibilidad del molde superior (“la bolsa de vacío”), se debe incluir el modelado del fenómeno de la compactación del refuerzo. La compactación del refuerzo se expresa mediante la *curva de compresibilidad* que relaciona la presión de compactación aplicada con la fracción en volumen de fibra obtenida en el refuerzo.

B) Optimización numérica del contenido final de poros en la pieza

Comprender la formación de poros en procesos LCM es necesario, para la fabricación adecuada de piezas estructurales de composite. Se deben evitar los poros en este tipo de piezas para mejorar sus propiedades mecánicas. Son muchos los estudios que existen sobre la formación de poros, como se recogen en la revisión realizada por Park et al. [5]. La revisión de estos métodos confirma el interés por entender los mecanismos de creación y transporte de poros, a fin de desarrollar nuevas estrategias para la optimización del contenido de poros. Los trabajos publicados sobre la formación de micro y macroporos han indicado que los macroporos tienden a formarse a bajas velocidades de impregnación, debido a los

efectos dominantes de capilaridad, mientras que las altas velocidades de impregnación conducen a la formación de microporos [6]. Se ha mostrado que la formación de poros puede ser relacionada con el número de capilaridad modificado:

$$C_a^* = \frac{\mu v}{\gamma \cos(\theta)} \quad (7.12)$$

donde μ es la viscosidad del fluido, γ es la tensión superficial en la interfase aire-resina, v es la velocidad del frente del fluido macroscópico y θ es el ángulo de contacto entre la resina y las fibras. A destacar el trabajo de Ruiz et al. [6] donde proponen un método para minimizar el contenido de micro/macro poros que está controlado por la velocidad de impregnación, la cual se puede expresar en su valor optimizado por la siguiente ecuación:

$$V_{imp}^{opt} = \frac{C_a^* \gamma \cos(\theta)}{\mu} \quad (7.13)$$

A pesar del continuo progreso, en las últimas décadas, todavía existen muchos aspectos sin resolver y limitaciones en las actuales aproximaciones numéricas. El flujo de resina en una región parcialmente saturada puede ser modelado como un flujo de dos fases (*resina y aire*), a través de un medio poroso. El modelado y análisis numérico de flujos de dos fases en medios porosos ha suscitado el interés durante varios años y se han desarrollado diferentes aproximaciones. Entre los últimos trabajos publicados en 2015, cabe resaltar la aportación de nuestro grupo de investigación en los estudios de Gascón y García-Manrique [1-2]. Las ecuaciones del flujo de dos fases son derivadas a partir de la Ley de Darcy y de la conservación de masa para cada fase (resina y aire). Las propiedades del fluido llenan el volumen, y la presión de capilaridad se da como una función de saturación para cerrar el sistema de ecuaciones. En este caso, la permeabilidad relativa depende del grado de saturación del refuerzo fibroso y describe cómo cada fase fluye con respecto a la otra. En este tipo de modelos bifásicos, la relación entre la permeabilidad relativa y la saturación representa un aspecto clave para describir el flujo del fluido en los procesos LCM.

A fin de analizar la formación de poros durante la impregnación del refuerzo, en el trabajo de Gascón et al. [1] se propone una solución unidimensional basada en un flujo de dos fases, a través de un medio poroso. El modelo está basado en un sistema acoplado de la ecuación de difusión-advención para la saturación y la ecuación elíptica para la presión y velocidad. En el mismo, la permeabilidad se asume como una función cuadrática de la saturación, y la ecuación de continuidad que gobierna la distribución de presiones incluye un término fuente dependiente de la saturación. No sólo la elección de la permeabilidad relativa tiene un impacto importante en la predicción de la saturación, sino que la calidad de la aproximación está también afectada por el método numérico empleado para resolver la ecuación de saturación. En el trabajo posterior de los mismos autores [2], se propone un nuevo modelo para simular procesos LCM, teniendo en cuenta la formación de poros y la compresión así como el transporte del aire. En ambos trabajos se ha utilizado un equipo basado en la fluorescencia para observar la evolución de la saturación en el interior del tejido. Mediante el ajuste de estos parámetros es posible simular la formación y transporte de poros en procesos LCM. Con la introducción de la compresibilidad del aire en la ecuación de presión, los resultados mostraron una buena concordancia entre la predicción numérica de la saturación en un refuerzo de fibra de vidrio y las observaciones experimentales durante el llenado de un molde mediante RTM. Esta formulación abre nuevas oportunidades para mejorar las simulaciones del flujo en LCM, y optimizar moldes de inyección.

En el campo en estudio, los composites de fibra natural, los mecanismos de formación de poros son un tema prácticamente desconocido y por explorar. Es difícil encontrar referencias publicadas sobre el tema. Hace unos meses Li et al. [7] han publicado tal vez, uno de los primeros trabajos en este tema. Los autores han estudiado la influencia de los parámetros de procesado (presión de curado, tiempo y temperatura) en la forma y contenido de poros formados durante la fabricación, mediante compactación mecánica de un tejido unidireccional de lino con matriz epoxi.

El estudio se ha limitado a una caracterización de los poros mediante imágenes por escáner de ultrasonidos y microscopía óptica. Se ha evaluado la influencia en las propiedades mecánicas de diferente contenido y forma de poros, a través de ensayos del composite a tracción y cizalla interlaminar. Los resultados mostraron que los poros son atrapados fácilmente tanto entre los hilos, en la interfase fibra-matriz como dentro de los hilos de fibra, debido a la característica estructura que presentan las fibras naturales (porosa y multi-capa). Se establecen unas interacciones y correlaciones entre parámetros de procesado, poros y propiedades mecánicas. En general, el contenido de poros disminuye con el aumento de la presión de curado que mejora la resistencia a tracción y a cizalla del composite. Respecto a las temperaturas seleccionadas en el estudio, apenas tienen efecto en la distribución y el contenido de poros, pero afectan principalmente a la localización de los mismos. Si se emplea una alta temperatura, excepto para los poros localizados dentro de los hilos de fibra, se puede observar una pequeña cantidad de poros en la interfase fibra-matriz que podría conducir a un descenso de su resistencia a tracción. Pucci et al. [8] han analizado recientemente, la influencia de la modificación de la composición química de la superficie de la fibra de lino en la dinámica de la mojabilidad (“*wetting*”). La modificación consistía en un tratamiento térmico (2h a 220 °C en N₂) para degradar la hemicelulosa, realizado en tejidos (*quasi-unidirectional woven fabric 180 g/m²*). Se realizaron medidas del ángulo de contacto estático y dinámico, para diferentes líquidos de ensayo, tanto a tejidos con o sin tratamiento, así como de la energía superficial aparente. El estudio se completó con un análisis cualitativo, mediante observaciones con microscopio, de la influencia de estos parámetros en la porosidad de los composites realizados mediante VARTM con dichos tejidos. El tratamiento térmico no parece tener influencia en ángulo de contacto estático y en la energía superficial aparente, con valores similares a los del tejido sin tratar (27,7° y 72,5 mN/m), pero sí, en el ángulo de mojado dinámico, que presenta valores inferiores, lo que indica una ascensión por capilaridad más rápida.

7.2 PIEZA CASO DE ESTUDIO: SIMULACIÓN NUMÉRICA DE PROCESOS LCM

En este apartado se va a realizar un estudio sobre una geometría 3D mediante el software PAM-RTM[®], para el análisis y la comparación de diferentes procesos LCM, que es posible utilizar en la fabricación de la pieza. El prototipo de la pieza se ha realizado mediante el proceso de Infusión (VARI), sin la utilización de medio de distribución (“*flow medium*”). El análisis del flujo consiste en la simulación del llenado de una de las caras que conforma un alerón para un coche de *Formula Student (FS)* mostrado en la *Figura 7.2*. Este análisis implica el flujo de resina través de la preforma de fibra de lino, por tanto, las rutinas del software resuelven las siguientes ecuaciones simultáneamente:

- Ley de Darcy + Transferencia de masa.
- Transferencia de calor.
- Cinética del curado.
- Contenido y optimización de poros.

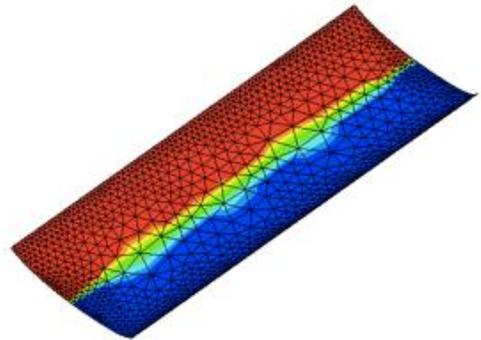


Figura 7.2: Geometría de la pieza a simular

A) CASOS DE SIMULACIÓN

Se analizarán los siguientes procesos de fabricación LCM, como casos de simulación:

- **RTM (Resin Transfer Molding):** inyección a presión constante en el interior de un molde cerrado rígido. Indicar que la pieza en estudio, se fabrica originalmente para la competición *FS*, mediante pre-impregnados carbono-epoxi. Se va a analizar en la simulación para una presión de inyección de 1 bar. Este proceso permite tener un control sobre el contenido final en poros en la pieza, a diferencia del proceso de infusión. Este último tiene, sin

embargo, ventajas respecto al menor coste de los utillajes (molde/contramolde) utilizados para la fabricación de la pieza.

- **Infusión (VARI-Vacuum Assisted Resin Infusion):** el refuerzo se coloca sobre un molde rígido, y se cubre por medio de una membrana flexible “*bolsa de vacío*”, que se sella y bajo la que se realiza el vacío, como muestra la *Figura 7.3*. La resina se introduce en el molde cerrado por la diferencia de presión respecto a la presión atmosférica.

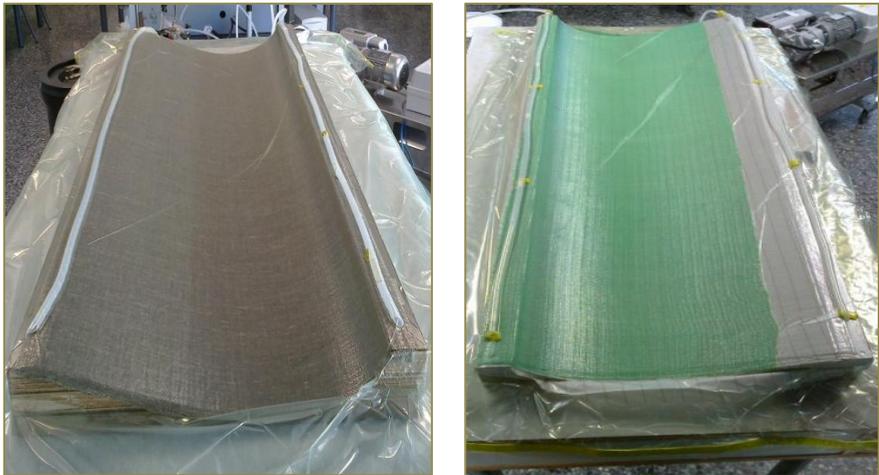


Figura 7.3: Preparación del molde para la fabricación por Infusión de la pieza: (izq) sin medio de distribución, (dcha) con medio de distribución. Línea de inyección a la izquierda en ambos.

- **Infusión con medio de distribución:** con un montaje similar al anterior (*Figura 7.3*), se coloca además sobre el refuerzo, una capa altamente permeable, conocida como medio de distribución o “*flow medium*”. Esta capa tiene como objetivo, reducir el tiempo de llenado de la pieza. El flujo de resina resulta en una combinación de un flujo transversal a través del espesor del refuerzo y de un flujo en el plano del refuerzo. Este flujo transversal es importante para el proceso y no puede ser despreciado. Se debe considerar en la simulación, por

la variación que introduce respecto a la permeabilidad del refuerzo medida en su caracterización experimental.

La simulación de los diferentes procesos, se va a realizar en condiciones isoterma. La resina se inyecta a temperatura ambiente en el molde frío, también a temperatura ambiente. Se considera por tanto, que no hay transferencia de calor que suponga variación de la viscosidad, como resultado de la variación de la temperatura durante el llenado del molde. Se dispone además, de tiempo suficiente para el llenado de la pieza, antes del inicio de la reacción de curado de la resina. Aún así, se va a incluir en la simulación, la variación de la viscosidad con el tiempo durante el llenado, a temperatura ambiente, con ello, es la forma de considerar la variación de la viscosidad debido al proceso de curado. Se reproduce así en la simulación, las condiciones reales en que se ha realizado el proceso de fabricación de la pieza prototipo. La evolución de la viscosidad con el tiempo y la temperatura durante el llenado, se ha medido experimentalmente, como se recoge en el *Capítulo 5*. El análisis del curado de la pieza se realiza a posteriori del llenado, por lo que este estudio será común a todos los casos de simulación de los procesos de fabricación LCM abordados.

B) PARÁMETROS PARA LA SIMULACIÓN

Para los resultados numéricos de la simulación de la pieza, se han considerado los siguientes valores que se describen a continuación. La mayoría de estos parámetros proceden de la caracterización experimental realizada del refuerzo y la bioresina.

REFUERZO DE LINO

- 4 capas de tejido de lino, densidad superficial $0,2 \text{ kg/m}^2$, de $1290 \times 545 \text{ mm}$.
- Densidad fibra de lino: 1400 kg/m^3 .
- Conductividad térmica: $0,44 \text{ W/m.K}$. La celulosa tiene una conductividad de $0,44 \text{ W/m.K}$, y las fibras de lino del tejido se espera que sigan dicho valor.

- Permeabilidad K_1, K_2 . Componentes de la permeabilidad principal en el plano.

La caracterización experimental de la permeabilidad del refuerzo en el plano (*Capítulo 4*) ha permitido conocer el valor de estas componentes, K_1 y K_2 (m^2), para cierta fracción en volumen de fibra (40, 50 y 60%). A partir de estos valores, se ha obtenido el Modelo de Permeabilidad en las direcciones principales K_1, K_2 , en función de la fracción en volumen de fibra (*Tabla 7.1*). Para la simulación del proceso de infusión, es importante especificar la permeabilidad como función del contenido de fibra, al implicar cambios locales del espesor, contenido en fibra (porosidad) y permeabilidad.

$$K_1(V_f) = AV_f^2 + BV_f + C; \quad K_1(m^2) \quad (7.14)$$

$$K_2(V_f) = AV_f^2 + BV_f + C; \quad K_2(m^2) \quad (7.15)$$

Tabla 7.1: Parámetros del Modelo de permeabilidad principal para refuerzos de tejido de lino

Permeabilidad Principal	A	B	C
K_1	4E-09	-5E-09	2E-09
K_2	-5E-09	4E-09	-4E-10

- Compresibilidad del refuerzo

Este parámetro se emplea solamente para la simulación del proceso de infusión y se indica mediante la *Curva de Compresibilidad* del refuerzo. Esta curva expresa la relación entre la presión de compactación aplicada y el contenido de fibra (fracción en volumen de fibra) resultante en el refuerzo. La caracterización experimental del comportamiento en la compactación del refuerzo (*Capítulo 4*), ha permitido conocer dicha curva, para un refuerzo con 4 capas de tejido, y con la presión de compactación aplicada, limitada a la presión atmosférica ($1 \text{ bar} = 0,1 \text{ MPa}$). El modelo de la curva (*Ecuación 7.16*) corresponde al comportamiento de la preforma en el cuarto ciclo de

carga consecutivo, donde ya no se aprecian diferencias en su compactación (Figura 7.4). Se simula así, la realización de varios ciclos de vacío antes del llenado del molde.

$$\sigma(V_f) = AV_f^2 + BV_f + C ; \quad \sigma(\text{MPa}) \quad (7.16)$$

Tabla 7.2: Parámetros del Modelo de la curva de compresibilidad para un refuerzo con 4 capas

	A		B		C	
	Primer ciclo	Cuarto ciclo	Primer ciclo	Cuarto ciclo	Primer ciclo	Cuarto ciclo
4 capas		12,079		-10,218		2,163

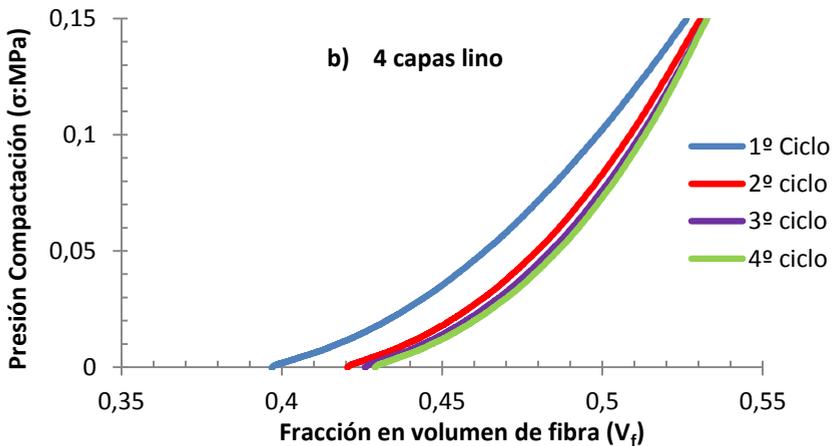


Figura 7.4: Curvas experimentales presión de compactación vs fracción en volumen de fibra

RESINA BIOEPOXI

- Densidad resina bioepoxi: 1170 kg/m³.
- Viscosidad.

En la simulación del proceso, la viscosidad se puede modelar como una constante o con una ley experimental, en función de la temperatura o en función de la

temperatura y del grado de curado. En el caso de este estudio, la evolución de la viscosidad se ha caracterizado en el *Capítulo 5*, a través de su medida experimental a temperatura ambiente, en función del tiempo y de la temperatura. Estas condiciones se corresponden con las condiciones de la fabricación de la pieza, es decir, un llenado del molde a temperatura ambiente, con transferencia de resina a temperatura ambiente al interior del molde, también frío. Al no existir transferencia de calor, no supone una variación de la viscosidad como resultado de la variación de la temperatura, durante el llenado del molde (simulación isoterma). Aún así, se va a incluir en la simulación, la variación de la viscosidad con el tiempo, a temperatura ambiente, mostrada en la *Figura 7.5*. La inclusión de este modelo, indicado en la *Ecuación (7.17)*, es la forma de considerar la variación de la viscosidad debido a su proceso de curado.

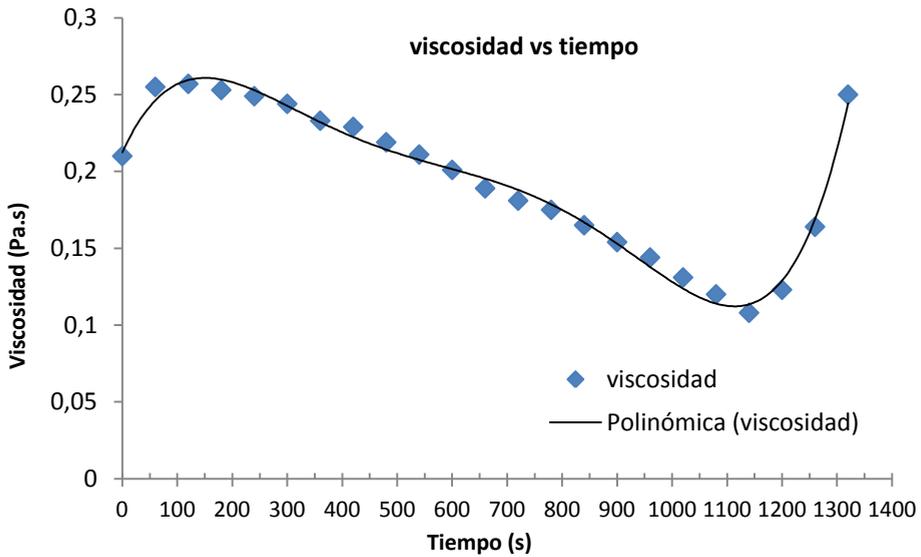


Figura 7.5: Curva experimental de la variación de la viscosidad con el tiempo

$$\mu(t) = At^5 + Bt^4 + Ct^3 + Dt^2 + Ft + G ; \quad \mu(\text{Pa.s}), t(\text{s}) \quad (7.17)$$

Tabla 7.3: Parámetros del Modelo de ajuste de la curva viscosidad vs tiempo

<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>F</i>	<i>G</i>
2E-15	-7E-12	8E-09	-4E-06	0,0008	0,2125

- Conductividad térmica

Para la simulación del curado en el software, no es necesario especificar la conductividad térmica del refuerzo seco ni la de la resina. El único valor de la conductividad que será usado es la “conductividad efectiva” (k_{eff}), que es la conductividad del composite. Esta es la conductividad de la mezcla de resina y fibras que PAM-RTM[®] emplea en la región saturada y en general, su valor puede ser estimado aplicando la regla de las mezclas:

$$k_{eff} = v_f k_f + (1 - v_f)k_r \quad (7.18)$$

siendo v_f , k_f y k_r , la fracción en volumen de fibra y las conductividades térmicas de la fibra y resina, respectivamente. La conductividad del green composite ha sido estimada en un valor de 0,3 W/m.K, con $k_r = 0.21$ W/m.K^(*). (*Valor de referencia para una resina epoxi convencional).

- Calor específico: 1883 J/kg.K^(*) (*Valor de referencia para una resina epoxi convencional)
- Entalpía: 361680 J/kg^(*). El calor generado por unidad de masa, en la polimerización o curado total de la resina. (*) Valor promedio obtenido de la referencia [9] donde se realiza un curado mediante DSC a la misma resina bioepoxi.
- Modelo de la cinética de la reacción de curado.

La cinética de la reacción de curado de la resina bioepoxi, se ha descrito con el modelo cinético autocatalítico obtenido, a partir de la caracterización de la resina mediante análisis termogravimétrico (TGA) desarrollado en el *Capítulo 5*. El análisis termogravimétrico de la resina curada ha dado como resultado dos procesos o

reacciones de descomposición térmica. Tal y como se ha justificado en el citado capítulo, el segundo proceso de descomposición térmica representa la cinética del proceso de curado, tanto por el tipo de mecanismo de la reacción (*autocatalítico*) como por el orden de magnitud de la Energía de Activación. La ecuación cinética y los parámetros del segundo proceso o reacción de descomposición térmica, se muestran en la *Tabla 7.4*, siendo α , el grado de conversión.

Tabla 7.4: Ecuación cinética y parámetros del segundo proceso de descomposición térmica en la resina bioepoxi curada

$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(\alpha)$					
Proceso	Modelo Cinético	Parámetros			
		$\ln A (s^{-1})$	E_a (kJ/mol)	n	m
Segundo	$f(\alpha) = \alpha^m (1-\alpha)^n$	8,50	92,597	2,05	0,40

Para los resultados numéricos de la simulación del curado de la pieza, se considerará por tanto, la siguiente expresión para la cinética de curado:

$$\frac{d\beta}{dt} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \beta^m (1 - \beta)^n \quad (7.19)$$

siendo β el grado de curado, A el factor pre-exponencial, $m+n$ el orden de la reacción, R la constante universal de los gases (8,314 J/mol.K) y T la temperatura absoluta (K), cuyos valores numéricos se muestran en la *Tabla 7.4*.

El software PAM-RTM[®] permite definir la cinética de la polimerización de la resina, a partir del modelo Autocatalítico de Kamal-Sourour (*Capítulo 5*), mediante la función cinética siguiente:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E}{T}\right) \alpha^m (1 - \alpha)^p \quad (7.20)$$

siendo $\frac{d\alpha}{dt}$, la velocidad de la reacción y α , el grado de curado. Los valores a introducir en la simulación, serán finalmente:

Factor pre-exponencial: $A = 4914,77 \text{ s}^{-1}$

Energía activación: $E = \frac{E_a}{R} = 11137,48 \text{ K}$

Exponentes: $m = 0,40$ y $p=2,05$

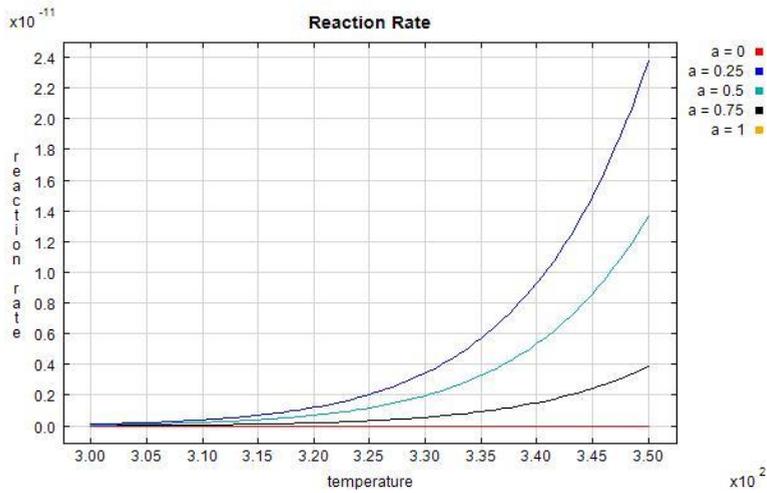


Figura 7.6: Velocidad de la reacción versus temperatura

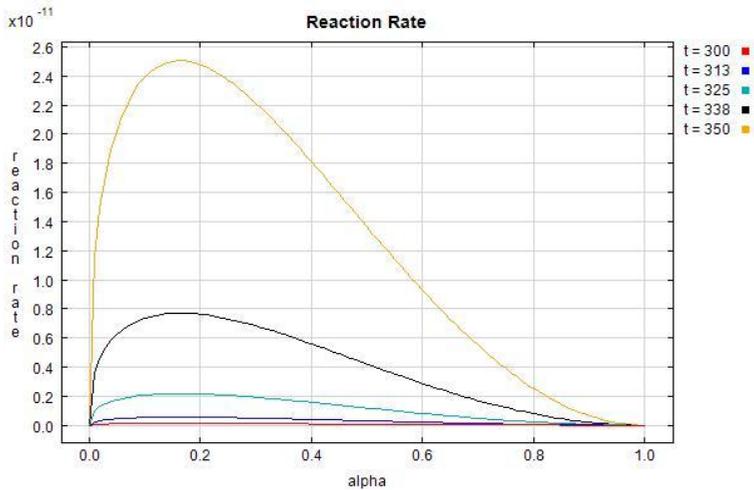


Figura 7.7: Velocidad de la reacción versus grado de curado

Las Figuras 7.6 y 7.7 muestran la velocidad de la reacción, da/dt , respecto a la temperatura y grado de curado, α , respectivamente, a partir de la ecuación cinética (Ecuación 7.20) del curado de la resina bioepoxi.

El curado de la pieza se realiza a temperatura ambiente, sin aplicar ningún ciclo de curado *tiempo-temperatura*, al ser el uso industrial previsto para la resina biopoxi. Para ello, en la simulación se ha impuesto como condición de contorno, en las superficies que establecen el espesor de la pieza, una variación de la temperatura entre 20 y 30 °C.

PARÁMETROS DEL PROCESO

- Puerta/s o punto/s de inyección.

El llenado de la pieza se realiza a través de una línea de inyección, en la dirección longitudinal de la pieza, colocada en la parte izquierda de la imagen de la Figura 7.3.

- Presión de inyección.
- Optimización del contenido de poros.

En la simulación del proceso RTM, el software *PAM-RTM*[®], presenta la función “*optimize velocity*”. Esta función permite ajustar la velocidad de impregnación para que el porcentaje de poros sea mínimo en la pieza final. El control de la presión en el punto/s de inyección se convierte en control de velocidad, inyectando a velocidad constante. La referencia para la función de optimización de la velocidad (minimización de poros) procede del trabajo de Ruiz et al. [6], citado anteriormente, que incluye los siguientes parámetros físicos con los valores de:

Macro voids function: $-1574 v + 12,82$.

Micro voids function: $100,5 v + 1,27$.

Resin capillary coefficient: $0,02$.

Optimal capillary number: $0,0069$.

Las funciones *Macro voids* y *Micro voids*, describen el contenido de macro y micro poros, respectivamente, como una función del número de capilaridad (Ecuación 7.12). La *Figura 7.8* muestra la estimación por mínimos cuadrados de la relación entre el contenido de macro y micro poros con la velocidad de impregnación, para los parámetros de la referencia considerada [6]. La recta con pendiente negativa representa la función macroporos, mientras que la otra con pendiente positiva muestra la función microporos.

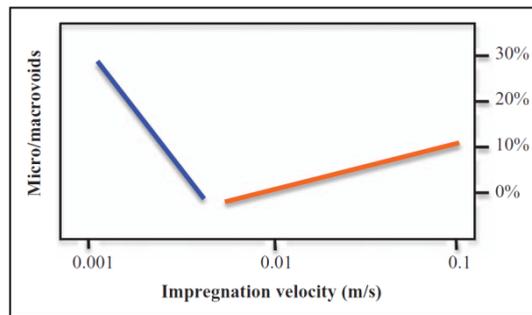


Figura 7.8: Funciones Macro/micro voids en relación a la velocidad de impregnación

Estas funciones que demuestran la influencia de la velocidad de impregnación en el contenido de poros, se obtienen experimentalmente, al estimar en muestras de composite realizadas a diferentes velocidades de impregnación constante, su contenido de poros. La velocidad de impregnación óptima corresponde a la que minimiza el contenido de poros, como muestra la *Figura 7.8*, en la zona donde intersectan las rectas de las funciones. En el caso del composite lino-bioepoxi, la obtención experimental de las citadas funciones, no ha sido objeto de estudio en el presente trabajo. No obstante, podrá ser abordado en futuras investigaciones. Por tanto, como referencia para hacer la simulación, se considerará el valor de las funciones y parámetros previamente citados [6].

C) RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN DEL FLUJO DE RESINA

Las Figuras 7.9, 7.10 y 7.11 muestran respectivamente, los resultados del tiempo de llenado y del campo de presiones al final del llenado, para la simulación de la pieza en los diferentes casos de procesos de fabricación estudiados: RTM a presión constante (presión de inyección 1 bar), RTM con velocidad de inyección optimizada, y el proceso de Infusión (VARI) sin la utilización del medio de distribución “*flow medium*” sobre el refuerzo. En este último caso, no se ha colocado dicha capa para no afectar al flujo, y considerar la permeabilidad del refuerzo de lino obtenida de su caracterización experimental, de igual forma, se ha realizado la fabricación de la pieza prototipo (Figura 7.12).

En relación al tiempo de llenado, el proceso de Infusión (Figura 7.11), tiene el mayor tiempo de llenado para la pieza, con un valor de 1158 s, en comparación al tiempo de llenado del proceso de RTM con un valor de 152 s, que aumenta a 630 s, si se inyecta a velocidad constante, que es la correspondiente a la velocidad optimizada que minimiza el contenido final de poros. El tiempo de llenado en la simulación para el proceso de infusión, está de acuerdo con el tiempo de llenado (21 minutos) durante la fabricación de la pieza prototipo. En el campo de presiones al final del llenado del citado proceso (Figura 7.11), se observa que la presión alcanza un valor (0,12 bares) muy inferior a la presión atmosférica. Esta diferencia ha sido atribuida a la pérdida de presión durante el recorrido de la resina. La Figura 7.12, muestra cómo la resina realiza un recorrido aproximadamente de 2,3 m desde la ubicación del depósito de alimentación hasta el punto final del recorrido de entrada de la resina, con una diferencia de cota en altura además, de algo más de un metro, entre el suelo y el molde, cuya pérdida de presión ha sido estimada en 0,9 bares.

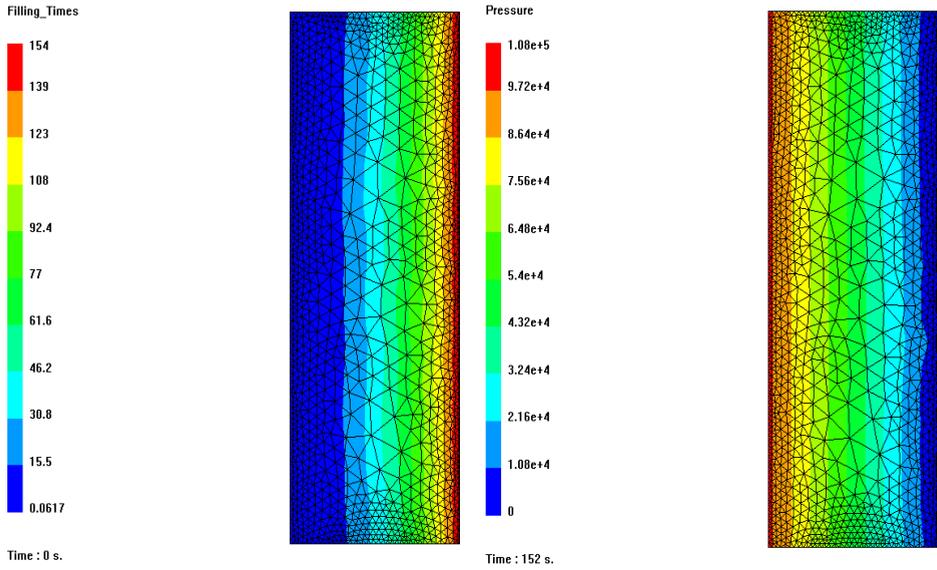


Figura 7.9: Tiempo de llenado y campo de presiones al final del llenado, para el proceso de RTM a presión constante de 1×10^5 Pa (1 bar)

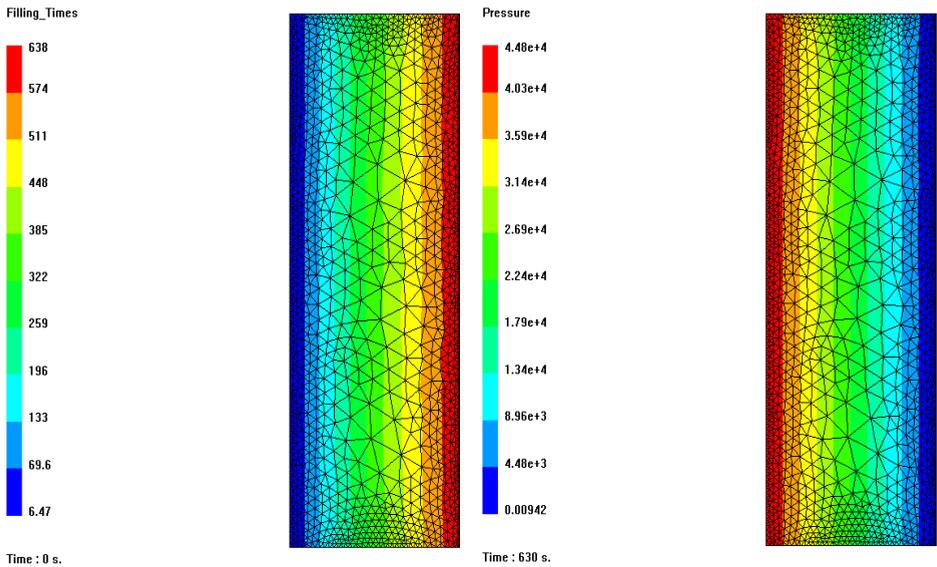


Figura 7.10: Tiempo de llenado y campo de presiones al final del llenado, para el proceso de RTM con velocidad de impregnación optimizada

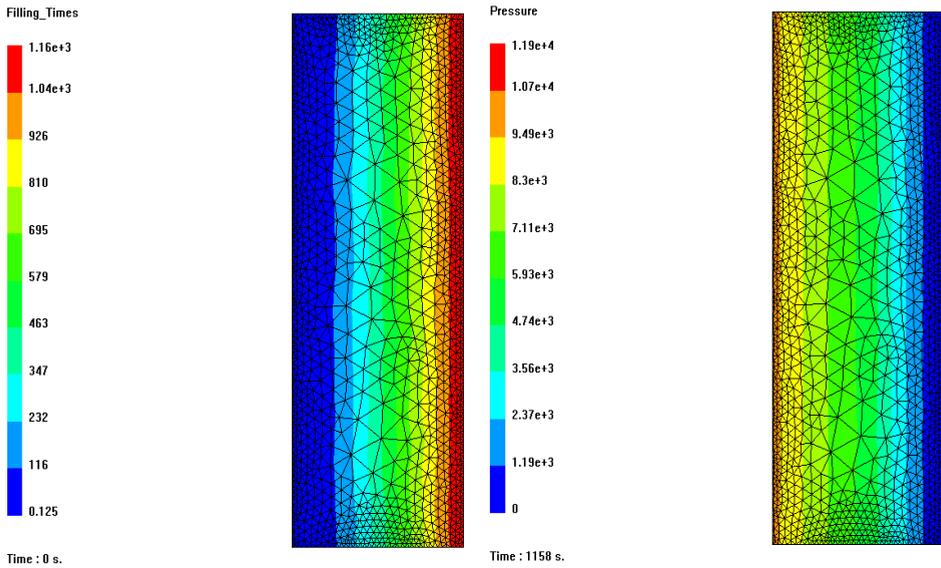


Figura 7.11: Tiempo de llenado y campo de presiones al final del llenado, para el proceso de Infusión (VARI) sin medio de distribución.



Figura 7.12: Montaje para la fabricación por Infusión del prototipo de la pieza

En el proceso de RTM, con la estrategia de control de la velocidad de inyección, como muestran los resultados de la *Figura 7.13*, se ha conseguido reducir de forma importante, el contenido final de poros en la pieza, en comparación al contenido que presenta con inyección a presión constante, aunque supone aumentar el tiempo de llenado de la pieza. El contenido de poros, se puede reducir a un valor mínimo entorno al 3%, si se inyecta a la velocidad optimizada. En cambio, si la inyección se realiza a presión constante, se han generado zonas con un contenido en poros de hasta un 10%, y la mitad de la pieza, supera un contenido del 6%.

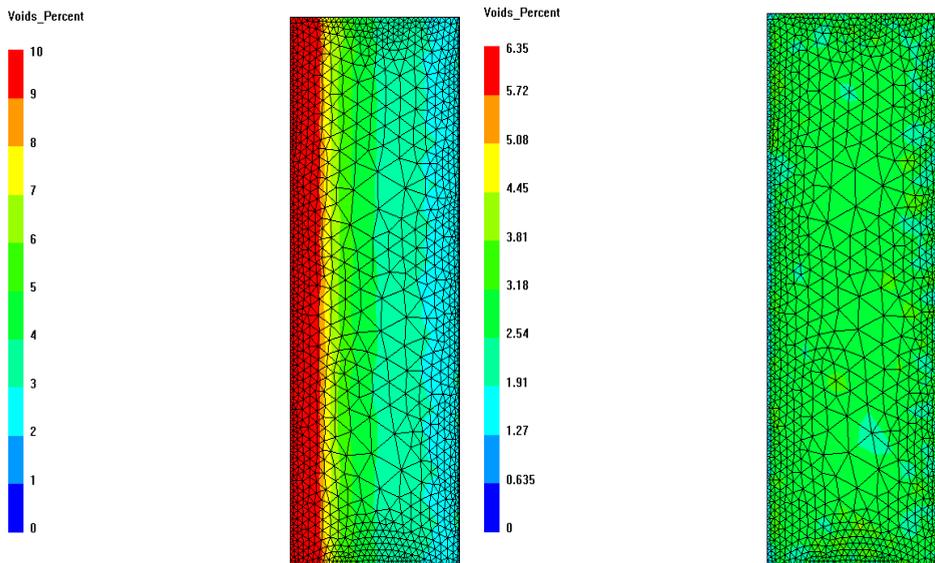
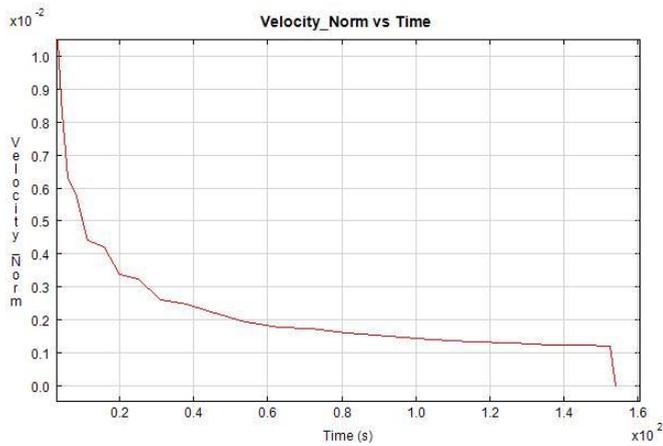


Figura 7.13: Contenido final de poros en RTM, (izq) a presión constante, (dcha) con velocidad de impregnación optimizada

La *Figura 7.14* muestra para el proceso de RTM, la comparación del perfil de la velocidad de inyección en el punto de inyección (en el caso de la pieza, una línea de inyección) en términos de velocidad normalizada, si se realiza a presión constante o inyectando a la velocidad optimizada constante. Con una presión constante en el punto de inyección durante la impregnación del refuerzo, la velocidad del flujo disminuirá a medida que aumenta la distancia al punto de inyección.

a) inyección a presión constante



b) inyección a velocidad optimizada

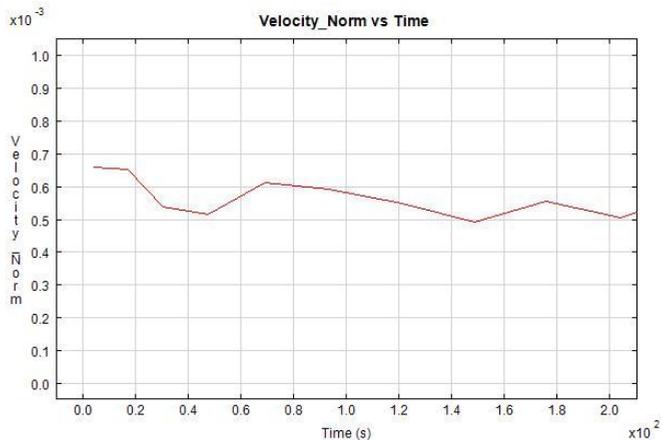


Figura 7.14: Perfil de velocidad en el punto de inyección para RTM (a) a presión constante, (b) a velocidad optimizada

D) RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN DEL CURADO

La *Figura 7.15* muestra el curado en el espesor de la pieza con la evolución del tiempo, en función del grado de curado α [0-1]. Como se observa, el curado comienza en el centro de la pieza y termina en las superficies, superior e inferior. Esto es importante para evitar el desarrollo de tensiones residuales en la pieza.

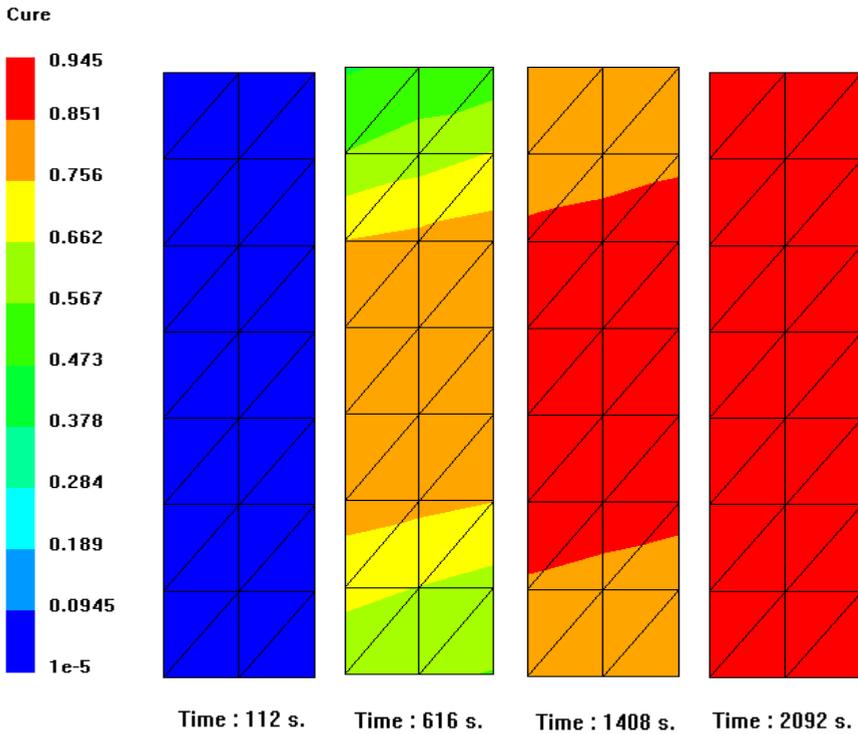
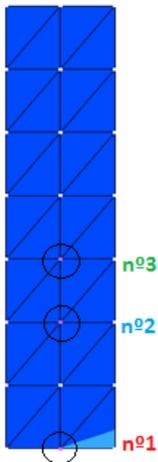


Figura 7.15: Campo de curado con el tiempo en el espesor de la pieza



Para observar la evolución con el tiempo, del curado y de la temperatura en diferentes puntos a través del espesor de la pieza (*Figuras 7.17 y 7.18*), se ha incluido en la simulación la colocación de tres sensores de temperatura. Localizados según muestra la *Figura 7.16*, uno en la superficie en contacto con el molde (nº1), donde se ha impuesto las condiciones de contorno de curado a temperatura ambiente, y los otros dos sensores, nº2 y nº3, aproximadamente a un cuarto y a la mitad del espesor, respectivamente.

Figura 7.16: Sensores de temperatura

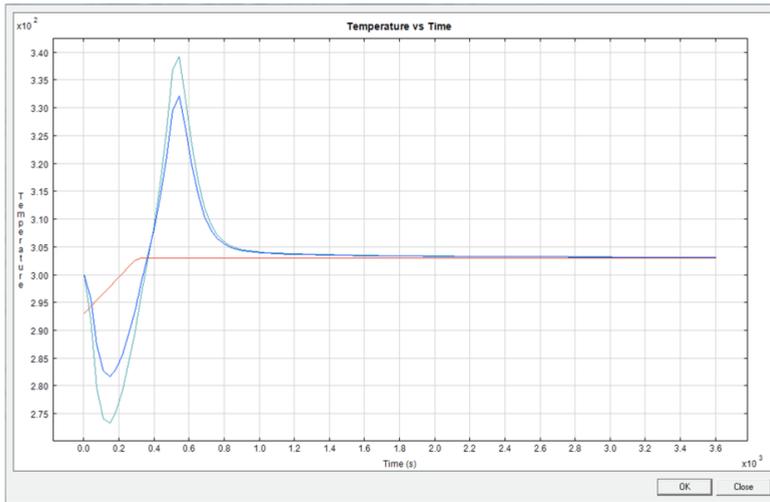


Figura 7.17: Variación de la temperatura con el tiempo durante el curado en los puntos de localización de los sensores de temperatura

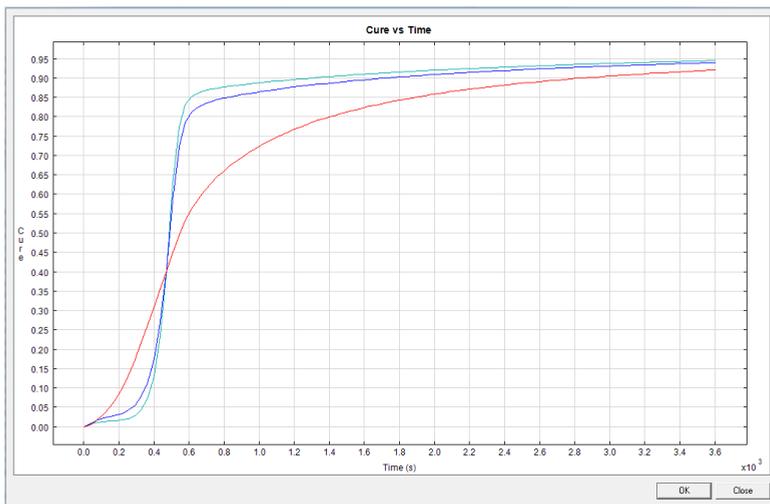


Figura 7.18: Variación del curado con el tiempo durante el curado en los puntos de localización de los sensores de temperatura

Los resultados de las Figuras 7.17 y 7.18, confirman el inicio del curado en la zona central de la pieza (*sensor nº3, línea verde*), donde se alcanza además, la mayor temperatura, cercana a 340 K (67 °C), que garantiza la estabilidad térmica del refuerzo de fibra natural.

La *Figura 7.19* muestra para finalizar este Capítulo, la imagen de las etapas seguidas durante la fabricación por infusión del prototipo de la pieza, objeto de la simulación. Con la secuencia por orden, del molde a utilizar, la colocación del refuerzo, cierre del molde con la bolsa de vacío y la obtención de la pieza tras su curado y desmoldeo.

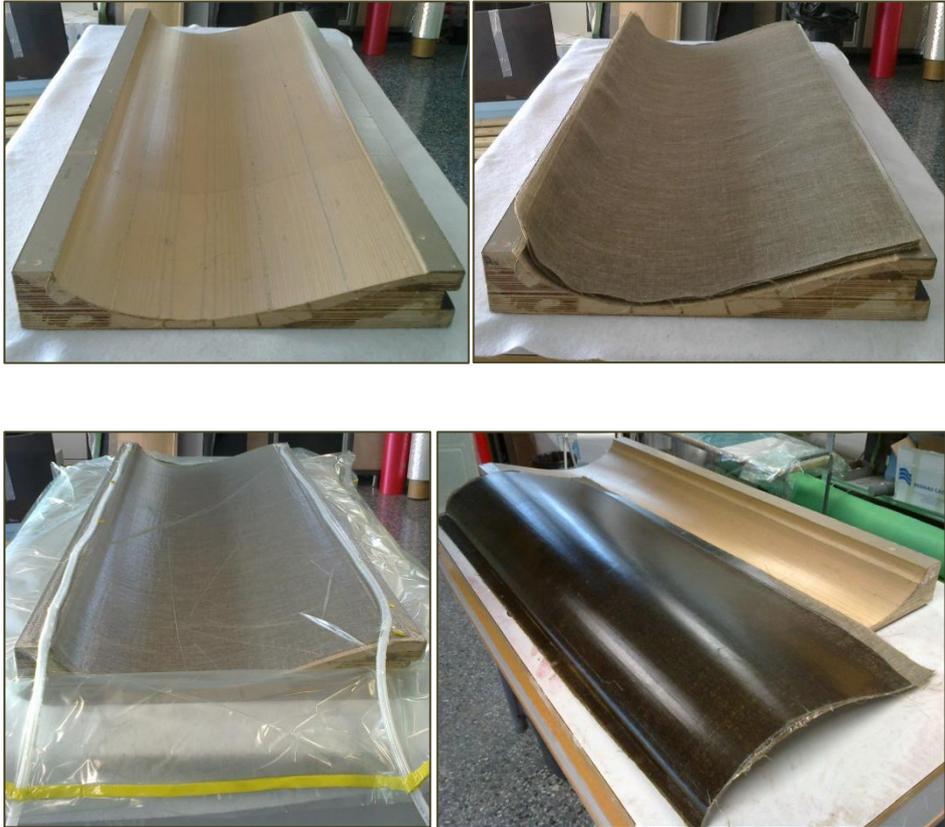


Figura 7.19: Etapas para la fabricación por Infusión del prototipo de la pieza de green composite lino-bioepoxi

7. 3 REFERENCIAS

- [1]. Gascón LI, García JA, Ruiz E, Lebel F, Trochu F. A two phase flow model to predict saturation in liquid composite molding. *International Journal of Material Forming* 2015. <http://dx.doi.org/10.1007/s12289-015-1225-z>.
- [2]. Gascón L, García J.A, LeBel F, Ruiz E, Trochu E. Numerical prediction of saturation in dual scale fibrous reinforcements during Liquid Composite Molding. *Composites Part A* 2015, 77, 275-284.
- [3]. Nordlund M, Michaud V. Dynamic saturation curve measurement for resin flow in glass fibre reinforcement. *Composites Part A* 2012, 43, 333-343.
- [4]. Garcia J.A, Gascón L, Chinesta F. A fixed mesh numerical method for modelling the flow in liquid composites moulding processes using a volume of fluid technique. *Computer methods in applied mechanics and engineering* 2003, 192, 877-893.
- [5]. Park CH, Lee W. Modeling void formation and unsaturated flow in liquid composite molding processes: a survey and review. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 2011, 30, 957-977.
- [6]. Ruiz E, Achim V, Soukane S, Trochu F, Bréard F. Optimization of injection flow rate to minimize micro/macro-voids formation in resin transfer molded composites. *Composite Science and Technology* 2006, 66, 475 - 486.
- [7]. Li Y, Li Q, Ma H. The voids formation mechanisms and their effects on the mechanical properties of flax fiber reinforced epoxy composites. *Composites Part A* 2015, 72, 40 - 48.
- [8]. Pucci M.F, Liotier P-J, Drapier S. Capillary effects on flax fibers – Modification and characterization of the wetting dynamics. *Composites Part A* 2015, 77, 275-284.
- [9]. Abdelwahab M.A, Misra M, Mohanty A.K. Epoxidized pine oil-siloxane: Crosslinking kinetic study and thermomechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science* 2015, 132, DOI: 10.1002/app.42451.

Capítulo 8

CONCLUSIONES Y FUTUROS TRABAJOS

8.1 CONCLUSIONES

A lo largo de la presente Tesis Doctoral se ha estudiado la caracterización y fabricación de Green Composites “*flax fibre reinforced bioepoxy composites*” obtenidos, a partir de materiales de origen renovable, refuerzo de tejido de fibra natural de lino y resina bioepoxi, con procesos de transferencia de resina líquida o procesos LCM. Los resultados han demostrado que los procesos LCM pueden emplearse con éxito para la fabricación de composites de fibra larga natural con buenas propiedades mecánicas, térmicas, y de comportamiento de absorción de agua. Representan una alternativa respetuosa con el medio ambiente (“*ecofriendly*”) que disminuye el impacto ambiental, frente a los tradicionales composites de matriz polimérica derivada del petróleo y reforzados con fibras sintéticas.

Como punto de partida previo a la simulación del proceso de fabricación, la fabricación y la determinación de las propiedades del green composite desarrollado, los materiales base que lo conforman, el tejido de fibra natural y la matriz termoestable, ambos de origen renovable, han sido caracterizados desde el punto de vista de la fabricación del composite. La caracterización de dichos componentes ha permitido obtener sus modelos de comportamiento en diferentes aspectos que se necesitan conocer, como requerimientos para la fabricación correcta del composite. La caracterización del refuerzo, la matriz y el respectivo green composite se ha realizado mediante las siguientes técnicas y/o procedimientos experimentales: Medida Experimental de la Permeabilidad, Termogravimetría (TGA), Medida Experimental de la Viscosidad, Ensayos Mecánicos de Tracción, Flexión y Compresión, Proceso de Absorción de Agua y Microscopia Electrónica de Barrido (SEM). Las técnicas empleadas han permitido establecer una metodología para la correcta caracterización del composite desarrollado (mecánica, térmica, de comportamiento de absorción de agua y morfológica), así como de sus materiales base, refuerzo y matriz, para la simulación numérica del proceso de fabricación.

Si se toma como base los resultados obtenidos a lo largo de la presente Tesis Doctoral, las conclusiones que se extraen se pueden clasificar en las siguientes temáticas:

Caracterización de tejido de fibra natural de lino para su uso como refuerzo

Permeabilidad del refuerzo

- Se ha caracterizado el tejido de lino en términos de su permeabilidad, que representa la facilidad que ofrece al flujo de resina en su interior. Por ello, al controlar la etapa de impregnación del refuerzo, la permeabilidad es uno de los parámetros clave que gobierna el llenado del molde durante el proceso de fabricación del composite.
- Se ha realizado la medida experimental de la permeabilidad insaturada en el plano del tejido, para diferentes fracciones en volumen de fibra (40, 50 y 60%), mediante el procedimiento experimental para la medida de la permeabilidad, de acuerdo al estándar "*Experimental procedures to run longitudinal injections to measure unsaturated permeability of LCM reinforcements. FCPM Collaboration 2010*".
- Este procedimiento es el resultado del esfuerzo y colaboración realizado en los últimos años hacia la estandarización de los métodos de medida de la permeabilidad de refuerzos textiles, por parte de los principales grupos de investigación en este campo de trabajo, incluyendo la participación de nuestro grupo. Se ha llevado a cabo por primera vez, hasta donde tiene conocimiento la Doctorando, la aplicación del citado estándar a la caracterización de un refuerzo de fibra natural, el tejido de lino en estudio, para la medida de su permeabilidad insaturada en el plano de acuerdo a las condiciones establecidas en el mismo, flujo lineal en condiciones de inyección a presión constante.
- A partir de los ensayos experimentales, se ha calculado los valores de la permeabilidad unidireccional experimental, en las direcciones de la trama (0°), urdimbre (90°) y diagonal del tejido (45°).
- Con valores de la permeabilidad experimental en las direcciones del tejido se ha obtenido la permeabilidad en las direcciones principales (K1 y K2), y se

establece la propuesta de Modelo de Permeabilidad en las Direcciones Principales (K1 y K2) del tejido, en función de la fracción en volumen de fibra del refuerzo.

- Este modelo se ha utilizado posteriormente, para la simulación numérica del flujo de resina en procesos de fabricación LCM de transferencia de resina líquida.

Compactación del refuerzo

- Se ha caracterizado el comportamiento del refuerzo de lino en la etapa de compactación, mediante ensayos de compresión dinámicos en seco, realizados sobre preformas con diferente número de capas de tejido apiladas, y para distintos ciclos de carga aplicados consecutivamente.
- Conocer el comportamiento del refuerzo durante la etapa de compactación en el proceso de fabricación, permitirá determinar el máximo contenido en fibra o el espesor mínimo de la pieza que se puede alcanzar.
- Los ensayos han permitido conocer la respuesta de la preforma a la compactación, con la obtención de las curvas experimentales: *“presión de compactación vs extensión por compresión”* y *“presión de compactación vs fracción en volumen de fibra”*.
- En el estudio de la compactación del refuerzo para el proceso de infusión, los resultados han mostrado que todas las preformas, independientemente del número de capas de tejido, tienen un comportamiento similar en la extensión máxima que es posible alcanzar para la presión de compactación aplicada. En el primer ciclo de carga se alcanza la mayor extensión de todos los ciclos de carga, aplicados consecutivamente. Esto se atribuye a la eliminación de poros y huecos, en las fibras y entre fibras, así como a la gran deformación permanente propia de las fibras naturales, por el cierre irreversible de su hueco central *“lumen”*. La diferencia entre el primer y segundo ciclo de carga es importante, mientras que entre el segundo y el tercero es pequeña aunque también observable. Después del tercer ciclo, no se pueden distinguir más diferencias, y la curva del cuarto ciclo prácticamente se superpone a la curva del tercer ciclo. Para procesos de RTM, se ha aplicado un único ciclo de carga que modela la compactación del refuerzo por el cierre del molde.

- Las curvas experimentales (*presión de compactación vs fracción en volumen fibra*) del primer y cuarto ciclo de carga para cada una de las preformas, con un número de capas, se han ajustado mediante un modelo empírico. Un modelo polinómico de segundo orden proporciona un buen ajuste, obteniéndose los parámetros que lo definen.
- El modelo de comportamiento del tejido en la compactación “curva de compresibilidad” relaciona la presión de compactación aplicada con la fracción en volumen de fibra en la preforma. Este modelo se ha utilizado posteriormente en la simulación numérica del proceso de fabricación, por su influencia en la permeabilidad del refuerzo en el caso del proceso de infusión.

Estabilidad térmica del refuerzo

- Conocer la degradación térmica de la fibra natural es de vital importancia, para asegurar la fabricación óptima del composite, especialmente en procesos LCM, donde tiene lugar el curado exotérmico de la resina y en ocasiones un ciclo de curado y/o post-curado en la pieza.
- Se ha realizado un análisis térmico por Termogravimetría (TGA) al tejido de lino, a velocidad de calentamiento de 10 °C/min, bajo atmósfera de oxígeno. Con este análisis se ha conocido el proceso de degradación del tejido por efecto de la temperatura.
- La descomposición térmica del tejido muestra un proceso complejo, en el que se observa la pérdida de humedad, alrededor de 100 °C, y la descomposición solapada de sus componentes (hemicelulosa/pectina, celulosa y lignina) entre 220 y 510 °C.
- La temperatura a la que se inicia la descomposición de la celulosa se ha situado en 298 °C. Esta temperatura es la máxima que se puede alcanzar en el proceso de fabricación, si se quiere que el tejido no se degrade, al ser la celulosa el principal componente en la fibra de lino.
- La estabilidad térmica del tejido de lino, para su uso como refuerzo en el composite está garantizada. La resina bioepoxi en la fabricación del composite tiene un ciclo de curado en frío, y en su reacción de curado exotérmica no se alcanza la temperatura de descomposición de la celulosa.

Caracterización de la resina bioepoxi para su uso como matriz

Reología de la resina

- Se ha caracterizado el comportamiento reológico de la resina bioepoxi, con la medición experimental de su viscosidad en función del tiempo y la temperatura, durante su curado a temperatura ambiente.
- Las curvas experimentales de la variación de la viscosidad con el tiempo y la temperatura se han ajustado a un modelo empírico. El modelo se ha utilizado durante la simulación del proceso de fabricación, para representar la dependencia de la viscosidad de la resina con la temperatura y el grado de curado.

Cinética de la reacción de curado

- El proceso de curado de la resina es un fenómeno complejo, convirtiéndose en una etapa crucial de la fabricación del composite, en procesos LCM, debido a la fuerte dependencia entre los parámetros del proceso y las propiedades finales de la pieza. Conocer la cinética de la reacción es importante por su gran impacto en el proceso de curado.
- Se ha propuesto una nueva metodología para el estudio del curado de la resina bioepoxi de origen renovable. Deducir y proponer el modelo de la cinética de la reacción de curado, a partir de la cinética de la reacción del proceso “*inverso*”, es decir, el proceso de degradación térmica de la resina curada, en condiciones reales durante la fabricación del composite. La descomposición térmica debe “romper” la estructura tridimensional altamente entrecruzada, formada como resultado del proceso de curado.
- Se ha realizado un análisis termogravimétrico (TGA) de la resina curada, en condiciones dinámicas, a diferentes velocidades de calentamiento y bajo atmósfera de oxígeno. El análisis TGA de la bioresina curada ha mostrado la existencia de dos procesos de descomposición térmica o de pérdida de masa. Según la velocidad de calentamiento empleada, el primer proceso se inicia entre 325 y 366 °C, y en el segundo proceso entre 427 y 535 °C. A medida que aumenta la velocidad de calentamiento se retrasa el inicio de la reacción, por tanto, debe alcanzarse una mayor temperatura para que se inicie la

termodegradación. La pérdida de masa se sitúa entre el 63 y el 75% para el primer proceso, y del 25 al 36% en el segundo proceso.

- A partir de los datos termogravimétricos, se ha estudiado la cinética de cada proceso de descomposición térmica, con la aplicación de una metodología de análisis precisa que ha permitido obtener el modelo cinético de la reacción en cada proceso.
- Los resultados han demostrado que el primer proceso de descomposición térmica sigue un modelo de reacción de orden n , mientras que el segundo proceso sigue un mecanismo de tipo autocatalítico, y el modelo de Prout-Tompkins (m, n) describe su cinética.
- Se ha concluido que el modelo cinético del segundo proceso de descomposición térmica, describe el modelo de la cinética del proceso de curado de la resina bioepoxi.
- La ecuación cinética de la reacción de curado obtenida se ha utilizado posteriormente, para modelar el fenómeno de curado en la simulación numérica del proceso de fabricación. La ecuación se describe con el modelo cinético de tipo autocatalítico, y los parámetros calculados, energía de activación (E_a) y factor pre-exponencial (A).

Caracterización del Green Composite

Propiedades mecánicas

- Se han fabricado laminados de green composite lino-bioepoxi con el proceso de moldeo por transferencia de resina (*RTM*), para su caracterización mecánica en función de la fracción en volumen de fibra y de la presión de inyección utilizada.
- El comportamiento mecánico del composite se ha estudiado mediante ensayos de tracción y flexión en tres puntos, realizados en muestras con diferente contenido en fibra del 40 y 55%.
- Los ensayos de tracción han permitido obtener las propiedades mecánicas a tracción del composite, tales como su resistencia, módulo de Young y deformación en el punto de rotura. Los resultados indican que la resistencia y

la deformación aumentan significativamente con el incremento del contenido en fibra. Los valores de resistencia son de 71,3 y 90,3 MPa, y los de deformación del 2,3 y 3,1%, para los composites reforzados al 40 y 55% respectivamente. El módulo aumenta ligeramente con el incremento del contenido en fibra pasando de un valor de 7,1 a 7,7 GPa. En el caso de un alto contenido en fibra (55%), es necesario aumentar la presión de inyección a 2 bares para garantizar una buena impregnación del refuerzo. Estos resultados confirman que la resistencia es más sensible a las propiedades de la interfase fibra-matriz, mientras que el módulo depende de las propiedades de la fibra.

- Los ensayos de flexión en tres puntos han determinado las propiedades mecánicas de flexión del composite, como son su resistencia, módulo de rigidez y deformación en el punto de resistencia. Los resultados demuestran que el módulo y la resistencia a flexión aumentan con el incremento de la fracción en volumen de fibra. En general, el módulo a flexión del composite es significativamente más alto que el correspondiente módulo a tracción, en especial para un contenido en fibra alto del 55% con un valor de 10,5 GPa. La resistencia a flexión alcanza un valor de 114,3 y 148,4 MPa para un contenido en fibra del 40 y 55%, respectivamente. La deformación en el punto de resistencia tiene un valor entre el 3 y 3,5% para todas las muestras ensayadas.
- El composite muestra un fallo a flexión no catastrófico que es una combinación de dos modos de fallo. En primer lugar, aparece el modo de fallo principal por *“rotura de tracción en la capa más externa”* al fallar la probeta abruptamente de una manera lineal. A continuación, la carga soportada decrece gradualmente indicando una pequeña zona de cizallamiento interlaminar. Como el fallo a flexión se inicia en tracción alejado del punto de carga es un tipo de fallo aceptable por la norma correspondiente.
- El green composite se ha utilizado también para generar una de las láminas o pieles de una estructura tipo sándwich asimétrico de bajo coste, junto a un núcleo de corcho y a un laminado de fibra de basalto. Se ha estudiado el comportamiento mecánico a flexión y a la absorción de agua del sándwich. Las conclusiones han dado lugar a la siguiente contribución: ***“Flexural behavior and water absorption of asymmetrical sandwich composites from natural fibers and cork agglomerate core”***. Publicada en la revista indexada *Materials Letters*, 2014, vol. 127, 48-52.

Absorción de agua

- El carácter hidrófilo de la fibra natural usada como refuerzo, ha hecho necesario estudiar el comportamiento de absorción de agua del composite. Este estudio se ha realizado con la inmersión en agua a temperatura ambiente de muestras con diferente contenido en fibra (40 y 55%), hasta alcanzar su saturación.
- Los resultados han demostrado que el proceso de absorción de agua en los composites, sigue el mecanismo descrito por la teoría de difusión de Fick. El valor del coeficiente de difusión obtenido es del orden de 10^{-6} mm²/s.
- La absorción de agua aumenta con el incremento del contenido en fibra de la muestra, debido al mayor porcentaje de celulosa presente. La máxima absorción de agua o peso ganado relativo, en el punto de saturación, alcanza un valor medio de 6,3 y 9,2% en los composites con un contenido en fibra del 40 y 55%, respectivamente.
- Se ha evaluado el efecto de la absorción de agua en las propiedades mecánicas a tracción y de flexión en tres puntos, a partir de los ensayos mecánicos de las muestras, tras el periodo de inmersión en agua (768h) hasta que alcanzaron su saturación.
- Se puede concluir que los resultados sugieren que la hinchazón de las fibras como resultado de la absorción de agua, puede tener efectos positivos sobre las propiedades mecánicas del composite. Dado que la exposición a la absorción de agua no afecta negativamente a sus propiedades mecánicas, los green composites desarrollados muestran su potencial uso para aplicaciones en el exterior.
- La resistencia a tracción de todas las muestras mojadas aumenta en comparación a la resistencia que tienen las muestras sin absorción de agua. Esto se ha atribuido a la hinchazón de las fibras, que rellena los poros que han podido aparecer durante el proceso de fabricación debido a una pobre impregnación o por la contracción del curado de la resina, dando como resultado una unión más fuerte en la interfase fibra-matriz.
- Las microgrietas que pueden aparecer en una matriz frágil (resina epoxi) como resultado de la hinchazón de las fibras, pueden conducir a una débil

unión en la interfase fibra-matriz. Sin embargo en este estudio, este efecto parece tener menos influencia. La resina bioepoxi usada como matriz, contiene aceites vegetales epoxidizados (EVO) que actúan como elemento plastificante o *“toughening additive”*, al formar una red elastómera durante su polimerización con el agente de curado. Se reduce así, la rigidez y el comportamiento frágil de la matriz. Las micrografías (SEM) de la superficie de fractura a tracción han mostrado una unión más fuerte en la interfase fibra-matriz, para las muestras mojadas en comparación a las secas que ha resultado en una mayor transferencia de carga antes del fallo.

- La resistencia a flexión de las muestras con absorción de agua disminuye con el incremento del contenido de fibra, debido al aumento del porcentaje de agua absorbida. Este aumento puede conducir a la formación de un mayor número de microgrietas que debilita la interfase fibra-matriz. En comparación a las muestras secas, se produce un incremento de la resistencia en las muestras mojadas con menor contenido en fibra, como resultado de la hinchazón de la fibra que mejora la unión en la interfase.
- El módulo de Young como propiedad sensible a las características de la fibra, disminuye con la absorción de agua, mientras el módulo a flexión disminuye en las muestras con mayor contenido en fibra.
- El estudio del comportamiento de absorción de agua del green composite y su efecto en las propiedades mecánicas, ha dado lugar a la siguiente contribución: ***“Water absorption behaviour and its effect on the mechanical properties of flax fibre reinforced bioepoxy composites”***. Publicada en el número especial *“Natural Fiber Reinforced Polymer Composites”* de la revista indexada *International Journal of Polymer Science. Volume 2015, Article ID 390275, 10 pages. <http://dx.doi.org/10.1155/2015/390275>*.

Estabilidad térmica del composite

- Se ha realizado un análisis térmico (TGA) al composite, a velocidad de calentamiento de 10 °C/min y bajo atmósfera de oxígeno, para conocer su proceso de degradación por efecto de la temperatura.

- El composite muestra un proceso de termodegradación comprendido entre 120 y 700 °C, con dos zonas de pérdida de masa, pero no se observa pérdida de masa apreciable hasta alcanzar los 200 °C. La caída en la curva termogravimétrica de la primera zona de pérdida de masa, se sitúa en 323 °C. La estabilidad térmica del composite está garantizada durante su vida en servicio, al ser esta última temperatura, la máxima hasta la que puede utilizarse el composite sin que se degrade.

Simulación numérica de procesos LCM

- Los valores experimentales determinados en la caracterización del refuerzo y la bioresina, se han utilizado en un software comercial, para la simulación del llenado y curado de una pieza 3D de geometría compleja.
- La simulación ha permitido estudiar y comparar diferentes procesos LCM para la fabricación de la pieza, con el objetivo de reducir su tiempo de llenado y optimizar el contenido de poros.
- Los resultados de la simulación para el proceso de Infusión han sido validados en comparación a los resultados experimentales, obtenidos durante la fabricación del prototipo de la pieza con el mismo proceso.

Se puede concluir que la metodología propuesta ha permitido la correcta caracterización de los materiales y del composite. Es posible fabricar con éxito mediante procesos de transferencia de resina líquida-Procesos LCM, Green Composites, a partir de fibra de lino en matriz epoxi de origen renovable. Sus buenas propiedades mecánicas y su comportamiento ante la absorción de agua, los convierte en una potencial alternativa sostenible para reemplazar a tradicionales composites sintéticos, como los reforzados con fibra de vidrio, en ciertas aplicaciones de uso en ingeniería.

8.2 FUTUROS TRABAJOS

A lo largo del desarrollo de esta Tesis han quedado abiertas vías de estudio, entre otras, en el ámbito de la compactación del tejido y la evaluación del contenido de poros en la pieza, como se ha comentado en los citados capítulos. Por ello, entre las posibilidades de futuros trabajos se pueden plantear las siguientes líneas de trabajo:

- ✓ ***Estudio de la compactación de tejidos de fibra natural durante el proceso de llenado del molde.***

En el presente estudio se ha abordado la compactación del tejido de lino en seco, previo a la impregnación. Sin embargo, durante el llenado se observan variaciones del espesor, especialmente importantes en procesos de vacío. Esta variación puede ser detectada experimentalmente, mediante un transformador diferencial de variación lineal (LVDT) que es un tipo de transformador eléctrico utilizado para medir desplazamientos. En el seno del grupo de investigación se ha desarrollado recientemente, la fabricación de un banco de ensayos provisto de un mínimo de tres LVDTs. Este banco se encuentra en fase de prueba y está prevista su utilización en breve, para la caracterización de diferentes refuerzos, entre ellos, los de fibra natural como el tejido de lino utilizado en este trabajo.

- ✓ ***Medición mediante ensayos no destructivos (END) del contenido de poros en las piezas.***

Se dispone de un gran conocimiento teórico sobre la formación y difusión de los poros en el interior de piezas de composites, sin embargo, no se ha desarrollado una línea experimental para su medición. Se propone por lo tanto, el desarrollo de una metodología de END basada en la inspección mediante ultrasonidos. Esta técnica se está utilizando en las principales compañías aeronáuticas, para composites carbono-epoxi, pero no existen estudios similares de su aplicación en el campo de los materiales Green Composites.

