

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

DOCTORADO EN INGENIERÍA Y PRODUCCIÓN INDUSTRIAL



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

ITM



INSTITUTO DE TECNOLOGÍA DE MATERIALES

TESIS DOCTORAL

“Desarrollo y optimización de ‘green composites’ basados en matrices derivadas de aceites vegetales modificados y refuerzos de fibras minerales”

Autor:

M^a Dolores Samper Madrigal

Dirigida por:

Dr. Rafael Antonio Balart Gimeno

Dra. Lourdes Sánchez Nácher

Fecha de presentación:

Junio 2015



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

DOCTORADO EN INGENIERÍA Y PRODUCCIÓN INDUSTRIAL

TESIS DOCTORAL

“Desarrollo y optimización de ‘green composites’ basados en matrices derivadas de aceites vegetales modificados y refuerzos de fibras minerales”

Autor:

M^a Dolores Samper Madrigal

Dirigida por:

Dr. Rafael Antonio Balart Gimeno

Dra. Lourdes Sánchez Nácher

Fecha de presentación:

Junio 2015

A Pablo

Agradecimientos

Resulta complicado encontrar las palabras necesarias para expresar la gratitud a tantas personas que me han ayudado a desarrollar el presente trabajo. Cualquier tesis doctoral no es fruto de una sola persona, por este motivo quiero agradecer a todas aquellas que de alguna manera han contribuido a la realización de este trabajo.

En primer lugar, a mis directores de tesis, el doctor Rafael A. Balart Gimeno y la doctora Lourdes Sánchez Nácher, por su gran esfuerzo por guiarme, aconsejarme y confiar en mí. En especial, a Rafa debo agradecer la confianza depositada en mí y de quien he aprendido y sigo aprendiendo un estilo de trabajo, donde prima el respeto hacia los demás y la cultura del esfuerzo.

Al profesor Juan López Martínez por iniciarme en la investigación en Ciencia de Materiales, por sus consejos y su apoyo a lo largo de estos años.

Al profesor José María Kenny y a su grupo de investigación de la Univeristà degli Studi di Perugia (Terni, Italia) que me acogieron durante mi estancia de investigación y que me permitió completar una buena parte de esta tesis.

A mis compañeros: Marina, Vicent, Octavio, David, Teo, Dani, Alfredo, Pelayo, Emilio, Isa y David. Este trabajo no habría sido posible sin vosotros, no solo por vuestra ayuda a nivel laboral, sino porque habéis sido un gran apoyo personal. Nunca olvidaré los buenos momentos que hemos pasado. ¡Muchas gracias!

A mis padres, Fernando e Isabel, de los que he aprendido lo realmente importante en la vida. Cada éxito mío también es vuestro.

A mis hermanos, Fernando y Cristian, por estar siempre a mi lado y sacarme siempre una sonrisa y a mis “hermanos mayores”, Víctor y Domingo, por saber escucharme y por conseguir que siempre tenga los pies en la tierra.

A mi abuela Isabel, como ejemplo de mujer luchadora que nunca se rindió ante las adversidades y que intentaba ayudarnos en todo lo que estaba a su alcance.

Por último, quiero agradecerle a Pablo su enorme paciencia, sobretodo estos últimos meses, pero ante todo por caminar juntos y hacerme la vida más dulce. ¡¡¡Muchísimas gracias!!!

RESUMEN

“Desarrollo y optimización de “green composites” basados en matrices derivadas de aceites vegetales modificados y refuerzos de fibras minerales”

En los últimos años ha aumentado la sensibilidad de la sociedad ante la conservación del medio ambiente, lo que ha llevado al desarrollo de materiales poliméricos derivados de recursos renovables. Estos nuevos materiales poliméricos presentan propiedades tales que pueden usarse para el desarrollo de ‘green composites’.

El principal objetivo de esta tesis doctoral es el desarrollo y optimización de ‘green composites’, utilizando matrices derivadas de aceites vegetales epoxidados y fibras minerales, que presentan propiedades similares a las fibras de vidrio.

Las matrices utilizadas se basan en aceite de linaza epoxidado (ELO) y aceite de soja epoxidado (ESBO), y se han utilizado dos tipos de agentes entrecruzantes. Uno es una mezcla de anhídrido ftálico (PA), 23,8 % en peso, y anhídrido maleico (MA), 76,2 % en peso, que presenta una transformación eutéctica al porcentaje dado y cuya temperatura de fusión ocurre a 48,3 °C. El otro agente entrecruzante utilizado es anhídrido metil nádico (MNA) que es líquido a temperatura ambiente.

Los materiales termoestables obtenidos ponen de manifiesto que el agente entrecruzante MNA proporciona materiales con mejores propiedades mecánicas y termomecánicas que los obtenidos con la mezcla de PA/MA.

A partir de las resinas basadas en ELO-MNA y ESBO-MNA y fibras de basalto y pizarra, se realiza la evaluación de la entrecara de los composites mediante el test de fragmentación de una sola fibra (SFFT) y posteriormente se realiza y evalúa los materiales compuestos seleccionados.

Las fibras de basalto se modifican con dos amino-silano (3-aminopropil)trimetoxisilano y [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoxisilano) y dos glicidil-silano trimetoxi[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-il)etil]silano y (3-glicidiloxipropil)trimetoxisilano.

El SFFT determina que el esfuerzo cortante en la entrecara (τ), de las fibras de basalto y las matrices ELO-MNA y ESBO-MNA, es más elevado con las fibras tratadas con el amino-silano [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoxisilano y con el glicidil-silano trimetoxi[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-il)etil]silano con ambas matrices.

Debido a los resultados obtenidos con la técnica SFFT se realizan materiales compuestos utilizando tejidos de basalto modificados con los silanos [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoxisilano y trimetoxi[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-il)etil]silano. De esta forma se obtienen materiales compuestos con buenas propiedades mecánicas y se valida la técnica SFFT, ya que el material compuesto con mejores propiedades es realizado con los tejidos de basalto modificado con ([trimetoxi[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-il)etil]silano, tal y como se predijo con la técnica SFFT.

Las fibras de pizarra fueron tratadas con un amino-silano ([3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoxisilano), un glicidil-silano trimetoxi[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-il)etil]silano, un zirconato (zirconio(IV)bis(dietilcitrato)dipropóxido) y un titanato (titanio(IV)(trietanolaminato)isopropóxido) y se seleccionó como matriz ELO-MNA debido a sus buenas propiedades mecánicas. La caracterización mecánica de los composites realizados con tejidos de pizarra reveló que los mejores resultados se obtienen utilizando los agentes de acoplamiento glicidil-silano y titanato.

El 'green composite' que presenta las mejores propiedades mecánicas es el realizado con fibra de pizarra modificada con trimetoxi[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-il)etil]silano y la resina ELO-MNA. Este material presenta una resistencia a flexión de 402,1 MPa, un módulo a flexión de 19,7 GPa, la resistencia a tracción es de 359,1 MPa y el Módulo de Young es de 25,6 GPa. Las buenas propiedades resistentes que presenta le permite poder sustituir a composites tradicionales realizados con fibra de vidrio.

RESUM

“Desenvolupament i optimització de “green composites” basats en matrius derivades d’olis vegetals modificats i reforços de fibres minerals”

En els últims anys ha augmentat la sensibilitat de la societat davant la conservació del medi ambient, el que ha portat al desenvolupament de materials polimèrics derivats de recursos renovables. Aquests nous materials polimèrics presenten propietats tals que poden usar-se per al desenvolupament de “green composites”.

El principal objectiu d'aquesta tesi doctoral és el desenvolupament i optimització de “green composites”, utilitzant matrius derivades d'olis vegetals epoxidats i fibres minerals, que presenten propietats similars a les fibres de vidre.

Les matrius utilitzades es basen en oli de llinosa epoxidat (ELO) i oli de soia epoxidat (ESBO), i s'han utilitzat dos tipus d'agents d'entrecruament. Un és una barreja d'anhídrid ftàlic (PA), 23,8 % en pes, i anhídrid maleic (MA), 76,2 % en pes, que presenta una transformació eutèctica al percentatge donat i la seua temperatura de fusió passa a 48,3 °C. L'altre agent d'entrecruament utilitzat és anhídrid metil nàdic (MNA) que és líquid a temperatura ambient.

Els materials termostables obtinguts posen de manifest que l'agent d'entrecruament MNA proporciona materials amb millors propietats mecàniques i termomecàniques que els obtinguts amb la mescla de PA/MA.

A partir de les resines basades en ELO-MNA i ESBO-MNA i fibres de basalt i llicorella, es va realitzar l'avaluació interfacial dels ‘composites’ utilitzant el test de fragmentació d'una única fibra (SFFT) i posteriorment es van fabricar i avaluar els materials compostos seleccionats.

Les fibres de basalt es van modificar amb dos amino-silans ((3-aminopropil)trimetoxisilà i [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoxisilà) i dos glicidil-silans trimetoxi[2-(7-oxabicycle[4.1.0]hept-3-il)etil]silà i 3-glicidiloxipropil]trimetoxisilà.

El SFFT va determinar que l'esforç de tall interfacial (τ), de les fibres de basalt i les matrius ELO-MNA i ESBO-MNA, és més elevat amb les fibres tractades amb l'amino-silà [3-

(2-aminoetilamino)propil]trimetoxisilà i amb el glicidil-silà ([trimetoxi[2-(7-oxabicycle[4.1.0]hept-3-il)etil]silà amb ambdues matrius.

Degut als resultats obtinguts amb la tècnica SFFT es van realitzar materials compostos utilitzant teixits de basalt modificats amb els silans [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoxisilà i trimetoxi[2-(7-oxabicycle[4.1.0]hept-3-il)etil]silà. D'aquesta forma s'obtenen materials compostos amb bones propietats mecàniques i es va validar la tècnica SFFT, ja que el material compost amb millors propietats va ser realitzat amb els teixits de basalt modificat amb trimetoxi[2-(7-oxabicycle[4.1.0]hept-3-il)etil]silà, tal com es va predir amb la tècnica SFFT.

Les fibres de llicorella van ser tractades amb un amino-silà ([3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoxisilà), un glicidil-silà trimetoxi[2-(7-oxabicycle [4.1.0]hept-3-il)etil]silà, un zirconat (zirconi(IV)bis(dietilcitrato) dipropòxid) i un titanat (titan(IV)(trietanolaminato)isopropòxid) i es va seleccionar com a matriu ELO-MNA a causa de les seues bones propietats mecàniques. La caracterització mecànica dels 'composites' realitzats amb teixits de llicorella va revelar que els millors resultats s'obtenen utilitzant els agents d'acoblament glicidil-silà i titanat.

El 'green composite' que presenta les millors propietats mecàniques és el realitzat amb fibra de llicorella modificada amb trimetoxi[2-(7-oxabicycle[4.1.0]hept-3-il)etil]silà i la resina ELO-MNA. Aquest material presenta una resistència a flexió de 402,1 MPa, un mòdul a flexió de 19,7 GPa, la resistència a tracció és de 359,1 MPa i el mòdul de Young és de 25,6 GPa. Les bones propietats resistents que presenta li permeten poder substituir a 'composites' tradicionals realitzats amb fibra de vidre.

ABSTRACT

“Development and optimization of ‘green composites’ based on modified matrices derived from vegetable oils and mineral fibers reinforcement”

In recent years, the sensitiveness of society about the conservation of environment has increased; this has promoted the development of polymeric materials derived from renewable resources. These new polymeric materials have good properties and can be used for the development of ‘green composites’.

The main objective of this doctoral thesis is the development and optimization of ‘green composites’, using matrices derived from epoxidized vegetable oils and mineral fibers, which have similar properties to glass fibers.

The matrices used are based on epoxidized linseed oil (ELO) and epoxidized soybean oil (ESBO), and two types of crosslinking agent. One is a eutectic system of phthalic anhydride (PA), 23.8 wt%, and maleic anhydride (MA), 76.2 wt%, with a melting temperature of 48.3 °C. The other crosslinking agent was methyl nadic anhydride (MNA) which is liquid at room temperature.

Thermoset materials obtained show that MNA crosslinker provides materials with improved mechanical and thermomechanical properties when compared to thermoset materials obtained with the PA/MA system.

Interface phenomena of composites based on ELO-MNA and ESBO-MNA with mineral fibers from basalt and slate was evaluated by the single fiber fragmentation test (SFFT) to assess fiber-matrix interactions on the selected composites

Basalt fibers were modified with two amino-silanes ((3-aminopropyl)trimethoxysilane and [3-(2-aminoethylamino)propyl]trimethoxysilane) and two glycidyl-silanes trimethoxy[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]silane and (3-glycidyoxypropyl)trimethoxysilane).

SFFT determined that the interfacial shear stress (τ) of basalt fibers and ELO-MNA and ESBO-MNA matrices, is higher with basalt fibers treated with amino-silane [3-(2-aminoethylamino)propyl]trimethoxysilane and glycidyl silane trimethoxy[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]silane with both matrices.

By considering the results obtained with the SFFT technique, composite laminates containing basalt fabrics modified with silanes [3-(2-aminoethylamino)propyl]trimethoxysilane and trimethoxy[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]silane were manufactured. These composite laminates offer good mechanical properties as expected on the base of SFFT results, with optimum results for composites with basalt fabric previously modified with ([trimethoxy [2-(7-oxabicyclo [4.1.0] hept- 3-yl) ethyl] silane).

Slate fibers were treated with an amino-silane[3-(2-aminoethylamino)propyl]trimethoxysilane, a glycidyl-silane trimethoxy[2-(7-oxabicyclo [4.1.0] hept-3-yl)]-silane, a zirconate (zirconium(IV)bis(dietilcitrato)dipropóxido) and a titanate (titanium (IV)(triethanolaminato)isopropoxide and ELO-MNA was selected as matrix because it offers has good mechanical properties.

The mechanical characterization of composites made from slate fabrics revealed that the best results are obtained using glycidyl silane and titanate coupling agents.

Green composite made with slate fiber modified with trimethoxy[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]silane and ELO-MNA resin offers the best mechanical properties. This material has a flexural strength of 402.1 MPa, flexural modulus of 19.7 GPa, a tensile strength of 359.1 MPa and a Young's modulus of 25.6 GPa. These good properties allow it to compete with conventional composites manufactured with glass fiber.

INDICE DE CONTENIDOS

ABREVIATURAS Y TÉRMINOS.....	17
I. INTRODUCCIÓN	21
1.1 MATERIALES COMPUESTOS EN INGENIERÍA.....	23
1.2 "GREEN-COMPOSITES"	44
1.2.1 MATRICES POLIMÉRICAS UTILIZADAS EN "GREEN-COMPOSITES"	44
1.2.1.1 Matrices termoplásticas	45
1.2.1.2 Matrices termoestables	50
1.2.2 FIBRAS DE REFUERZO NATURALES.....	60
1.2.2.1 Fibras vegetales	61
1.2.2.2 Fibras animales	67
1.2.2.3 Fibras minerales	68
1.2.3 FENÓMENOS DE ENTRECARA FIBRA-MATRIZ.....	72
1.2.3.1 Tratamientos físicos	72
1.2.3.2 Tratamientos químicos	73
1.2.3.3 Tratamientos biológicos	74
II. OBJETIVOS	79
2.1 OBJETIVO GENERAL.....	81
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	81
III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	85
3.1 DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE RESINAS EPOXI DERIVADAS DE ACEITE DE LINAZA Y SOJA EPOXIDADOS.....	87
3.1.1 INTRODUCCIÓN	89
3.1.2 CARACTERIZACIÓN DE RESINAS EPOXI DERIVADAS DE ACEITE DE LINAZA Y SOJA EPOXIDADAS CURADAS CON MEZCLAS EUTÉCTICAS DE ANHÍDRIDO FTÁLICO Y MALEICO.....	95
3.1.2.1 EXPERIMENTAL	95
3.1.2.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	101
3.1.2.3 CONCLUSIONES PARCIALES	117
3.1.3 CARACTERIZACIÓN DE RESINAS EPOXI DERIVADAS DE ACEITE DE LINAZA Y SOJA EPOXIDADAS CURADAS CON MNA.....	120
3.1.3.1 EXPERIMENTAL	120
3.1.3.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	124
3.1.3.3 CONCLUSIONES PARCIALES	139
3.2 ESTUDIO DE LOS FENÓMENOS DE INTERACCIÓN EN LA ENTRECARA FIBRA-MATRIZ EN SISTEMAS BASADOS EN RESINAS	

EPOXI DERIVADAS DE ACEITES VEGETALES EPOXIDADOS Y FIBRAS INORGÁNICAS.	141
3.2.1 INTRODUCCIÓN	143
3.2.2 ESTUDIO DE LOS FENÓMENOS DE INTERACCIÓN EN LA ENTRECARA EN SISTEMAS BASADOS EN MATRIZ DE TIPO EPOXI DE ORIGEN RENOVABLE Y FIBRA INORGÁNICA DE BASALTO. EFECTO DEL TRATAMIENTO CON SILANOS.	149
3.2.2.1 EXPERIMENTAL	149
3.2.2.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	154
3.2.2.3 CONCLUSIONES PARCIALES	167
3.2.3 ESTUDIO DE LOS FENÓMENOS DE INTERACCIÓN EN LA ENTRECARA EN SISTEMAS BASADOS EN MATRIZ DE TIPO EPOXI DE ORIGEN RENOVABLE Y FIBRA INORGÁNICA DE PIZARRA: EFECTO DEL TRATAMIENTO DE DIFERENTES TIPOS DE AGENTE DE ACOPLAMIENTO.....	170
3.2.3.1 EXPERIMENTAL	170
3.2.3.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	173
3.2.3.3 CONCLUSIONES PARCIALES	181
3.3 CARACTERIZACIÓN DE LAMINADOS COMPUESTOS BASADOS EN TEJIDOS DE BASALTO Y ACEITES VEGETALES EPOXIDADOS.....	183
3.3.1 INTRODUCCIÓN	185
3.3.2 EXPERIMENTAL.....	187
3.3.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	189
3.3.4 CONCLUSIONES PARCIALES.....	202
3.4 CHARACTERIZATION OF COMPOSITE LAMINATES BASED ON SLATE FIBER FABRICS AND EPOXIDIZED LINSEED OIL	205
3.4.1 INTRODUCTION.....	207
3.4.2 EXPERIMENTAL.....	208
3.4.3 RESULTS AND DISCUSSION	211
3.4.4 PARTIAL CONCLUSIONS.....	218
IV. CONCLUSIONES.....	221
V. REFERENCIAS.....	225
VI. APÉNDICES.....	245
ÍNDICE DE TABLAS.	247
TABLES INDEX.	250
ÍNDICE DE FIGURAS	251
FIGURES INDEX	257

ABREVIATURAS Y TÉRMINOS

1MI: 1-metil imidazol

AESO: aceite de soja epoxidado acrilado

Al: aluminio

AMSO: aceite de soja metacrilado modificado con anhídrido acético

BDMA: bencil dimetil amina

BF: fibra de basalto

BioPA: biopoliamida

BioPE: biopolietileno

BioPET: biopolietilentereftalato

BioPP: biopolipropileno

BioPU: biopoliuretano

CC: cúbica centrada en el cuerpo

CFC: cúbica centrada en las caras

CMC: materiales compuestos de matriz cerámicas

CNLS: aceite de la nuez del anacardo

CLTE: coeficiente de dilatación térmica lineal

δ : ángulo de desfase

DMA: análisis dinámico mecánico

DSC: calorimetría diferencial de barrido

E: módulo de Young

E_a : energía de activación aparente

EAW: peso equivalente de anhídrido

EEW: peso equivalente de epoxi

EG: etilenglicol

ELO: aceite de linaza epoxidado

ESBO: aceite de soja epoxidado

EP: resina epoxi

FESEM: microscopio electrónico de barrido de emisión de campo

G': módulo de almacenamiento

G'': módulo de pérdidas

HC: hexagonal compacta

HDT: temperatura de flexión bajo carga

HOSO: aceite de girasol alto oleico

HV: dureza Vickers

IFSS, τ : esfuerzo cortante en la entrecara

k: constante de velocidad de reacción

K: grados Kelvin

l: longitud de la fibra

l_c : longitud crítica

L_{max} : longitud máxima de fibra embebida

MA: anhídrido maleico

MACO: aceite de ricino maleado

Mg: magnesio

MMC: materiales compuestos de matriz metálica

MMSO: aceite de soja metacrilado modificado con anhídrido metacrilado

MNA: anhídrido metil ná dico

MSO: aceite de soja metacrilado

°C: grados centigrados

OR: reometría oscilatoria

PA: anhídrido ftálico

PA: poliamida

PAN: poli(acrilonitrilo)

PBAT: poli(butileno adipato-co-tereftalato)

PBS: poli(succinato de butileno)

PBSA: co-poliéster alifático

PCL: policaprolactona

PDO: propanodiol

PE: polietileno

PEA: poliesteramida

PET: polietilenterftalato

PF: resinas fenólica

PHA: poli(β -hidroxialcanoato)

PHB: poli(3-hidroxi butirato)

PHBV: poli(3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi valerato)

phr: partes por 100

PLA: ácido poliláctico

PLLA: poli(ácido L-láctido)

PMC: materiales compuestos de matriz polimérica

PMMA: polimetilmetacrilato

PP: polipropileno

PS: poliestireno

PTFE: politetrafluoretileno

PVC: poli(vinil cloruro)

ρ : densidad

R: constante universal de los gases

R: relación estequiométrica

RTM: moldeo por transferencia de resina

SEM: microscopio electrónico de barrido

σ_f : resistencia máxima a tracción de la fibra

σ : resistencia máxima a tracción

SFFT: test de fragmentación de una sola fibra

T^a: temperatura

T_g: temperatura de transición vítrea

t_{gel}: tiempo de gel

Ti: titanio

T_m: temperatura de fusión

TMA: análisis termomecánico

TPS: almidón termoplástico

UHMWPE: polietileno de ultra alto peso molecular

UP: resina de poliéster insaturado

VARTM: moldeo por transferencia de resina asistida por vacío

VER: resina viniléster

VICAT: temperatura de reblandecimiento VICAT

I. INTRODUCCIÓN

1.1 MATERIALES COMPUESTOS EN INGENIERÍA

Los materiales compuestos se han fabricado desde hace miles de años, por ejemplo en la construcción de vivienda con adobe, que es una mezcla de paja, arcilla y arena. Sin embargo, el gran desarrollo de los materiales compuestos empezó en la década de los 60 cuando aparecieron los filamentos de boro y se empezaron a construir estructuras aeronáuticas realizadas con materiales compuestos. Desde entonces se han utilizado en muchas aplicaciones, principalmente en el sector aeronáutico y aeroespacial, en la industria automovilística, en la industria química y en artículos deportivos donde la elevada resistencia y rigidez, y el bajo peso son fundamentales [1].

Los materiales compuestos, constan fundamentalmente, de una matriz o fase continua, que puede ser polimérica, metálica o cerámica; un refuerzo que puede tener diversas morfologías como partículas de pequeño tamaño, fibra cortada, fibra continua o fibra tejida, y fruto de la interacción entre la matriz y el refuerzo aparece los fenómenos de entrecara. De este modo la combinación, en un solo material, de dos componentes bien diferenciados proporciona un nuevo material que tiene características únicas y que no poseen los materiales que lo componen [1].

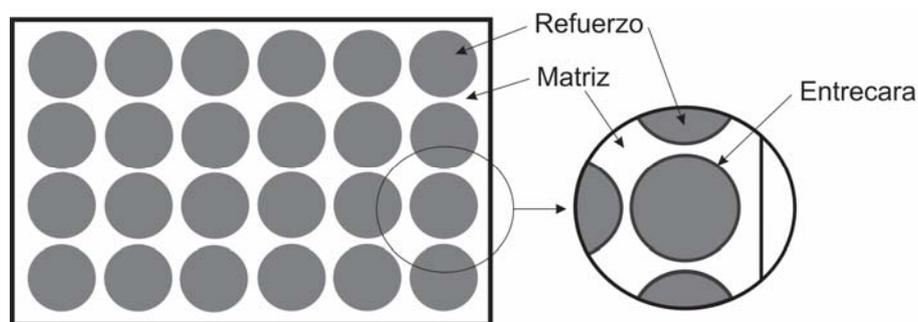


Figura 1. Representación esquemática de los constituyentes de un material compuesto.

La matriz: es el constituyente continuo del material (Figura 1). Mantiene el refuerzo en su posición y lo protege. Además se encarga de transferir las sollicitaciones mecánicas mediante procesos de interacción en la entrecara (directamente ligados a procesos de adhesión fibra-matriz) y suele tener un papel relevante en el comportamiento a fractura y ante esfuerzos de compresión y cizalladura. Suele ser responsable de las propiedades químicas y funcionales del material y frecuentemente limita la temperatura de trabajo del material compuesto. Se utilizan como matrices: metales, polímeros y cerámicas, dando así lugar a tres grandes familias dependiendo de la naturaleza de la matriz:

- Materiales compuestos de matriz metálica (MMC): mejoran el comportamiento a fluencia respecto de la aleación base. El incremento de resistencia va unido a una disminución de la tenacidad de la aleación. Las matrices más utilizadas son de aluminio (series 2000, 6000, 7000 y 8000), titanio y sus aleaciones, y el magnesio y sus aleaciones. En la
- Tabla 1 se pueden ver las principales características de las matrices empleadas en MMC. Como refuerzos se emplean fibras especiales para evitar la reacción química fibra-matriz a altas temperaturas, como por ejemplo: boro, carburo de silicio, óxido de aluminio, tungsteno,... La obtención de estos materiales conlleva costes elevados de fabricación [2-7].

Tabla 1. Comparativa de propiedades entre diferentes materiales usados como matriz metálica en MMC, adaptado de Edil C.F., 2000 [2].

	Al	Mg	Ti		
Nº atómico	13	12	22		
Estructura cristalina	CFC	HC	HC ↓ 882 °C CC		
Propiedades físicas					
Punto de ebullición (°C)	2467	1090	3287		
Punto de fusión (°C)	660	650	1660		
Densidad (g cm ⁻³)	2,7	1,7	4,5		
Propiedades eléctricas					
Conductividad eléctrica (% IACS)	64	38	4		
Resistividad eléctrica (μΩ·cm)	2,67	4,2	42		
Propiedades térmicas					
Calor latente de fusión (J g ⁻¹)	388	362	365		
Coef. de expansión lineal (x10 ⁻⁶ K ⁻¹)	23,5	26	8,9		
Calor específico a 25°C (J K ⁻¹ kg ⁻¹)	900	1020	523		
Conductividad térmica 0-100 °C	237	156	21,9		
Propiedades mecánicas					
Tipo de material	Blando	Duro	Blando	Duro	Recocido
Dureza (HV)	21	35-48	30-35	35-45	60
Coeficiente de Poisson	0,345		0,291		0,361
Resistencia a la tracción (MPa)	50-90	130-195	185	232	230-460
Límite elástico (MPa)	10-35	110-170	69	100	140-250
Módulo elástico (GPa)	70,6		44,7		120,2

Tabla 2. Comparativa de propiedades entre diferentes materiales usados como matriz polimérica en PMC, adaptado del “software” CES EduPack 2013.

Tipo de polímero	Origen	Densidad (g cm ⁻³)	T _g (°C)	T _m (°C)	Módulo de Young (Gpa)	Resistencia a tracción (MPa)	Alargamiento (%)
Termoplástico	PA 6	1,13-1,15	44-56	210-220	0,94 - 1,18	32,9 -40,2	41 - 59
	PA 12	1,00-1,02	40-43	170-178	1,08 - 1,35	45 - 55	41 - 59
	PCL	1,14-1,15	-72 -59	53-62	0,39 - 0,44	40,4 - 42,4	679 - 948
	HDPE	0,94-0,95	-125 -90	130-137	1,07 - 1,09	22,1 - 31	1120 - 1290
	PET	1,37-1,4	68-80	255-265	2,76 - 3,1	70 - 75	65 - 75
	PHB	1,18-1,26	4-15	168-182	3,5 - 4,0	24 - 40	5 - 8
	PLA	1,21-1,25	56-58	160-178	3,45 - 3,83	48 - 60	2 - 6
	PP	0,89-0,91	-24 -16	145-153	1,23 - 1,26	23,4 - 24,6	139 - 865
	TPS	1,0-0,91	-	110-115	0,13 - 0,85	5 - 6	31 - 44
	Termoestable	Epoxi	1,1-1,4	67-167	-	2,35 -2,47	45 - 89,6
Greenpoxi		-	64	-	2,1	52	8,2
Fenol- formaldeido		1,24-1,32	170-270	-	2,76 - 4,83	34,6 - 62,1	1,5 - 2
Políester insaturado		1,04-1,40	150-210	-	2,07 - 4,41	41,4 - 89,6	2 - 2,6
Polimida		1,5-1,8	240-327	-	2,44 - 2,56	72 - 158	0,93 - 1,08

- Materiales compuestos de matriz cerámica (CMC): este tipo de materiales compuestos son complejos, tanto en su comportamiento como en su producción industrial. Se consigue obtener un material con la resistencia térmica inherente de los materiales cerámicos, pero con valores de tenacidad que permiten su utilización en aplicaciones de responsabilidad mecánica elevada. Las matrices más empleadas son el carburo de silicio, alúmina y zirconias. Como refuerzo se suelen utilizar fibras de carbono, óxido de aluminio, carburo de silicio, tungsteno, etc [8-11].
- Materiales compuestos de matriz polimérica (PMC): son los materiales compuestos que más se utilizan a nivel industrial. Los materiales poliméricos se caracterizan por sus buenas propiedades elásticas y resistentes específicas, fruto de su baja densidad. Presentan además una baja conductividad térmica y eléctrica y buena resistencia química. Los polímeros termoestables más utilizados son los epoxi, poliéster, viniléster, fenólicos,... y los termoplásticos más usados son el polipropileno y la poliamida. Las fibras de refuerzo más habituales son la de vidrio, carbono y aramida [12-14]. En los últimos años también se han desarrollado ‘green composites’ utilizando como matrices biopolímeros como el ácido poliláctico (PLA), poli(3-hidroxiбутirato) (PHB), almidón termoplástico (TPS) y termoestables a partir de aceites naturales, y como refuerzo fibras naturales como el kenaf, cáñamo, lino, ... [15-20]. En la Tabla 2 se pueden observar las propiedades de algunos de los polímeros utilizados en el desarrollo de PMCs.

Los PMCs usados en aplicaciones donde se requieren altas prestaciones mecánicas son los realizados con polímeros termoestables, debido a sus elevadas propiedades mecánicas. Los polímeros termoestables más usados para la preparación de materiales compuestos son:

- a) Resinas epoxi (EP). Fueron descubiertas en 1938 y desde entonces se han utilizado en una amplia variedad de aplicaciones como pinturas, adhesivos, recubrimientos de sistemas eléctricos y en materiales compuestos.

Las EP son el resultado de la reacción que se produce al mezclar una base epoxi, que contiene grupos oxirano, con un agente entrecruzador y otros productos como aceleradores e iniciadores.

Las bases epoxi contienen moléculas que poseen grupos oxirano. El principal proceso de obtención es mediante la reacción entre un compuesto que contiene un hidrógeno activo y la epiclorhidrina, seguida de una deshidrohalogenación.

Aunque también se puede obtener mediante la reacción de olefinas con peróxidos orgánicos.

La base epoxi con diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), Figura 2, es la que más se suele utilizar debido a su precio y versatilidad. Se obtiene a partir de la reacción entre la epíclorhidrina y el 2,2-bis-(4-hidroxifenil) propano (bisfenol A) y el producto resultante, DGEBA, posee un grupo epoxi en cada uno de los extremos de la cadena. Dependiendo del peso molecular puede ser líquida, sólida o semisólida.

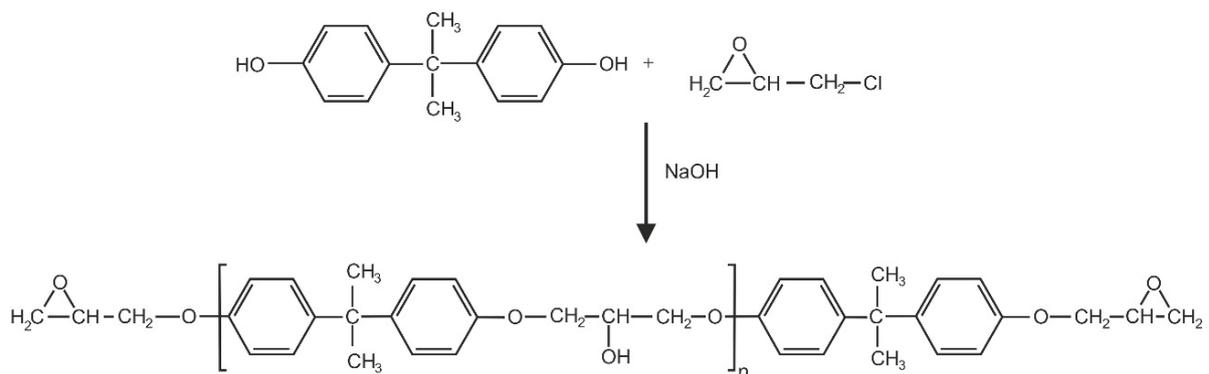


Figura 2. Representación esquemática de la reacción química entre el bisfenol A y epíclorhidrina para obtener la base epoxi diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA).

Base epoxi de bisfenol F y/o novolacas. Existen dos tipos de base epoxi novolacas, las de fenol y las de cresol. Las de fenol se obtienen a partir de la reacción entre fenol y formaldehído, bisfenol F (Figura 3), y las segundas reacciona el o-cresol con formaldehído. La reacción se cataliza con un ácido y posteriormente se hacen reaccionar con epíclorhidrina. La funcionalización de esta base es mayor que las obtenidas a partir del bisfenol A, y por tanto las resinas obtenidas con la base epoxi de bisfenol F o novolacas presentan más densidad de reticulación y mejor comportamiento mecánico, químico y térmico.

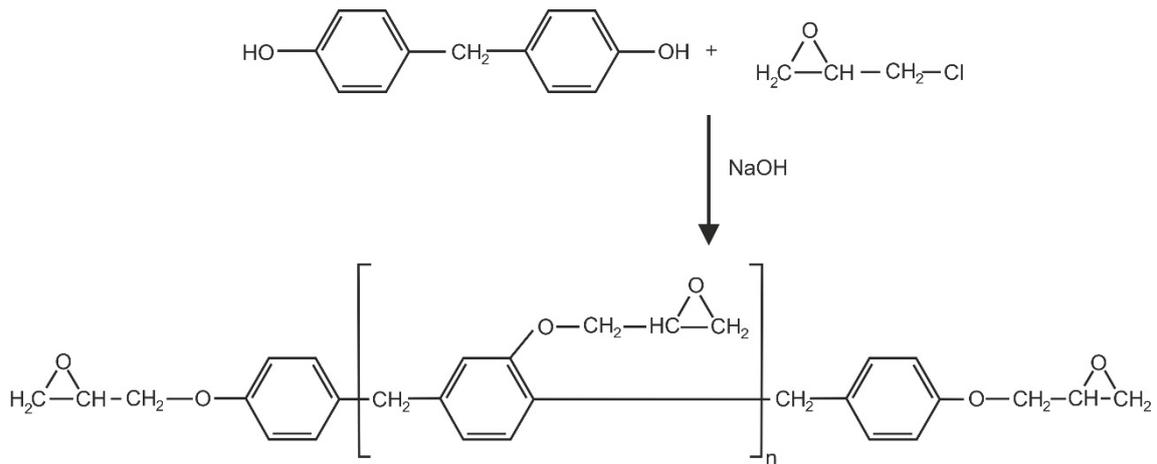


Figura 3. Representación esquemática de la reacción química entre el bisfenol F y epiclorhidrina para obtener la base epoxi de bisfenol F.

Base epoxi a partir de triglicéridos. El creciente interés por encontrar alternativas al petróleo ha provocado el desarrollo de resinas epoxi a partir de aceites vegetales. Los aceites vegetales de por sí son poco reactivos pero a través de modificaciones químicas se pueden modificar sus grupos reactivos transformando los dobles enlaces entre carbonos, presentes en los triglicéridos, en grupos oxiránicos. Como se puede ver en la Figura 4, los grupos oxiránicos se encuentran en posiciones intermedias de las cadenas poliméricas y por tanto la reactividad de estas resinas es inferior a las resinas epoxi tradicionales como las DGEBA.

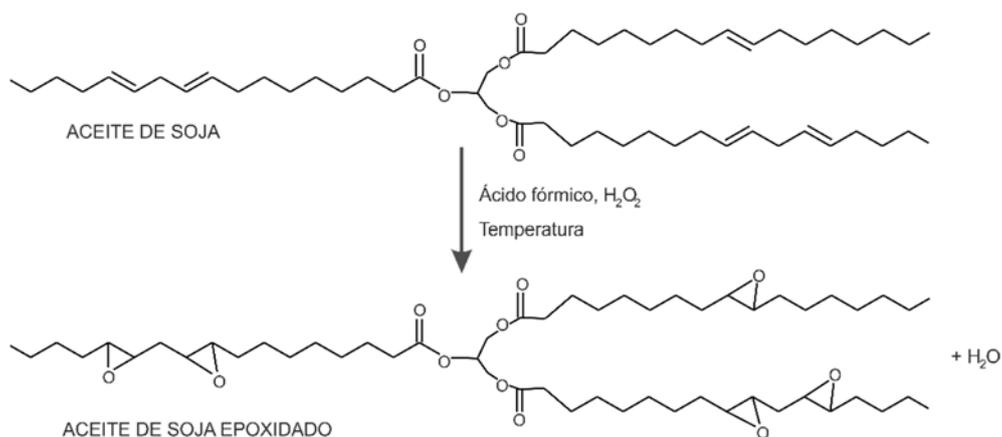


Figura 4. Representación esquemática del proceso de síntesis del aceite de soja epoxidado, adaptado de Habib F., 2011 [21].

Existen otras bases epoxi que se utilizan en aplicaciones específicas como son las bases epoxi a partir de compuestos nitrogenados, las bases epoxi cicloalifáticas, las bases epoxi bromadas o las bases epoxi flexibles.

Agentes entrecruzadores, existe una amplia gama de sustancias que pueden reaccionar con las bases epoxi para formar polímeros entrecruzados, la elección de cada cual se debe realizar atendiendo a las condiciones finales de uso, aplicaciones, trabajabilidad u otros factores.

Los compuestos amínicos se clasifican en aminas primarias, secundarias o terciarias dependiendo del número de hidrógenos de amoníaco (NH_3) que han sido substituidos por hidrocarburos. Además las aminas se denominan monoaminas, diaminas, tri-aminas o poliaminas conforme al número de aminas que hay en una molécula. Por otro lado, las aminas también se clasifican en aminas alifáticas, alicíclicas y aromáticas, dependiendo de los tipos de hidrocarburos que sustituyen a los hidrógenos del amoníaco. Todos los tipos de aminas existentes son importantes agentes de entrecruzamiento de las resinas epoxi, en algunos casos el proceso de entrecruzamiento se realiza a temperatura ambiente pero las reacciones de entrecruzamiento suelen ser muy rápidas.

El curado de la resina epoxi con aminas como agente de entrecruzado se realiza de la siguiente forma: el hidrógeno activo de una amina primaria reacciona con el grupo epoxi formando una amina secundaria, y la amina secundaria reacciona con otro grupo epoxi para curar. Entonces, la amina terciaria resultante polimeriza los grupos epoxi, Figura 5.

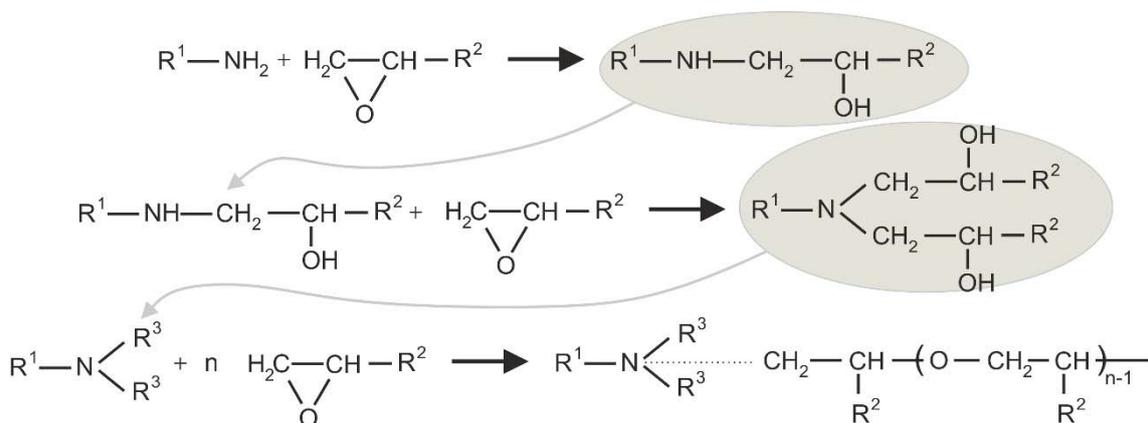


Figura 5. Representación esquemática de la reacción química de un agente entrecruzante amina con una base epoxi.

Los anhídridos también se pueden utilizar como agente entrecruzador de resina epoxi. Los anhídridos requieren condiciones de curado más severas que los agentes de entrecruzado amina, pero son adecuados para la fabricación de grandes piezas moldeadas, ya que el tiempo de curado es elevado. Además las resinas epoxi curadas con anhídridos presentan buenas propiedades mecánicas, químicas y eléctricas y generan pequeña cantidad de calor al curar.

Los anhídridos cíclicos son los que más se utilizan para el curado de resinas epoxi, entre ellos los más empleados son el anhídrido ftálico, el anhídrido tetrahidroftálico, el anhídrido metiltetrahidroftálico, el anhídrido hexahidroftálico y el anhídrido metil nádic.

Los anhídridos aromáticos y alifáticos también se utilizan como agentes de entrecruzamiento pero en aplicaciones muy concretas como en pinturas en polvo y sus barnices.

Otros tipos de agentes de entrecruzamiento que se usan en resinas epoxi son imidazoles, polifenoles, agentes de curado latentes como el complejo de trifluoruro boro-amina, dicianidamida o ácido orgánico hisracida y agentes de entrecruzado por luz ultravioleta.

- b) Resinas de poliéster insaturado (UP), Figura 6. Son las resinas más utilizadas a escala mundial. Las resinas de UP se producen a partir de reacciones de policondensación entre dos monómeros: ácido dicarboxílico, el más usado es el anhídrido maleico, y diol; de estos dos monómeros, al menos uno debe contener una insaturación.

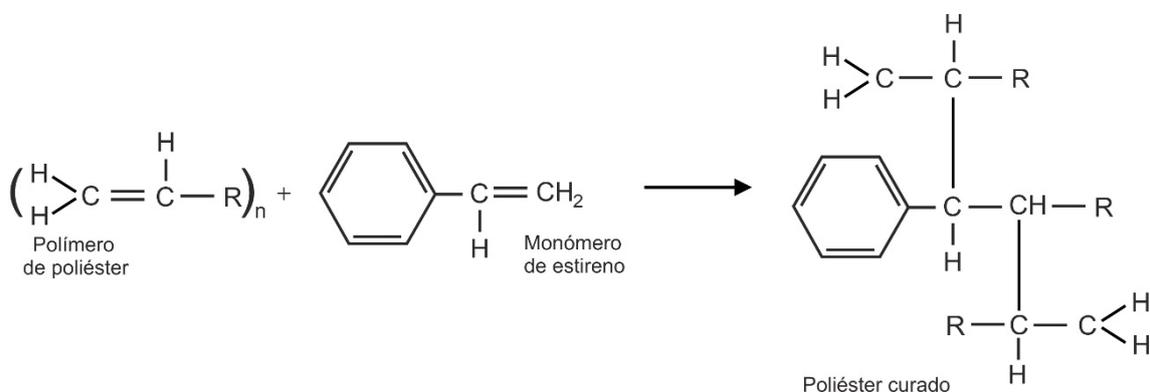


Figura 6. Representación esquemática de la reacción química de poliéster y monómero de estireno para obtener poliéster insaturado entrecruzado.

Las resinas UP presentan una baja temperatura de transición vítrea y su resistencia y rigidez son más bajas que los de la resina epoxi, además durante el curado tiende a contraerse entre el 6 y el 10%, siendo éste uno de sus principales puntos débiles. Por el contrario, su principal ventaja es que el curado se realiza a temperatura ambiente.

Se pueden dividir las UP dependiendo del tipo de alcoholes y ácidos de los que se parta para su obtención. Según la naturaleza de los monómeros constituyentes se pueden dividir en ortoftálicas, isoftálicas, bisfenólicas y otros tipos.

Las resinas ortoftálicas son las más frecuentes y las más baratas. Se realizan mediante una combinación de anhídrido ftálico y maleico con glicoles. Uno de sus mayores problemas es la absorción de agua.

Las resinas isoftálicas presentan mejores propiedades mecánicas que las ortoftálicas. Se substituye el anhídrido ftálico por ácidos isoftálicos.

Resinas isoftálica NPG, es similar a las resinas isoftálicas pero se usa neopentil glicol en vez de propilenglicol, de esta forma se mejora la resistencia química.

Bisfenólicas: tienen mejores propiedades mecánicas y químicas que las resinas ortoftálicas y isoftálicas, aunque un coste más elevado. Son las resinas de poliéster que mejor soportan los ambientes corrosivos.

- c) Resinas de viniléster (VER). Este tipo de resinas se encuentran a medio camino entre las epoxi y las de poliéster insaturado, ya que poseen propiedades similares a las resinas epoxi, la contracción que se produce durante el curado es inferior al 1% y el curado es bastante rápido. Además también tienen una excelente resistencia química debido a los pocos grupos éster presentes en su cadena comparado con otras resinas. Su principal desventaja es que el precio es de aproximadamente de 1,5 a 2 veces el precio de las resinas de poliéster.

Estas resinas son producidas a partir de la reacción de poliadición entre una resina epoxi y un ácido metacrílico o acrílico, lo que provoca la insaturación de las cadenas, Figura 7. El material resultante se disuelve en estireno para disminuir la viscosidad. Las VER curan mediante polimerización por radicales con los peróxidos convencionales usados con las resinas de poliéster.

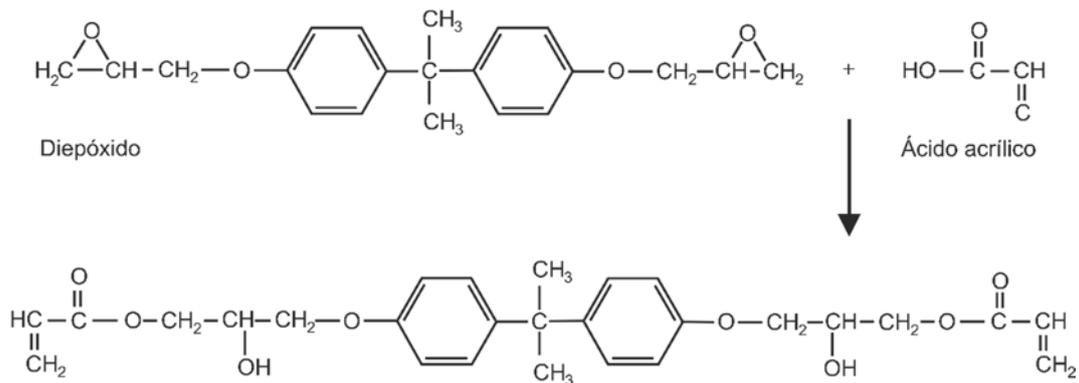


Figura 7. Representación esquemática de la reacción química de poliadición entre una base epoxi y un ácido acrílico.

- d) Resinas fenólicas (PF). Su principal campo de aplicación son los sectores que requieran un buen comportamiento ante el fuego y las altas temperaturas. Por este motivo, su principal uso se realiza en interiores de medios de transporte como trenes o aviones.

Las PF son el resultados de una reacción de condensación entre un grupo fenólico (generalmente cresoles, p-fenilfenol y octilfenol) con formaldehído, Figura 8. El agua generada como subproducto debe ser eliminada si no puede provocar grietas o poros durante el procesado de dichas resinas. El producto resultante es duro, insoluble e infusible y el curado se realiza mediante calor y presión.

Existen dos tipos de resinas fenólicas, las resinas novolacas y las resoles. Las novolacas son las generadas cuando la reacción molar entre el fenol y formaldehído es mayor que uno, y se trabaja en medio ácido. Y en los resoles la reacción molares es menor a 1 y el medio de reacción es básico.

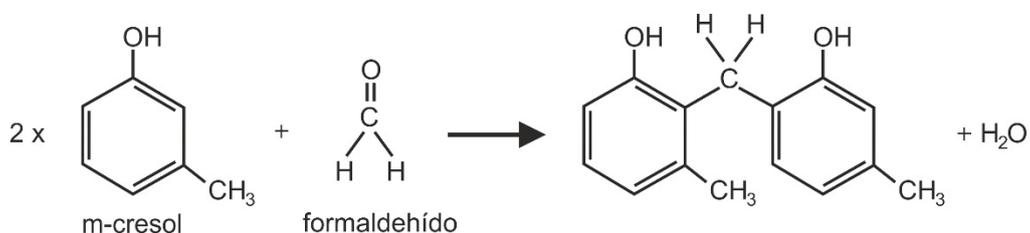


Figura 8. Representación esquemática de la reacción química de condensación entre un cresol y fromaldehído para obtener resina fenólica.

- e) Resinas de poliimida, tienen muy buena estabilidad térmica, buena resistencia química y excelentes propiedades mecánicas.

Dependiendo del rango temperaturas de servicio se pueden usar diferentes poliimidias. Si se requiere buena estabilidad térmica entre 130 – 230 °C, se utilizan sistemas bismaleimida que curan a través de mecanismos de adición de radicales libres usando para ello ciclos de autoclave y hornos de postcurado. Si el rango de temperatura de uso se encuentra entre 230 – 315 °C se utilizan poliimidias de adición, y para temperaturas superiores se utilizan resinas poliimida de condensación.

- f) Otras resinas termoestables: hay una serie de resinas termoestables que se usan como matrices en materiales compuestos pero que se usan en aplicaciones muy concretas.

Resinas melanina-formaldehido (MF), y resinas de urea-formaldehido (UF). Estas resinas se utilizan fundamentalmente para el conformado de tableros aglomerados o como adhesivo de contrachapado.

Resinas bismaleimidias, tienen una excelente resistencia a altas temperaturas, entre 275 y 300 °C, su procesado es difícil y se suelen utilizar en aplicaciones militares.

Resinas esteres cianato, presentan elevada resistencia, dureza y buenas propiedades eléctricas. Presentan buenas estabilidad dimensional y baja absorción de humedad. Se usan en sectores militares y en aplicaciones eléctricas.

Resinas polieteramidas, presentan buen comportamiento térmico y se usan en aplicaciones militares, eléctricas y en automoción.

Este tipo de material compuesto (PMC), respecto a los otros dos (CMC y MMC), cuenta con una tecnología de fabricación mucho más sencilla y desarrollada, además el coste de las materias primas y de la fabricación es menor.

La elección del tipo de matriz está condicionada principalmente por la temperatura de servicio requerida. Los materiales compuestos de matriz polimérica pueden ser utilizados hasta los 200 °C, los de matriz metálica hasta casi la temperatura de fusión de la aleación correspondiente, y las matrices cerámicas para temperaturas extremas.

El refuerzo: es el constituyente discontinuo del material (Figura 1). Aporta resistencia mecánica, rigidez y dureza y va a ser determinante para obtener las principales propiedades mecánicas del material compuesto.

El refuerzo se suele clasificar según su morfología, ya que se pueden diferenciar en forma de partículas o fibras (cortas o continuas). En el caso de las fibras pueden estar orientadas en una única dirección o tejidas de diversas formas para que el material compuesto tenga diferentes disposiciones según la orientación de las fibras en el tejido. Desde el punto de vista de las propiedades mecánicas, el uso de fibras continuas en la dirección del esfuerzo permite obtener una gran mejora de estas propiedades, mientras que con fibras cortas o partículas se obtienen materiales con menos resistencia específica, pero en cambio se obtiene gran isotropía en el material. En la Figura 9 se muestra un gráfico con los distintos tipos de materiales compuestos según la disposición (orientación y distribución) del refuerzo en la matriz.

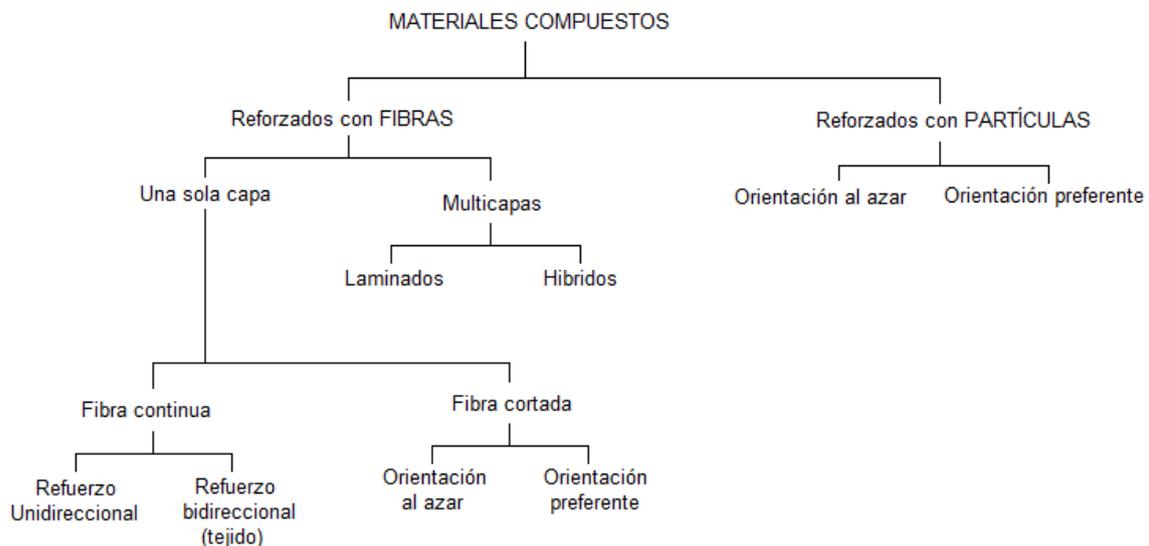


Figura 9. Tipos de materiales compuestos según la disposición del refuerzo, adaptado de Bhagwan D., 1980 [22].

Como se ha observado el refuerzo más empleado en la realización de materiales compuestos son las fibras. En el mercado existen diversos tipos de fibra, dependiendo de su composición se pueden clasificar en:

a) Fibras inorgánicas

- i. Fibras de carbono: son definidas como fibras que contienen al menos un 92 % en peso de carbono, mientras que las fibras que contienen al menos el 99 % en peso de carbono se denominan fibras de grafito. Las fibras de carbono generalmente tienen excelentes propiedades a tracción, baja densidad, alta

estabilidad térmica y química en ausencia de agentes oxidantes, buena conductividad térmica y eléctrica y excelente resistencia al deslizamiento.

La industria de la fibra de carbono ha ido creciendo ajustándose a la demanda de diferentes industrias como la aeroespacial (aeronaves y sistemas espaciales), militar, álabes de turbina, construcción, cilindros de bajo peso y recipientes a presión, industria médica, automovilística, artículos deportivos, etc. El consumo global estimado de fibras de carbono desde 1999 hasta 2010 se puede observar en la Figura 10, se aprecia que en 10 años el consumo de esta fibra se duplicó [23].

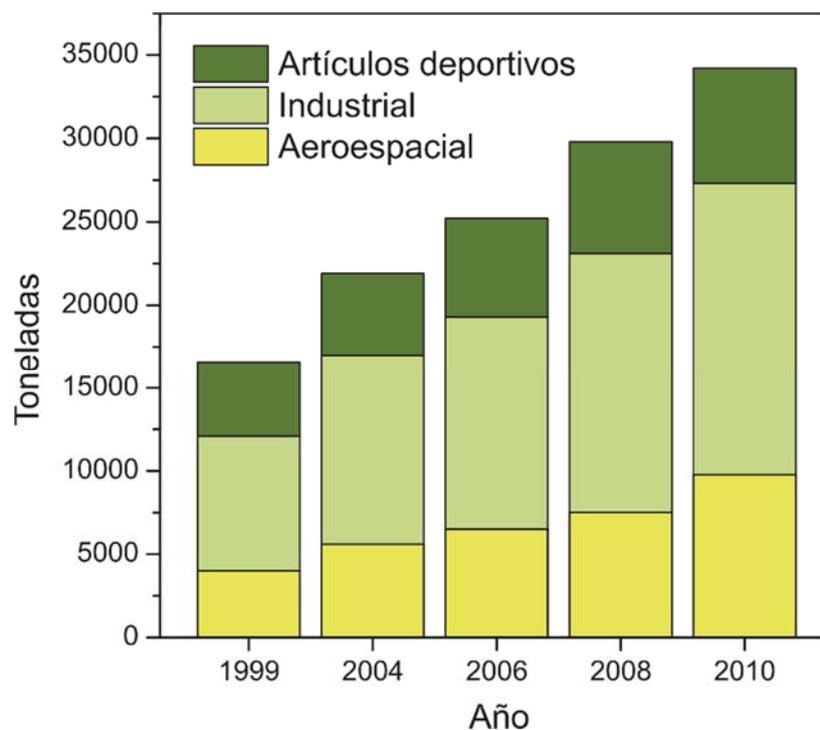


Figura 10. Consumo global estimado de fibras de carbono entre 1999 y 2010, adaptado de Huang, X., 2009 [23].

Las fibras de carbono son producidas por pirolización de una adecuada fibra precursora. La primera fibra de carbono comercial fue un filamento incandescente para lámparas realizado por carbonización de filamentos de algodón o bambú en la década de 1870. La aplicación como refuerzo empezó en la década de los 60, donde fibras de rayón se utilizaban como precursor. En esa misma década también se desarrollaron las fibras de carbono a partir de fibras de poliacrilonitrilo (PAN), éstas tenían mejores propiedades a tracción

y compresión que las obtenidas con rayón. Después se usó brea de petróleo para obtener fibras de carbono con módulo elevado, sin embargo el proceso para purificar la brea es muy caro. Las propiedades de algunas fibras de carbono se pueden observar en la Tabla 3 [24].

Tabla 3. Propiedades de varias fibras de carbono comerciales, adaptado de Liu Y., 2012 [24].

	Compañía	Fibras	Densidad ρ (g cm ⁻³)	Módulo de Young, E (Gpa)	Resistencia a tracción, σ (MPa)
Precursor PAN	Hexcel	AS4	1,79	228	4,27
		IM8	1,79	304	5,58
	Cyttec	T300	1,76	231	3,75
		T650/35	1,77	255	4,28
	Toray	T300	1,76	230	3,53
		T1000G	1,80	294	6,37
		M55J	1,91	540	4,02
Precursor Brea	Cyttec	M60J	1,91	590	3,80
		P-25	1,90	159	1,38
		P-55S	1,90	379	1,90
		P-100S	2,16	758	2,41
		P-120S	2,17	827	2,41
		K-800X	2,20	896	2,34
		K-1100	2,20	965	3,10

Actualmente el precursor más importante son las fibras de PAN, se consiguen fibras de carbono con alta resistencia a tracción. Para la obtención de las fibras de carbono se produce una oxidación controlada y carbonización, proceso de pirólisis controlada en varias fases, de las fibras precursoras a elevadas temperaturas. En función de la temperatura final alcanzada, desde 1200 °C hasta 3000 °C, se obtienen fibras de mayor resistencia y módulo elástico más elevado. Podemos distinguir tres tipos de fibras de carbono realizadas a partir de fibras de PAN como precursor [25]:

- Fibras de carbono de alta tenacidad (HT): su resistencia y tenacidad es superior a las de las fibras de vidrio, pero inferior del resto de fibras de carbono. Su coste es moderado, y son adecuadas en un campo de aplicación muy amplio. Poseen valores de resistencia a tracción entre 2,6 y 5,0 GPa y su módulo de Young está comprendido entre 228 y 238 GPa.

- Fibras de carbono de alto módulo (HM): estas fibras presentan un módulo elástico muy elevado, se desarrollaron por la demanda del sector aeroespacial de piezas de alta rigidez. Tienen un coste elevado, bajo alargamiento a la rotura y, debido a las diferencias de potencial en contacto con los metales, pueden provocar corrosión de tipo galvánico. La resistencia a tracción de estas fibras se sitúa entre 2,0 y 3,2 GPa y el módulo de Young entre 350 y 490 GPa.
 - Fibras de carbono de módulo intermedio (IM): solución de compromiso entre las fibras de carbono HT y HM, son un tipo de fibras que mejora tanto su resistencia como su rigidez. Los valores de resistencia a tracción de estas fibras está entre 3,4 y 5,9 GPa y los valores de módulo elástico entre 280 y 400 GPa
- ii. Fibras de vidrio: sigue siendo el refuerzo más utilizado en la fabricación de materiales compuestos. Las razones de un uso tan mayoritario en la realización de materiales compuestos se encuentra en la conjunción de diversas características de estas fibras, tales como un precio competitivo, disponibilidad, buena manipulación, facilidad a la hora de procesar y una elevada resistencia.

La fibra de vidrio se obtiene a partir de la fusión de la materia prima con la que se fabrica el vidrio, sílice y óxidos, haciéndolo pasar por hileras y sometándolo a un proceso de estirado. El vidrio en general puede ser fibrado, sin embargo, para efectuar esta operación, es necesario centrarse en unas composiciones determinadas. En su mayor parte está constituido por óxidos de silicio, aunque sus características pueden modificarse mediante la mezcla de otros óxidos (de aluminio, de magnesio y otros).

Las características generales de la fibra de vidrio son:

- Excelente adherencia fibra-matriz, gracias a la utilización de agentes de acoplamiento entre la fibra y las matrices orgánicas.
- Resistencia mecánica específica (resistencia a tracción/densidad) superior a la del acero.
- Buenas propiedades dieléctricas.
- Buena relación calidad/coste.
- Incombustibilidad.

- Estabilidad dimensional.
- Débil conductividad térmica.
- Buena resistencia a los agentes químicos.
- Imputrescibilidad.
- Propiedades isotrópicas, al contrario que las fibras de carbono y aramida.

Existen diferentes tipos de fibra de vidrio que difieren básicamente en su composición química, presentando por tanto diferentes propiedades, las más utilizadas son las siguientes:

- Vidrio-E: la E es una abreviación de eléctrico, ya que se desarrollaron para aplicaciones de este sector, aunque es ampliamente utilizado en otros sectores debido a su bajo coste. Este vidrio está basado en la composición eutéctica del sistema ternario $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ con pequeñas cantidades de B_2O_3 y MgO . El B_2O_3 baja la temperatura de líquidus dando un rango de temperatura de trabajo más amplio y facilitando la manufactura de la fibra.
- Vidrio-R (Resistance, francés) y vidrio-S (Strength, inglés): están basadas en el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_2\text{-MgO}$; estas fibras tienen más dureza y resistencia que las fibras de vidrio-E. Sin embargo su trabajabilidad está limitada lo que provoca que sean más caras. Hoy en día aún se utilizan en aplicaciones especiales pero serán desplazadas por fibras de aramida y carbono que presentan mejores propiedades.
- Vidrio-AR, la AR es una abreviación de resistente a los álcalis (en inglés 'alkali resistant'). Se caracteriza por presentar una buena resistencia química, utilizándose en estructuras que van a estar sometidas a atmósferas agresivas.

Las principales características y composiciones de estos tipos de fibras se pueden observar en la Tabla 4.

Tabla 4. Composición química y propiedades de las fibras de vidrio, adaptado de Sathiskumar T.P., 2014 y Matthews F.L., 1994[26, 27].

	Vidrio-E	Vidrio-S	Vidrio-AR
SiO ₂ (%)	54,0 - 55,0	65,0	64,0 - 64,6
TiO ₂ (%)	0,2	-	3,0
ZrO ₂ (%)	-	-	13,0
Al ₂ O ₃ (%)	14,0	25,0	1,0 -4,1
B ₂ O ₃ (%)	7,0 - 9,0	-	5,0
MgO (%)	1,0 - 5,0	10,0	3,3
CaO (%)	18,0 - 22,0	-	5,0 - 13,4
Na ₂ O (%)	0,5	-	9,6 - 14,0
Módulo de Young (Gpa)	72,3	86,9	68,9
Resistencia a tracción (MPa)	3445	4890	3310
Densidad (g cm ⁻³)	2,58	2,46	2,52

De todas las fibras de vidrio existentes en el mercado, la más empleada es la fibra de vidrio-E, debido a su buena relación propiedades/precio [26-28].

- iii. Fibras silíceas: junto con las fibras de vidrio existen otro tipo de fibras que tienen un alto contenido en SiO₂. Estas fibras son fibras de basalto y las fibras de pizarra. Ambos tipos de fibras proceden de la fusión de rocas de basalto y pizarra. En el desarrollo de la presente tesis doctoral se desarrollaran más ampliamente.
- iv. Fibras cerámicas: estas fibras son raramente empleadas en materiales compuestos de matriz polimérica debido a su elevado precio, y a que sus características son adecuadas para aplicaciones a muy altas temperaturas.
 - Fibras de boro: el boro es un material semiconductor, muy duro y con una temperatura de fusión elevadísima. Las fibras de boro se obtienen por deposición del boro en fase vapor sobre un alambre de wolframio. El alambre se calienta eléctricamente en atmósfera de hidrógeno y pasa por una serie de reactores en los que se obtiene boro por descomposición de tricloruro de boro, depositándose el boro sobre el alambre.

Las fibras de boro fueron el primer refuerzo de altas prestaciones disponible para los materiales compuestos avanzados. Se utilizaron como refuerzo de materiales compuestos estructurales de matriz orgánica en diferentes aviones, pero fue rápidamente desplazada por

la fibra de carbono, con la que se pueden obtener las mismas o mejores propiedades a un precio significativamente menor. De todas formas, el uso más generalizado de este tipo de fibra es como refuerzo de los materiales compuestos de matriz metálica debido a sus excelentes propiedades mecánicas, estabilidad térmica y reducida reactividad con la matriz, en comparación con la fibra de carbono.

- Carburo de silicio: estas fibras se producen en forma de monofilamento de gran diámetro o como hilos finos multifilamento mediante el proceso de deposición química de vapor. Los multifilamentos de carburo de silicio son hilados a partir de su precursor, el carbosilano y después son pirolizados hasta obtener las fibras de carburo de silicio. Los filamentos son muy estables en atmósferas oxidantes a temperaturas de servicio de 1250 °C. Su resistencia a tracción es de 2,5 a 3 GPa, el módulo de elasticidad se encuentra en torno a los 200 GPa y su peso específico es de 2,8 g·cm⁻³.

Actualmente, esta fibra está desplazada por la fibra de boro en los composites de matriz metálica debido a sus buenas e incluso mejores propiedades y a un precio más reducido. Las fibras de carburo de silicio son también utilizadas en composites de matriz cerámica, tanto en formas de fibras como en forma de partículas.

b) Fibras orgánicas

- i. Fibras de aramida: hay diversas marcas comerciales de fibras de aramida como Kevlar (duPont), Twarlon (Azko) y Technora (Teijin); de todos ellos el kevlar es el más conocido. La estructura de las fibras de aramida es similar a la estructura del nylon (Figura 11.a) pero con anillos de benceno en la estructura (Figura 11.b) que aporta rigidez. La aramida también es conocida como poliamida aromática o poliparafenileno tereftalamida.

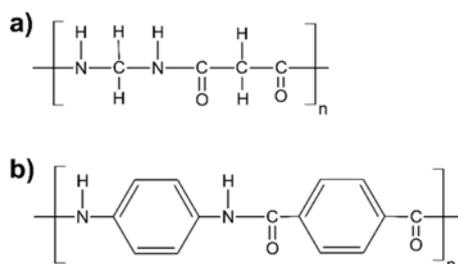


Figura 11. Representación esquemática de la estructura molecular de a) nylon y b) aramida.

Para la producción de este tipo de fibras se realiza una solución de aramida en un solvente adecuado como ácido sulfúrico y se mantiene a baja temperatura, entonces es extruido a elevada temperatura en un baño de coagulación para eliminar el solvente residual, las fibras resultantes tienen bajas propiedades mecánicas por este motivo se estiran en frío para alinear la estructura e incrementar las propiedades mecánicas hasta obtener valores de resistencia a tracción entre 2400 – 3150 MPa y módulo de Young entre 59 – 146 GPa, como se puede observar en la Tabla 5.

Tabla 5. Propiedades de fibras de aramida comerciales, adaptado de Matthews F.L., 1994 [27].

	Densidad ρ (g cm ⁻³)	Módulo de Young, E (GPa)	Resistencia a tracción, σ (MPa)	Módulo específico (E/ρ)	Resistencia específica (σ/ρ)
Kevlar 29	1,44	59	2640	41,0	1833
Kevlar 49	1,45	130	2900	89,7	2000
Kevlar 149	1,47	146	2410	99,3	1639
Technora HM50	1,39	74	2990	53,2	2151
Twaron	1,44	80	2800	55,6	1944
Twaron HM	1,45	115	3150	79,3	2172

Las fibras de aramida tienen elevadas propiedades térmicas, ya que la temperatura de transición vítrea está en torno a 360 °C, son resistentes a la llama, no funden y su temperatura de descomposición está alrededor de 425 °C. Estas fibras pueden ser usadas a temperaturas elevadas y en periodos prolongados e incluso a 300 °C durante un tiempo limitado.

Entre sus inconvenientes se encuentra la sensibilidad a los esfuerzos de compresión, a la humedad, y la baja adherencia a determinadas matrices, sobretodo matrices termoplásticas [27, 28]

- ii. Fibras de polietileno: se forman a partir de polietileno de alta densidad y se fabrican mediante un proceso de hilado en gel en el cual se disuelve polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) a alta temperatura, se hila y se enfría en un baño de agua fría. La fibra en estado gel se estira hasta el céntuplo de su longitud inicial y se elimina, al mismo tiempo, el disolvente residual mediante un nuevo calentamiento, obteniendo fibras con valores entre 2500-3000 MPa de resistencia a tracción y de más de 110 GPa de módulo de Young, Tabla 6.

Las características de este tipo de fibra son su baja densidad, su punto de fusión y su tendencia a la fluencia. Son fáciles de manipular, y presentan una gran resistencia al impacto, así como poca fragilidad a bajas temperaturas [28].

Tabla 6. Propiedades de fibras de polietileno comerciales, adaptado de Matthews F.L., 1994 [27].

	Densidad ρ (g cm ⁻³)	Módulo de Young, E (Gpa)	Resistencia a tracción, σ (MPa)	Módulo específico (E/ρ)	Resistencia específica (σ/ρ)
Spectra 900	0,97	117	2585	121	2665
Spectra 100	0,97	112	2964	177	3056

- c) Fibras naturales. Las fibras naturales se pueden subdividir según su procedencia en fibras vegetales, animales y minerales, como se muestra en la Figura 24. De todas ellas las fibras vegetales son las que más se emplean para la fabricación de ‘green composites’ destacando las fibras de lino, cáñamo, sisal, yute, kenaf y bambú.

Las fibras vegetales se componen principalmente de celulosa, que es un polímero con alta resistencia y rigidez, y de otros compuestos como lignina, ceras y compuestos solubles en agua.

Entre sus ventajas destaca el buen precio, el bajo peso específico y la alta resistencia específica, similar al de las fibras de vidrio. Sin embargo, la temperatura máxima de procesamiento de las fibras es de 200 °C, la naturaleza polar e hidrofóbica de las fibras vegetales provoca una mala adherencia con los termoplásticos y presentan baja resistencia microbiana.

Entrecara matriz-refuerzo: es una región de interacción física y/o química que surge por la insolubilidad entre los distintos constituyentes que forman un material compuesto (Figura 1). Se considera el tercer constituyente del material compuesto debido a la importancia que genera en las propiedades finales del material. Su papel es fundamental, ya que es quien proporciona continuidad al material, ya que se encarga de la transferencia de la carga mecánica desde la matriz al refuerzo, establece la continuidad eléctrica y térmica entre los constituyentes y es responsable de la sinergia que surge de la combinación de los dos materiales. Si la unión no es buena, la matriz soportará la mayor parte de las tensiones y la función de los refuerzos será nula. Por este motivo, es necesario

controlar las propiedades de la entrecara para que las propiedades globales del material compuesto sean las deseadas. La entrecara se puede modificar provocando cambios en la superficie del refuerzo, ya sea física o químicamente para modificar la unión entre este y la matriz.

Los diferentes tipos de interacción que se pueden producir o provocar entre la matriz y el refuerzo para modificar la entrecara son [29]:

- Unión mecánica (Figura 12.a): las rugosidades entre ambas superficies dan lugar a la unión. A mayor rugosidad más efectiva es la unión en la entrecara. Este tipo de unión es poco efectiva para esfuerzos de tracción pero da buenos resultados para esfuerzos cortantes.
- Unión electrostática (Figura 12.b): esta se da cuando las superficies tienen cargas eléctricas opuestas.
- Unión química (Figura 12.c): se produce cuando la superficie del refuerzo tiene grupos químicos compatibles con grupos químicos de la matriz. La resistencia de la unión depende del número de uniones por unidad de superficie.
- Unión mediante interdifusión (Figura 12.d): en este tipo de unión la superficie del refuerzo y de la matriz tienen cadenas poliméricas que se difunden entre ellas. La resistencia de esta unión depende del número de entrelazamientos entre cadenas y aumenta con la adición de disolventes o plastificantes.

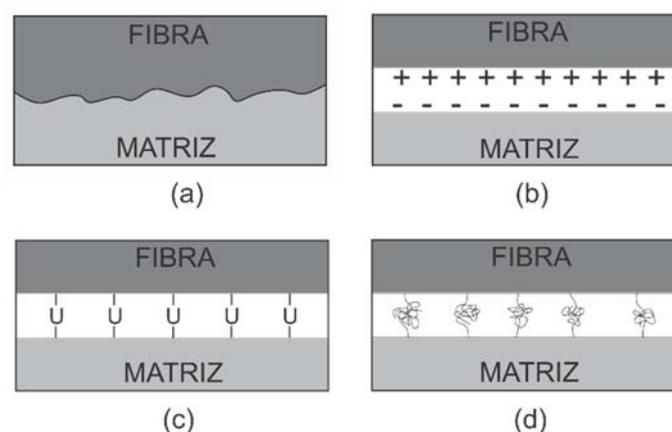


Figura 12. Tipos de unión en la entrecara: a) unión mecánica; b) unión electrostática; c) unión química y d) unión mediante interdifusión.

1.2 "GREEN-COMPOSITES"

Durante las últimas décadas se ha intensificado el desarrollo de materiales ecológicos, o sostenibles debido a la creciente preocupación social y a una normativa más restrictiva. Dentro de este campo, los materiales compuestos también se han visto afectados, ya que ha surgido la necesidad de diseñar 'green-composites', composites de origen natural, y composites de matriz polimérica con un alto porcentaje de material biodegradable o de origen renovable, como alternativa a los composites de origen petroquímico.

A estos materiales se les exige cumplir las regulaciones medioambientales y sustituir las matrices sintéticas (resinas epoxi, fenólicas y poliolefinicas) y/o refuerzos como las fibras de vidrio y carbono.

Una de las aplicaciones más usuales de los 'green composites' y/o compuestos con alto porcentaje de origen renovable se encuentra en la industria automovilística. El uso de estos materiales en piezas interiores de vehículos es muy común. Mercedes-Benz usó una matriz epoxi con la adición de yute en paneles de puertas en vehículos clase-E en 1996. En el año 2000, Audi utilizó poliuretano reforzado con sisal y lino en los paneles de las puertas del vehículo A2. Toyota utiliza matrices 100% naturales; en el modelo RAUM 2003 usó matriz de PLA reforzado con fibras de kenaf en la cubierta de la llanta de repuesto. Mitsubishi, Ford y BMW también utilizan 'green-composites' en el interior de algunos de sus vehículos.

Utilizar este tipo de materiales en partes exteriores es más complejo en comparación con las interiores, ya que deben ser capaces de soportar las condiciones exteriores como humedad e impactos. La primera vez que se emplearon 'green-composites' en componentes exteriores en vehículos fue en el año 2000 en el modelo Travego (autobús) de Mercedes-Benz que estaba equipado con una cubierta de motor y transmisión realizada con poliéster/lino. Algunos años más tarde, Daimler Chrysler AG (Stuttgart, Alemania) comenzó a usar fibras de planta de abacá en lugar de fibras de vidrio para la fabricación de la llanta de repuesto en vehículos Mercedes-Benz clase A [30-32].

1.2.1 MATRICES POLIMÉRICAS UTILIZADAS EN "GREEN-COMPOSITES"

El aumento de los precios del petróleo en los años 70 estimuló el desarrollo de polímeros derivados de origen renovable y además este tipo de polímeros ha ofrecido a los científicos una posible solución para eliminar alguno de los problemas de residuos asociados a los plásticos derivados del petróleo.

1.2.1.1. Matrices termoplásticas

Los biopolímeros termoplásticos se han desarrollado ampliamente desde los años 70 y en estos momentos se emplean comúnmente en 'green composites'. Los más utilizados son el ácido poliláctico (PLA), el poli(3-hidroxi-butilirato) (PHB), el poli(3-hidroxi-butilirato-valerato) (PHBV) y el almidón termoplástico (TPS).

PLA

El PLA es un polímero cristalino cuyo punto de fusión es relativamente alto. Este polímero ha destacado debido a su disponibilidad a partir de recursos renovables como el maíz o la remolacha azucarera. Es un polímero hidrófobo debido a la incorporación de grupos $-CH_3$. El PLA se sintetiza por la polimerización por condensación de D- o L-ácido láctico o polimerización por apertura del anillo de la lactida (Figura 13).

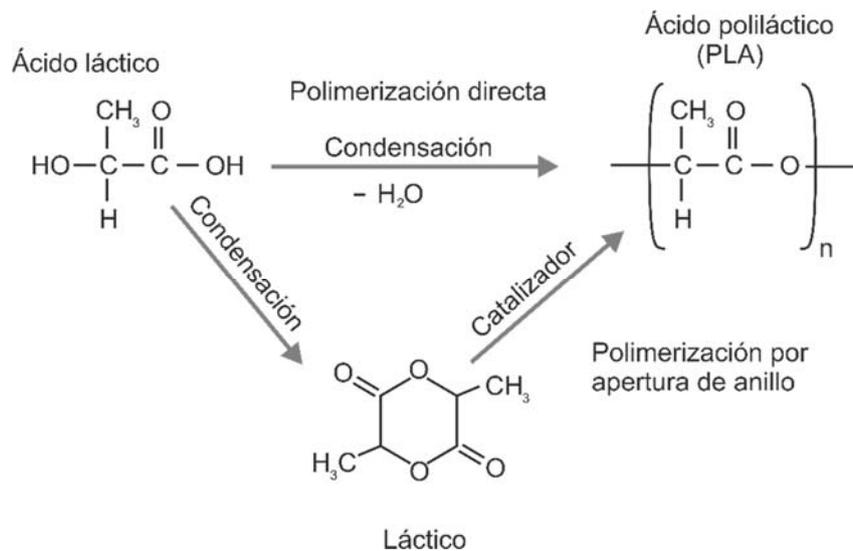


Figura 13. Representación esquemática del proceso de polimerización del ácido poliláctico (PLA), adaptado de Bajpai P.K., 2014 [33].

Las propiedades físicas y biodegradables del PLA pueden ser reguladas en la polimerización mediante el empleo de hidroxiácidos o variando los isómeros D- y L-. El homopolímero de poli(ácido L-láctido) (PLLA) es un polímero transparente y cristalino que tiene el punto de fusión entre 170-180 °C y una temperatura de transición vítrea aproximadamente a 53 °C.

Las propiedades que presenta este polímero permiten que pueda competir con polímeros de origen petroquímico con el polietileno (PE), el polipropileno (PP) y polietileno tereftalato (PET)

En los últimos años se ha empleado ampliamente el PLA como matriz en materiales compuestos ecológicos. El lino es una de las fibras naturales más empleadas como refuerzo utilizando moldeo por compresión en caliente como método de conformado de los materiales compuestos. Una investigación obtuvo materiales formados con PLA y 40, 50 y 60% de lino no tejido, la fabricación de estos compuestos se llevaron a cabo en varias etapas, primero realizaron prepregs y después moldeo por compresión, y obtuvieron las mejores propiedades mecánicas con un 50 % de fibra de lino y moldeando el material a 180 °C durante 5 min y 5 bares de presión [34]. En otra investigación también optimizaron el proceso de conformado de moldeo por compresión de materiales realizados con PLA y lino, fabricando materiales compuestos con un 73% en peso de PLA con una temperatura de procesado de 165 °C durante 5 min y con una presión de 3MPa [35].

Las fibras de cáñamo también se han usado como refuerzo de PLA en materiales compuestos, Song Y.A. y col. realizaron materiales compuestos utilizando métodos convencionales de procesado de materiales poliméricos como la extrusión e inyección, primero prepararon un ‘masterbatch’ con un alto porcentaje de fibra de cáñamo para después usarlo para la fabricación de los materiales compuestos con un contenido en fibras del 10 – 40 %; con este método se obtuvo un buen control de la dispersión de las fibras en la matriz y se consiguió mejorar la resistencia a tracción un 92% y la resistencia a flexión un 62% con respecto al PLA puro [36]. En otro estudio Lv L.H. y col. realizaron materiales compuestos de PLA con un 40 % en peso de fibra de cáñamo mediante moldeo por compresión en caliente a 185 °C, durante 10 min y a una presión de 15 MPa [37].

Las fibras de bambú también se han empleado en la fabricación de materiales compuestos con PLA, Wu T.L. y col. fabricaron materiales compuestos de PLA con un 50% de partículas de bambú mediante moldeo por compresión en caliente, el material compuesto con mejores propiedades se obtuvo a 180 °C y enfriado a una velocidad de 10°C min⁻¹ y 2,5 MPa de presión; se consiguió una fuerte interacción entre las partículas y la matriz y una elevada cristalinidad del PLA [38]. Rawi N.F.M. y col. realizaron materiales compuestos de PLA y un 35% de tejido de bambú utilizando moldeo por compresión en caliente a 160 °C, con una presión de 0,39 MPa, se consiguió mejorar la resistencia a impacto un 240 % con respecto al PLA puro, en cambio si para la fabricación de los composites se aplica una presión de 1,05 MPa se mejoran las propiedades a flexión [39].

También se realizaron materiales compuestos con PLA y yute, Goriparthi B.K. y col. realizaron materiales compuestos con yute, el yute lo modificaron superficialmente con diferentes tratamientos como tratamiento alcalino, peróxido y silanos. La modificación superficial del yute mejora las propiedades a tracción y flexión, sin embargo reduce la

resistencia a impacto Izod [40]. Murakami M. y col. realizaron materiales compuestos de PLA y fibra de yute mediante inyección con fibras relativamente largas, para obtener estos materiales primero fabricaron ‘pellets’ mediante pultrusión de fibra de yute con PLA a 250 °C y posteriormente se inyectaron [41].

PHAs

Los poli(β -hidroxialcanoato)s (PHAs) son poliésteres sintetizados bioquímicamente a partir de fermentación microbiana. El hidroxialcanoato lo producen más de 75 tipos diferentes de bacterias que los utilizan como una reserva energética. Este acumulador de energía se puede extraer de las bacterias para producir un polímero que no es tóxico, biocompatible y biodegradable. Desde su descubrimiento se han descubierto más de 100 tipos de poliésteres; sin embargo sólo dos se han estudiado ampliamente: el poli(3-hidroxiбутirato) (PHB) y el poli(3-hidroxiбутirato-co-3-hidroxiуalerato) (PHBV). Estos diferentes tipos de PHA se clasifican por sus grupos laterales. El PHB tiene una sencilla cadena lateral CH_3 , mientras el PHBV tiene una cadena lateral $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ que es un poco más compleja, Figura 14 [42].

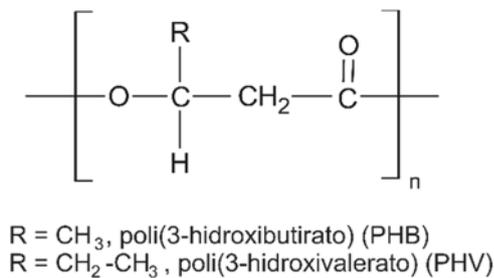


Figura 14. Representación esquemática de la estructura química de PHAs.

En condiciones ambientales el PHB puede ser degradado por bacterias y se convierte en agua y dióxido de carbono. Tiene un gran potencial en una amplia variedad de aplicaciones. Sin embargo, presenta algunas desventajas en comparación con los plásticos convencionales, por ejemplo la fragilidad y el rango de temperaturas de procesabilidad, ya que la temperatura de termodegradación está muy próxima a la temperatura de fusión.

Existen diversos estudios sobre el uso de diferentes refuerzos de origen natural para mejorar las propiedades del PHB. Gunning M.A. y col. realizaron materiales compuestos utilizando yute y cáñamo como refuerzo en matrices de PHB, la fabricación de los composites la realizaron por extrusión e inyección con cantidad de fibra entre el 10 y el 30 % en peso, consiguieron mejorar las propiedades a flexión [42]. Melo J.D.D. y col. fabricaron

materiales compuestos de PHB con un 10% fibras de hoja de carnauba; las fibras fueron tratadas mediante merceración, acetilación, peróxido y permanganato potásico y de todos los tratamientos el que más impacto tuvo sobre la mejora de la resistencia a tracción de los materiales fue el tratamiento con peróxido [43]. Barkoula M.N. y col. fabricaron materiales compuestos de PHB y su copolímero HV mediante dos técnicas de conformado, moldeo por compresión en caliente utilizando ‘mats’ de lino y moldeo por inyección utilizando fibra corta de lino; llegaron a la conclusión de que el método más ventajoso es el de moldeo por inyección ya que los tiempos de ciclo son más cortos y a la alta reproducibilidad, sin embargo la resistencia al impacto de los materiales obtenidos por inyección es inferior que los obtenidos por compresión en caliente debido a que con el moldeo por inyección se utiliza fibra corta [44]. También se han fabricado materiales compuestos ecológicos utilizando PHB con serrín, en un estudio utilizaron entre un 25 y un 40 % en peso de serrín y observaron que las propiedades mecánicas de estos materiales disminuye con la exposición al agua [45]. En otro estudio se modificaron los fenómenos de entrecara entre el PHB y las partículas de serrín utilizando PHB maleado, resina epoxi de bajo peso molecular, poliéster de bajo peso molecular y polimetileno difenil diisocianato [46].

El PHBV es un polímero altamente cristalino, el punto de fusión y la temperatura de transición vítrea son similares a las del PP, pero debido al alto coste y a la baja resistencia al impacto a temperatura ambiente y por debajo de ella, han impedido una elevada aplicación comercial. Sin embargo se han desarrollado diversos ‘green composites’ con PHBV y fibras de coco mediante moldeo por inyección, las fibras las modificaron con tratamiento alcalino y silanos, mostrando los materiales compuestos con fibra de coco modificada con silano la mayor mejora de la resistencia específica [47]. En otra investigación se utilizó el PHBV como matriz y fibras cortas de bambú modificadas con diisocianato de difenilmetano, los materiales compuestos se realizaron con moldeo por inyección y se consiguió mejorar la resistencia a tracción y el módulo de Young [48]. Russo P. y col. realizaron materiales compuestos de PHBV y PBAT (polibutileno adipato-co-tereftalato) con fibras de kenaf (40 y 60% en peso) modificadas por merceración y silanización; estos materiales compuestos se realizaron en un primer paso por mezclado interno en un plastógrafo (190 °C a 16 rpm) seguida de un moldeo de compresión en caliente (190 °C, 10 min, 100 bar); los materiales con PHB tuvieron una mejora más pronunciada que los realizados con PBAT [49]. Ahankari S.S. y col. realizaron materiales compuestos con matriz de PHBV y utilizando agro-residuos, como paja de trigo, paja de maíz y tallo de soja; con estas cargas la tensión mejoró un 256 % y el módulo de almacenamiento un 308 %. [50].

TPS

El almidón es producido en las plantas y es una mezcla de amilosa lineal (poli- α -1,4-D-glucopiranosido) y amilo-pectina ramificada (poli- α -1,4-D-glucopiranosido y α -1,6-D-glucopiranosido). La cantidad de amilosa y amilo-pectina varía dependiendo del origen del almidón. La estructura química de la amilosa y de la amilo-pectina se pueden ver en la Figura 15. La estructura exacta de los gránulos de almidón todavía no se conoce completamente, pero sí se sabe que la amilosa es el menor componente, entre el 20 y el 30 %, y las amilopectinas son las responsables de las propiedades de cristalización del almidón. El maíz es la principal fuente de almidón, seguida de la patata, el trigo y el arroz. Más del 50 % del almidón producido es usado en aplicaciones no alimentarias.

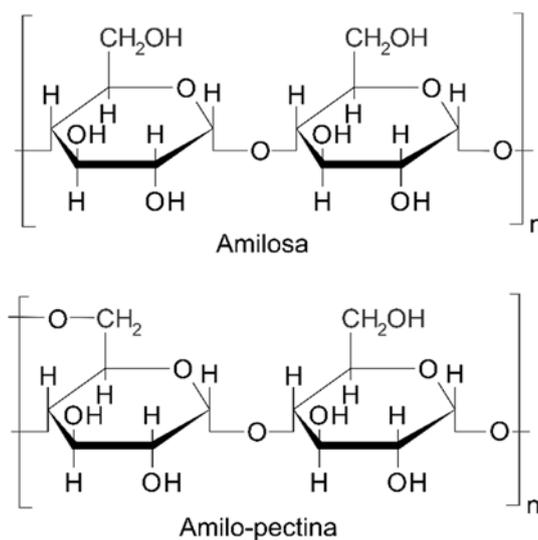


Figura 15. Representación esquemática de la estructura química de la amilosa y de la amilo-pectina, adaptado de Mohanty A. K., 2000[51].

Los productos fabricados únicamente con almidón son muy frágiles, por este motivo es necesario utilizar plastificantes para mejorar su flexibilidad y procesabilidad. Los plastificantes juegan un papel crucial en la cristalización del almidón termoplástico. El agua destilada se utiliza comúnmente como plastificante para lograr la desestructuración del almidón, es el plastificante natural más económico y tiene una alta compatibilidad con el almidón. El glicerol es el plastificante más usado para fabricar almidón termoplástico, este plastificante reduce significativamente la resistencia a tracción si su contenido en peso está por encima del 15% [52-54]. El sorbitol también se utiliza como plastificante del almidón y mejora ligeramente la resistencia a tracción. Otros plastificantes del almidón son la urea, el polietilenglicol y el polivinilo de alcohol.

El almidón convertido en termoplástico ofrece una interesante alternativa a los polímeros sintéticos cuando no se requiera una larga durabilidad. El TPS puede ser procesado como un plástico tradicional; sin embargo, la sensibilidad a la humedad lo hace inadecuado para muchas aplicaciones [51].

El TPS se ha utilizado para formar ‘green composites’ con diferentes tipos de fibras como sisal y cáñamo (entre el 5 y el 20% en peso) utilizando un mezcladora interna y moldeo por compresión (150 °C, 10 min y entre 5 y 10 toneladas de presión), los materiales compuestos de TPS con cáñamo obtuvieron las mejores propiedades mecánicas, aunque ambos tipos de fibras mejoran las características resistentes del TPS [55]. En otra investigación se utilizó un blend de TPS y PCL (policaprolactona) y TPS puro como matrices y partículas de sisal tratadas por merceración como refuerzo; el material compuesto se fabricó por extrusión; las mejores propiedades mecánicas se obtuvieron usando la matriz de blend TPS-PCL con un 5% de fibra, esta mejora puede ser debida a la interacción de los grupos carbonilo del PCL con los grupos hidroxilo de las partículas de sisal [56]. En otra investigación Bocz K. y col. realizó un biocompuesto retardante a la llama con matriz de TPS y refuerzos de fibra de lino y tejido de cáñamo; para reducir la inflamabilidad del TPS se usó un compuesto de fósforo que contiene un poliol [52]. En otra investigación el TPS se reforzó con fibras de yute y kapok usando primero una mezcladora interna a 140 °C a 40 rpm durante 5 min y después moldeo por compresión en caliente a 140 °C, la incorporación de las fibras mejora la resistencia a tracción y el módulo de Young del TPS [53]. El serrín también se ha usado para mejorar las propiedades mecánicas resistentes del TPS, el serrín de pino y de abeto (al 50% en peso) son los que mejores propiedades confieren al TPS [57].

1.2.1.2. Matrices termoestables

El desarrollo de polímeros a partir de productos procedentes de la agricultura, como los comentados anteriormente, se han desarrollado mucho pero se plantean dificultades económicas a causa de su poca competitividad en comparación con los polímeros tradicionales. Por este motivo los aceites naturales son una de las fuentes biológicas disponibles más baratas y más abundantes, aunque hay que tener en cuenta que pueden presentar ciertos problemas debido a su no total inocuidad en la salud humana y medio ambiente, aunque se puede remediar con la selección correcta de las condiciones de procesado y uso.

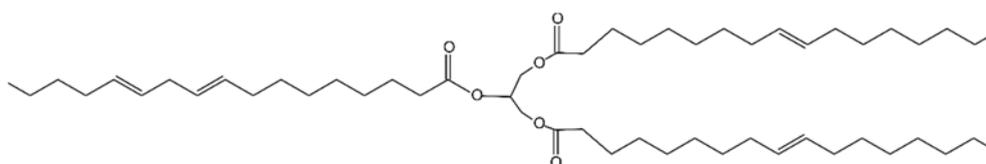


Figura 16. Representación esquemática de la molécula de triglicérido, el mayor componente de los aceites naturales.

Los aceites naturales, pueden proceder de plantas y animales y se encuentran en abundancia en todas las zonas del planeta, haciéndolos ideales como materia prima alternativa. Estos aceites están compuestos principalmente de triglicéridos, cuya estructura se puede ver en Figura 16. Los triglicéridos están compuestos por tres ácidos grasos unidos a un esqueleto de glicerol. La mayoría de los aceites comunes contienen ácidos grasos cuya longitud varía entre 14 y 22 átomos de carbono, con entre 0 – 3 dobles enlaces por ácido graso. La distribución de ácidos grasos de algunos aceites comunes se pueden observar en la Tabla 7.

Tabla 7. Distribución de ácidos grasos en varios aceites vegetales, adaptado de Khot S. N., 2001 [58].

Ácido graso	C:DE ^(a)	Canola	Maíz	Algodón	Linaza	Oliva	Palma	Colza	Soja	Alto oleico ^(b)
Mirístico	14:0	0,1	0,1	0,7	0,0	0,0	1,0	0,1	0,1	0,0
Miristoleico	14:1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Palmítico	16:0	4,1	10,9	21,6	5,5	13,7	44,4	3,0	11,0	6,4
Palmitoleico	16:1	0,3	0,2	0,6	0,0	1,2	0,2	0,2	0,1	0,1
Margárico	17:0	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
Margaroleico	17:1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Esteárico	18:0	1,8	2,0	2,6	3,5	2,5	4,1	1,0	4,0	3,1
Oleico	18:1	60,9	25,4	18,6	19,1	71,1	39,3	13,2	23,4	82,6
Linoleico	18:2	21,0	59,6	54,4	15,3	10,0	10,0	13,2	53,2	2,3
Linolénico	18:3	8,8	1,2	0,7	56,6	0,6	0,4	9,0	7,8	3,7
Araquídico	20:0	0,7	0,4	0,3	0,0	0,9	0,3	0,5	0,3	0,2
Gadoleico	20:1	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	9,0	0,0	0,4
Eicosadienoico	20:2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7	0,0	0,0
Behénico	22:0	0,3	0,1	0,2	0,0	0,0	0,1	0,5	0,1	0,3
Erúcico	22:1	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	49,2	0,0	0,1
Lignocérico	24:0	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,2	0,0	0,0
Media DE/triglicérido		3,9	4,5	3,9	6,6	2,8	1,8	3,8	4,6	3,0

(a) Número de Carbono (C): Número de dobles enlaces (DE)

(b) Aceite de soja genéticamente modificado con alto contenido en ácido oleico (DuPont)

Los triglicéridos tienen sitios activos que son susceptibles de modificar mediante reacciones químicas; estos sitios son los dobles enlaces, los carbonos alílicos, el grupo éster, y los átomos de carbono alfa con respecto al grupo éster. Estos sitios activos se pueden utilizar para introducir grupos polimerizables en el triglicérido y así obtener polímeros utilizando las mismas técnicas sintéticas que se aplican en la síntesis de polímero de base petroquímica.

En la Figura 17 se pueden observar varias rutas sintéticas que se pueden llevar a cabo para aumentar el peso molecular y la densidad de reticulación de triglicéridos.

En las estructuras 5, 6, 7, 8 y 11 de la Figura 17 los dobles enlaces de los triglicéridos se utilizan para funcionalizar el triglicérido con grupos químicos polimerizables. Desde el triglicérido virgen (1), se pueden unir maleatos (5) o transformar la insaturación en epoxi (7) o en funcionalidades de hidroxilo (8). Estas transformaciones hacen que el triglicérido sea capaz de reaccionar a través de la apertura del anillo o mediante polimerización por policondensación.

A partir del triglicérido epoxidado (7) se pueden incorporar acrilatos mediante ácido acrílico (6), mientras que el triglicérido hidroxilado (8) puede reaccionar con anhídrido maleico incorporando semi-ésteres de maleato y ésteres en el triglicérido (11). Estos monómeros (6 y 11) se pueden mezclar con diluyentes reactivos, similares a los que se usan en las resinas convencionales de viniléster y curar mediante polimerización por radicales libres.

Otro método para la síntesis de monómeros a partir de triglicéridos es convertir estos en monoglicéridos a través de glicerólisis (3A) o amidación (2, 3B). Los monoglicéridos se han utilizado mucho en el campo de revestimiento de superficies, conocidas como resinas alquídicas, debido a su bajo coste y versatilidad. En este tipo de aplicaciones, los dobles enlaces del monoglicérido reaccionan para formar el revestimiento. Sin embargo, los monoglicéridos también son capaces de reaccionar a través de los grupos alcohol mediante policondensación con un comonómero como un diácido, epoxi o anhídrido. Adicionalmente, a los monoglicéridos (3A y 3B) se les puede añadir semi-ésteres de maleato (9) y polimerizar mediante polimerización por radicales libres.

Por último, se pueden funcionalizar las insaturaciones después de obtener los monoglicéridos (3A y 3B). La funcionalización se realiza por hidroxilación (4) obteniendo un monómero capaz de polimerizar a través de polimerización de radicales libres (10) [58].

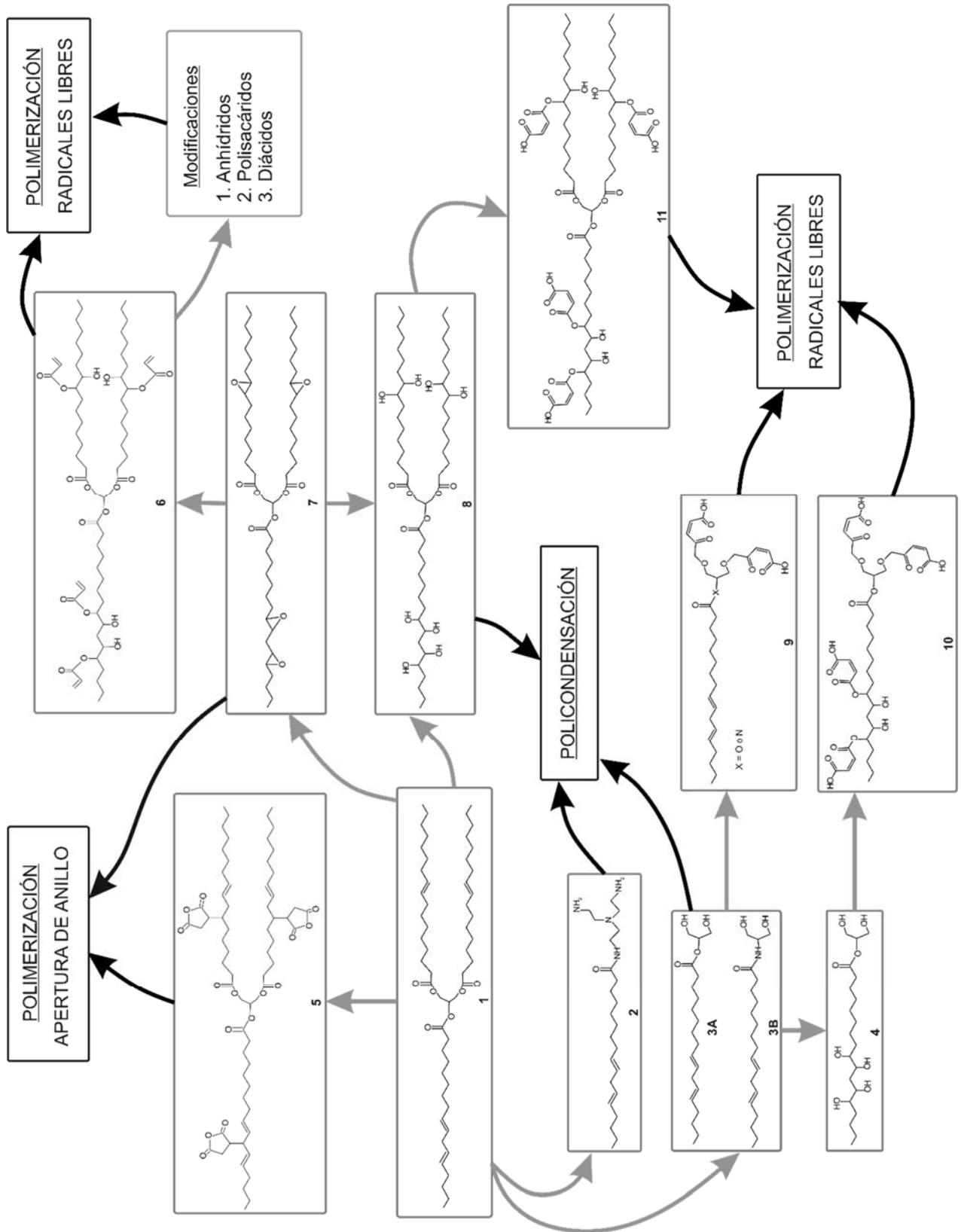


Figura 17. Modificaciones químicas de triglicéridos para convertirlos en polímeros, adaptado de Khot S. N., 2001[58].

La mayoría de los aceites vegetales tienen similares pesos moleculares pero, como se ha visto anteriormente, tienen diferentes niveles de insaturación (Tabla 8). Los aceites con altos niveles de insaturación se pueden utilizar para hacer polímeros rígidos termoestables. Alternativamente, para triglicéridos con niveles intermedios de insaturación, se puede incrementar el grado de funcionalización añadiendo dos grupos funcionales por doble enlace incrementando la densidad de entrecruzamiento y otras propiedades poliméricas. Sin embargo, los triglicéridos con bajos niveles de insaturación se utilizan para producir elastómeros [59].

Tabla 8. Niveles de insaturación, epoxidación y acrilación de aceites vegetales funcionalizados y pesos moleculares de los aceites debido a la funcionalización, adaptado de Liu Z. S., 2006 [60].

Aceite	Grupos funcionales por triglicérido			Peso molecular de aceites modificados químicamente (g·mol ⁻¹)	
	Insaturación	Epóxidos	Acrilatos	Epoxidado	Acrilado
Oliva	2,8	2,7	2,5	950	1150
HOSO ^(a)	3,0	2,8	2,7	970	1190
Trioleína	3,0	2,9	2,8	970	1190
Algodón	3,8	3,5	3,3	950	1190
Canola	3,9	3,7	3,5	970	1240
Maíz	4,3	4,3	4,0	960	1260
Soja	4,6	4,4	4,2	960	1290
Cártamo	4,7	4,5	4,2	1020	1350
Linaza	6,4	6,2	5,8	990	1700

(a) → HOSO: Aceite de girasol alto oleico

Los polímeros obtenidos a partir de aceites vegetales son adecuados para su uso como matriz en materiales compuestos. Su baja viscosidad y el método de curado los hacen ideales para su uso en procesos convencionales con moldeo por transferencia de resina (RTM) y moldeo por transferencia de resina asistida por vacío (VARTM); así como procesos convencionales de moldeo manual (hand lay up).

En este sentido existen diversos estudios en los que usan aceites vegetales como matriz y diferentes tipos de refuerzo. Los aceites vegetales más utilizados para este fin son:

Aceite de soja

El aceite de soja es un aceite vegetal que procede del prensado de la soja (*Glycine max*), es el aceite vegetal con mayor producción mundial, superando a los aceites de colza,

palma y girasol. Los tres mayores productores de este aceite son Brasil, Estados Unidos y Argentina.

Este aceite posee un elevado contenido en ácidos grasos insaturados, principalmente linoleico, con un 53,2 % en peso, y oleico, con un 23,4 % en peso del aceite. El perfil de ácidos grasos del aceite de soja se muestra en la Tabla 7. Además, otra de sus características es que presenta una media de 4,6 dobles enlaces por triglicérido.

A partir de los dobles enlaces presentes en los triglicéridos se puede funcionalizar químicamente de varias formas para obtener resinas con propiedades diferentes. Una de las modificaciones que se le pueden realizar es la epoxidación, Figura 4. La epoxidación de aceites vegetales se realiza formando anillos oxiránicos donde antes había dobles enlaces entre carbonos.

Los aceites vegetales epoxidados permiten que sus cadenas de triglicéridos se puedan entrecruzar por la rotura del anillo oxiránico con la incorporación de agentes convencionales de entrecruzamiento como aminas y anhídridos.

El aceite de soja epoxidado (ESBO) se ha utilizado en varios estudios como matriz de 'green composites', Liu Z.S. y col. realizaron un estudio sobre materiales compuestos utilizando ESBO como base de la matriz y fibras de lino y nanoarcillas como refuerzo, como agente de curado usaron trietilentetramina; los materiales compuestos que obtuvieron tenían alta dureza y resistencia [61]. En otro estudio estudiaron una resina mezclando ESBO con una resina epoxi y 1,1,11-tris(p-hidroxifenil)etano triglicidil, observaron que aumentando la cantidad de 1,1,11-tris(p-hidroxifenil)etano triglicidil mejoraba el módulo a flexión y el módulo de Young de la resina; con la resina desarrollada posteriormente fabricaron un material compuesto reforzado con lino mediante moldeo por compresión en caliente; el módulo de flexión incrementaba hasta un contenido en fibra del 10 % y el módulo de Young aumentaba hasta un contenido en fibra del 13,5 % [62]. Takahashi T. y col. desarrollaron materiales compuestos utilizando ESBO como base de la matriz y fibras de celulosa regenerada mediante moldeo de compresión en caliente; el material compuesto tenía un 75% en peso de fibra y las propiedades mecánicas mejoraron hasta 3 veces comparadas con la resina, hasta los 65 MPa de resistencia a tracción y 2,3 GPa el módulo de Young [63].

El ESBO también se utiliza como plastificante para el PVC debido a su excelente compatibilidad, además su uso está permitido en aplicaciones en contacto con alimentos, juguetes o envases farmacéuticos, ya que es atóxico. Semsarzadeh M.A. y col. realizaron en 2005 un estudio utilizando una mezcla de ftalato de dioctilo y ESBO como plastificante para

el PVC y utilizando Ba-Zn y Zn-CA como estabilizadores [64]. Bueno-Ferrer C. y col. realizaron un estudio sobre el uso del ESBO como plastificante (entre el 30 y el 50% en peso) de PVC para aplicaciones en el empaquetado de alimentos [65].

El aceite de soja epoxidado acrilado (AESO) se obtiene en dos etapas, primero se realiza la epoxidación del aceite de soja y seguidamente se hace reaccionar con ácido acrílico en presencia de un ácido como catalizador (Figura 18), el nivel de acrilación es muy importante para las propiedades mecánicas ya que la temperatura de transición vítrea (T_g) incrementa linealmente con el número de acrilatos por triglicérido [16, 66].

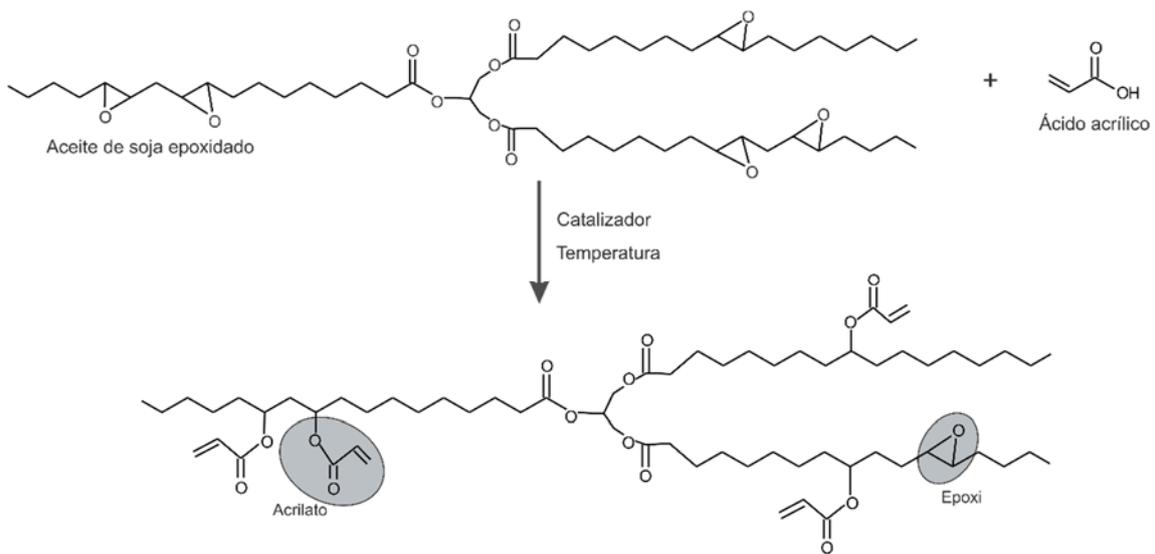


Figura 18. Representación esquemática del proceso de síntesis del aceite de soja epoxidado acrilado, adaptado de Habib, 2011[21].

El AESO se ha estudiado como matriz para la realización de composites utilizando mats de fibras naturales como lino, celulosa, papel y cáñamo. Estos composites se realizaron mediante el proceso VARTM. Este tipo de composites naturales tienen una resistencia mecánica adecuada para usarse en aplicaciones en vivienda y automóvil [67].

Por otro lado también se han desarrollado bio-espumas compuestas usando fibras cortas de sisal como refuerzo y AESO como matriz, con la finalidad de obtener un material que pueda ser capaz de reemplazar espumas de poliéster insaturado en aplicaciones estructurales [68].

Otras formas de funcionalizar el aceite de soja es modificándolo con ácido metacrílico para formar aceite de soja metacrilado (MSO), aceite de soja metacrilado modificado con anhídrido metacrílico (MMSO) y aceite de soja metacrilado modificado con

anhídrido acético (AMSO). Estas resinas se realizan a partir de ESBO reaccionado con ácido metacrílico para obtener MSO, posteriormente se hace reaccionar con anhídrido metacrilado o con anhídrido acético para obtener MMSO o AMSO (Figura 19). Estas resinas se han utilizado como matrices con mats de fibras de lino [69] y con tejidos de lino [70].

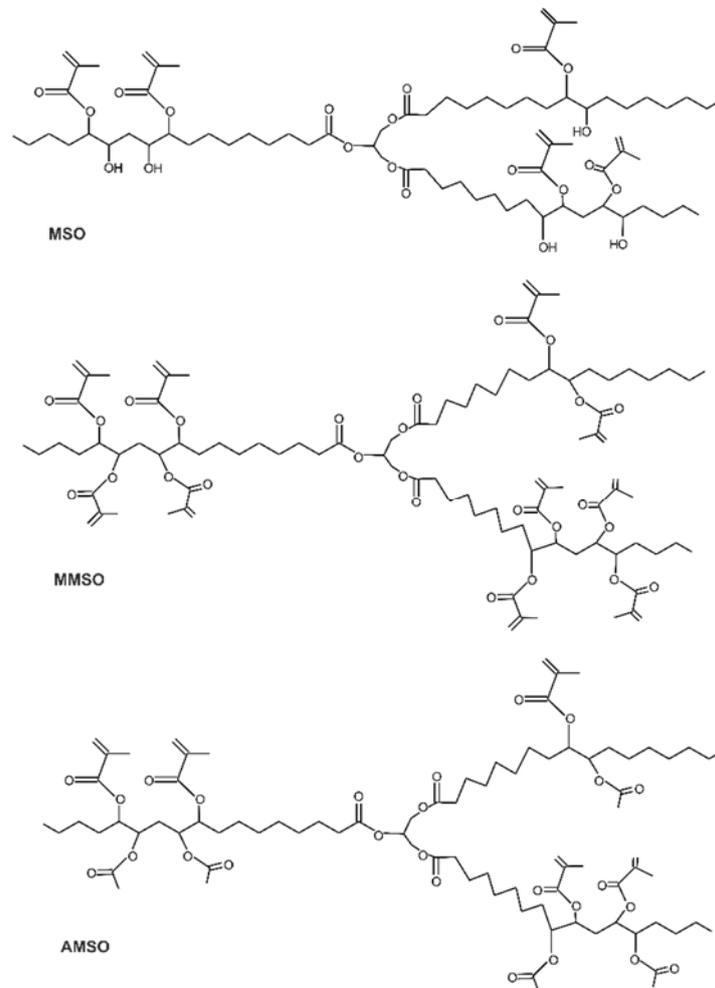


Figura 19. Representación esquemática de las estructuras químicas de las resinas termoestables de aceite de soja metacrilado (MSO), aceite de soja metacrilado modificado con anhídrido metacrílico (MMSO) y aceite de soja metacrilado modificado con anhídrido acético (AMSO), adaptado de Adecunle, 2010 [69].

Aceite de linaza

El aceite de linaza proviene del prensado de la linaza, que es la semilla de la planta *Linum usitatissimum*. Este aceite vegetal se usa habitualmente en la industria cosmética, como diluyente de pinturas y en productos para tratar la madera. Como se puede observar en la Tabla 7 el aceite de linaza posee un alto contenido en ácidos grasos insaturados, principalmente linolénico, con un 56,6 % en peso, y oleico, con un 19,1 % en peso del aceite.

Los triglicéridos del aceite de linaza están altamente insaturados, conteniendo de media 6,6 dobles enlaces de carbono por triglicérido (Tabla 8) como se puede ver en su estructura (Figura 20), por este motivo es un aceite idóneo para modificarlo y obtener productos con numerosos sitios activos por molécula. Una de las modificaciones más importantes y realizadas sobre el aceite de linaza es la epoxidación (Figura 21). El aceite de linaza epoxidado se usa como plastificante del PVC en substitución de plastificantes tipo ftalatos, en este sentido Fenollar O. y col. realizaron varias investigaciones sobre el uso del ELO en substitución de plastificantes basados en ftalatos; decidieron usar ELO como plastificante porque es un producto natural, de baja toxicidad y baja migración; el objetivo fue analizar la migración del ELO para obtener una composición óptima entre el PVC y el plastificante y determinaron que la composición óptima está entre 70 – 80 phr de ELO [71]. En otra investigación evaluaron el proceso de curado del PVC plastificado con ELO mediante mediciones de color, ensayos mecánicos y caracterización de la microestructura. Las propiedades óptimas las obtuvieron con tiempos de curado entre 10 – 12 min a 200 °C o 8 minutos a 220 °C [72].

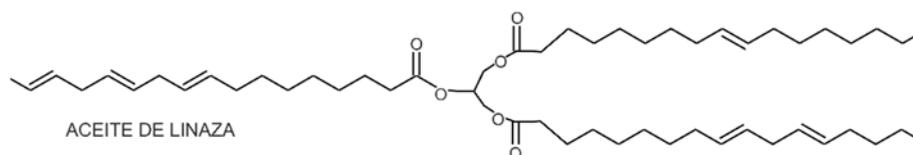


Figura 20. Representación esquemática de la estructura del aceite de linaza.

El aceite de linaza también se puede usar como base de resinas termoestables. En este sentido se ha estudiado el aceite de linaza epoxidado (ELO) como matriz en composites utilizando dos anhídridos, ácido anhídrido policarboxílico y anhídrido metiltetrahidroftálico, como agentes de entrecruzamiento. Los composites se realizaron mediante termoconformado utilizando fibras de lino tejidas con diferentes configuraciones [73]. Las resinas termoestables basadas en aceite de linaza conjugado se han usado en varias investigaciones para la fabricación de materiales compuestos ecológicos, Pfister D.P. y col. usaron este tipo de resina para la realización de materiales compuestos con un 60 % en peso de “switchgrass” y con un 60 % en peso de paja de trigo; dichos materiales compuestos los realizaron para aplicaciones no estructurales como paneles de automóvil, paneles para paredes, puertas, mobiliario, ... pero el principal inconveniente que presentan son los largos tiempos de curado de la resina [74, 75]. Quirino R.L. y col. también fabricaron materiales compuestos basados en aceites conjugados, en este caso aceite de linaza y de soja

y utilizando serrín de pino, roble y arce y fibras de madera dura como refuerzo; estos materiales compuestos fueron curados a 180 °C a 600 psi y postcurados a 200 °C a presión atmosférica durante 2 horas, de todos los materiales fabricados, los que tenían como refuerzo serrín de roble presentaron las peores propiedades mecánicas, mientras que los realizados con fibras de madera dura fueron los que tuvieron mejores propiedades mecánicas [76]. Mosiewicki M.A. y col. realizaron materiales compuestos con un poliéster basado en aceite de linaza y serrín, mediante la caracterización a fluencia predijeron un buen comportamiento a 5 años del material con un 30 % de serrín [77]. En otra investigación Ngo T.T. y col. fabricaron materiales compuestos utilizando una resina comercial con un alto contenido de aceite de linaza que cura mediante radiación UV, y el refuerzo utilizado fueron fibras de vidrio, bambú, algodón y cáñamo; los materiales con fibra de vidrio presentaron las mejores propiedades mecánicas, aunque esta fibra no degradó debido a su naturaleza inorgánica, en cambio el resto de fibras, al ser naturales, si degradaron [78].

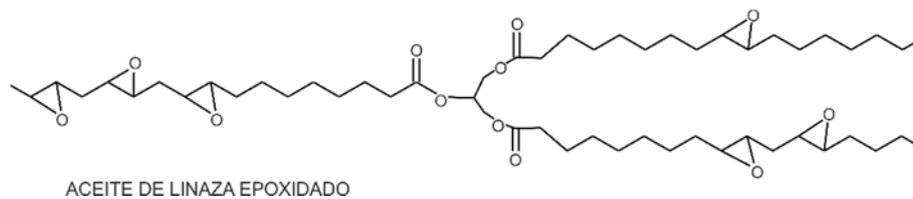


Figura 21. Representación esquemática de la estructura del aceite de linaza epoxidado.

Aceite de ricino

El aceite de ricino posee en su estructura tanto insaturación como grupos hidroxil no conjugados (Figura 22), esta inusual estructura lo hace muy versátil en una amplia variedad de aplicaciones.

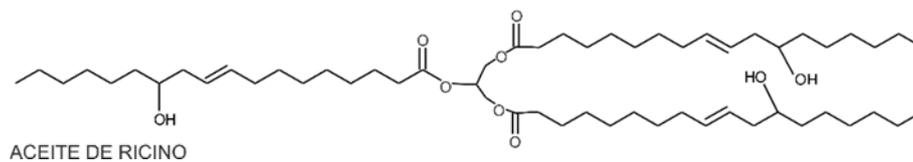


Figura 22. Representación esquemática de la estructura del aceite de ricino.

Los polímeros preparados con aceite de ricino presentan mejor módulo, resistencia y temperatura de transición vítrea comparados con los polímeros basados aceite de soja [79, 80].

El aceite de ricino se puede convertir en aceite de ricino maleinizado (MACO) por la reacción con anhídrido maleico sin necesidad de usar ningún catalizador (ver Figura 23).

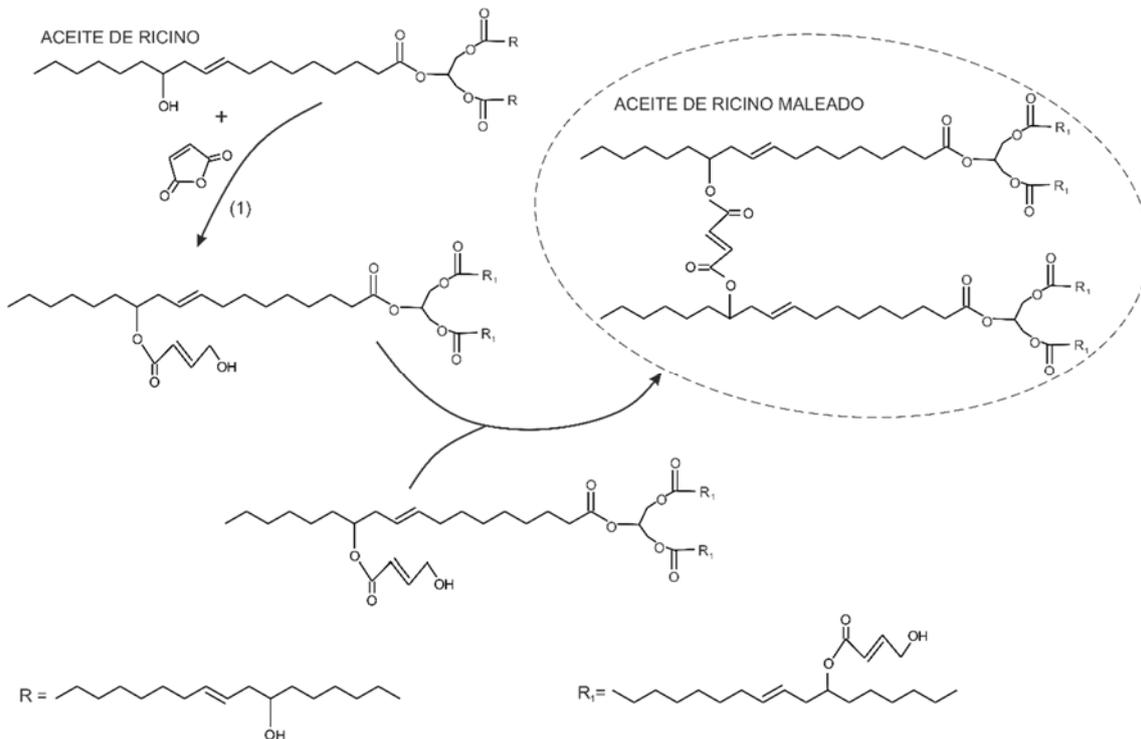


Figura 23. Representación esquemática de la reacción química del aceite de ricino con anhídrido maleico para obtener aceite de ricino maleinizado, adaptado de Shahzad A., 2012 [81].

El MACO con un 20% de aceite de tung se ha utilizado en la fabricación de ‘green composites’ como matriz utilizando fieltro de yute como refuerzo. La fabricación de este composite se realizó impregnando el fieltro de yute con la mezcla de aceites y sometiénolo a presión y temperatura utilizando termocompresión [81].

1.2.2 FIBRAS DE REFUERZO NATURALES

La primera vez que se utilizaron fibras naturales como refuerzo en materiales compuestos fue en 1941, Henry Ford utilizó fibras de cáñamo y lino para reforzar paneles plásticos usados en la carrocería de un automóvil, esta carrocería soportaba 10 veces más impactos que una carrocería metálica. Pero desgraciadamente, las limitaciones económicas

del momento impidieron la producción industrial de este automóvil. Además, unido al éxito comercial de la fibra de vidrio a finales de la década de 1930, que tiene propiedades superiores sobre las fibras naturales, y el desarrollo de resinas epoxi y poliéster insaturadas durante la segunda guerra mundial condujo a la producción en masa de materiales compuestos sintéticos y la correspondiente disminución en el uso de fibras naturales en los materiales compuestos. Pero las preocupaciones de la sociedad ante la sostenibilidad, el reciclaje y la seguridad del medio ambiente en la década de 1990 renovaron el interés de los materiales compuestos reforzados con fibras naturales [82].

Las fibras naturales se pueden subdividir según su procedencia en fibras vegetales, animales y minerales, como se muestra en la Figura 24. Conforme a estos grupos las fibras vegetales son las fibras naturales más usadas como refuerzo en materiales compuestos ecológicos.

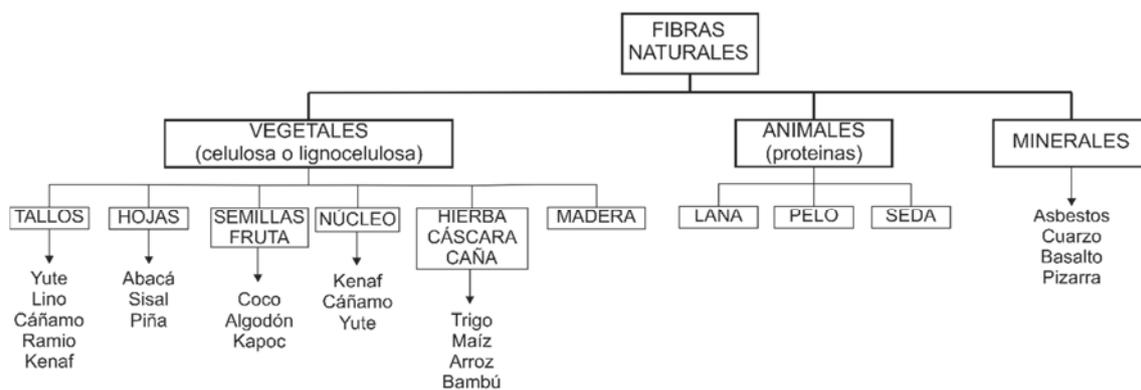


Figura 24. Representación esquemática de la clasificación de las fibras naturales, adaptado de Akil H.M., 2011 [83] y Jawaid M., 2011 [84].

1.2.2.1 Fibras vegetales.

La composición química de las fibras vegetales depende del tipo de fibra y de su procedencia pero el componente principal en todas ellas es la celulosa, que es un polímero con alta resistencia y rigidez, cuya estructura puede observarse en la Figura 25. En la Tabla 9 se puede observar la composición química y en la Tabla 10 las propiedades mecánicas de las fibras vegetales más populares; estas fibras están compuestas por celulosa, lignina, cera y compuestos solubles en agua, donde la celulosa forma el esqueleto principal de la fibra.

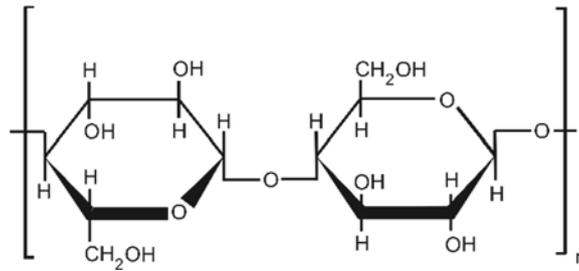


Figura 25. Representación esquemática de la estructura de la celulosa.

El creciente interés de las fibras vegetales es debido principalmente a su producción económica unido al bajo peso específico, que se traduce en una alta resistencia específica y rigidez comparadas con las fibras de vidrio. Además las condiciones de trabajo son seguras y al no ser abrasivas el mezclado en los equipos de moldeo reduce los costes de producción. El aspecto más interesante de las fibras vegetales es el impacto ambiental positivo, ya que son de origen renovable y requieren bajos niveles de energía en su producción. Este tipo de fibras poseen una elevada resistencia eléctrica y los huecos que tienen en la estructura celular proporcionan buenas propiedades de aislamiento acústico [20].

Tabla 9. Composición química (% en peso) de algunas fibras naturales, adaptado de Bajpai P.K., 2014 [33] y Liu D.G., 2012 [85].

Fibra	Celulosa	Lignina	Pectina	Contenido humedad	Contenido cenizas	Cera	Ángulo microfibrilar (°)
Lino	65-85	1-4	5-12	8-12	1-2	1,7	5-10
Kenaf	45-57	8-13	3-5	-	-	-	-
Sisal	50-64	10-14	10	10-22	7	2	10-22
Yute	45-63	12-25	4-10	12-13	8	0,5	8
Madera blanda	40-45	34-36	0-1	-	-	-	-
Cáñamo	70-74	3,7-5,7	0,9	6-12	8	0,8	2-6
Ramio	68-76	0,6-0,7	1,9	7,5-17	5	0,3	7-12
Algodón	85-90	5-6	0-1	7,8-8,5	1	0,6	33-34
Bambú	60,8	32,2	-	-	-	-	2-10

Las fibras vegetales también presentan diversos inconvenientes como son la naturaleza polar e hidrofílica que poseen en contraposición con las características nopolares de la mayoría de los termoplásticos lo que resulta en dificultades para obtener materiales compuestos con buena dispersión de las fibras. Otro de los inconvenientes es que la temperatura máxima de procesado es de 200 °C, ya que a temperaturas más elevadas se produce la degradación térmica de las fibras. Otro contratiempo es la alta absorción de

humedad que hincha las fibras y provoca la presencia de huecos en la entrecara, y por tanto las propiedades mecánicas son pobres y se reduce la estabilidad dimensional de los composites. Por último, otro inconveniente preocupante es su baja resistencia microbiana y susceptibilidad al podrido que provocan serios problemas en el transporte, almacenamiento y procesado [20, 51, 86].

Tabla 10. Propiedades mecánicas de algunas fibras naturales, adaptado de Liu D.G., 2012 [85]

Fibra	Densidad (g cm ⁻³)	Resistencia a tracción (Mpa)	Módulo de Young (GPa)
Lino	1,5	345-1100	27,6
Kenaf	-	930	53,0
Sisal	1,5	468-640	24,5
Yute	1,5	393-1000	15-54
Madera blanda	0,3-0,7	60-90	-
Cáñamo	1,5	310-750	30-70
Ramio	1,5	560	24,5
Algodón	1,5-1,6	287-800	13-27
Bambú	0,6-0,8	140-800	1-30

Las fibras vegetales más utilizadas en la formación de materiales compuestos ecológicos son las fibras de lino, cáñamo, sisal, yute, kenaf y bambú, entre otras.

- i. El lino, *linum usitatissimum*, crece en regiones templadas y es uno de los cultivos más antiguos de la historia. Las fibras de lino se usan frecuentemente en los mercados textiles, pero hoy en día se usa extensamente en el área de los composites. En este sentido existen diversas investigaciones de materiales compuestos realizados con fibra de lino y polipropileno (PP) fabricados mediante extrusión e inyección determinando la influencia de diversos ciclos de extrusión e inyección en la longitud de la fibra de lino [87]. En otro estudio, Wrobel-Kwiatkowska M. y col. fabricaron materiales compuestos usando lino como refuerzo y matrices de PLA y PCL, mediante FTIR observaron que entre el lino y el PLA se producen enlaces pero no entre el lino y el PCL [88]. También se han desarrollado estudios sobre la fabricación de materiales compuestos ecológicos utilizando lino como refuerzo y resina a base de aceites, como aceite de soja [69] y aceite de linaza epoxidado y utilizando la fibra de lino con diferentes tejidos, como 'mats' no tejidos, tejido tipo sarga y tejidos cuasi-unidireccionales [73].

- ii. El cáñamo pertenece a la familia del cannabis. Es una planta anual que crece en climas templados, tradicionalmente las fibras de cáñamo se han usado para hacer cuerdas y tejidos por sus buenas características mecánicas. La temperatura de degradación de estas fibras es de 230 °C y por tanto se pueden usar en el refuerzo del PP y el polietileno (PE), pero no con polímeros como la poliamida, poliésteres o policarbonato cuya temperatura de fusión está por encima [82]. Las fibras de cáñamo también se han utilizado en el refuerzo de composites obtenidos con matrices de origen renovable como AESO [67], con plástico a partir de gluten de trigo [89], y ácido poliláctico (PLA) utilizando fibras de cáñamo cortas o fibras largas orientadas [90]. Para mejorar los fenómenos de entrecara entre la fibra y la matriz se pueden hacer diversos tratamientos químicos de la fibra como alcalinización, acetilación y silanización [90-92].
- iii. El sisal es un ágave (*Agave sisalana*) y puede crecer en condiciones adversas como en climas cálidos y secos. La fibra proviene de la hoja y se ha usado tradicionalmente en cuerdas, aunque el uso de fibras sintéticas en cordajes ha provocado la disminución de la demanda del sisal, sin embargo ha aumentado la demanda para su uso como refuerzo en materiales compuestos [93]. Estas fibras se han usado para la realización de materiales compuestos para el refuerzo de estructuras de madera dañadas, estos materiales compuestos se realizaron con resina fenólica utilizando moldeo por compresión en caliente [94]. Campos A. y col. realizaron materiales compuestos de sisal y TPS o 'blends' de TPS y PCL con porcentaje en peso de fibra entre el 5 y el 10 %, mejorando las propiedades mecánicas y térmicas debido a una buena dispersión pero después de someterlas a radiación UV las propiedades a tracción de los materiales disminuyeron debido a la escisión de las cadenas [95]. En otro estudio se desarrollaron materiales compuestos de PLA reforzados con fibra de sisal, a la fibra se le hizo un recubrimiento de celulosa bacteriana que no mejoró las propiedades mecánicas en comparación con el materiales compuesto de PLA y fibra de sisal sin recubrir [96]. Zou H. y col. realizaron materiales compuestos de PLA y sisal, modificando el sisal con diferentes tratamientos como silanización, acetilación, permanganato y merceración [97].
- iv. El yute se produce a partir de plantas del género *Corchorus*, es una de las fibras vegetales más largas (de 1 a 4 m) y se extrae de la corteza de la planta. Se ha usado ampliamente en el desarrollo de materiales compuestos con termoplásticos convencionales como el PP utilizando moldeo por compresión en

caliente, las fibras de yute fueron modificadas con PP modificado con anhídrido maleico, diisocianato de tolueno, KMnO_4 y ácido esteárico [98]. El yute también ha estudiado como refuerzo del PLA [40, 99], y con 'blends' formados de PLA/PCL, siendo el 'blend' con un 10% de PCL con el que se consigue el comportamiento óptimo además de acelerar la biodegradabilidad [100]. Behera A.K. y col. desarrollaron materiales compuestos utilizando un polímero basado en leche de soja y usando fibras de yute tejidas y no tejidas, obteniendo los mejores resultados con un 60% de fibra [101] y con resina de aceite de soja formando un composite híbrido de yute y fibras de celulosa regenerada [102].

Además de las investigaciones realizadas con estas fibras en la fabricación de materiales compuestos, la empresa A B Composites Private Limited (Kolkata, India) comercializa productos realizados con composites híbridos de yute y bambú, por ejemplo cubiertas fabricadas con material compuesto cuyo refuerzo es un híbrido de yute y bambú y paneles que están fabricados por un núcleo de espuma y dos capas exteriores de material compuestos cuyo refuerzo es un híbrido de yute y bambú [103].

- v. El kenaf pertenece al género del Hibiscus; esta fibra se ha utilizado tradicionalmente en cuerdas, lonas, arpillería, y más recientemente se ha utilizado como materia prima alternativa en lugar de la madera en la industria de la pulpa y el papel y también se han realizado esteras no tejidas para la industria de la automoción [83]. Actualmente se ha investigado ampliamente en el uso como refuerzo de fibras de kenaf en materiales compuestos; un ejemplo es un material compuesto formado por PP, fibras de kenaf y láminas de cerámica formado por termocompresión. La adición de la lámina de cerámica mejora las propiedades mecánicas y la inflamabilidad del composite [104]. También se han realizado composites con fibras cortas de kenaf modificadas con anhídrido maleico y con matrices de PP y poli(butileno succianato) (PBS) [105]. Las fibras de kenaf también se han estudiado como refuerzo con PLA y PHB comparando las propiedades mecánicas y térmicas con materiales compuestos de fibra de celulosa regenerada y matrices de PLA y PHB [106]. También se han comparado las propiedades mecánicas de composites kenaf/PP y kenaf/PLA [107] y se han realizado materiales compuestos con Mater-Bi® con fibras de kenaf y dos tipos de serrín, con las fibras de kenaf se consiguió mejorar el módulo de Young, la resistencia a la tracción y la interacción entre la fibra y la matriz que con el serrín [108]. En otra investigación se utilizaron microfibras de kenaf recubiertas con

nanopartículas de grafito exfoliado, con matriz de PLA, para el recubrimiento se utilizó sonicación; los nanocompuestos se realizaron por mezclado en fundido seguido por moldeo por inyección; con un porcentaje de fibra entre el 20 y el 35 % en peso se mejoró el módulo de flexión pero no la resistencia indicando una insuficiente transferencia de carga entre la matriz y la fibra [109].

- vi. El bambú es una gramínea leñosa y existen más de 1000 especies diferentes. El crecimiento del bambú es el más rápido del mundo y en sólo 2 ó 3 años ya se puede recolectar para obtener sus fibras. Tradicionalmente el bambú se ha usado en la fabricación de casas y herramientas; por este motivo se ha considerado un material natural de ingeniería. Estas propiedades son debidas a su alta resistencia y ligereza debido a la alineación longitudinal de las fibras en la caña de la planta [110].

Las fibras de bambú son mucho más resistentes que las fibras de madera, debido principalmente a su alta relación de aspecto (proporción entre el ancho y la longitud de la fibra). Este hecho implica una mayor eficiencia de la transferencia de carga en materiales compuestos y por tanto tienen un excelente potencial como refuerzo [111]. Además, las fibras de bambú tienen buena resistencia a los tratamientos térmicos, ya que la exposición de estas a 190 °C durante menos de 3 horas provoca una escisión de grupos acetilo de la hemicelulosa que conlleva un incremento de contenido de celulosa y una reducción de la concentración de los grupos hidroxilo accesibles; esto mejora la estabilidad térmica de las fibras, las propiedades anti-UV y disminuye el contenido de humedad [112].

Las fibras de bambú se han usado ampliamente en la investigación y desarrollo de materiales compuestos con diferentes matrices como pueden ser resinas epoxi, fenólica, poliéster insaturado, polipropileno, polietileno y PVC [110]. Nirmal U. y col. fabricaron materiales compuestos utilizando resina epoxi como matriz y un 10% de fibras de bambú, las fibras las orientaron de tres formas, paralelas, antiparalelas y aleatorias y el material con mejores propiedades fue el realizado con las fibras orientadas paralelamente [113]. Yu Y.L. y col. fabricaron materiales compuestos con fibras de bambú y resina fenol formaldehído mediante moldeo por compresión [114]. Nie S.B. y col. fabricaron un material compuesto formado por polibutireno succinato y bambú, con concentraciones entre 25 y 50 % en peso de fibra, y añadieron polifosfato amónico encapsulado como retardante de llama [115]. Wang C.B. y col. fabricaron un material compuesto de PP con fibras de bambú modificadas con silano utilizando

mezclado en fundido y posteriormente moldeo por inyección [116]. Porras A. y col. utilizaron PLA y tejidos de bambú para fabricar materiales compuestos [117].

Actualmente la fibra de bambú es la fibra vegetal que más se utiliza en la fabricación de productos realizados con material compuesto. La empresa M Jade Mask WPC Decking Co (Glasgow, United Kingdom) comercializa una amplia variedad de productos, como mobiliario exterior, suelos, perfiles, vallas, etc., realizados con un 70% de fibras de bambú y un 30% de polietileno reciclado de baja densidad. La empresa BME Design comercializa un cuadro de bicicleta realizado con material compuesto de fibras de bambú.

Además de las fibras vegetales citadas con anterioridad también se han realizado investigaciones para el desarrollo de 'green composites' con fibras de abacá y matrices de PP y PLA mediante moldeo por inyección [118], Jandas P.J. y col. fabricaron mediante compresión compuestos formados por PLA y fibra de banana (entre el 10 y el 40 % en peso), las fibras de banana las modificaron por merceración y silanos [119, 120]. Venkateshwaran N. y col. utilizaron resina epoxi y fibras de banana para fabricar materiales compuestos, las fibras las trataron por merceración con disoluciones con diferentes porcentajes de NaOH y las mejores propiedades las obtuvieron con una disolución al 1% de NaOH [121]. Las fibras de hoja de piña se han usado para la fabricación de materiales compuestos, por ejemplo con matriz de un polímero basado en soja mediante moldeo por inyección [122]. Las fibras de ramio se han usado para la fabricación de compuestos utilizando PLA como matriz, Chen D. y col. fabricaron un material compuesto con un 30 % de ramio y PLLA usando moldeo por compresión [123, 124]. Zhou N. y col. fabricaron mediante compresión materiales compuestos con PLA y fibras de ramio [125] y Xu H. y col. fabricaron materiales compuestos de PLA y fibras de ramio utilizando moldeo por inyección mejorando las propiedades mecánicas casi al doble usando un 30% de fibras [126]. Las fibras de coco se han usado para fabricar materiales compuestos con gluten de trigo, la resistencia de este material compuesto se puede mejorar un 80% modificando la fibra por merceración seguida del uso de silanos [127].

1.2.2.2 Fibras animales

Recientemente, las fibras de origen animal han incrementado su atractivo como refuerzo en materiales compuestos. Estas fibras se han utilizado tradicionalmente para realizar prendas de vestir (lana y seda) pero también se han utilizado como refuerzo en biocomposites. Principalmente estas fibras están compuestas por proteínas. Se pueden dividir en tres grupos: fibras de lana, pluma de pollo y seda.

- i. Fibras de lana. La lana es la fibra natural más popular de la familia de las queratinas, es una fibra multicomponente que tiene 170 moléculas diferentes de proteínas. En las industrias textiles, se genera gran cantidad de residuo de lana que conduce a la generación de nuevos materiales realizados con lana, en este sentido se puede utilizar para realizar biocomposites que contienen lana [128] o queratina pura extraída de la lana.
- ii. Fibras de plumas de pollo, estas fibras también se han utilizado para reforzar ‘green composites’. Estas fibras son muy baratas, ya que son un residuo de la industria alimentaria, tienen baja densidad, aceptable resistencia específica, son biodegradables, ... Con estas fibras se han realizado composites con bolsas de plástico descartadas [129], materiales compuestos para formar un tipo de papel artístico [130] y ‘green composites’ formados con AELO y fibras de queratina de pluma [131].
- iii. Fibras de seda natural, se obtienen de los capullos de los gusanos de seda, estos capullos son compuestos poliméricos naturales hechos con una sola fibra continua con longitud entre 1000 – 1500 m y aglutinado con sericina [132]. Las fibras de seda son resistentes a la oxidación, a los rayos UVA y son antimicrobianas. Estas fibras se han usado para reforzar PLA [133, 134].

1.2.2.3 Fibras minerales

Son fibras de origen natural generadas a partir de rocas o minerales y pueden estar ligeramente modificadas. Este tipo de fibras se utilizan en aislamiento, filtración, refuerzo de materiales compuestos, etc, y suelen tener propiedades similares a las fibras de vidrio. Los tipos de fibra mineral más interesantes, debido a sus propiedades para la realización de composites, son las fibras de cuarzo, fibras de basalto y fibras de pizarra.

- i. Fibras de cuarzo, están fabricadas a partir de cristales de cuarzo y presentan alta pureza, 99,95 % de SiO₂. Son más caras que las fibras de vidrio pero presentan mejor resistencia y rigidez y mantienen sus propiedades a altas temperaturas, entre 1050 y 1250 °C durante cortos períodos de tiempo. Además, las fibras de cuarzo poseen mejores propiedades electromagnéticas que el vidrio. Debido a su coste y a sus propiedades, mejores que las de las fibras de vidrio, se utilizan en materiales compuestos destinados al sector aeroespacial y aplicaciones en misiles [135, 136].

- ii. Fibras de basalto. El basalto es un tipo de roca ígnea que se forma por el enfriamiento rápido de la lava. Estas rocas se pueden usar para formar fibra mediante centrifugación de las rocas fundidas, además para la producción de estas fibras no se necesita la adición de materias primas secundarias, como ocurre con las fibras de vidrio.

Las fibras de basalto tienen una composición similar a las fibras de vidrio, principalmente están compuestas por SiO_2 y Al_2O_3 (Tabla 11) y se caracterizan por tener excelentes prestaciones mecánicas, entre 2800 y 4800 MPa [137] de resistencia a tracción y entre 86 y 90 GPa de módulo de Young. Además de estas características, hay que destacar que su estabilidad térmica es muy buena y que su temperatura máxima de trabajo es de 982 °C frente a los 650 °C de la fibra de vidrio [138]. Además son muy resistentes a los ambientes alcalinos, ácidos y salinos [139, 140].

Tabla 11. Composición química y propiedades generales de las fibras de basalto, adaptado de Chairman C.A. [141] y Lee J.J. [142].

	Basalto
SiO_2 (%)	56,8
Al_2O_3 (%)	16,9
CaO (%)	9,7
MgO (%)	2,4
Fe_2O_3 (%)	10,8
TiO_2 (%)	1,0
Na_2O (%)	5,0
K_2O (%)	1,0
Resistencia máxima (MPa)	2800-4800
Módulo elástico (GPa)	86-90
Densidad (g cm^{-3})	2,67
Diámetro (μm)	17

Las fibras de basalto se han utilizado como refuerzo en composites con diferentes tipos de matrices, tanto matrices termoestables como el HDPE o el PLA y en matrices termoestables como resinas de poliéster y epoxi. Mokhtar I. y col. realizaron materiales compuestos utilizando HDPE como matriz y fibras de basalto como refuerzo con porcentajes de fibra entre el 10 y el 30 % en peso, estos materiales fueron desarrollados para implantes médicos y son capaces de resolver problemas que presentan los implantes metálicos [143]. Liu M.H. y col. fabricaron materiales compuestos de PLA con fibra de basalto,

ambos componentes fueron mezclados en fundido y utilizaron isocianurato de trialilo como agente de acoplamiento [144]. Tabi T. y col. también usaron PLA como matriz para fabricar materiales compuestos con fibra de basalto, pero en este caso utilizaron fibra de basalto con 10 mm de longitud como refuerzo, para realizarlo primero recubrieron la fibra de basalto con una fina capa de PLA mediante extrusión con una boquilla especial que posteriormente cortaron en “pellets” de 10 mm de longitud para inyectarlo y fabricar compuestos con una cantidad de fibras de entre 5 y 40 % en peso [137]. Zhang Z.F. y col. fabricaron materiales compuestos con fibra de basalto y blends de PP/PA como matriz; la cantidad de basalto que utilizaron fue de 0 a 25 % en volumen y también estudiaron la influencia del contenido de PA en el blend, desde 0 a 40% en volumen; determinaron que el contenido óptimo de basalto es del 20 % en volumen y que la resistencia a tracción aumenta con el aumento del contenido de PA 6 en la matriz [145]. Chairman C. A. y col. fabricaron compuestos de tejido de basalto con resina epoxi como matriz y los compararon con materiales compuestos realizados con fibra de vidrio, los laminados realizados con basalto presentaron mayor resistencia a tracción y a compresión que los realizados con fibra de vidrio [141]. España J.M. y col. fabricaron materiales compuestos de basalto con una resina epoxi con alto contenido de origen bío y usaron diferentes tipos de agentes de acoplamiento silano para modificar la superficie de la fibra, determinaron que el amino silano [3-(2-aminoetilamino)propil]-trimetoxisilano mejora la resistencia a tracción un 220 % y la resistencia a flexión un 468 % respecto a los laminados con basalto sin tratamiento [146]. Kim H. y col. evaluaron la influencia en las propiedades térmicas y físicas de materiales compuestos por basalto triturado y resina epoxi curada con diferentes sistemas como bisfenol F, aminas y anhídridos; las fibras de basalto mejoraron la T_g del sistema epoxi-amina en 15 °C y el sistema epoxi-anhídrido en 20 °C, además las propiedades mecánicas también mejoraron con el aumento de la cantidad de basalto en el compuesto [147]. Además también se han estudiado las fibras de basalto combinadas con otras fibras, como fibras de yute para formar materiales compuestos híbridos [148].

- iii. Fibras de pizarra. Las rocas de pizarra se generan por metamorfismo de sedimentos arcillosos sometidos a altas presiones y temperaturas. Debido a la gran facilidad de obtención de láminas de esta roca se utiliza en el sector de la construcción principalmente para la fabricación de tejas. La industria de la

pizarra se caracteriza por generar una alta cantidad de residuos, ya que para obtener una tonelada de producto de pizarra se generan 30 toneladas de residuos, provocando un alto impacto ambiental. Galicia es la región con mayor producción de productos pizarra de Europa, con alrededor del 90 % de la producción del continente y debido al impacto ambiental que supone esta industria una empresa de la región de Galicia, concretamente Mifibra S.L., ha desarrollado fibras de pizarra, obtenidas de la fusión de los residuos de pizarra. Estas fibras se desarrollaron para su uso en la industria de los materiales compuestos, ya sea para la generación de barras y perfiles mediante pultrusión de fibra continua o laminados con el uso de tejidos de pizarra, actualmente Mifibra S.L. dispone de tejidos tafetán y sarga de distintos tipos.

Las fibras de pizarra no son sólo interesantes desde el punto de vista ambiental, además poseen elevadas propiedades mecánicas, entre 2500 y 3000 MPa de resistencia a tracción y entre 80 y 90 GPa de Módulo de Young, Tabla 12, estas propiedades mecánicas son similares a las de las fibras de vidrio E. Debido al reciente desarrollo de este tipo de fibras sólo hay un estudio en el que se utilizan este tipo de fibras para la fabricación de materiales compuestos, Carbonell-Verdú A. y col. fabricaron materiales compuestos utilizando fibra corta de pizarra tratada con un amino silano y biopolietileno de alta densidad como matriz, procesando el material mediante extrusión e inyección; consiguieron aumentar la resistencia a tracción un 16 % y la resistencia a flexión un 18 % utilizando un 30 % en peso de fibra [149]. Hay otra investigación sobre el desarrollo de un material compuesto formado por polipropileno y partículas de pizarra con diferentes porcentajes de carga [150].

Tabla 12. Composición química y propiedades de las fibras de pizarra, adaptado de Rodríguez M.A. y col. [151] y Carbonell-Verdú A. y col. [149].

	Pizarra
SiO ₂ (%)	53,5 – 58,8
Al ₂ O ₃ (%)	15,1 – 20,9
CaO (%)	0,3 – 10,1
MgO (%)	1,9
Fe ₂ O ₃ (%)	60,7 -15,7
TiO ₂ (%)	2,3 – 3,0
Na ₂ O (%)	0,5
K ₂ O (%)	1,9 -2,4
Resistencia máxima (MPa)	2500-3000
Módulo elástico (GPa)	80-90
Densidad (g cm ⁻³)	2,68
Diámetro (μm)	15-23

1.2.3 FENÓMENOS DE ENTRECARA FIBRA-MATRIZ

La principal desventaja de la utilización de fibras naturales en general, y en las minerales en particular, como refuerzo en materiales compuestos es la baja interacción que se produce entre la fibra hidrofílica y la matriz polimérica, generalmente hidrofóbica. Por tanto, esta pobre adhesión produce débiles interacciones en la entrecara entre la fibra y la matriz como consecuencia de la baja compatibilidad provocando que la transferencia de carga desde la matriz al refuerzo no se produzca correctamente, lo que puede dar lugar a unas propiedades físicas y mecánicas inferiores a lo esperado.

Con el objetivo de mejorar la interacción entre la fibra y la matriz se busca modificar las propiedades de la superficie de las fibras para mejorar su adherencia con diferentes matrices. Los tratamientos empleados con más frecuencia se pueden dividir en tratamientos físicos, químicos y biológicos.

1.2.3.1 Tratamientos físicos

Los tratamientos físicos para la modificación superficial de las fibras naturales incluyen estiramiento, calandrado, tratamiento térmico y la producción de hilos híbridos. Los tratamientos físicos modifican las propiedades estructurales de la superficie de la fibra y de ese modo influyen en la unión mecánica de los polímeros. Por lo tanto la interfaz se mejora a través de un aumento de la unión mecánica entre la fibra y la matriz [19].

- Tratamiento con plasma: el plasma consiste en la ionización de un gas, generando especies activas: electrones, iones, radicales libres,... Estas especies

pueden interactuar con las capas externas de las fibras, modificándolas a nivel superficial.

Existen diferentes tipos de plasma: plasma con descarga de corona, plasma a baja presión y plasma a presión atmosférica. También pueden emplearse diversos gases para la generación de plasma, dependiendo de la técnica empleada y del efecto a conseguir.

Los gases de naturaleza inorgánica, como el O₂, N₂, aire, gases nobles, promueven la limpieza de la superficie y la activación superficial. Sin embargo los gases de naturaleza orgánica, como hidrocarburos o compuestos Si-reactivos, pueden polimerizar en la superficie de las fibras mediante plasma obteniendo un efecto de deposición [152-154].

1.2.3.2 Tratamientos químicos

Las fibras naturales son polares, lo que conlleva a que sean incompatibles con polímeros hidrófobos debido a su naturaleza hidrofílica. En muchos casos es posible inducir la compatibilidad de materiales incompatibles mediante la introducción de un tercer material que tenga propiedades intermedias. Por este motivo se pueden realizar tratamiento químicos usando agentes de acoplamiento, teniendo siempre en cuenta la morfología de la entrecara, las reacciones ácido-base en la interfaz, la energía superficial y los fenómenos humectantes [19, 155-157].

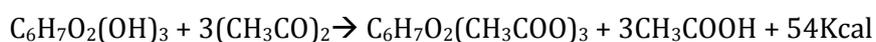
Las modificaciones químicas de las fibras naturales se pueden resumir en:

- a) Tratamiento alcalino o mercerización, es uno de los métodos químicos más utilizados para modificar fibras vegetales cuando se quieren utilizar para reforzar termoplásticos o termoestables, ya que elimina una cierta cantidad de lignina, cera y aceites que cubre la superficie externa de la pared celular de la fibra. La modificación más importante que se logra con este tratamiento es la interrupción de los enlaces de hidrógeno en la estructura, aumentando de este modo la rugosidad de la superficie y proporcionando estabilidad dimensional a la fibra. Este tratamiento se realiza sumergiendo las fibras en una solución de hidróxido sódico provocando la reacción representada en el Esquema 1 [121, 158, 159].



Esquema 1. Mercerización de fibras naturales

- b) Acetilación: es otro método que se utiliza para modificar la superficie de las fibras naturales, en concreto se utiliza para modificar las fibras vegetales y animales, y se consigue hacerlas más hidrófobas. Esta modificación estabiliza la superficie de la fibra contra la humedad. Con este tratamiento se consigue que el anhídrido acético sustituya los grupos hidroxilo por grupos acetilo, Esquema 2. Por tanto con este método se recubren los grupos OH que son responsables del carácter hidrófilo de las fibras [158, 160].



Esquema 2. Reacción de ácido acético con grupos hidroxil.

- c) Agentes de acoplamiento, normalmente mejoran el grado de reticulación en la región de la entrecara. Hay diversos tipos de agentes de acoplamiento como ácidos orgánicos, compuestos derivados de anhídrido maleico, silanos,...

Los que más se emplean debido a la buena interacción con las fibras y la amplia variedad de matrices orgánicas con las que pueden reaccionar son los silanos, con fórmula química R-SiX₃.

Estos compuestos tienen dos extremos funcionales diferentes, R es un grupo organofuncional que se encuentra unido de manera estable al silicio a través de un enlace covalente; este grupo es químicamente reactivo e interacciona con la matriz. El grupo silicofuncional (X), puede reaccionar después de hidrolizarse, con los grupos activos de las fibras.

El mecanismo de reacción de los silanos se describe en la Figura 26. La hidrolización del grupo silicofuncional (X) debe realizarse vía disolución acuosa o hidroalcohólica. En estas condiciones los grupos -X se hidrolizan formando silanoles (Figura 26.a). Los silanoles formados se adhieren a la superficie de la fibra estableciendo puentes de hidrógeno con los grupos OH (Figura 26.b). Las características de la adhesión dependerán de los grupos químicos constituyentes del compuesto organosilano, de los aditivos y solventes y del tipo de fibra. Entonces, cuando el agua empleada en el tratamiento se evapora,

se produce una reacción de condensación entre la superficie de la fibra y el silanol y se obtiene una capa de polisiloxano enlazada en la superficie de la fibra (Figura 26.c).

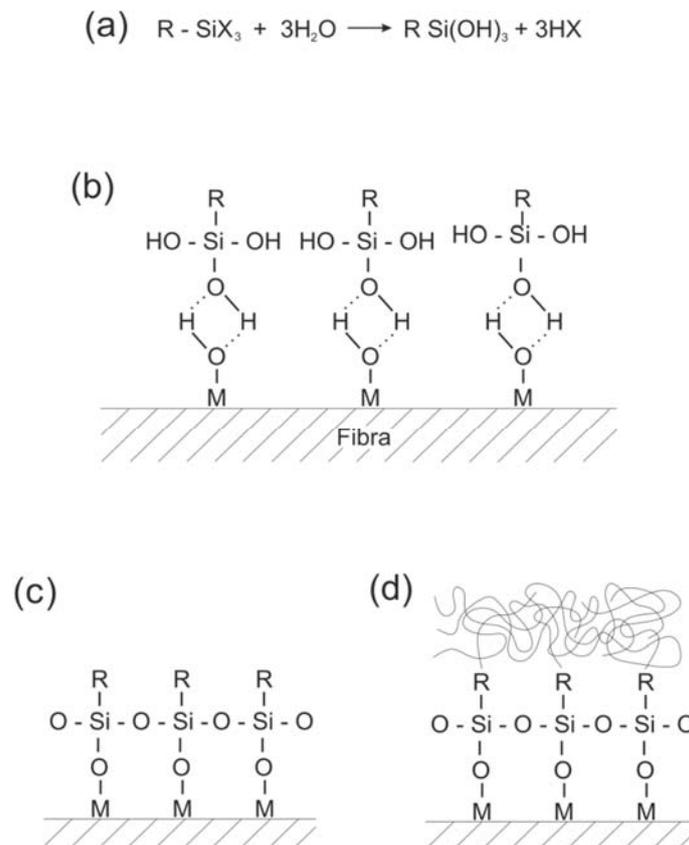


Figura 26. Representación esquemática de la reacción de un agente de acoplamiento silano con la fibra y la matriz. (a) Hidrólisis del silano, (b) adhesión del silano a la superficie de la fibra inorgánica, (c) condensación y (d) enlace del silano con el polímero.

La reacción del grupo organofuncional del silano con el polímero establece enlaces a través del grupo silano que actúa como puente entre el polímero y la fibra (Figura 26.d). Es esencial escoger el silano cuyo grupo organofuncional, R, sea químicamente compatible con el polímero. En la Tabla 13 se puede observar la estructura y los grupos funcionales de los silanos usados en la funcionalización de fibras naturales. Se puede apreciar, por ejemplo, que la funcionalidad amino es compatible con matrices epoxi, polietileno, caucho de butilo, poliácrlato y PVC, y que la funcionalidad glicidil es compatible con matrices epoxi, caucho de butilo y polisulfuros.

Tabla 13. Silanos usados en la funcionalización de fibras naturales en compuestos de matriz polimérica, adaptado de Xie Y., 2010 [161].

Estructura	Funcionalidad	Abreviación	Matriz compatible
$(RO)_3Si-(CH_2)_3-NH_2^a$	Amino	APS	Epoxi Poliétileno Caucho de butilo Poliacrilato PVC
$(RO)_3Si-(CH_2)_3-O-CH_2CHCH_2O$	Glicidil	GPS	Epoxi Caucho de butilo Polisulfuros
$(RO)_3Si-CH=CH_2$	Vinilo	VTS	Poliétileno Polipropileno Poliacrilato
$(RO)_3Si-(CH_2)_3-OOC(CH_3)C=CH_2$	Metacrilo	MPS	Poliétileno Poliéster
$(RO)_3Si-(CH_2)_3-SH$	Mercaptano	MRPS	Caucho natural PVC
$R_2-Si-Cl_2$	Cloro	DCS	Poliétileno PVC
$(RO)_3Si-R''-N_3^b$	Azida	ATS	Polipropileno Poliétileno Poliestireno
$(RO)_3Si-(CH_2)_{15}CH_3$	Alquilo	HDS	Poliétileno Caucho natural

^a R = metilo o etilo^b R'' = -C₅H₄-SO₂-

Los agentes de acoplamiento silano cuando se utilizan con fibras vegetales reducen el número de grupos hidroxilo de la celulosa, además la capa de polisiloxano que se genera en la superficie de la fibra restringe el hinchazón de la fibra y como se ha comentado el grupo organofuncional reacciona con la matriz [158, 162].

El tratamiento con silanos también se utiliza para la mejora de la entrecara de las fibras minerales y las matrices. Ya que los grupos hidroxilo, generados mediante hidrólisis, de las moléculas de los silanos pueden reaccionar con los grupos hidroxilos presentes en las fibras minerales, lo que provoca la adhesión del silano a la fibra. Por otra parte, el grupo organofuncional es el que reacciona con el componente orgánico del material compuesto, la matriz. Con este método se

obtienen materiales compuestos con una buena interacción fibra-matriz debido a la unión entre ambos componentes por la acción del silano [146, 163-165].

Como se ha comentado, el tratamiento de las fibras vegetales y minerales con agentes de acoplamiento silano es muy habitual, sin embargo en la literatura consultada sólo se ha utilizado este tratamiento en un estudio con fibras animales, concretamente fibras de lana. En este estudio antes de realizar el tratamiento con silanos las fibras se oxidan utilizando peróxido de hidrógeno para generar nuevas funcionalidades químicas. Se consigue, como en los casos anteriores, que el silano previamente hidrolizado reaccione con las fibras y posteriormente con la matriz [166].

Otros agentes de acoplamiento usados en la fabricación de materiales compuestos para mejorar la interacción entre el refuerzo y la matriz son los titanatos y los zirconatos. Estos agentes de acoplamiento crean puentes de unión entre dos especies distintas como una carga inorgánica y un polímero orgánico por vía coordinación de protones. Zhou W. y col. modificaron la superficie de partículas de aluminio con titanato en materiales compuestos con resina epoxi como matriz [167]. Han S. H. y col. trataron fibras de carbono con un titanato para fabricar materiales compuestos con matriz epoxi, la resistencia del material mejoró un 34% con respecto al compuesto realizado con fibras de carbono sin tratar [168]. Mehrjendi A.K. y col. usaron titanatos para modificar talco que usaron para reforzar HDPE, con el uso de los titanatos mejoraron la dureza un 82 % y la resistencia a tracción un 18 % [169]. Boronat T. y col. utilizaron cáscara de huevo triturada como refuerzo de bioPE, utilizaron diferentes agentes de acoplamiento, un silano, un titanato y un zirconato; y las mejores propiedades de adhesión entre la cáscara de huevo y el bioPE se consiguió con el titanato y los resultados indicaron que este tipo de carga se puede utilizar como sustitución de carbonato de calcio [170]. Sing B. y col. trataron fibras de sisal con un silano, un zirconato y un titanato y analizaron las fibras tratadas mediante FT-IR [171].

1.2.3.3 Tratamientos biológicos

Las modificaciones biológicas ofrecen varias ventajas respecto a los métodos físicos y químicos. Pueden eliminar selectivamente hemicelulosa y pectina, además requieren menor energía y pueden ser reciclados después de cada uso.

- Tratamiento con enzimas: las enzimas oxidativas forman radicales en la superficie de la lignina, generados mediante la sustracción de un átomo de hidrógeno de la lignina. Este proceso mejora la auto-adhesión de las fibras lignocelulósicas [172].

Con los tratamientos enzimáticos se puede mejorar la cristalinidad de las fibras, las propiedades térmicas, se consiguen fibras con una textura más uniforme y homogénea y los composites realizados con las fibras modificadas con enzimas presentan mejores propiedades mecánicas debido a que también mejora la dispersión de las fibras en la matriz [173-175].

II. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

El objetivo principal del presente trabajo es la utilización de matrices poliméricas derivadas de fuentes renovables para el diseño de composites, concretamente polímeros termoestables derivados de la modificación química (epoxidación) de los ácidos triglicéridos de aceites vegetales, específicamente aceite de linaza epoxidado (ELO) y aceite de soja epoxidado (ESBO).

Como refuerzo de los composites se han seleccionado tejidos de basalto y de pizarra, esta última debido a que está realizada con residuo de pizarra. Estas fibras pueden ser consideradas como una alternativa a las fibras de vidrio.

Por tanto, la consecución de este trabajo puede servir para mejorar el diseño de materiales compuestos con alto contenido de origen natural y poder realizar “ecocomposites” con altas prestaciones mecánicas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para conseguir el objetivo general se han planteado una serie de objetivos específicos:

- Desarrollo y caracterización de resinas epoxidadas derivadas de aceite de linaza epoxidado y aceite de soja epoxidado.

El desarrollo de estas resinas se realizará utilizando dos tipos diferentes de agentes de reticulación; primero una mezcla eutéctica de anhídrido ftálico y anhídrido maleico utilizando diferentes porcentajes de ambos aceites (ELO y ESBO) para obtener una resina óptima en propiedades mecánicas. También se desarrollaran resinas utilizando un agente de entrecruzamiento industrial, anhídrido metil náutico (MNA), y los aceites ELO y ESBO.

- Evaluación de la entrecara de ‘green composites’ mediante test de fragmentación de una sola fibra (SFFT)

La evaluación de la entrecara se realizará con dos tipos diferentes de composites, el primero con fibra de basalto y el segundo con fibra de pizarra.

Las fibras de basalto se modificarán, previamente a la realización de las muestras, con cuatro tipos diferentes de agentes de acoplamiento silano, dos amino-silano: 3-aminopropil)trimetoxisilano y [3-(2-aminoetilamino)

propil]-trimetoxisilano y dos glicidil-silano: Trimetoxi[2-(7-oxabicyclo [4.1.0]hept-3-il)etil]silano y (3-glicidiloxipropil)trimetoxisilano. Se evaluará que agente de acoplamiento genera más esfuerzo cortante en la entrecara entre la fibra de basalto y las matrices seleccionadas (ELO-MNA y ESBO-MNA).

- En el segundo caso se evaluará el esfuerzo cortante en la entrecara de una resina de base ELO y fibras de pizarra modificadas con diferentes agentes de acoplamiento, un amino-silano: [3-(2-aminoetilamino)propil]-trimetoxisilano, un glicidil-silano: trimetoxi[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-il)etil]silano, un titanato: titanio (IV) (trietanolamino)isopropóxido y un zirconato: circonio (IV) bis(dietilcitrato) dipropóxido.
- Caracterización de ‘green composites’ basados en fibras de basalto con aceites vegetales epoxidados (EVO).

Para la realización de los composites se utiliza fibra de basalto tejida y se modifican los tejidos con los agentes de acoplamiento silano que mejor esfuerzo cortante en la entrecara presenten al realizar el SFFT. Como matrices se utilizan dos tipos de resinas vegetales: ELO-MNA y ESBO-MNA.

- Caracterización de ‘green composites’ basados en fibras de pizarra y aceite de linaza epoxidado.

Los composites de este objetivo se realizan con tejidos de pizarra modificados con diferentes agentes de acoplamiento y con resinas basadas en ELO-MNA, se ha decidido utilizar sólo la resina biobasada ELO-MNA porque es la que mejores propiedades mecánicas presenta.

Todos estos objetivos se desarrollan a lo largo de la presente tesis doctoral y cuya planificación se presenta de forma esquemática en la Figura 27.

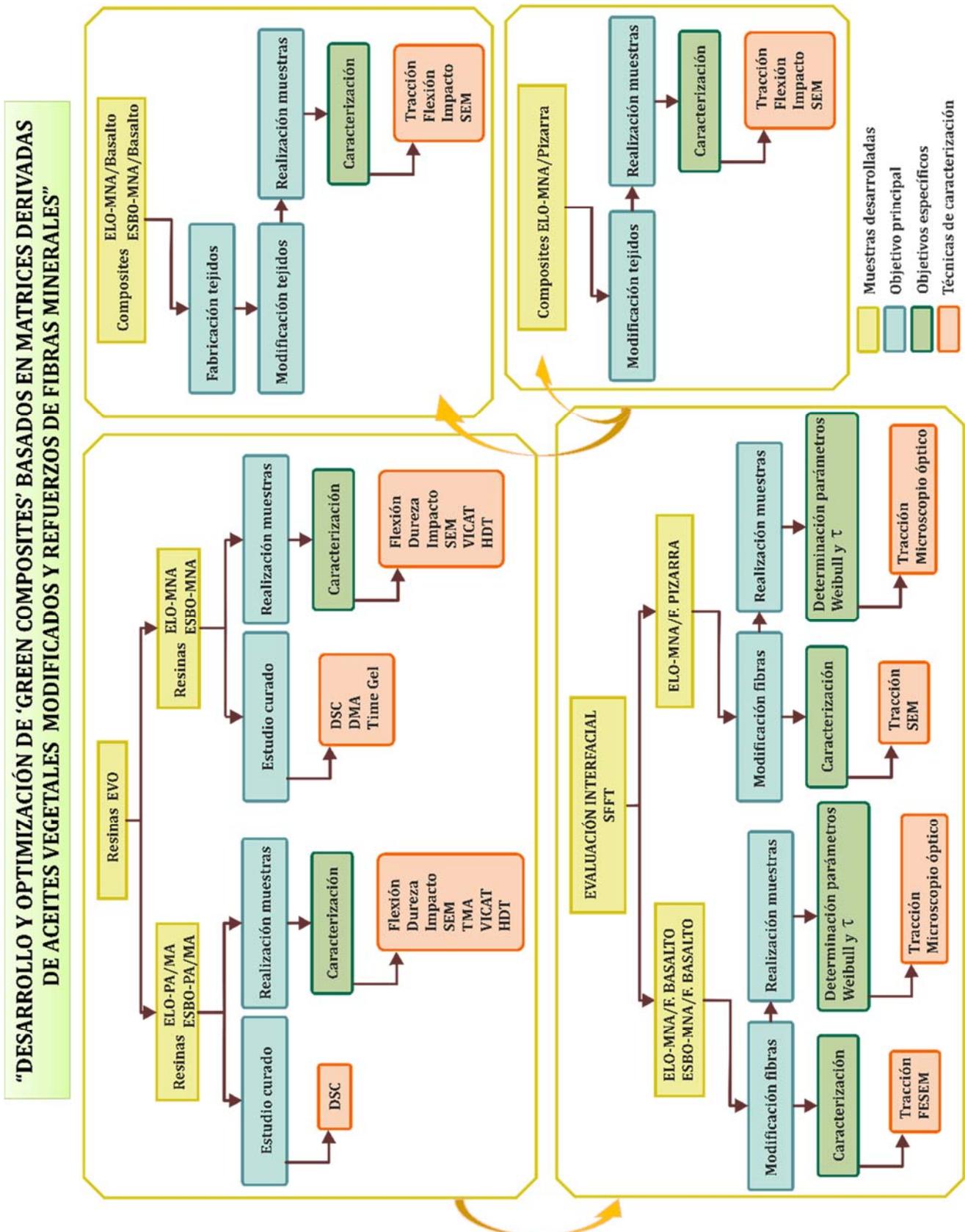


Figura 27. Representación esquemática de la planificación del trabajo experimental realizado en el “desarrollo y optimización de ‘Green Composites’ basados en matrices derivadas de aceites vegetales modificados y refuerzos de fibras minerales”.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE RESINAS EPOXI DERIVADAS DE ACEITE DE LINAZA Y SOJA EPOXIDADOS

3.1.1 INTRODUCCIÓN

La escasez y encarecimiento del petróleo, junto con un aumento de las regulaciones medioambientales y la cada vez más elevada preocupación social por el medio ambiente, han provocado el desarrollo de nuevos materiales denominados biopolímeros.

Los biopolímeros constituyen en la actualidad un campo de interés creciente en diversos sectores industriales como automoción, textil, alimentación, ... Este interés está relacionado con la sustitución de materiales plásticos procedentes de fuentes fósiles por otros procedentes de fuentes renovables y sostenibles.

La Asociación Europea de Bioplásticos (European Bioplastics) define a los biopolímeros como una familia de materiales que difieren de los plásticos convencionales en que pueden proceder de fuentes renovables, ser biodegradables o ambas características y por tanto los clasifica en:

- Los polímeros de origen bío (“bio-based”): estos materiales son derivados, en su totalidad o parcialmente, de recursos renovables (plantas).
- Los polímeros biodegradables son aquellos que mediante un proceso químico realizado por microorganismos se convierten en sustancias naturales, tales como agua, dióxido de carbono y biomasa. Además tienen que cumplir los criterios de biodegradabilidad y compostabilidad indicados en la normativa: EN 13432, EN 14995, ISO 17088 o ASTM S-6400.

Hay que aclarar que los polímeros del primer grupo, polímeros de origen bío, no son necesariamente biodegradables, mientras que los polímeros que cumplen la normativa de biodegradabilidad y compostabilidad pueden ser obtenidos mediante procesos bioquímicos a partir de fuentes fósiles. En la Figura 28 se puede ver una clasificación de los polímeros según su origen y biodegradabilidad, se puede apreciar que hay polímeros que son de origen petro y no biodegradables, se trata de los polímeros tradicionales tales como el PE, PP, PS, PVC, ... En cambio también existen polímeros de origen petro que son biodegradables como son poliésteres alifáticos como poliésteramida (PEA), copoliéster aromático (PBAT) o copoliéster alifático (PBSA), ... Por otro lado se puede apreciar que los polímeros de origen bío pueden ser no biodegradables, como los procedentes del bioetanol de la caña de azúcar, bioPE y bioPET, o los procedentes del aceite de ricino, bioPA y bioPU; y biodegradables, como los producidos a partir de biomasa como polisacáridos (almidones, chitosano, azúcares), proteínas de origen vegetal (soja, gluten, ...) y proteínas de origen animal (caseína, suero, gelatina, ...), los producidos por microorganismos, polihidroxialcanoatos

(PHAs), y los producidos a partir de biotecnología mediante síntesis de monómeros de origen bio, PLA.

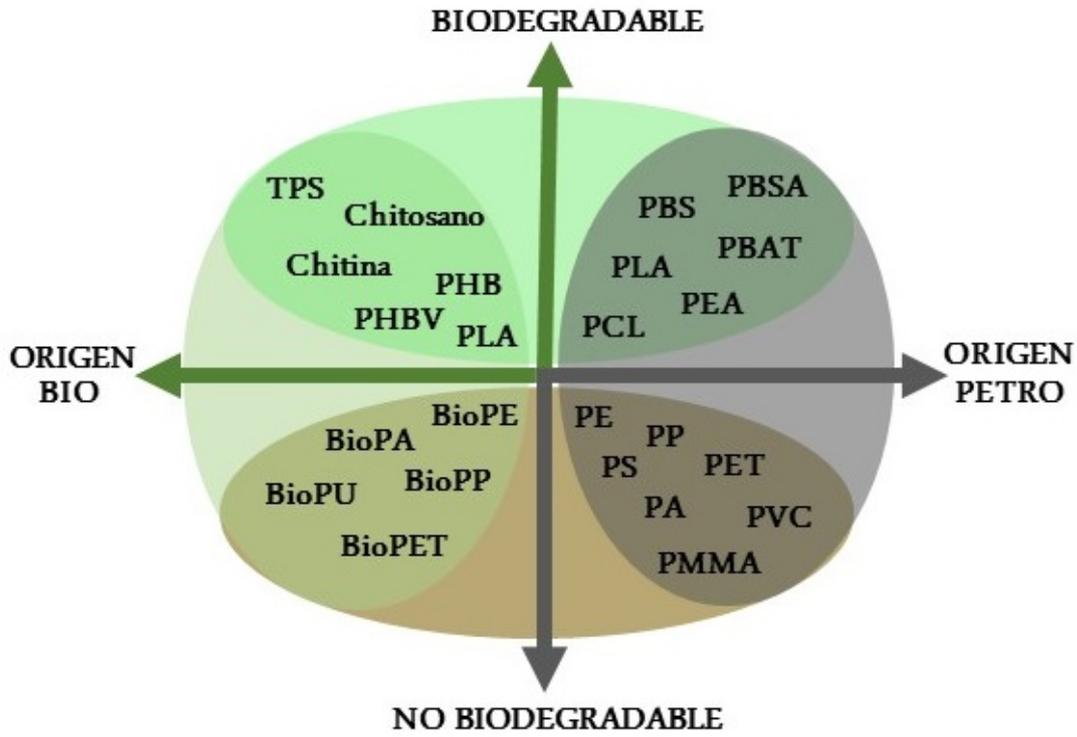


Figura 28. Clasificación de polímeros según su origen y biodegradabilidad.

Una de las aplicaciones de los biopolímeros es su utilización como matriz en ‘green composites’ siendo enfocados principalmente a crear un equilibrio entre la rentabilidad, el respeto al medio ambiente y las características de los híbridos compuestos.

Existen diversos trabajos realizados con matrices termoplásticas biodegradables que son utilizadas en ‘green composites’, entre ellos destacan el ácido poliláctico (PLA), el polihidroxibutirato-co-valerato (PHBV) y el almidón termoplástico (TPS). El PLA ha sido reforzado con fibra de coco, entre un 0,5 y un 4% en peso de fibra, mejorando la resistencia a impacto pero las propiedades resistentes a tracción y flexión disminuyen con la incorporación de la fibra [176], en otra investigación el PLA se reforzó con serrín de bambú, entre un 5 y un 20 phr, se consiguió mejorar el módulo de almacenamiento y el módulo de pérdidas [177]. Bledzki y col. realizaron un trabajo incorporando diferentes tipos de fibras, yute, abacá y rayón, a matrices de PLA y PHBV, consiguieron mejorar la resistencia al impacto y la resistencia a tracción de ambas matrices con las fibras aunque la mayor mejora se consiguió con las fibras de rayón [178]. Singh y col. incorporaron serrín y talco, hasta un

40%, a una matriz de PHBV, con un 40% de talco consiguieron mejorar la resistencia a tracción y la resistencia y el módulo a flexión [179]. También se ha investigado el refuerzo del TPS con fibras de junco consiguiendo una mejora del módulo elástico [180].

Los biopolímeros termoestables más utilizados en la formación de 'green composites' son resinas de poliéster insaturadas, epoxi y fenólicas. Las resinas de poliéster de origen bio pueden derivar de isosorbide usado como polioli, el isosorbide es un carbohidrato rígido obtenido del almidón a través de la hidrólisis e hidrogenación de la glucosa en sorbitol, Figura 29.a [181]. El poliéster bio, basado en isosorbide y ácido succínico, Figura 29.b, puede ser utilizado con refuerzo de fibras de lino con el fin de mejorar la resistencia, ya que se produce una buena interacción entre la fibra y la matriz [182].

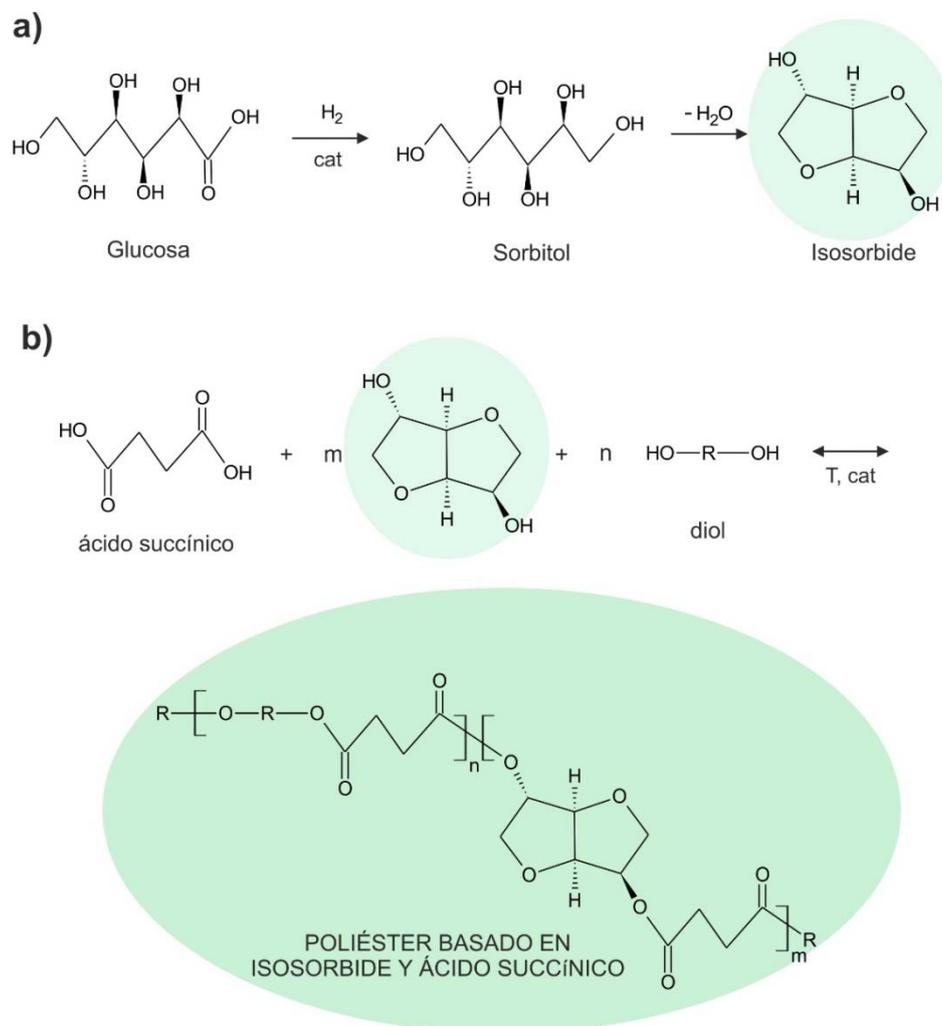


Figura 29. (a) Obtención de isosorbide a partir de glucosa y (b) Co- y terpoliésteres basados en isosorbide y ácido succínico [181].

Las resinas fenólicas más utilizadas en materiales compuestos biobasados son las resorcinol-formaldehído y las derivadas del cardanol. El ácido anacárdico es el elemento mayoritario del aceite natural de la nuez de anacardo (CNSL), con más del 60% en peso del aceite, y mediante destilación del CNSL aplicando presión, entre 2 y 8 mm Hg, y temperatura, entre 210 y 280 °C, se obtiene cardanol debido a que en la destilación también se produce descarboxilización, Figura 30.a. La naturaleza fenólica del cardanol hace que sea posible la reacción con formaldehído. En comparación con las resinas fenólicas convencionales, las resinas de formaldehído cardanol, Figura 30.b, son más flexibles, debido al efecto de la cadena de 15 carbonos, lo que mejora la capacidad de procesamiento. Las resinas formaldehído cardanol se han usado para fabricar materiales compuestos con agujas de pino y las fibras de *hibiscus* y de yute [183-186]. Y por último las resinas epoxídicas ecológicas, en particular las producidas mediante aceites vegetales epoxidados (EVO), son una buena alternativa para reducir el impacto ambiental ya que provienen de recursos renovables, son económicas, están disponibles en el medio ambiente y no son nocivas.

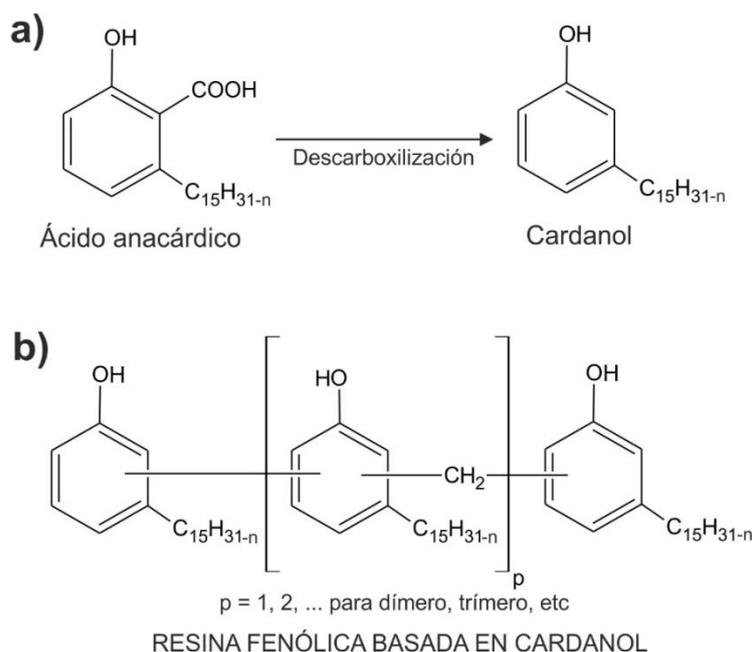


Figura 30. (a) Transformación del ácido anacárdico en cardanol y (b) resina fenólica basada en cardanol [187].

Los aceites vegetales están compuestos por triglicéridos que son líquidos a temperatura ambiente. Un triglicérido es un éster formado por una molécula de glicerol y tres moléculas de ácidos grasos (Figura 16, capítulo II: Introducción). Los ácidos grasos

contribuyen alrededor del 94-96 % del total del peso de una molécula de triglicérido [188]. Por otro lado los ácidos grasos presentan dobles enlaces (C=C) que ofrecen la oportunidad de modificar su estructura química mediante epoxidación. El método de epoxidación de oleoquímicos se conoce desde hace muchos años [189] y el proceso también puede ser aplicado a aceites vegetales [190-192] formando anillos oxiránicos () donde antes había dobles enlaces entre carbonos. Los aceites vegetales epoxidados permiten que sus cadenas de triglicéridos se puedan entrecruzar por la rotura del anillo oxiránico con la incorporación de agentes convencionales de entrecruzamiento como son aminas [193, 194] y anhídridos [195-197]. Para que el entrecruzamiento se realice correctamente hay que tener en cuenta el peso equivalente tanto del EVO como del agente entrecruzador para indicar el ratio estequiométrico utilizado. El peso equivalente se utiliza para indicar la reactividad de la sustancia y es la masa equivalente de sustancia que contiene un gramo equivalente de reactivo y se utiliza para definir el ratio utilizado.

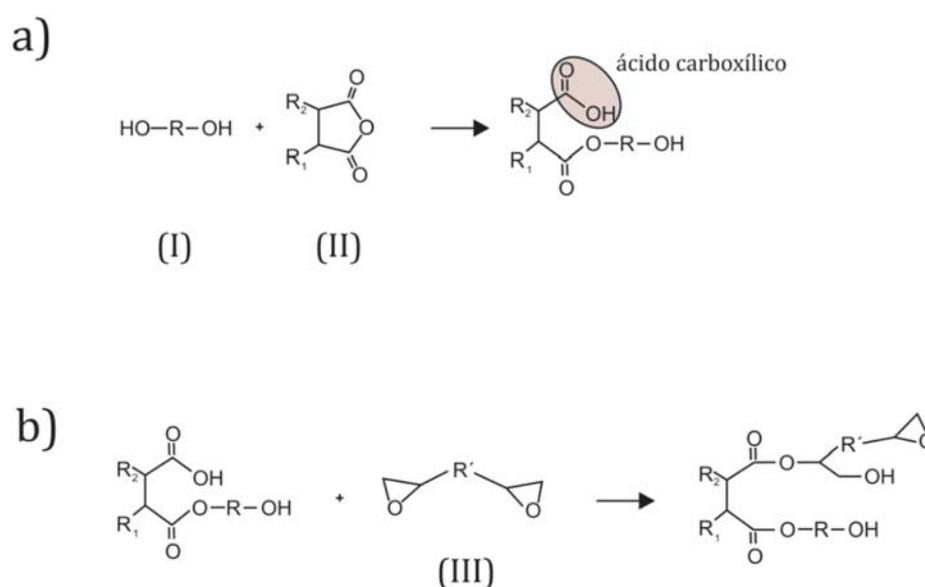


Figura 31. Representación esquemática del proceso de reticulación de los EVOs con anhídridos.

El proceso de entrecruzamiento de los EVO con anhídridos se puede observar en la Figura 31, como se puede apreciar el proceso empieza por la reacción entre un grupo hidroxilo, presente en las moléculas del agente iniciador (I), con el anhídrido (II) formando un éster (Figura 31.a). El grupo ácido formado (ácido carboxílico) reacciona con un grupo epoxi (III) con lo que se produce un diéster y un nuevo grupo hidroxilo (Figura 31.b) que puede reaccionar con otro anhídrido y así sucesivamente formando un material reticulado durante el proceso del curado de la resina.

En este capítulo se han desarrollado materiales poliméricos de origen bío a partir de aceites vegetales epoxidados, concretamente se han utilizados aceite de soja epoxidado (ESBO) y aceite de linaza epoxidado (ELO).

En primer lugar, en el apartado 3.1.2 se desarrollaron diferentes materiales termoestables utilizando ESBO, ELO y diferentes mezclas de ambos aceites epoxidados utilizando una mezcla de anhídrido ftálico y maleico como endurecedor, con el objetivo de obtener polímeros termoestables de origen bío y con un buen equilibrio de las propiedades térmicas y mecánicas.

Por otra parte, en el apartado 3.1.3 también se han desarrollado materiales poliméricos a partir de ESBO y ELO pero utilizando un endurecedor comercial, líquido a temperatura ambiente, como es el anhídrido metil náutico (MNA).

3.1.2 CARACTERIZACIÓN DE RESINAS EPOXI DERIVADAS DE ACEITE DE LINAZA Y SOJA EPOXIDADAS CURADAS CON MEZCLAS EUTÉCTICAS DE ANHÍDRIDO FTÁLICO Y MALEICO.

3.1.2.1 EXPERIMENTAL

A. Materiales y preparación de las muestras

Para la obtención de los materiales se han utilizado ELO de grado comercial con un EEW (peso equivalente de epóxido) de 178 g equiv⁻¹ y ESBO de grado comercial que posee un EEW de 238 g equiv⁻¹, ambas resinas fueron suministradas por Traquiza S.A. (Madrid, España) y las propiedades de ambas se pueden observar en la Tabla 14. Como agente de entrecruzamiento se utilizó una mezcla de anhídrido ftálico (*PA*), Figura 32, que presenta la temperatura de fusión a 131,8 °C, con un EAW (peso equivalente de anhídrido) de 148 g equiv⁻¹, y anhídrido maleico (*MA*), Figura 32, cuya temperatura de fusión es 54,4 °C, con un EAW de 98 g equiv⁻¹. Este sistema (*PA/MA*), formado por un 23,8% en peso de *PA* y un 76,2% en peso de *MA*, presenta una reacción de transformación eutéctica con una temperatura de fusión de 48,3 °C. La mezcla de estos anhídridos facilita el proceso de curado, ya que el *PA* y el *MA* tienen puntos de fusión más altos y es más complicado utilizarlos debido a las temperaturas de manipulación. La Figura 33 muestra el gráfico calorimétrico del *PA*, del *MA* y de la mezcla de ambos y se observa claramente que la temperatura de fusión de la mezcla eutéctica *PA/MA* tiene el punto de fusión más bajo que el *MA* y el *PA*.

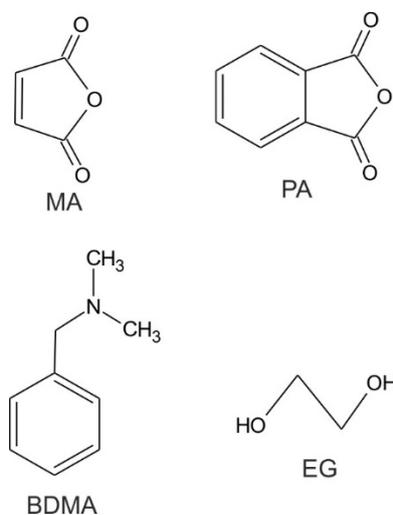
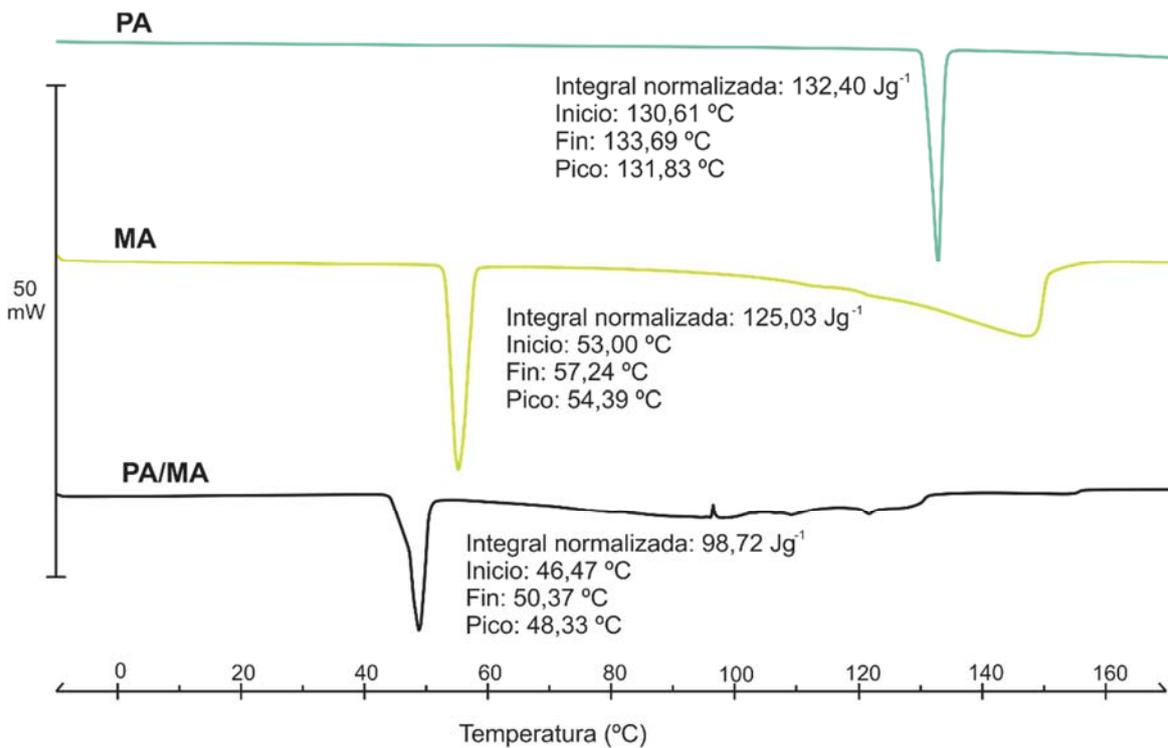


Figura 32. Estructuras químicas del anhídrido maleico (*MA*), anhídrido ftálico (*PA*), bencil dimetil amina (*BDMA*) y etilenglicol (*EG*).

Tabla 14. Propiedades de los aceites utilizados, aceite de lizana epoxidado (ELO) y aceite de soja epoxidado (ESBO)

Especificaciones	ELO	ESBO
Peso molecular medio (g mol^{-1})	1037-1039	926
Densidad a 20 °C (g cm^{-3})	1,05-1,06	0,990-0,997
Viscosidad 25 °C (p)	8-11	4,5-5,5
Índice de acidez (mg KOH g^{-1})	≤ 1	$\leq 0,75$
Índice de refracción a 16 °C	1,475-1,477	1,4720-1,4730
Índice de Yodo	≤ 5	≤ 3
Color Gardner	≤ 3	≤ 2
Punto de inflamación (°C)	287	289
Oxígeno epóxido (%)	8	6,6-8
Solubilidad en agua	Insoluble	Insoluble
Aspecto	Líquido aceitoso	Líquido aceitoso

**Figura 33.** Gráfico calorimétrico del anhídrido ftálico, anhídrido maleico y una mezcla eutéctica de ambos, un 23,8% en peso de anhídrido ftálico y un 76,2% en peso de anhídrido maleico.

El anhídrido ftálico al 99% de pureza fue suministrado por Acros Orgánica (Geel, Bélgica) y el anhídrido maleico al 98% de pureza fue suministrado por Sigma-Aldrich (Schnelldorf, Alemania). Como iniciador se utilizó etilenglicol (EG) extra puro, Figura 32, que fue suministrado por Scharlau (Sentmenat, España), y por último se utilizó bencil dimetil amina (BDMA), Figura 32, con un 99% de pureza como catalizador/acelerador que fue suministrado por Acros Organics (Geel, Bélgica). Las propiedades del etilenglicol y del BDMA se pueden observar en la Tabla 15.

Tabla 15. Propiedades del etilenglicol extrapuro y del bencil dimetil amina utilizados.

Especificaciones	Etilenglicol	BDMA
Peso molecular (g mol ⁻¹)	60,07	135,21
Densidad a 20 °C (g cm ⁻³)	1,11	0,9
Viscosidad 20 °C (mPas)	21	-
Punto de fusión (°C)	-13	-75
Punto de ebullición (°C)	117	183-184
Punto de inflamación (°C)	111	54
Temperatura de ignición (°C)	410	-

Las muestras se realizaron con una relación estequiométrica, R, de 0,8 (R = anhídrido equiv./epoxi equiv. = grupos anhídridos/grupos epoxi). Se decidió utilizar esta relación estequiométrica porque en otros estudios se observa que la entalpía de reacción es bastante estable hasta R= 0,8 [198]. En la Tabla 16 se puede observar que la cantidad en gramos de mezcla de aceites y la cantidad en gramos del sistema PA/MA varía, esto es debido a que cada mezcla de aceites tiene un EEW diferente, ya que se varía el porcentaje de ELO y ESBO de cada muestra, y la relación estequiométrica siempre es de 0,8.

La preparación de las muestras se realizó en varias etapas; primero se mezcló el PA (23,8% en peso) y el MA (76,2% en peso) a 60°C con agitación magnética para obtener el sistema PA/MA en estado líquido, que como se ha comentado anteriormente tiene una temperatura de fusión de 48,3 °C. Por otro lado, se mezcló manualmente el aceite epoxidado con el EG, al 1% en peso, que actúa como iniciador de la reacción y que se usa comúnmente en la preparación de resinas epóxicas [199] y con un 1,5% en peso de BDMA, que actúa como acelerador de la reacción y también es un producto usado habitualmente en la preparación de resinas [200, 201]. La mezcla del aceite, el EG y el BDMA se atemperó en estufa a 60°C para poder mezclar todos los componentes posteriormente y que el PA/MA no solidificara. Cuando la mezcla de anhídridos se fundió se añadió la mezcla del aceite y se mantuvo con agitación magnética durante 3 minutos. Posteriormente se vertió en un molde

de silicona a 60 °C, el molde estaba atemperado para evitar posibles precipitaciones de los anhídridos. Por último, el molde se introdujo en un horno de ventilación modelo Carbolite 2416CG (Productos Keison, Barcelona, España).

Tabla 16. Porcentajes de aceites y condiciones de curado utilizados en las diferentes muestras.

Muestra	%ELO	%ESBO	ELO/ESBO (g)	PA/MA (g)	Condiciones de curado	Condiciones de post-curado
100ELO	100	0	51,09	24,47	90 °C, 90 min	160 °C, 60 min
80ELO20ESBO	80	20	52,00	23,54	90 °C, 90 min	160 °C, 60 min
60ELO40ESBO	60	40	52,90	22,08	95 °C, 60 min 105 °C, 30 min	160 °C, 60 min
40ELO60ESBO	40	60	53,82	21,20	97 °C, 45 min 105°C, 60 min	160 °C, 60 min
20ELO80ESBO	20	80	54,73	20,83	110 °C, 30 min 115 °C, 45 min	160 °C, 60 min
100ESBO	0	100	55,63	19,93	105°C, 90 min	160 °C, 60 min

En la Tabla 16 se pueden observar los porcentajes de aceites epoxidados, las cantidades, en gramos, de los aceites y de los anhídridos utilizados y los diferentes ciclos de curado que se han usado en la realización de cada una de las muestras. En cuanto a las condiciones de curado, se puede observar que cada muestra tiene unas condiciones de curado diferentes; ello es debido a que cada muestra tiene cantidades diferentes de componentes y las condiciones de curado de cada una de ellas se determinaron en estudios previos. La muestra 100ELO se realizó sólo con ELO y se curó a 90 °C durante 90 min, la muestra 80ELO20ESBO también se realizó con las mismas condiciones de curado de la muestra 100ELO, pero se realizó con un 80% de ELO y un 20% de ESBO. La muestra 60ELO40ESBO se realizó con un 60% de ELO y un 40% de ESBO y el curado se realizó en 2 pasos, primero se mantuvo la muestra a 95 °C durante 60 minutos y después se aumentó la temperatura hasta los 150 °C durante 30 min. La muestra 40ELO60ESBO se realizó con un 40% de ELO y un 60% de ESBO y el curado se realizó primero a 97 °C durante 45 min y después a 105 °C durante 60 min. La muestra 20ELO80ESBO se realizó con un 20% de ELO y un 80% de ESBO y el curado también se realizó en dos etapas, primero se mantuvo durante 30 min a 110 °C y después la temperatura se subió a 115 °C y se mantuvo 45 minutos más. Por último la muestra 100 ESBO se realizó sólo con ESBO y se curó a 105 °C durante 90 minutos. A todas las muestras se les realizó un postcurado a 160 °C durante 60 minutos, ya que el post-curado incrementa la temperatura de transición vítrea y mejora propiedades

tales como: resistencia a los agentes químicos, estabilidad térmica, estabilidad dimensional, resistencia eléctrica y resistencia a la humedad [202].

Se obtuvieron probetas con espesor de 4 mm, ancho de 10 mm y 80 mm de largo. Dichas probetas se utilizaron para caracterizar las resinas obtenidas mediante flexión, dureza, impacto, VICAT y la temperatura de flexión bajo carga (HDT). El aspecto de las muestras obtenidas se puede observar en la Figura 34.



Figura 34. Aspecto de las muestras realizadas con ELO, ESBO y PA/MA.

B. Caracterización térmica

El análisis calorimétrico se llevó a cabo usando un equipo DSC Mettler-Toledo 821 (Mettler-Toledo S.A.E., Barcelona, España). Las muestras usadas tenían un peso entre 4 y 6 mg. Las muestras sin curar se calentaron desde 45 °C hasta 300 °C con una velocidad de calentamiento de 5 °C min⁻¹ en atmósfera de aire.

C. Caracterización termomecánica

El análisis termomecánico fue llevado a cabo en un equipo TMA de la marca TA Instruments modelo Q400 (New Castle, Delaware, USA). Las muestras, después del ciclo de curado y post-curado, usadas tenían un diámetro de 7 mm y un espesor de 4 mm. Se utilizó el método de expansión con una temperatura de calentamiento desde 0 °C hasta 140 °C a 5 °C min⁻¹ con un peso de 0,02 N. Todos los ensayos fueron realizados en atmósfera de nitrógeno. Este ensayo se realizó con el objetivo de estudiar la temperatura de transición vítrea y las condiciones de dilatación térmica lineal.

También se determinó la temperatura de flexión bajo carga (HDT) aplicando el procedimiento B de la norma UNE EN ISO 75 que indica utilizar 0,45 MPa de carga y realizar el ensayo a 120 °C h⁻¹. La temperatura de reblandecimiento VICAT se determinó mediante el método B50 descrito en la norma UNE EN ISO 306 que indica la utilización de una carga de 50 N y velocidad de calentamiento de 50 °C h⁻¹. Ambos ensayos se realizaron en un equipo de determinación de punto de reblandecimiento VICAT/HDT de la empresa Metrotec (San Sebastian, España).

D. Caracterización mecánica

El estudio del comportamiento mecánico se evaluó mediante ensayos de flexión, dureza e impacto Charpy.

Los ensayos de flexión se llevaron a cabo en una máquina universal ELIB 30 (S.A.E. Ibertest, Madrid, España) aplicando la norma ISO 178. Todos los ensayos se llevaron a cabo a temperatura ambiente con una velocidad de 5 mm min⁻¹ y con una célula de carga de 5 KN. Se utilizaron como mínimo 5 probetas de cada muestra y los valores correspondientes al módulo de flexión, flecha máxima y tensión de rotura a flexión se determinaron como valor promedio de los 5 ensayos.

Los ensayos de dureza se llevaron a cabo en un durómetro Shore escala D, como indica la norma UNE-EN ISO 868. El equipo utilizado fue un durómetro mod. 673-D (Instrumentos J. Bot S.A., Barcelona, España) con muestras de 4 mm de espesor. Se realizaron como mínimo 5 mediciones y se calcularon los valores medios.

Los ensayos de impacto Charpy se realizaron utilizando un péndulo de ensayo de impacto Charpy de Metrotec (San Sebastian, España) utilizando una masa de 6 J. A las probetas se les realizó una entalla en “V” a 45° con un radio de entalla de 0,25 mm siguiendo la norma ISO 179:1993.

Para la caracterización de la superficie de la fractura obtenida con el ensayo de impacto Charpy se empleó un microscopio electrónico de barrido (SEM), Phenom™ (FEI company, Eindhoven, The Netherlands), con un voltaje de aceleración de 5 kV. Las muestras fueron cubiertas con un pulverizador catódico Emitech, modelo SC7620 (Quorum Technologies Ltd., East Suseex, Reino Unido) con una capa de Au de 5-7 nm en condiciones de vacío.

3.1.2.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El curado de la resina es el paso más importante para obtener las muestras con buenas propiedades, ya que el entrecruzamiento de las resinas ocurre en este momento. Para evaluarlo se realizó el ciclo de curado de las diferentes muestras mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Las curvas calorimétricas representadas en la Figura 35 y cuyos datos están indicados en la Tabla 17 muestran cómo a medida que aumenta la cantidad de ESBO en el sistema (ESBO/ELO:PA/MA) la entalpía de reacción disminuye. El proceso entálpico se calculó determinando al área total del pico respecto al peso total de la muestra. La exotermicidad del proceso de curado está íntimamente ligado con la reacción de entrecruzamiento. La rotura de los anillos epoxídicos por la acción de los grupos ácido carboxílicos conduce a la formación de ésteres con un contenido energético inferior al de la estructura del anillo original. La diferencia de energía se elimina del sistema en reacción en forma de calor. Por ello la exotermicidad está directamente relacionada con la evolución del proceso de entrecruzamientos. El rango de temperaturas en que se aprecia la exotermicidad, indica el rango de temperaturas (o tiempos) de curado en ciclos dinámicos. Como puede apreciarse en la Figura 35, estos rangos varían desde comienzos situados entre 100-125 °C hasta valores de finalización entre 165-185 °C, dependiendo de la formulación considerada. Es evidente que la estructura de cada uno de los aceites epoxidados, conduce a una mayor o menor exotermicidad, ligada al número total de grupos epoxídicos que intervienen en la reacción, así como su disponibilidad para reaccionar

Como se observa en la Tabla 17 la entalpía de reacción disminuye conforme aumenta el contenido de ESBO en el sistema, la muestra 100 ELO es la que más entalpía de reacción presenta, concretamente 50,64 Jg⁻¹; entonces empieza a disminuir y la muestra 80ELO20ESBO ya presenta una entalpía de 36,04 Jg⁻¹, seguida de la muestra 60ELO40ESBO cuya entalpía de reacción es de 17,52 Jg⁻¹, la muestra 40ELO60ESBO tiene una entalpía de reacción de 15,26 Jg⁻¹, y la muestra 100 ESBO presenta una entalpía de reacción de 14,50 Jg⁻¹. Sin embargo, la muestra 20ELO80ESBO, que contiene un 20% de ELO y un 80% de ESBO,

es la que menos entalpía de reacción presenta, $12,96 \text{ J g}^{-1}$, este hecho explica por qué esta muestra no curó bien y quedaron zonas de la superficie de las muestras pegajosas. El hecho de que la entalpía de reacción disminuya conforme aumenta el contenido de ESBO es debido a que el ESBO tiene menos grupos epoxídicos en su estructura y por tanto se producen menos enlaces de entrecruzamiento que en el ELO.

La temperatura del pico de reacción también se puede observar en la Tabla 17, la temperatura del pico representa la temperatura a la que se produce mayor velocidad de entrecruzamiento, esta no varía en exceso en todas las muestras, y está comprendida entre $146,4$ y $151,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

El proceso de entrecruzamiento es exotérmico como se puede observar en las curvas DSC (Figura 35). Se puede apreciar claramente que el valor más alto de exotermicidad se produce en la muestra 100 ELO y que los valores de exotermicidad van disminuyendo conforme aumenta el contenido de ESBO. Esto está en concordancia con la estructura química de los aceites vegetales. Como se ha descrito en la sección experimental, el ELO presenta un EEW de 178 g equiv^{-1} mientras que el ESBO posee un EEW de 238 g equiv^{-1} . Esto significa que el ELO contiene más grupos epoxi por molécula que el ESBO. Por tanto, el curado del ELO produce exotermicidad más alta porque más grupos epoxi pueden reaccionar. Entonces, cuando finalice el curado las resinas con más porcentaje de ELO presentarán una estructura interna más entrecruzada y se traducirá en que su comportamiento mecánico será más elevado, tal y como se puede comprobar en el estudio de las propiedades mecánicas.

Tabla 17. Características dinámicas del proceso de curado del sistema ELO-ESBO. Entalpía de reacción y temperatura de pico.

Muestra	T ^a de pico ($^{\circ}\text{C}$)	Entalpía (J g^{-1})
100ELO	147,8	50,6
80ELO20ESBO	147,8	36,0
60ELO40ESBO	146,4	17,5
40ELO60ESBO	151,0	15,3
20ELO80ESBO	149,6	13,0
100ESBO	149,9	14,5

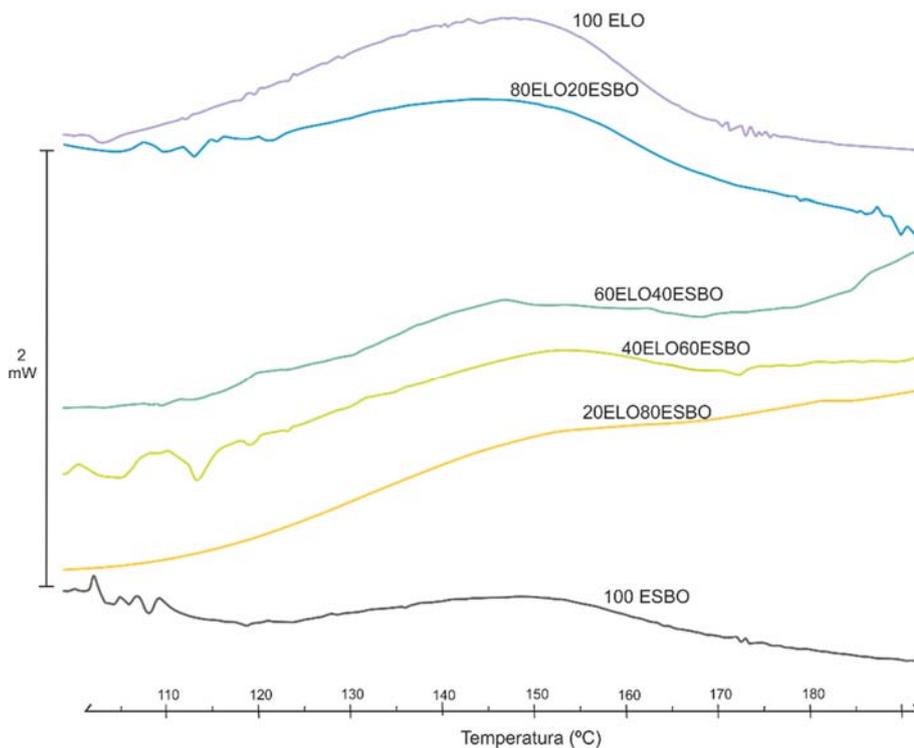


Figura 35. Gráfico DSC comparativo de las diferentes mezclas ELO-ESBO.

Los datos obtenidos en el ensayo de flexión muestran que a medida que aumenta la cantidad de ESBO en el sistema la resistencia y el módulo de flexión disminuyen, este hecho se ve claramente en la Figura 36, se puede observar que el material 100 ELO presenta una resistencia a flexión y un módulo a flexión mucho más elevado que el material 100 ESBO. Los resultados de todas las muestras realizadas se pueden observar en la Figura 37, hay que destacar que la muestra 100 ELO presenta una resistencia a flexión de 35,8 MPa y un módulo de flexión de 623 MPa, y que al aumentar el porcentaje de ESBO al 20% la resistencia disminuye levemente (33,4 MPa) y el módulo de flexión aumenta (676 MPa). A partir de dicho porcentaje el aumento de la cantidad de ESBO provoca un descenso muy acusado de ambas propiedades hasta situarse en valores de 1,3 MPa en resistencia máxima y de 11,1 MPa en módulo de flexión para la muestra 100ESBO. Este comportamiento es debido a que el ESBO presenta un menor entrecruzamiento entre las cadenas ya que su estructura tiene menos grupos epóxidos que el ELO, permitiendo mayor deslizamiento de las cadenas y aumentando las características dúctiles.

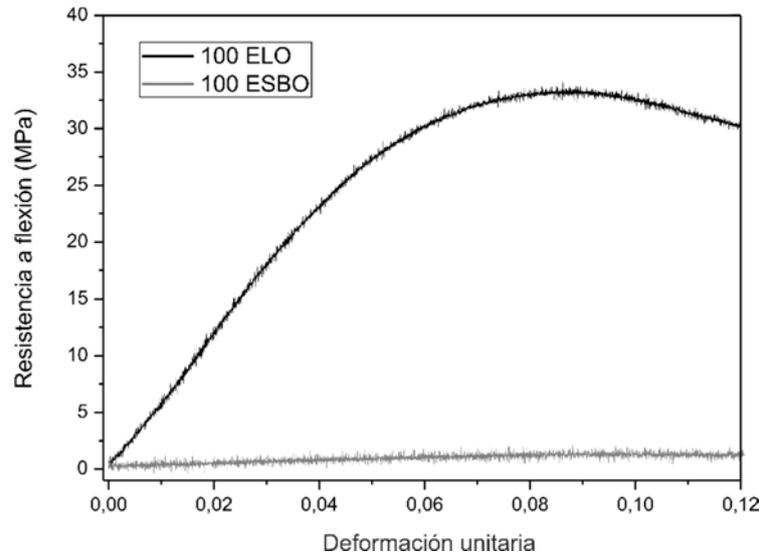


Figura 36. Gráfico comparativo del ensayo de flexión de una muestra 100ELO y una muestra 100ESBO.

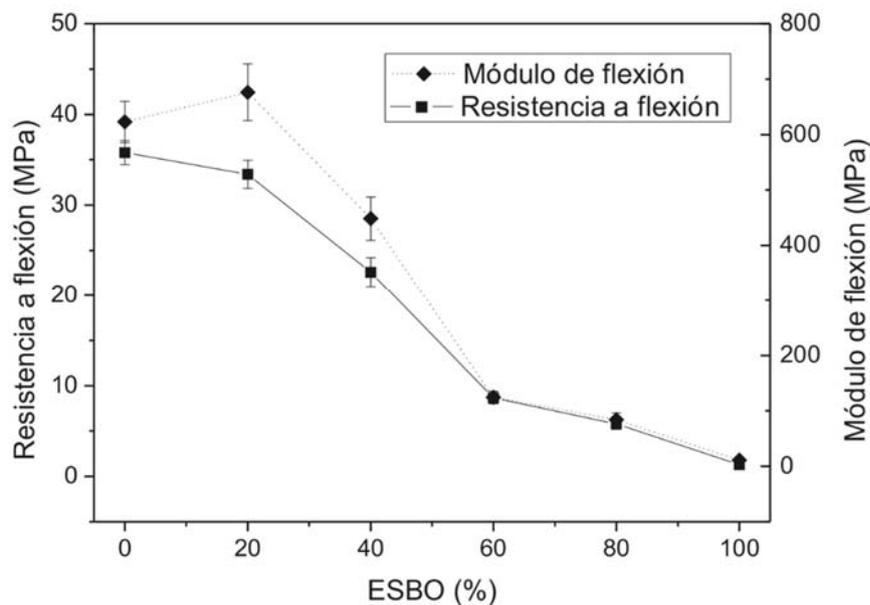


Figura 37. Influencia del contenido en ESBO en las propiedades mecánicas a flexión del sistema ELO:ESBO curado con mezcla eutéctica de PA/MA.

Las propiedades de dureza e impacto se muestran en la Figura 39. Se puede observar que la dureza Shore escala D disminuye conforme aumenta la cantidad de ESBO en el sistema, desde una dureza Shore D de 66,5 en el caso de 100ELO hasta 21,9 Shore D en el caso de 100ESBO. Por el contrario la energía que absorben las muestras en el impacto aumenta conforme aumenta el contenido de ESBO en el sistema, desde 4,2 KJm⁻² para el caso

de 100ELO hasta $6,9 \text{ KJm}^{-2}$ para el caso de 100ESBO. Este comportamiento está relacionado con la estructura del material. Como ya hemos visto antes, debido a la cantidad de enlaces de entrecruzamiento existentes en los distintos materiales, ya que el ELO presenta más grupos epóxido en su estructura que el ESBO, Figura 38, y los materiales con más cantidad de ELO presentarían más puntos de entrecruzamiento entre las cadenas y el material es más rígido. Conforme disminuye el porcentaje de ELO existe menos entrecruzamiento y las cadenas tienen más capacidad de deslizamiento y por eso son materiales más dúctiles.

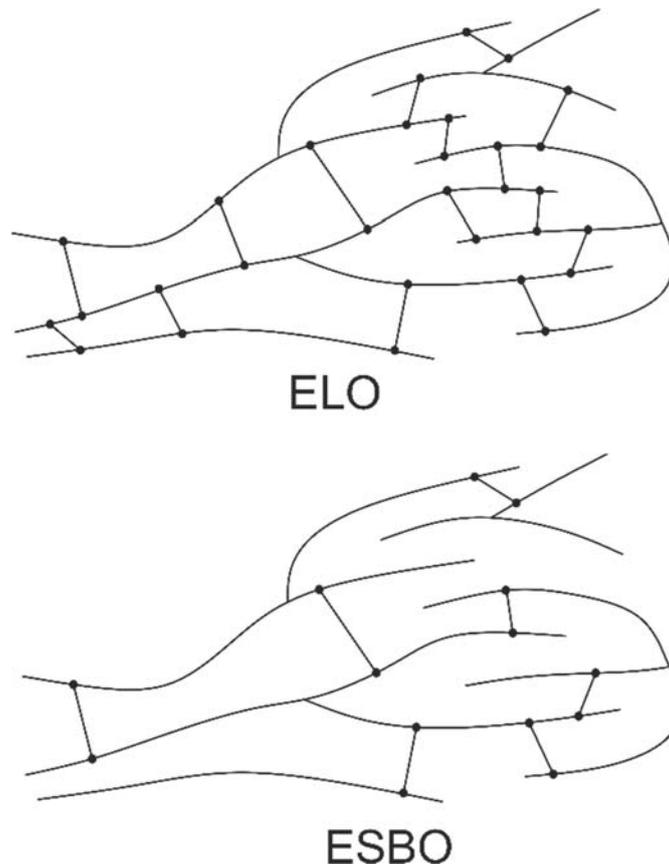


Figura 38. Representación esquemática del nivel de entrecruzamiento de resinas basadas en ELO y ESBO.

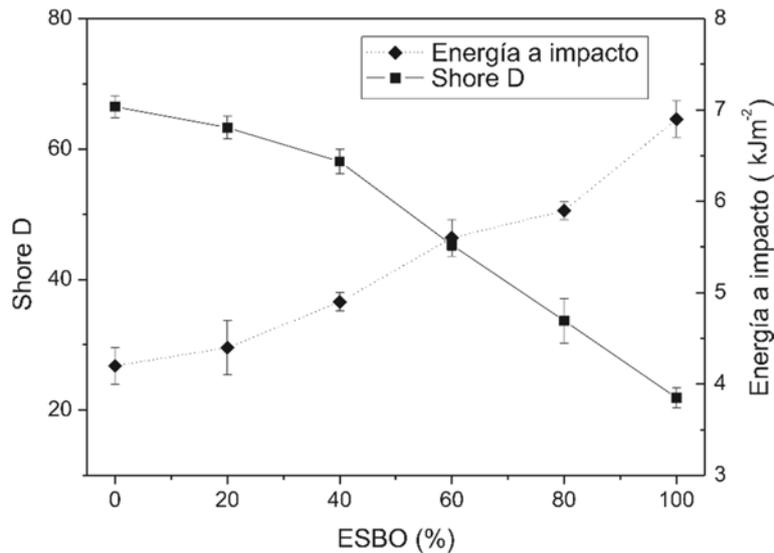


Figura 39. Gráfico comparativo de dureza e impacto de las diferentes mezclas ELO-ESBO.

El análisis morfológico de la superficie de fractura de las muestras sometidas a impacto mediante SEM, muestra que la fractura del material 100ELO presenta una superficie lisa y homogénea (Figura 40) característica de materiales poliméricos o resinas termoestables que presentan fracturas frágiles. La muestra 80ELO20ESBO también presenta una superficie lisa aunque aparecen algunos montículos (Figura 41). En la Figura 42 se pueden ver las micrografías de la muestra 60ELO40ESBO, en ellas se observa como aparecen grietas en la dirección de la rotura del material. Conforme aumenta el contenido de ESBO del sistema (Figura 43, Figura 44 y Figura 45) se observa como las grietas aumentan en número y tamaño. Este comportamiento está relacionado con el comportamiento mecánico analizado anteriormente, ya que las muestras 100ELO y 80ELO20ESBO tienen una elevada resistencia y la superficie de la fractura es lisa, característica de materiales poliméricos termoestables frágiles. En cambio, conforme aumenta el porcentaje ESBO aumenta la ductilidad de las muestras y en las micrografías se puede observar este comportamiento con la aparición de grietas, cada vez más grandes y abundantes debido a que el material se vuelve más dúctil con el aumento del porcentaje de ESBO.

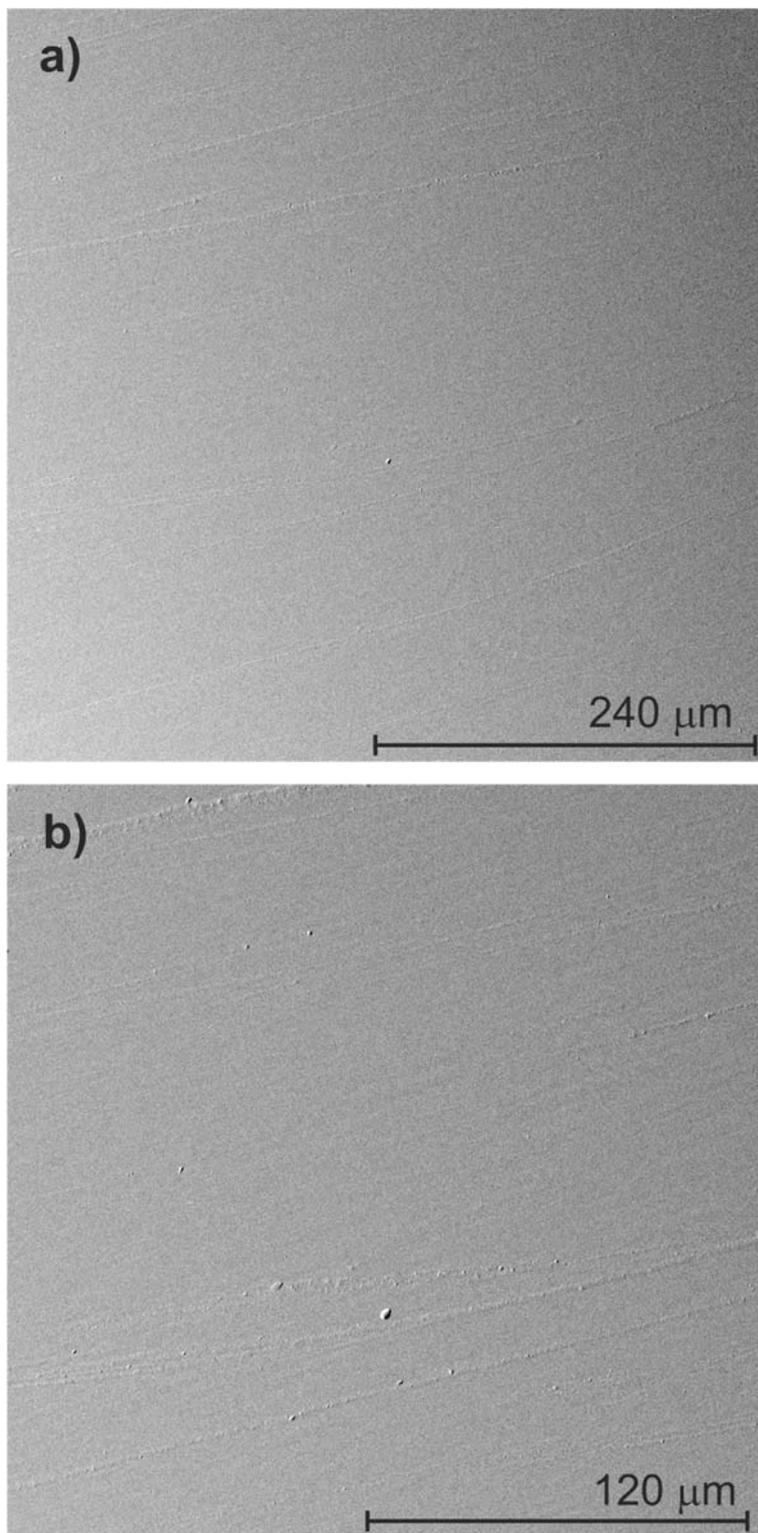


Figura 40. Micrografías SEM de la muestra 100ELO a) a x500 aumentos y b) a x1000 aumentos.

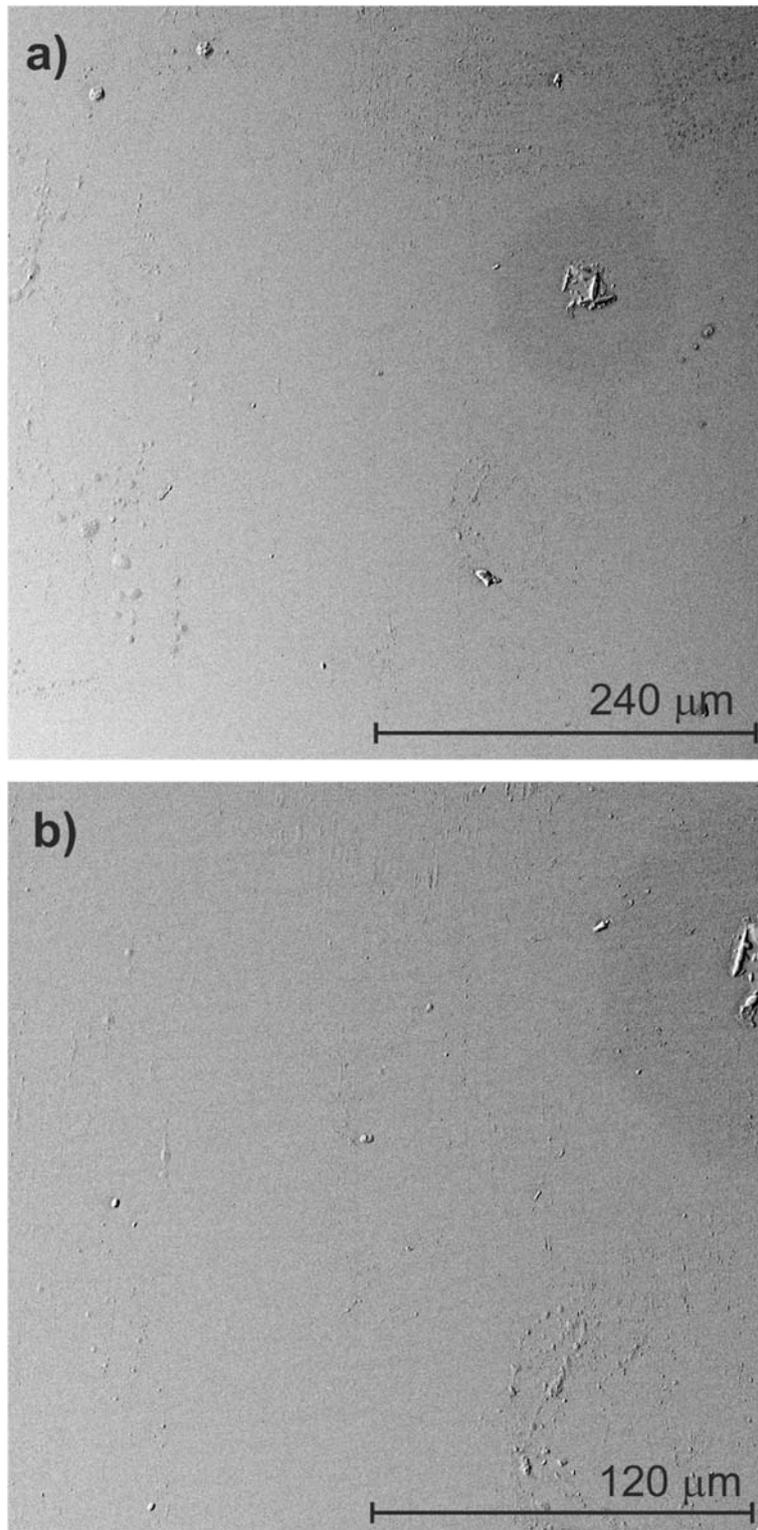


Figura 41. Micrografías SEM de la muestra 80ELO20ESBO a) a x500 aumentos y b) a x1000 aumentos.

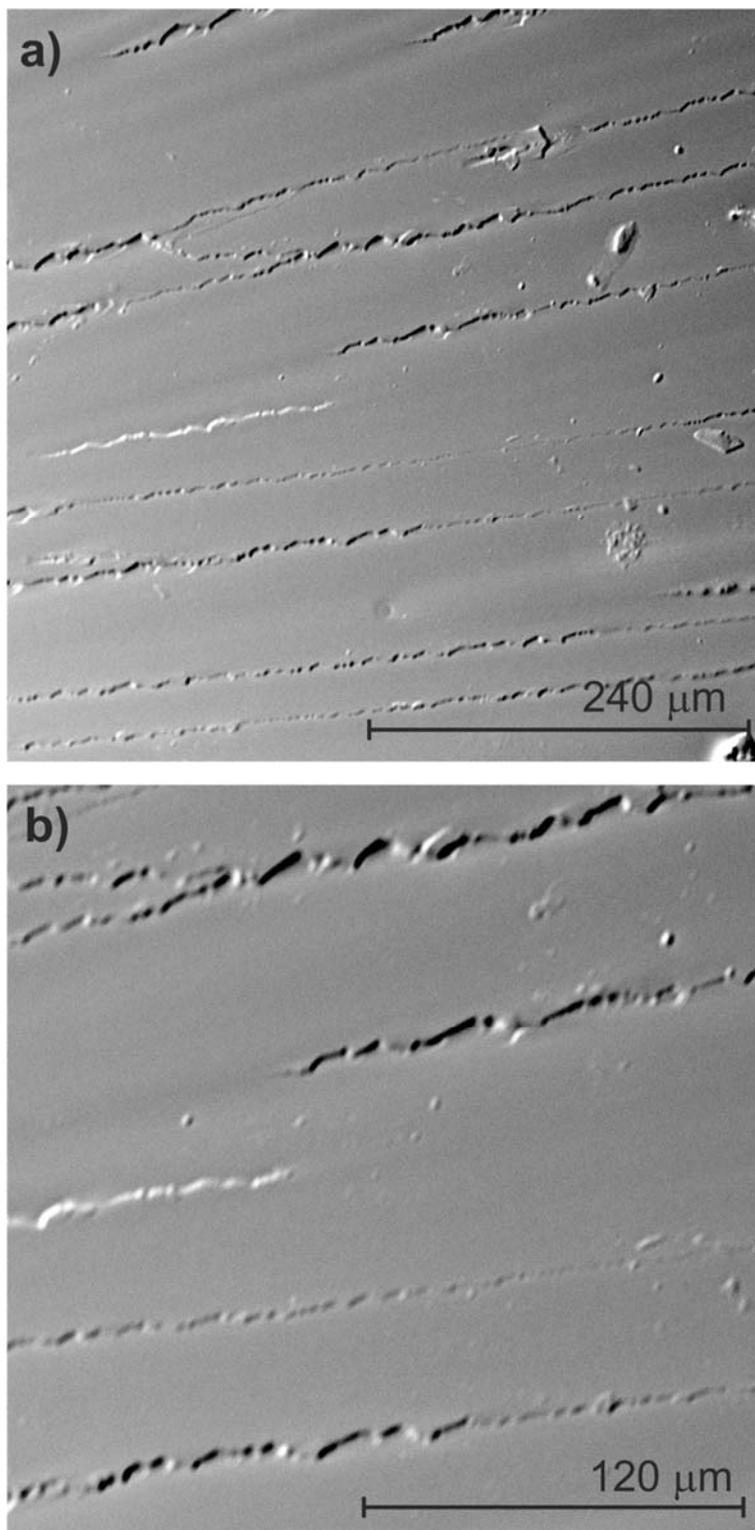


Figura 42. Micrografías SEM de la muestra 60ELO40ESBO a) a x500 aumentos y b) a x1000 aumentos.

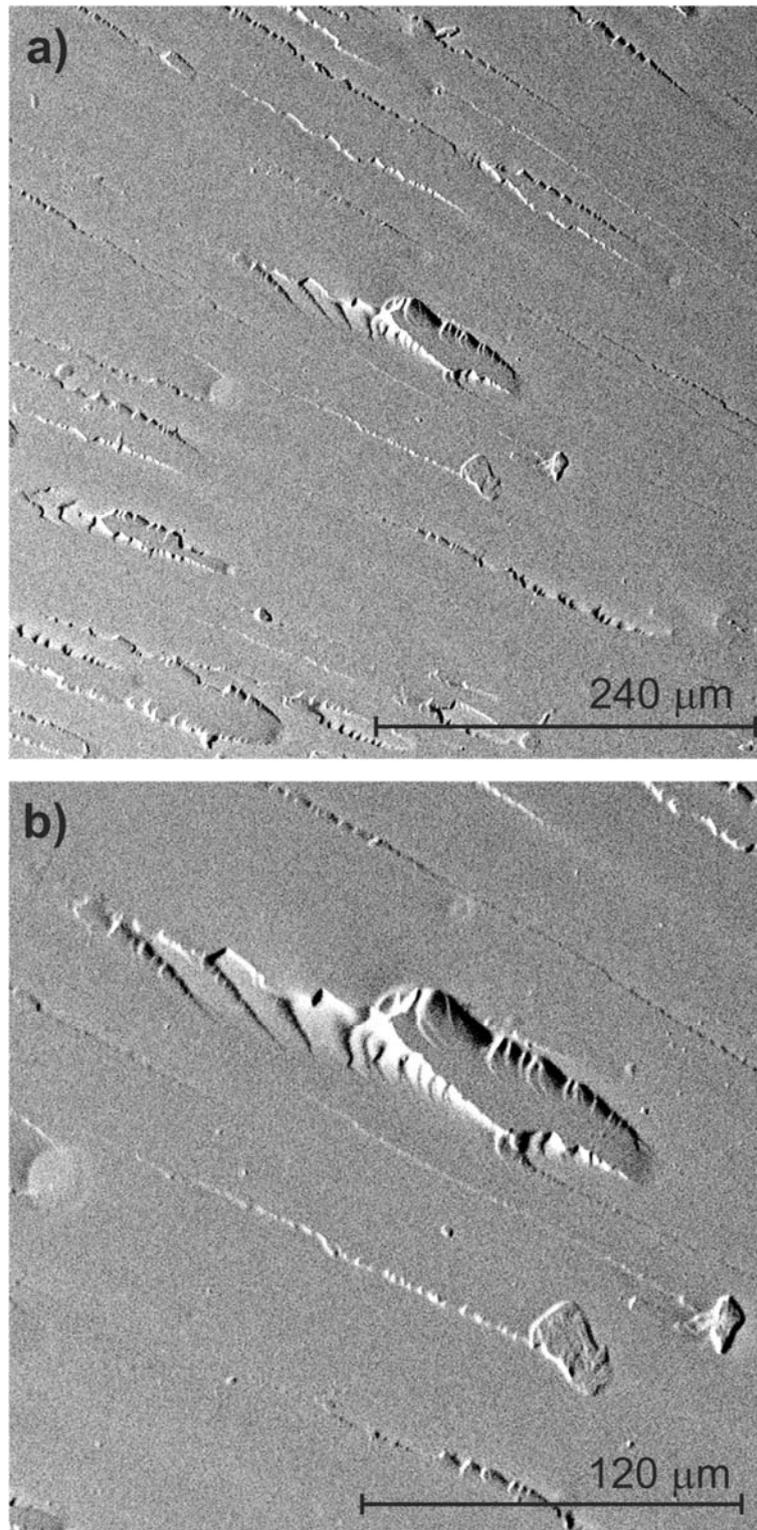


Figura 43. Micrografías SEM de la muestra 40ELO60ESBO a) a x500 aumentos y b) a x1000 aumentos.

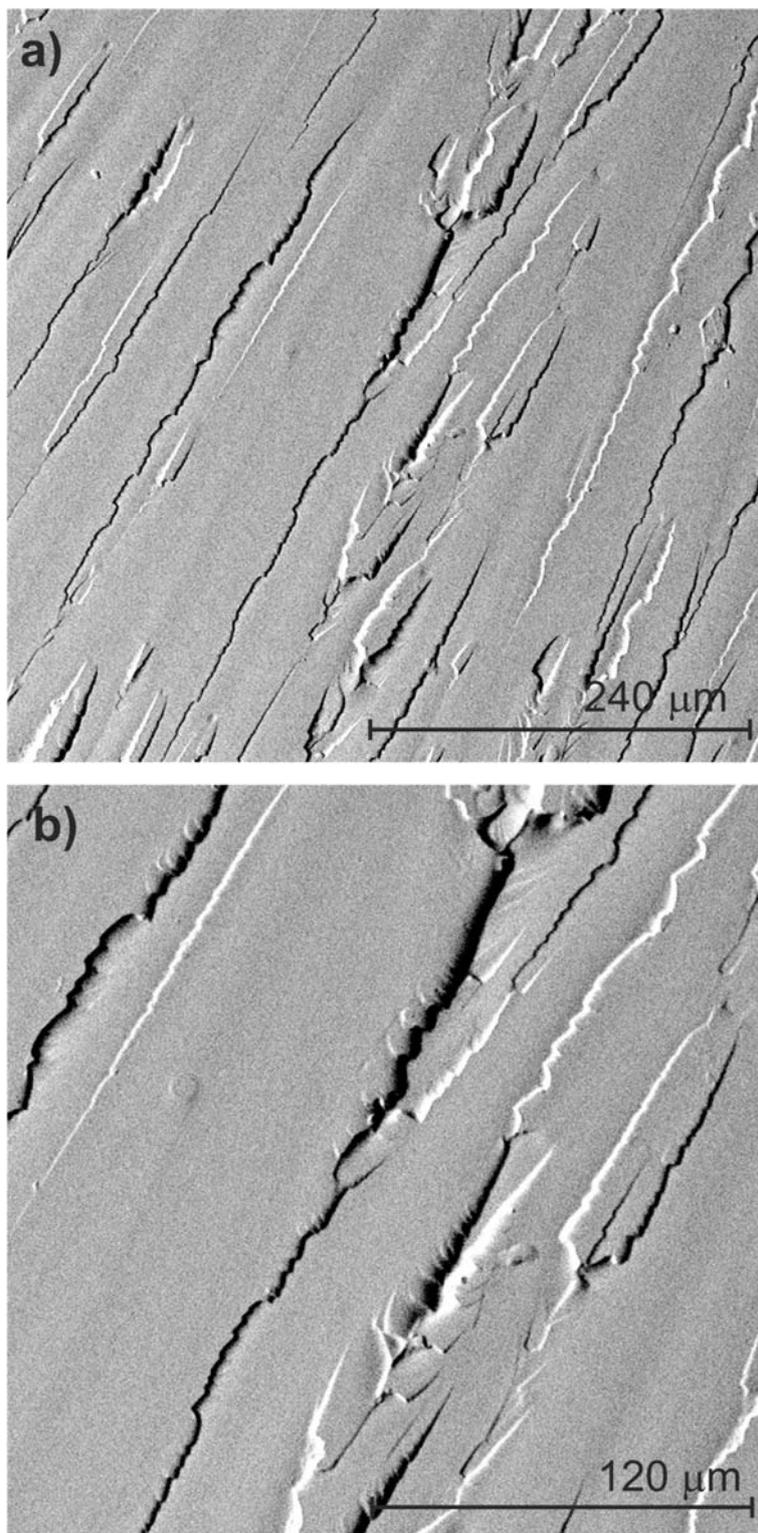


Figura 44. Micrografías SEM de la muestra 20ELO80ESBO a) a x500 aumentos y b) a x1000 aumentos.

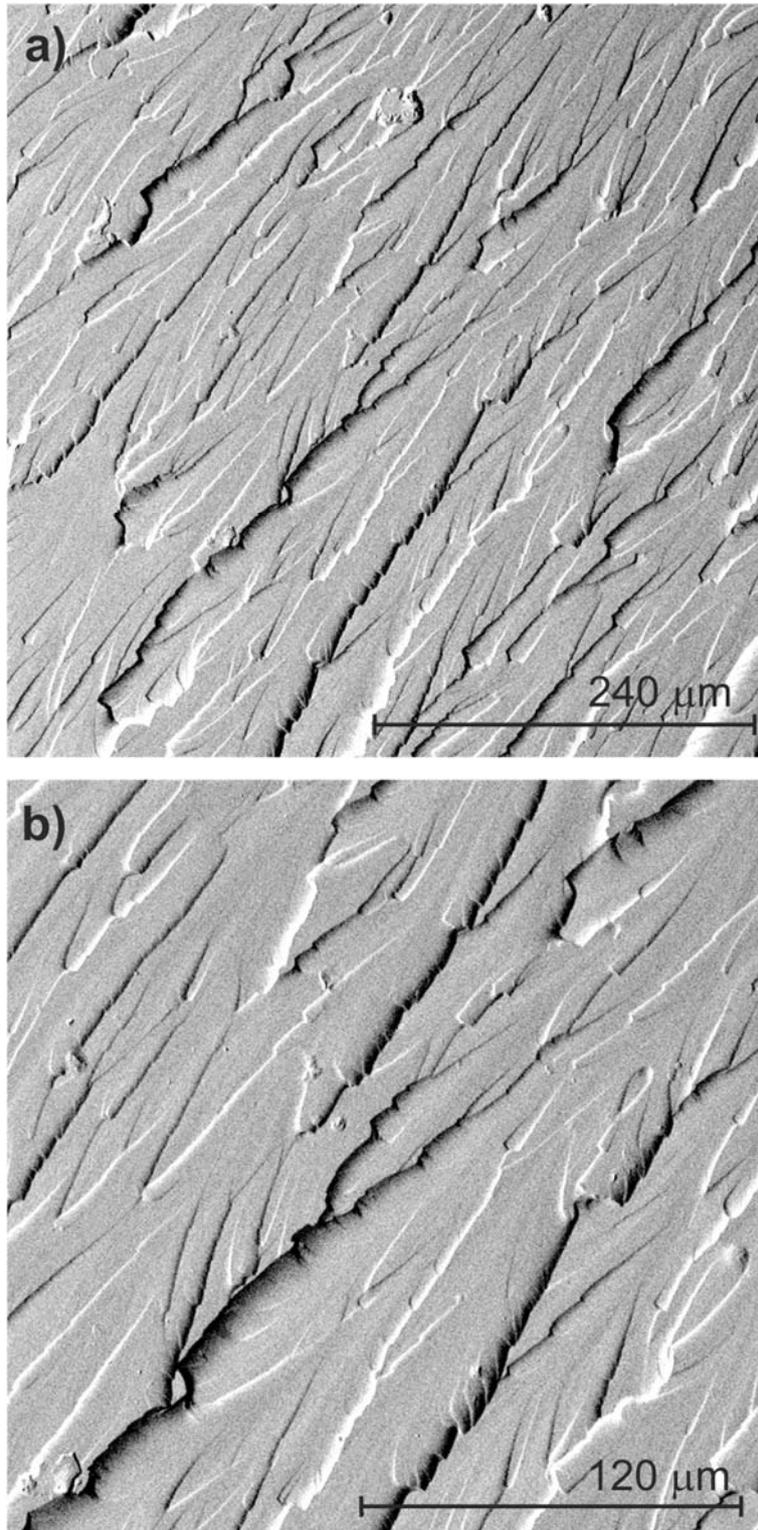


Figura 45. Micrografías SEM de la muestra 100ESBO a) a x500 aumentos y b) a x1000 aumentos.

El comportamiento termomecánico permite obtener entre otros parámetros la temperatura de transición vítrea (T_g) de los diferentes materiales para saber si existen o no diferencias entre ellos.

La T_g se observa en la técnica análisis termomecánico (TMA) con un cambio en la pendiente en la curva, los resultados reflejados en la Tabla 18 muestran que la T_g disminuye desde los 37,2 °C de la muestra 100 ELO (Figura 46), hasta los 27,0 °C de la muestra 100ESBO (Figura 46), por tanto el aumento del porcentaje de ESBO en el sistema provoca una disminución de esta propiedad, que muestra un comportamiento idéntico con las propiedades mecánicas de flexión del sistema, ya que conforme aumenta el porcentaje de ESBO en el sistema, el material es más dúctil. Tanto la T_g como la ductilidad están íntimamente ligadas a la movilidad de las cadenas poliméricas y este hecho, está ligado al nivel o grado de entrecruzamiento de la estructura reticulada. Como las resinas basadas en aceite de linaza epoxidado (ELO) se caracterizan por un alto nivel de entrecruzamiento como consecuencia del elevado número de grupos epóxido que intervienen en el proceso de curado, la T_g del sistema es elevada, ya que el alto grado de entrecruzamiento limita en gran medida la movilidad de los segmentos de cadena polimérica entre distintos puntos de entrecruzamiento. Los puntos de entrecruzamiento anclan físicamente las diversas cadenas basadas en ácidos grasos y restringen de forma clara y evidente la movilidad de los segmentos de cadena resultantes. Todo ello, repercute en valores elevados de T_g , indicando la necesidad de más altas temperaturas para posibilitar ciertos movimientos (vibración, reptación, desplazamiento) de los segmentos de cadena polimérica. En el caso de los materiales basados en ESBO, como ya hemos descrito previamente, el grado de entrecruzamiento es notablemente inferior al que se obtiene en el sistema ELO ya que el número de grupos epóxidos en el ESBO es inferior al número de grupos epóxidos en el ELO. Por ello, la longitud de las cadenas o segmentos comprendidos entre dos puntos de anclaje es superior. Esta mayor longitud facilita cierta movilidad ya que la estructura de red tridimensional es menos tupida, favoreciendo algunas rotaciones, desplazamientos, etc. de algunas cadenas/segmentos y ello se traduce en valores de T_g inferiores.

En este sentido, las resinas curadas basadas en ELO y ESBO, ofrecen materiales de alta y baja T_g respectivamente y, como era esperable, las composiciones intermedias ofrecen una respuesta intermedia y, de esta manera, es posible ajustar la T_g del sistema basado en resinas procedentes de recursos renovables, mediante el ajuste de la composición ELO/ESBO, actuando el ESBO como un regulador de la flexibilidad de las resinas curadas.

El coeficiente de dilatación térmica lineal (CLTE) es la pendiente de la línea representada por el cambio de dimensión y temperatura (gráfico TMA). El CLTE fue

calculado antes y después de la T_g , ya que la pendiente de la recta es diferente. Por debajo de la T_g , el movimiento de las cadenas/segmentos poliméricos está notablemente restringidos. Por ello, los cambios de temperatura no producen cambios significativos en las dimensiones. Ello implica valores de CLTE bajos en comparación a los que se obtienen por encima de la T_g , ya que se facilita la movilidad de las cadenas y con los mismos cambios de temperatura se alcanzan mayores dilataciones. De hecho la T_g se identifica como el cambio de pendiente en la curva TMA. En la Tabla 18 se puede observar que el CLTE calculado antes de la T_g aumenta desde $1,24 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ de la muestra 100ELO, hasta los $1,75 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ de la muestra 100ESBO, este dato indica que las muestra con mayor contenido en ESBO dilatan en mayor medida. Por otro lado, el CLTE calculado después de la T_g presentan el mismo comportamiento, pero cabe destacar que el valor es más elevado y es debido a que por encima de esta temperatura las cadenas poliméricas tienen más energía lo que les permite moverse más y dilatar más que cuando la temperatura está por debajo de la T_g , tal y como se ha indicado previamente.

Tabla 18. Valores de la temperatura de transición vítrea (T_g) y coeficiente de dilatación térmica lineal (CLTE) antes y después de la temperatura de transición vítrea de las diferentes mezclas ELO/ESBO.

Muestra	T_g ($^\circ\text{C}$)	CLTE (inf. T_g) ($^\circ\text{C}^{-1}$)	CLTE (sup. T_g) ($^\circ\text{C}^{-1}$)
100ELO	37,2	$1,24 \cdot 10^{-4}$	$1,98 \cdot 10^{-4}$
80ELO20ESBO	33,2	$1,42 \cdot 10^{-4}$	$2,04 \cdot 10^{-4}$
60ELO40ESBO	32,3	$1,58 \cdot 10^{-4}$	$2,21 \cdot 10^{-4}$
40ELO60ESBO	27,7	$1,66 \cdot 10^{-4}$	$2,45 \cdot 10^{-4}$
20ELO80ESBO	28,5	$1,72 \cdot 10^{-4}$	$2,93 \cdot 10^{-4}$
100ESBO	27,0	$1,75 \cdot 10^{-4}$	$2,15 \cdot 10^{-4}$

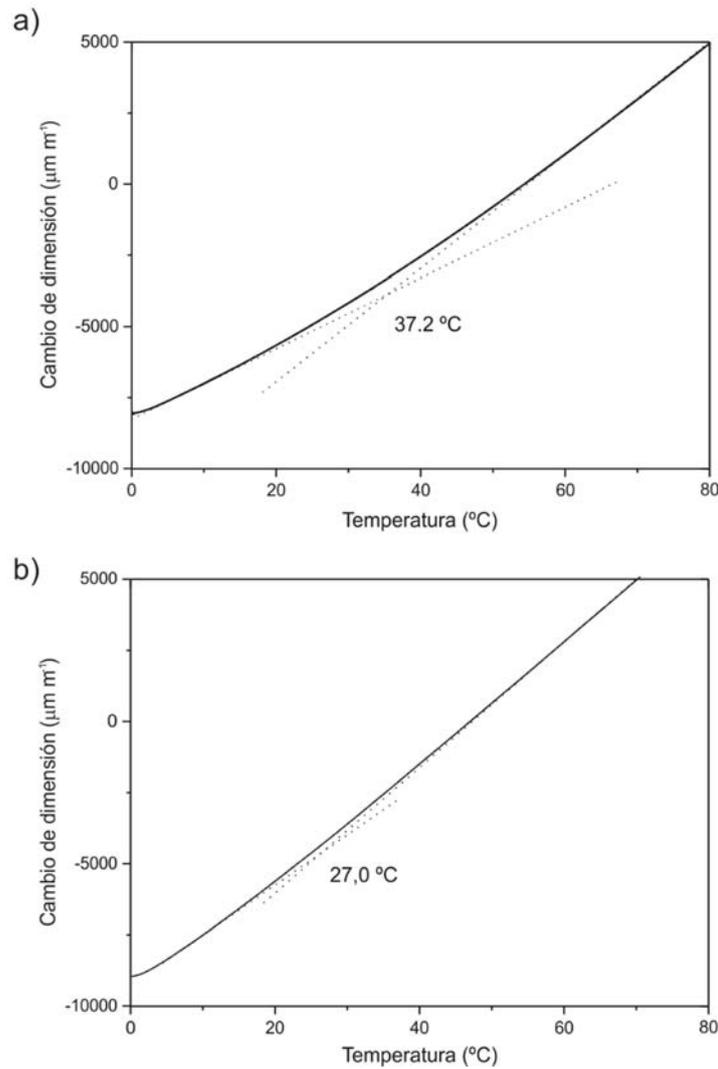


Figura 46. Curvas TMA con la variación de las dimensiones antes y después de la T_g para a) muestra de ELO curada y b) muestra de ESBO curada.

La temperatura de reblandecimiento VICAT nos indica la temperatura a la cual un indentador circular de 1 mm^2 de sección penetra 1 mm en la muestra con una carga estandarizada. En cambio, la temperatura de flexión bajo carga (HDT) mide la temperatura de deformación por calor que sufre una probeta prismática sometida a flexión y se calienta con un aumento de temperatura determinado, este resultado depende de la carga seleccionada, la geometría de la probeta y la velocidad de calentamiento. Ambos valores, el VICAT y el HDT, se utilizan para comparar diferentes materiales entre sí siempre que se hayan ensayado en las mismas condiciones.

La Figura 47 muestra cómo a medida que aumenta el porcentaje de ESBO la temperatura de reblandecimiento VICAT y la temperatura HDT disminuyen. En el caso de la temperatura de reblandecimiento VICAT, se observa que la muestra 100ELO posee una VST

de 88,8 °C, entonces empieza a disminuir hasta los 73,2 °C en la muestra 80ELO20ESBO, seguida por la muestra 60ELO40ESBO cuya temperatura de reblandecimiento VICAT se encuentra a 65,0 °C, después sigue disminuyendo hasta los 45,2 °C de la muestra 40ELO60ESBO y por último la muestra 80ELO20ESBO la tiene a 37,4 °C. En la muestra 100ESBO no se pudo determinar la temperatura de reblandecimiento VICAT porque está por debajo de la temperatura ambiente.

Los valores de la temperatura HDT muestran la misma tendencia que los valores de la temperatura VICAT, ya que la muestra ELO tiene la temperatura HDT de 65,0 °C, entonces disminuye a 53,8 °C en la muestra 80ELO20ESBO, después se encuentra la muestra 60ELO40ESBO cuya temperatura HDT es de 48,6 °C, seguida de la muestra 40ELO60ESBO que la tiene a 35,4 °C y por último la muestra 20ELO80ESBO que la tiene a 25,0 °C. Como ocurre con la temperatura VICAT, la muestra 100 ESBO tiene la temperatura HDT por debajo de la temperatura ambiente.

El descenso de estas propiedades es debido, como se ha visto anteriormente, a la estructura interna del material, ya que las muestras con un elevado porcentaje de ELO están más entrecruzadas que la muestras con un elevado porcentaje de ESBO. En el caso del HDT primero se utilizó el método A (1,8 MPa, 120 °C h⁻¹) pero las muestras 40ELO60ESBO, 20ELO80ESBO y 100ESBO presentaban temperatura HDT por debajo de la temperatura ambiente, por este motivo se realizó el ensayo con el método B (0,45 MPa, 120 °C h⁻¹). En la representación gráfica se puede ver que faltan los valores de la muestra de ESBO, ello se debe a que estos valores están por debajo de la temperatura ambiente.

Las propiedades VICAT y HDT, se consideran como propiedades termo-mecánicas (equivalentes a dureza y flexión respectivamente) como consecuencia de la acción de la temperatura. En relación a las propiedades mecánicas, estas propiedades son más sensibles a las propiedades dúctiles (representativas de las deformaciones) ya que las condiciones de aplicación de carga son constantes. De esta manera, estas dos propiedades evalúan la capacidad de deformación de los diferentes materiales en función del incremento de temperatura. Como ya hemos descrito previamente, las deformaciones (dilataciones o contracciones en ausencia de carga) están ligadas a la movilidad de las cadenas, mayor capacidad de deformación del sistema, tanto en ausencia de carga (dilatación/contracción) como en presencia de ellas, típicas de los ensayos VICAT y HDT. Por ello, los resultados obtenidos en los ensayos de VICAT y HDT están en concordancia con los obtenidos en la variación de la T_g del sistema en función del contenido en ESBO. El menor grado de entrecruzamiento de la resina ESBO en comparación con la resina ELO, es responsable de una mayor flexibilidad y ello conduce a valores inferiores de T_g así como valores más bajos

en las propiedades VICAT y HDT, tal y como se ha observado en los gráficos anteriores. De nuevo, se pone de manifiesto la capacidad del ESBO de regular la flexibilidad final del producto curado.

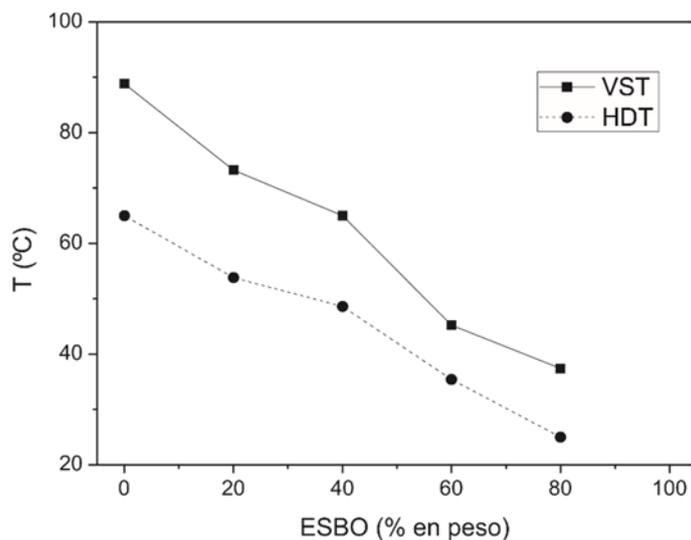


Figura 47. Variación de la temperatura de reblandecimiento VICAT y de la temperatura de flexión bajo carga HDT en función del contenido de ESBO.

3.1.2.3 CONCLUSIONES PARCIALES

Los resultados obtenidos en este primer apartado muestran que la mezcla de anhídrido ftálico y maleico puede ser utilizada como agente de entrecruzamiento.

Los aceites vegetales epoxidados (EVO), en este caso el aceite de linaza epoxidado (ELO) y el aceite de soja epoxidado (ESBO), presentan los anillos de oxirano en posiciones intermedias de las cadenas, al no estar situados los anillos oxiránicos en posiciones terminales la reactividad de los EVO es ligeramente inferior que las resinas epoxi convencionales; pero el uso de compuestos de hidroxilo como iniciadores, es decir etilenglicol, y aceleradores tales como bencil dimetil amina en combinación con agentes de reticulación como son los anhídridos cíclicos, en concreto una mezcla de anhídrido ftálico y anhídrido maleico, proporciona formulaciones interesantes que se pueden reticular a temperaturas moderadas en el intervalo de 90-115 ° C.

La caracterización mecánica muestra que a medida que aumenta la cantidad de ESBO en el sistema la resistencia a flexión y el módulo de flexión disminuyen debido a que el ESBO tiene menos grupos epoxídicos en su estructura que el ELO, y los materiales obtenidos con altos porcentajes de ESBO tiene una estructura interna menos entrecruzada

y por tanto las propiedades resistentes son más bajas. Las muestras con mejores propiedades resistentes son: 100ELO y 80ELO20ESBO.

En cuanto a la caracterización termomecánica, la temperatura de reblandecimiento VICAT y el ensayo de temperatura de flexión bajo carga muestran que se produce un descenso de ambas conforme aumenta la cantidad de ESBO en el sistema, llegando a estar estas temperaturas por debajo de la temperatura ambiente en la muestra 100ESBO. En cuanto al ensayo TMA se aprecia que la T_g disminuye y los coeficientes de dilatación lineal aumentan conforme aumenta la cantidad de ESBO en el sistema. El comportamiento termomecánico se ajusta al tipo de estructura de los materiales, ya que cuando aumenta el contenido de ESBO la estructura interna del material está menos entrecruzada y, por tanto, las cadenas poliméricas tienen más libertad de movimiento, por este motivo la muestra 100 ESBO es la que peores propiedades termomecánicas tiene.

Por tanto, debido a las propiedades que presentan las muestras 100ELO (35,8 MPa de resistencia a flexión, 622,8 MPa de módulo de flexión y la T_g a 37,2 °C) y 80ELO20ESBO (33,4 MPa de resistencia a flexión, 676,4 MPa de módulo de flexión y la T_g a 33,2 °C), pueden resultar idóneas como matriz en ‘green composites’, debido a las altas propiedades mecánicas y termomecánicas que presentan, provocadas por el elevado entrecruzamiento de las cadenas poliméricas de su estructura interna, ya que tienen un porcentaje elevado de ELO en su composición.

Los resultados obtenidos en este subapartado se publicaron en la revista Journal of the American Oil Chemists' Society en 2012, el artículo se titula: thermal and technical characterization of epoxy resins (ELO and ESO) cured with anhydrides.

J Am Oil Chem Soc (2012) 89:1521–1528
DOI 10.1007/s11746-012-2041-y

ORIGINAL PAPER

Thermal and Mechanical Characterization of Epoxy Resins (ELO and ESO) Cured with Anhydrides

M. D. Samper · V. Fombuena · T. Boronat ·
D. García-Sanoguera · R. Balart

Received: 3 November 2011 / Revised: 15 February 2012 / Accepted: 16 February 2012 / Published online: 28 February 2012
© AOCs 2012

Abstract In this work we have developed polymeric materials from epoxidized vegetable oils in order to obtain materials with excellent mechanical properties for use as green matrix composites. Epoxidized soybean oil (ESO), epoxidized linseed oil (ELO) and different mixtures of the two oils were used to produce the polymers. Phthalic anhydride (17 mol%) and maleic anhydride (83 mol%) which has a eutectic reaction temperature of 48 °C were used as crosslinking agents while benzyl dimethyl amine (BDMA) and ethylene glycol were used as the catalyst and initiator, respectively. The results showed that samples 100ELO and 80ELO20ESO could be used as a matrix in green composites because they demonstrated good mechanical properties.

Biodegradable polymers can be classified into four categories, but only the first three of these are obtained through renewable resources:

- (a) polymers obtained from bio-mass derived from agro-resources (e.g. starch, cellulose, etc.);
- (b) polymers obtained from microbial production [e.g. polyhydroxyalkanoates (PHA)];
- (c) conventional polymers and those from chemical synthesis whose monomers are obtained from agro-resources [e.g. polylactic acid (PLA)];
- (d) polymers whose monomers and polymers are obtained in conventional form, through chemical synthesis.

Therefore, biodegradable polymers can be divided into

3.1.3 CARACTERIZACIÓN DE RESINAS EPOXI DERIVADAS DE ACEITE DE LINAZA Y SOJA EPOXIDADAS CURADAS CON MNA

3.1.3.1 EXPERIMENTAL

A. Materiales y preparación de las muestras

Para la obtención de los materiales se han utilizado dos tipos diferentes de aceites vegetales epoxidados. Se utilizaron grados comerciales de ELO con peso equivalente de epóxido (EEW) de 178 g equiv⁻¹ y ESBO con EEW de 238 g equiv⁻¹ suministrados por Traquisa S.A. (Madrid, España), las propiedades de ambos aceites epoxidados se pueden observar en la Tabla 14, apartado 3.1.2.1. Como agente de entrecruzamiento se usó MNA (anhídrido metil nádico) que es líquido a temperatura ambiente y tiene un peso equivalente de anhídrido (EAW) de 178,2 g equiv⁻¹, fue suministrado por Sigma-Aldrich (Schnelldorf, Alemania) y sus propiedades se pueden observar en la Tabla 19. Para iniciar la reacción de entrecruzamiento se utilizó 1,2-propanodiol (PDO) de grado alimentario, suministrado por Coralim Aditivos (Ribarroja del Turia, España), y por último, se usó 1-metil imidazol (1MI) suministrado por Sigma-Aldrich como catalizador/acelerador, la estructura química de los reactivos utilizados se puede observar en la Figura 48.

Tabla 19. Propiedades del anhídrido metil nádico utilizado.

Especificaciones	Valores
Densidad de Vapor (20 °C, vs aire)	6,1
Presión de vapor (120 °C) (mmHg)	5
Índice de refracción $n_{20/D}$ (l)	1,506
Densidad (25 °C) (g ml ⁻¹)	1,232

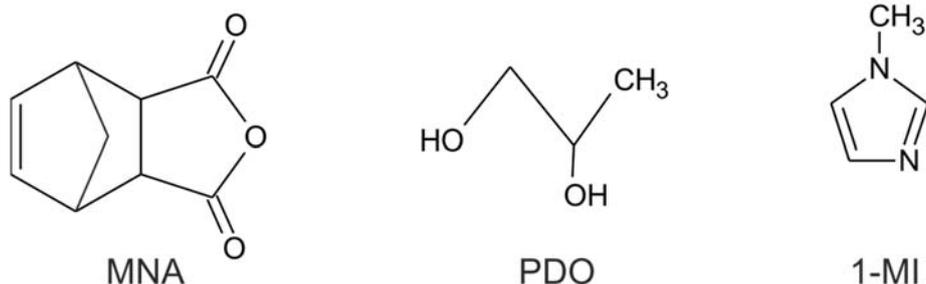


Figura 48. Estructuras químicas del anhídrido metil nádico (MNA), 1,2-propanodiol (PDO) y 1-metil imidazol (1-MI).

Las formulaciones de resinas líquidas se prepararon con un ratio de 0,9 (AEW:EEW) para ambos sistemas, MNA:ELO y MNA:ESBO. Se utilizó un 1% en peso de PDO y un 2% en peso de 1MI (con respecto al peso total de los sistemas MNA:ELO y MNA:ESBO). Todos los componentes se mezclaron manualmente hasta obtener una buena homogeneización a temperatura ambiente.

Para la obtención de las muestras en estado sólido se utilizó un molde de politetrafluoretileno (PTFE) para que las probetas tuviesen unas dimensiones de 80x10x4 mm (largo x ancho x espesor). Los ciclos de curados de ambas resinas se determinaron con el estudio de curado y se determinó que la temperatura idónea para el curado del sistema ELO-MNA era de 100 °C durante 3 horas y para el sistema ESBO-MNA se seleccionó 105 °C durante 3,5 horas. Después de obtener las muestras curadas se realizó un postcurado a 140 °C durante 1 hora, con ambos sistemas.

B. Estudio de curado de las resinas en ELO-MNA y ESBO-MNA

El estudio del curado de las resinas se realizó mediante DSC, reometría oscilatoria (con geometría de platos paralelos) y tiempo de gel.

El análisis calorimétrico del curado de las resinas se realizó utilizando un calorímetro DSC Mettler-Toledo 821 (Mettler-Toledo S.A.E., Barcelona, España). El programa térmico se realizó primero con un calentamiento desde 30 a 300°C a una velocidad de calentamiento de 5 °C min⁻¹. Después se realizó un enfriamiento hasta 30 °C a -10 °C min⁻¹ y por último se realizó un segundo calentamiento desde 30 a 350 °C a 5 °C min⁻¹. Los ensayos se realizaron en atmósfera de aire con un caudal de 60 mL min⁻¹.

También se estudió el comportamiento del curado de la resina mediante curado isotérmico con reometría oscilatoria con el equipo AR-G2 (TA Instruments, New Castle, EEUU). El análisis se realizó con una configuración de dos platos paralelos (D=25 mm). Se utilizaron 4 temperaturas diferentes 90, 100, 110 y 120 °C hasta que se observaba que el material estaba completamente curado (ángulo de desfase, $\delta = 0^\circ$). Las variables controladas fueron deformación 0,1 % y la frecuencia a 1 Hz. Mediante este ensayo también se puede determinar el tiempo de gel cuando $\delta = 45^\circ$ que coincide con $G' = G''$.

El tiempo de gelificación también se determinó mediante el equipo gelnorm-gel timer (Gel Instrument AG, Oberuzwil, Suiza) a cuatro temperaturas diferentes: 110, 120, 130 y 140 °C. El tiempo de gelificación permite determinar el tiempo que tarda la resina en adquirir consistencia de gel a una temperatura dada. Así pues, proporciona información

acerca del posible comportamiento de la resina durante el proceso de transformación y curado.

Como se puede observar, se han usado rangos de temperaturas diferentes para la determinación del tiempo de gel en las dos técnicas, reometría oscilatoria y tiempo de gel con el equipo gelnorm-gel timer. Los intervalos de temperatura usados fueron diferentes porque aunque ambas técnicas nos ofrecen información sobre el tiempo de gel, cada una lo determina usando parámetros diferentes. La reometría oscilatoria aporta gran cantidad de información sobre el proceso de curado de las resinas, ya que parte de la resina en estado líquido al 100% y se consiguen datos hasta que la resina está completamente curada, o lo que es lo mismo 0 % líquida. En el intervalo de curado el tiempo de gel está establecido cuando $G' = G''$ que coincide con $\delta = 45^\circ$ y que en ese punto la resina es un 50% líquido y un 50% sólido. En cambio, el tiempo de gel determinado mediante gelnorm-gel timer es un método utilizado ampliamente a nivel industrial pero el parámetro que se utiliza es la viscosidad, al inicio del ensayo la viscosidad es muy baja y cuando el material está curado se considera que la viscosidad es infinita, en ese intervalo el tiempo de gel ocurre a una viscosidad establecida.

A partir del tiempo de gel, tanto el obtenido con la reometría oscilatoria como por el equipo gelnorm-gel timer, que es representativo del proceso de curado y es de gran importancia para definir las condiciones de procesado de las resinas, se puede calcular la energía de activación aparente (E_a) del proceso de gelificación ya que el tiempo de gel es inversamente proporcional a la constante de velocidad de reacción (k):

$$t_{gel} = C \cdot \frac{1}{k} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde el t_{gel} es el tiempo de gel, C es una constante y k es la constante de velocidad de reacción que tiene una dependencia con la ecuación de Arrhenius y la temperatura:

$$k = A \cdot e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde A es un factor de frecuencia o factor pre-exponencial, E_a es la energía de activación, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura en grados Kelvin.

Sustituyendo la ecuación 2 en la ecuación 1 se obtiene:

$$t_{gel} = C' \frac{1}{e^{\left(\frac{E_a}{RT}\right)}} \quad \text{Ecuación 3}$$

Y aplicando logaritmos naturales

$$\ln(t_{gel}) = C'' + \frac{E_a}{R \cdot T} \quad \text{Ecuación 4}$$

La representación del $\ln(t_{gel})$ frente a $1/T$ toma la forma de una expresión lineal tipo $y=a+bx$, donde $a=C''$ y $b = E_a/R$, de modo que es posible estimar la energía de activación aparente por una representación lineal de los datos experimentales del $\ln(t_{gel})$ vs $1/T$.

C. Caracterización mecánica

El comportamiento mecánico se evaluó mediante la realización de ensayos de flexión, dureza e impacto Charpy.

Los ensayos de flexión se llevaron a cabo en una máquina universal ELIB 30 (S.A.E. Ibertest, Madrid, España) aplicando la norma ISO 178. Todos los ensayos se llevaron a cabo a temperatura ambiente con una velocidad de aplicación de cargas de 5 mm min^{-1} y con una célula de carga de 5 KN. Se utilizaron como mínimo 5 probetas de cada muestra y los valores correspondientes al módulo de flexión, flecha máxima y tensión de rotura a flexión se determinaron como valor promedio de los 5 ensayos.

Los ensayos de dureza se realizaron en un durómetro Shore escala D, como indica la norma UNE-EN ISO 868. El equipo utilizado fue el durómetro mod. 673-D (Instrumentos J. Bot S.A., Barcelona, España) y se utilizaron muestras con 4 mm de espesor. Se realizaron como mínimo 5 mediciones y se calcularon los valores medios.

Los ensayos de impacto Charpy se realizaron utilizando una máquina de ensayo de impacto Charpy de Metrotec (San Sebastian, España) con el péndulo de 6J, utilizando 5 muestras sin entalla, el ensayo se realizó a temperatura ambiente siguiendo la norma ISO 179:1993.

La caracterización de la superficie de la fractura se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), en un equipo Phenom™ (FEI company, Eindhoven, The Netherlands) con un voltaje de aceleración de 5 kV, se utilizaron las probetas rotas en flexión. Las muestras fueron cubiertas con un pulverizador catódico Emitech, modelo

SC7620 (Quorum Technologies Ltd., East Suseex, Reino Unido) con una capa de Au de 5-7 nm en condiciones de vacío.

3.1.3.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. Caracterización del proceso de curado mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) dinámica

Con la calorimetría diferencial de barrido se evaluó el curado de las dos resinas (ELO-MNA y ESBO-MNA), ya que un correcto curado de las resinas es uno de los aspectos fundamentales para obtener materiales termoestables con buenas propiedades mecánicas. Las curvas calorimétricas de ambas resinas se pueden observar en la Figura 49. La Figura 49.a muestra la curva calorimétrica de la resina ELO-MNA; se puede observar que en el primer calentamiento se produce una reacción exotérmica que corresponde con el proceso del curado de la resina; se aprecia que el inicio de la reacción de curado ocurre a 139,3 °C y finaliza a 238,4 °C, además la temperatura a la cual la velocidad de entrecruzamiento es mayor es de 175,7 °C, que corresponde con el pico exotérmico. El segundo calentamiento se realizó por varios motivos: para comprobar si la resina había curado completamente, para determinar la T_g y la temperatura de degradación. Por tanto se puede observar que la resina está completamente curada ya que no se observa ninguna reacción, además se puede observar que el inicio de la degradación del material es de 256,2 °C y la T_g no se aprecia de forma clara y evidente ya que se trata de materiales cuyas cadenas poliméricas ofrecen muy poca movilidad dentro de la estructura. La Figura 49.b muestra la curva calorimétrica de la resina ESBO-MNA y en ella se puede observar que el inicio de la reacción de curado es de 151,8 °C y finaliza a 235,0 °C, además el pico de máxima reacción se encuentra en 183,2 °C. En el segundo calentamiento, como ocurre con el sistema ELO:MNA, no se produce ninguna reacción, lo que indica que la resina curó correctamente, en el primer ciclo aplicado y la degradación de la resina empieza a 292,2 °C.

En la Figura 49 también se puede observar que el proceso exotérmico de entrecruzamiento es más intenso en la resina ELO-MNA, 118,9 Jg⁻¹, que en la resina ESBO, 91,4 Jg⁻¹, este aspecto concuerda con la estructura química de los aceites vegetales, en el apartado experimental se comentó que el ELO tiene un EEW de 178 g equiv⁻¹ mientras que el ESBO tiene un EEW de 238 g equiv⁻¹, lo que significa que el ELO tiene más grupos epóxidos por molécula que el ESBO y por tanto más grupos epóxidos que pueden reaccionar.

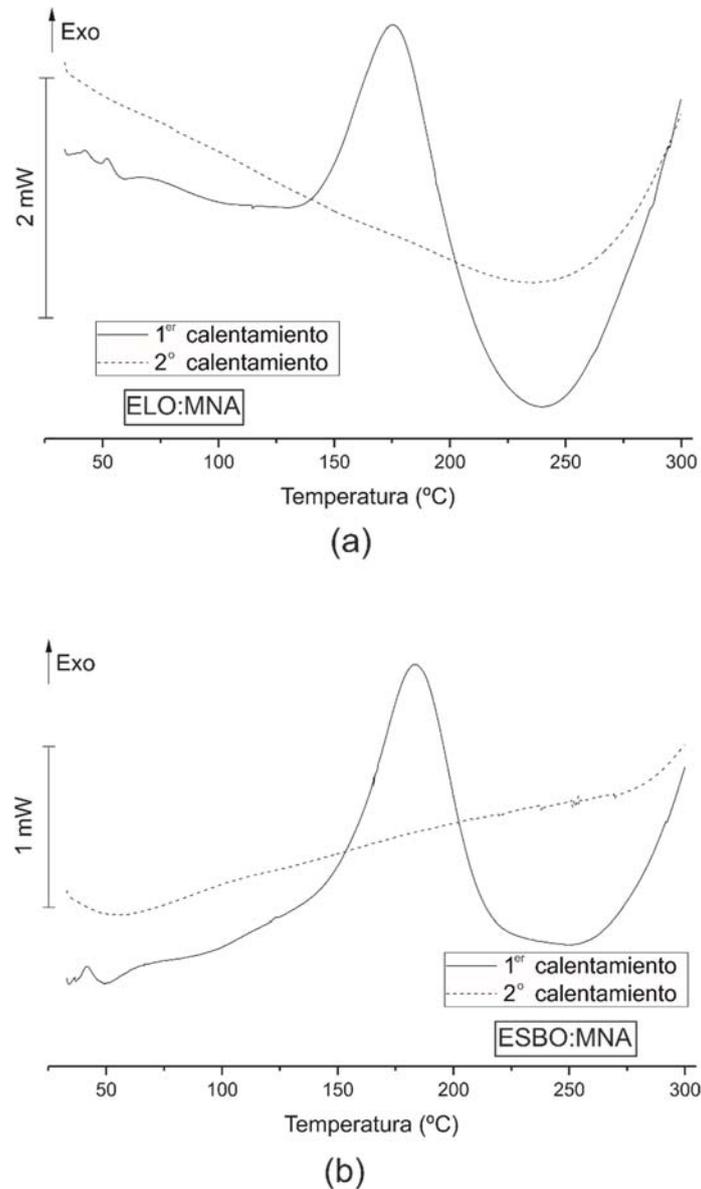


Figura 49. Termogramas DSC comparativos de los sistemas: a)ELO-MNA y b) ESBO-MNA.

B. Caracterización del proceso de curado mediante reometría oscilatoria (OR) isotérmica

Usando reometría oscilatoria, con geometría de platos paralelos, es posible obtener el tiempo de gel usando diferentes ciclos de curado isotérmico a 90, 100, 110 y 120 °C. Al inicio del proceso de curado el ángulo de desfase (δ) está en torno a 90°, que muestra el típico comportamiento de estado líquido del material con un ángulo de desfase de 90° entre el esfuerzo aplicado (σ) y la deformación obtenida (γ). El inicio del proceso de curado se identifica cuando δ empieza a disminuir. Dicha disminución continúa hasta que el ángulo de desfase está en torno a 0°, indicando que ya no hay ángulo de desfase entre la tensión

aplicada y la deformación obtenida, este comportamiento es típico de un material sólido elástico, que evidencia el final del proceso de curado. El tiempo de gel puede ser determinado como el punto medio en el paso de líquido a sólido y, por tanto, se estima como el tiempo para el cual $\delta = 45^\circ$. Además, el tiempo de gel también se puede calcular por el punto de cruce entre G' y G'' como $\tan 45^\circ = 1$ y por ello, se cumple que $G'=G''$ ya que $\tan G''/G' = 1$.

Además de estimar el tiempo de gel, esta técnica nos permite conocer la evolución del módulo de almacenamiento (G') y el módulo de pérdidas (G'') durante el curado de la resina. El módulo G' , es una propiedad que está directamente relacionada con la naturaleza elástica del material. Por tanto, como se observa en la Figura 50, al inicio de la reacción de curado los valores son extremadamente bajos ya que el sistema ELO-MNA antes de empezar la reacción de curado, se comporta, fundamentalmente, como un líquido. Cuando empieza la reacción de entrecruzamiento, se producen una serie de reacciones entre los grupos epóxidos de los ácidos grasos epoxidados y los anhídridos cíclicos que enlazan diferentes moléculas de triglicéridos. Con ello, va aumentando el peso molecular y disminuye la movilidad de las estructuras formadas, y el material empieza a tener un cierto comportamiento de material sólido, lo que se traduce en un incremento de los valores G' ya que las moléculas no tienen tanta movilidad para fluir libremente. A medida que transcurre la reacción de curado, este fenómeno (restricción de la movilidad de las cadenas poliméricas) se intensifica y ello provoca el aumento de G' de varios órdenes de magnitud hasta que G' se estabiliza en valores constantes, indicando que la reacción se ha completado. En la Figura 50 se puede observar que conforme aumenta la temperatura de curado los valores de G' aumentan cada vez antes, además cuando el curado se realiza a 90°C se obtienen valores de G' más bajos, en torno a 1×10^5 MPa a los 15000 s (Figura 50.a). Cuando el curado se realizó a 100°C a los 15000 s el valor de G' fue de más de 1×10^6 MPa (Figura 50.b). Y con temperaturas de curado más altas los valores de G' también estuvieron comprendidos entre 1×10^6 y 1×10^7 MPa, pero la estabilización del módulo se produjo a tiempos más bajos, ya que cuando la temperatura fue de 110°C , Figura 50.c, G' se estabilizó alrededor de los 6000 s y cuando la temperatura fue de 120°C , Figura 50.d, G' se estabilizó alrededor de los 4500 s.

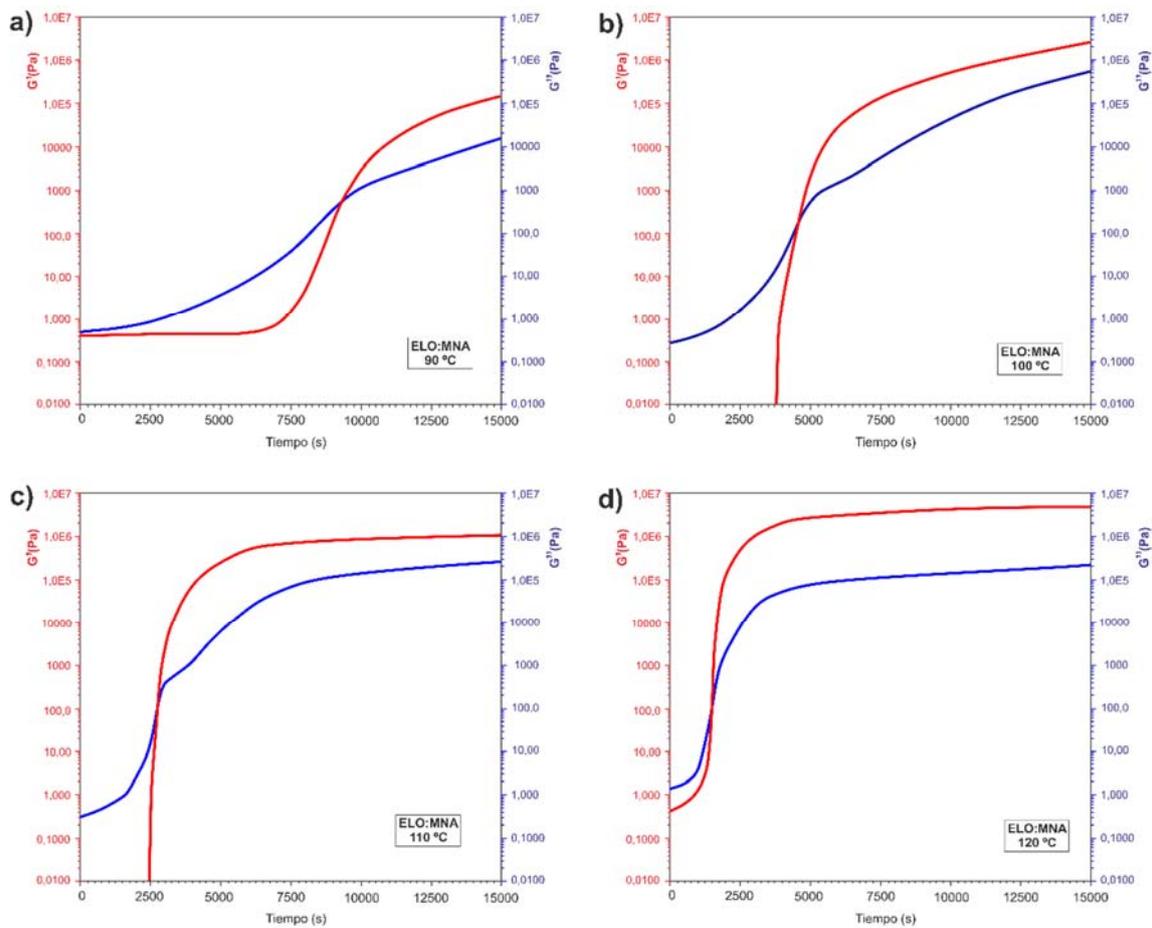


Figura 50. Variación del módulo de almacenamiento (G') y el módulo de pérdidas (G'') del material ELO-MNA para distintas temperaturas isoterma de curado en función del tiempo.

En la Figura 50 también se puede apreciar el tiempo de gel como la intersección entre G' y G'' que coincide cuando $\delta = 45^\circ$. En la Figura 51 se puede apreciar la variación de δ a diferentes temperaturas de curado, al inicio del curado δ está en torno a 90° indicando el comportamiento líquido del material, a medida que los ácidos grasos y los anhídridos cíclicos empiezan a entrecruzarse va aumentando la viscosidad del material y los valores de δ empiezan a disminuir, en la Figura 51 se observa que a temperaturas más altas de curado δ empieza a disminuir antes, ya que a 90°C δ empieza a disminuir alrededor de los 8000 s, mientras que a 120°C δ empieza a disminuir alrededor de 1000 s. Conforme la viscosidad del sistema ELO-MNA aumenta δ sigue disminuyendo hasta alcanzar los 0° , lo que indica que la resina está completamente curada. A mitad de camino, cuando $\delta = 45^\circ$ se considera el tiempo de gel y en la Figura 51 se puede apreciar que el tiempo de gel disminuye a medida que la temperatura del ensayo isotérmico aumenta, ya que a 90°C el tiempo de gel se sitúa a 9376 s, a 100°C está a 4560 s, a 110°C a 2787 s y a 120°C se produce a 1497 s.

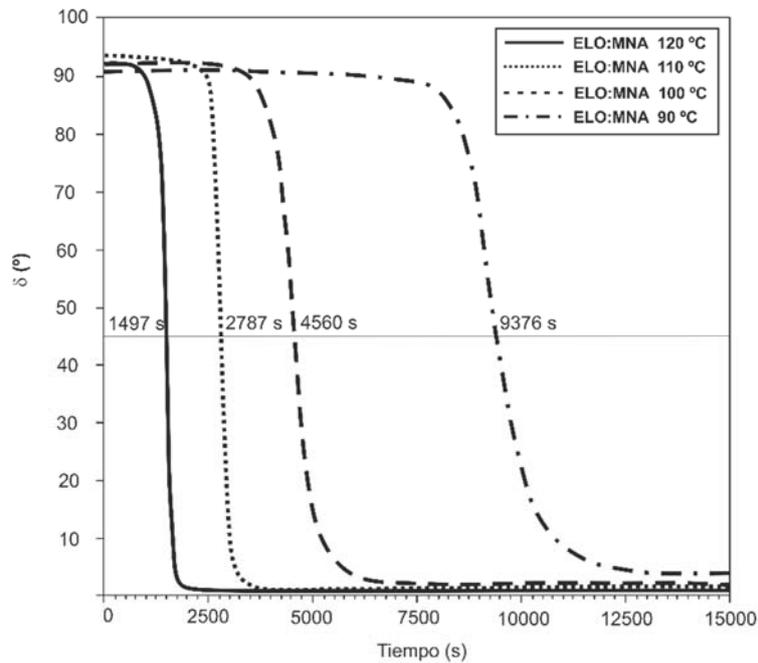


Figura 51. Variación del ángulo de desfase para el material ELO-MNA para distintas temperaturas isotérmicas de curado en función del tiempo.

En la Figura 52 se puede apreciar cómo evoluciona G' y G'' del sistema ESBO-MNA a diferentes temperaturas. La evolución de estas propiedades es similar a las descritas para el sistema ELO-MNA aunque el proceso de curado del sistema ESBO-MNA se produce a tiempos mucho más largos y se consiguen valores de G' más bajos, lo que indica que el material curado ESBO-MNA tendrá propiedades mecánicas más bajas que el material curado ELO-MNA. En la Figura 52.a, que corresponde con la temperatura isotérmica a 90 °C, se puede observar que a 35000 s G' está entre 1×10^5 y 1×10^6 MPa. En la Figura 52.b el valor de G' es similar pero se llega a este valor mucho antes, en torno a los 20000 s. En la Figura 52.c, temperatura isotérmica de 110 °C, se puede observar que el valor de G' está alrededor de 1×10^6 MPa y en la Figura 52.c el valor de G' es algo superior a 1×10^6 MPa.

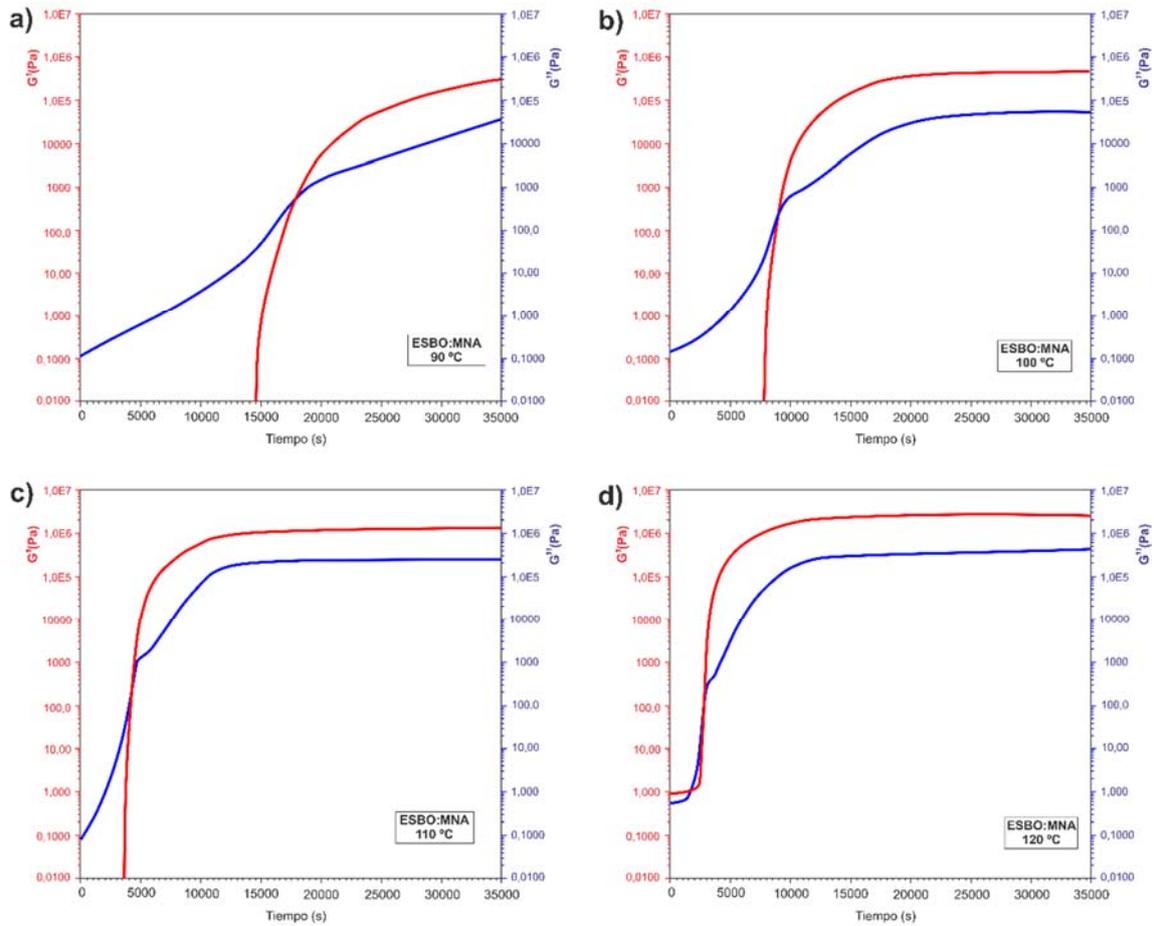


Figura 52. Variación del módulo de almacenamiento (G') y el módulo de pérdidas (G'') del material ESBO-MNA para distintas temperaturas isotermas de curado en función del tiempo.

En la Figura 53 se puede apreciar la evolución de δ a diferentes temperaturas isotérmicas. El tiempo de gel tiene un comportamiento similar comparado con el sistema ELO-MNA, ya que el tiempo del gel disminuye conforme la temperatura del ensayo aumenta. El tiempo de gel del sistema ESBO-MNA a 90 °C ocurre a 17961 s, a 100 °C se produce a 9008 s, a 110 °C a 4309 s y a 120 °C a 2748 s. Estos tiempos de gel son muy superiores a los que presenta el sistema ELO-MNA y por tanto el sistema ESBO-MNA necesita más tiempo de curado o más temperatura.

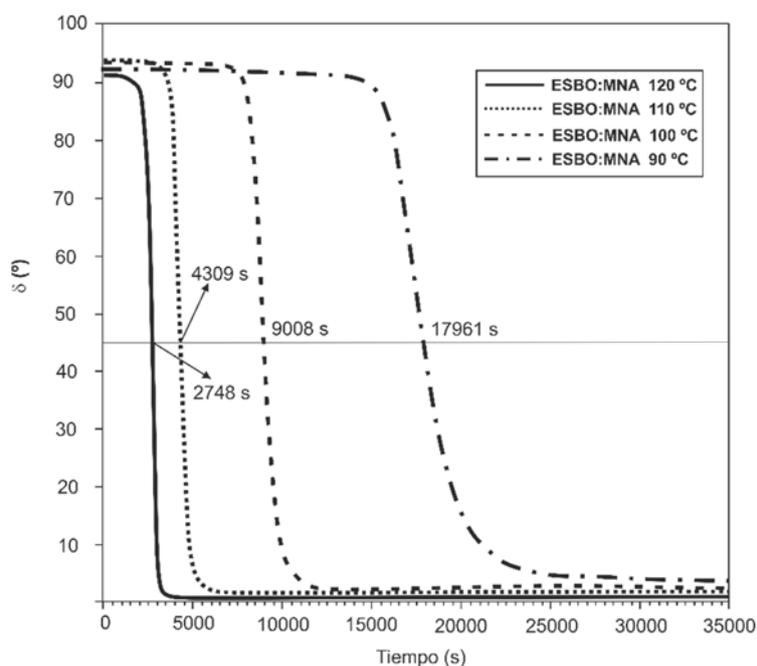


Figura 53. Variación del ángulo de desfase para el material ESBO-MNA para distintas temperaturas isotérmicas de curado en función del tiempo.

Además del cálculo del tiempo de gel, los valores obtenidos son útiles para estimar la energía de activación aparente (E_a) del proceso de gelificación usando la ecuación 4. La Tabla 20 muestra un resumen de los parámetros usados para el cálculo de la E_a para ambos sistemas, ELO-MNA y ESBO-MNA. Como se puede observar en la Figura 54, los valores de $\ln(t_{gel})$ vs $1000/T$ de ambos sistemas se pueden ajustar de forma lineal con el parámetro de regresión lineal $R^2 = 0,99$ lo que conduce a una energía de activación aparente del sistema ELO-MNA de $71,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y de $75,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para el sistema ESBO-MNA. Los valores de E_a obtenidos nos indican que se necesita menos energía para poder curar el sistema ELO-MNA que el ESBO-MNA.

Tabla 20. Tiempo de gel del proceso de curado de los sistemas ELO-MNA (aceite de linaza epoxidado-anhídrido metil nádic) y ESBO-MNA (aceite de soja epoxidado-anhídrido metil nádic) a diferentes temperaturas isotérmicas

Temperatura (°C)	Temperatura (K)	t_{gel} ELO-MNA (s)	t_{gel} ESBO-MNA (s)
90	363	9376	17961
100	373	4560	9008
110	383	2787	4309
120	393	1497	2748

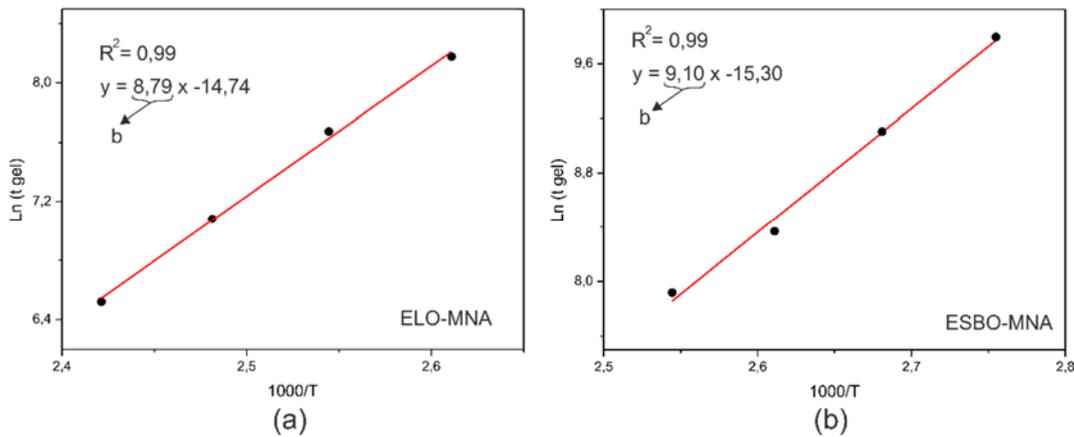


Figura 54. Representación de $\text{Ln}(t_{\text{gel}})$ vs. $1000/T$ de los sistemas a) ELO-MNA y b) ESBO-MNA. El t_{gel} fue determinado mediante reometría oscilatoria.

El tiempo de gelificación de ambas resinas también se determinó con el equipo gelnorm-gel time a diferentes temperaturas. Los resultados obtenidos se pueden observar en la Tabla 21; se aprecia que el tiempo de gel del sistema ESBO-MNA, como ocurrió con el tiempo de gel determinado por reometría oscilatoria, es más elevado que para el sistema ELO-MNA para todas las temperaturas, ya que a 110 °C el tiempo de gel es de 1651 s para el sistema ELO-MNA y de 3560 s para el sistema ESBO-MNA hasta llegar a los 351 s del sistema ELO-MNA y a los 679 s del sistema ESBO-MNA a la temperatura de 140 °C. Por tanto, para el curado del sistema ESBO-MNA se necesitará tiempos de curado más prolongados o temperaturas más altas, como se había comentado anteriormente.

Tabla 21. Tiempo de gel de los sistemas ELO-MNA (aceite de linaza epoxidado-anhídrido metil nádico) y ESBO-MNA (aceite de soja epoxidado-anhídrido metil nádico) obtenido con el equipo gelnorm-gel time.

Temperatura (°C)	Temperatura (K)	t_{gel} ELO-MNA (s)	t_{gel} ESBO-MNA (s)
110	383	1651	3560
120	393	900	2151
130	403	549	1190
140	413	351	679

Con los datos de la Tabla 21 obtenidos con el equipo gelnorm-gel time y usando la ecuación 4 se ha estimado la E_a del proceso de gelificación. Como se puede observar en la Figura 55, los valores de $\text{Ln}(t_{\text{gel}})$ vs $1000/T$ de ambos sistemas se pueden ajustar de forma lineal con el parámetro de regresión lineal $R^2 = 0,99$ lo que conduce a una energía de

activación aparente del sistema ELO-MNA de $67,9\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y de $73,1\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para el sistema ESBO-MNA.

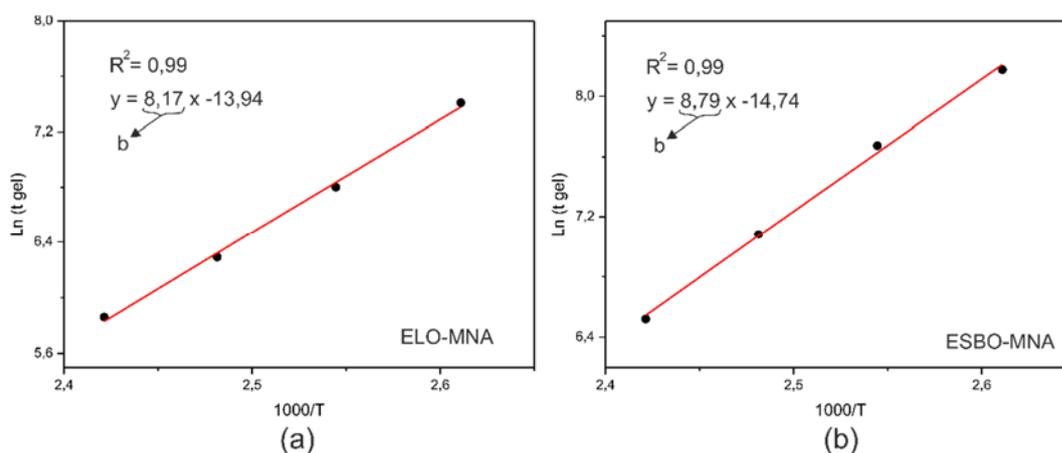


Figura 55. Representación de $\text{Ln}(t_{\text{gel}})$ vs. $1000/T$ de los sistemas a) ELO-MNA y b) ESBO-MNA. El t_{gel} fue determinado con el equipo gelnorm gel-time.

Los datos de E_a obtenidos mediante reometría oscilatoria, E_a , ELO $71,2\text{ kJ mol}^{-1}$ y E_a , ESBO $75,7\text{ kJ mol}^{-1}$, y los obtenidos mediante gelnorm-gel time, E_a , ELO $67,9\text{ kJ mol}^{-1}$ y E_a , ESBO $73,1\text{ kJ mol}^{-1}$, nos indican que se necesita menos energía para poder curar el sistema ELO-MNA que el ESBO-MNA y por tanto para obtener el sistema ELO-MNA totalmente curado se puede hacer con temperaturas más bajas o utilizando menos tiempo que en el sistema ESBO-MNA. Estos datos son consistentes con los resultados obtenidos mediante DSC ya que la temperatura de máxima reacción del ELO se produce a $175,7\text{ }^\circ\text{C}$ y la del ESBO ocurre a $183,2\text{ }^\circ\text{C}$. Además, los datos obtenidos de E_a son similares a los obtenidos en otros estudios, Qi Tao y col. determinó que la E_a de una resina epoxi curada con anhídrido es de $70,6\text{ kJ mol}^{-1}$ y de $62,8\text{ kJ mol}^{-1}$ cuando la resina contiene caolinita modificada [203], J. Karger-Kocsis y col. determinaron la E_a de una resina epoxi convencional en $52,9\text{ kJ mol}^{-1}$ y la de una resina epoxi basada en ESBO en $72,3\text{ kJ mol}^{-1}$ [204].

El tiempo de gel desempeña un papel clave en el proceso de fabricación, ya que conforme avanza el proceso de curado, la viscosidad de la resina aumenta debido a la formación de estructuras de alto peso molecular como consecuencia de las reacciones de reticulación. Esto tiene un efecto negativo en el flujo de la resina que puede producir problemas en el correcto llenado de la cavidad del molde. Por estas razones, la temperatura seleccionada como idónea para el sistema ELO-MNA fue de $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 horas y la temperatura seleccionada para el sistema ESBO-MNA fue de $105\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3,5 horas. Dichas temperaturas representan un buen equilibrio entre una buena procesabilidad de las

resinas en estado líquido, un tiempo de gel suficientemente largo que asegura el llenado completo de la cavidad del molde y la correcta eliminación de burbujas de aire. Por otro lado, es importante remarcar que las altas temperaturas conllevan a un proceso de reticulación muy rápido, que pueden generar tensiones internas perjudiciales.

C. Propiedades mecánica de los sistemas ELO y ESBO curados con MNA

Una vez se obtuvieron las muestras curadas se realizó la caracterización mecánica de estas. Los datos obtenidos en el ensayo de flexión muestran que la resina de base ELO tiene mayor resistencia y módulo de flexión que la resina de base ESBO como se muestra en la Figura 56, ya que la resistencia a flexión del sistema ELO-MNA es de 66,5 MPa y presenta un módulo de flexión de 1416,2 MPa mientras que el sistema ESBO-MNA tiene una resistencia a flexión de 32,3 MPa y el módulo de flexión es de 761,4 MPa. Este comportamiento es el esperado debido a la estructura de ambos aceites epoxidados (ver Figura 38), ya que el ELO presenta más grupos epóxidos que el ESBO y la reticulación que se genera es más elevada, por tanto los materiales obtenidos deben de ser más rígidos y por tanto más resistentes.

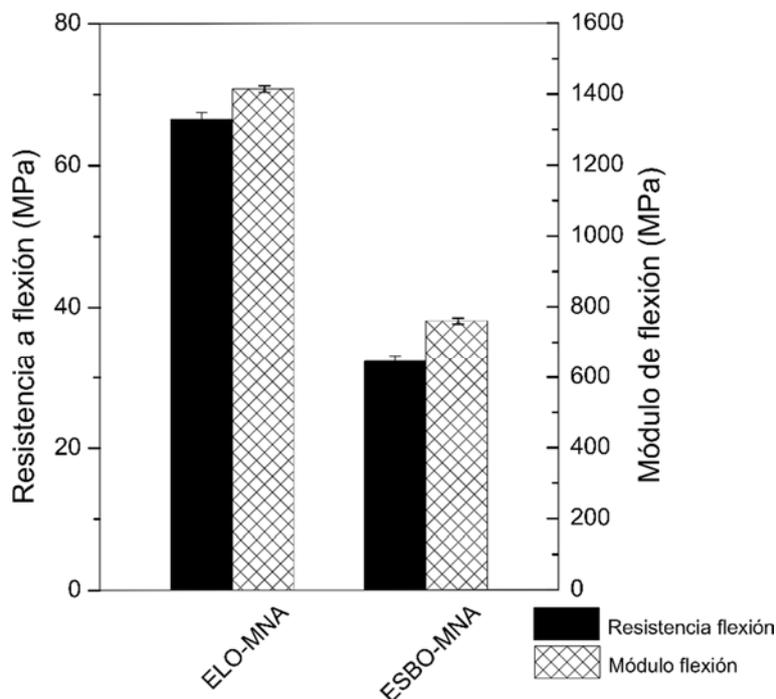


Figura 56. Gráfico comparativo de las propiedades a flexión de las resinas ELO-MNA y ESBO-MNA.

En la Tabla 22 se pueden observar las propiedades de energía absorbida en el impacto Charpy y de dureza de las muestras obtenidas con los sistemas ELO-MNA y ESBO-MNA. Se puede apreciar que tienen similar absorción de energía, entre 49 y 50 kJ m⁻². En cuanto a la dureza Shore D, se puede ver que la resina obtenida con ELO-MNA tiene mayor dureza (71,9) que la resina obtenida con ESBO-MNA (63,2).

Tabla 22. Energía de impacto Charpy y dureza Shore D de los sistemas ELO-MNA y ESBO-MNA.

Muestra	Energía a impacto (kJ m ⁻²)	Shore D
ELO-MNA	49,9 (13,4) ^a	71,9 (0,6)
ESBO-MNA	49,4 (6,8)	63,2 (2,1)

^aLos valores entre paréntesis corresponden a la desviación estándar.

Las propiedades mecánicas de los termoestables obtenidos con el agente entrecruzador MNA son más elevadas si los comparamos con los obtenidos utilizando el agente entrecruzador de la mezcla de anhídrido ftálico y maleico (PA/MA). En la Tabla 23 se puede apreciar que los materiales entrecruzados con MNA son materiales con mejor resistencia a flexión, ya que la muestra ELO-MNA presenta un valor de 66,5 MPa y la de la muestra ELO-PA/MA es de 35,8 MPa; la mejora de esta propiedad en las muestras de ESBO es más importante, ya que la muestra ESBO-MNA tiene una resistencia a flexión de 32,3 MPa mientras que la de la muestra ESBO-PA/MA es de 1,3 MPa. El módulo de flexión también sufre un importante incremento con el uso de MNA como agente entrecruzador, ya que la muestra ELO-MNA tiene un módulo de flexión de 1416,2 MPa, mientras que el de la muestra ELO-PA/MA es de 622,8 MPa. El mismo comportamiento se observa en las muestras obtenidas con ESBO, ya que el módulo de flexión de la muestra ESBO-MNA es de 761,4 MPa y el de la muestra ESBO-PA/MA es de 11,1 MPa. La energía de impacto Charpy que absorben las muestras curadas con MNA también es más alta, ya que la muestra ELO-MNA absorbe 49,9 kJ m⁻² mientras que la muestra ELO-PA/MA absorbe 4,2 kJ m⁻² y la muestra ESBO-MNA absorbe 49,4 kJ m⁻² en contra posición de la muestra ESBO-PA/MA que sólo absorbe 6,9 MPa. La otra propiedad mecánica que mejora con la utilización del MNA es la dureza Shore D, ya que la muestra ELO-MNA tiene una dureza Shore D de 71,9, la muestra ELO-PA/MA de 66,5, la muestra ESBO-MNA de 63,2 y la muestra ESBO-PA/MA 21,9.

Tabla 23. Comparación de las propiedades mecánicas de los termoplásticos basados en aceites epoxidados de linaza y soja utilizando dos agentes de entrecruzamiento diferentes: anhídrido metilnádico (MNA) y mezcla de anhídrido ftálico y maleico (PA/MA).

Muestra	Resistencia flexión (MPa)	Módulo flexión (MPa)	Energía impacto Charpy (kJ m ⁻²)	Shore D
ELO-MNA	66,5 (2,0) ^a	1416,2 (18,6)	49,9 (13,4)	71,9 (0,6)
ELO-PA/MA	35,8 (2,6)	622,8 (74,6)	4,2 (0,4)	66,5 (3,4)
ESBO-MNA	32,3 (1,6)	761,4 (16,6)	49,4 (6,8)	63,2 (2,1)
ESBO-PA/MA	1,3 (0,2)	11,1 (1,0)	6,9 (0,4)	21,9 (3,0)

^aLos valores entre paréntesis corresponden a la desviación estándar.

En la Figura 57 se pueden apreciar las propiedades de temperatura de reblandecimiento VICAT y la temperatura de flexión bajo carga (HDT) de los sistemas ELO-MNA y ESBO-MNA. Se puede observar que las muestras obtenidas con el sistema ELO-MNA presentan mayor temperatura VICAT (130,8 °C) y HDT (87,0 °C) que las muestras obtenidas con el sistema ESBO-MNA, que presentan una temperatura de reblandecimiento VICAT de 62,4 °C y una temperatura HDT de 50,4 °C. Este comportamiento es debido, como se ha visto anteriormente, a la estructura interna del material, ya que las muestras realizadas con ELO tienen más puntos de entrecruzamiento que las muestras realizadas con ESBO.

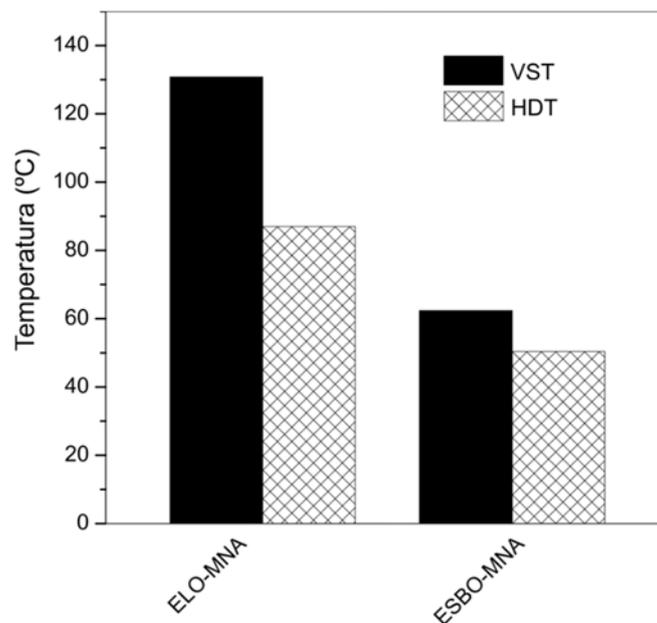


Figura 57. Gráfico comparativo de las propiedades VICAT y HDT de las resinas ELO-MNA y ESBO-MNA.

Las propiedades termomecánicas de los materiales termoestables curados con MNA también son superiores a los curados con PA/MA, tal y como se puede observar en la Tabla

24, ya que la temperatura VICAT de la muestra ELO-MNA es de 130,8 °C mientras que la de la muestra ELO-PA/MA es de 88,8 °C, en el caso del material ESBO-MNA la temperatura VICAT es de 62,4 y en cambio esta propiedad no se puede medir en la muestra ESBO-PA/MA porque está por debajo de la temperatura ambiente. La temperatura HDT presenta la misma tendencia que la temperatura VICAT, ya que la muestra ELO-MNA la presenta a 87,0 °C, la muestra ELO-PA/MA la tiene a 65,0 °C, la muestra ESBO-MNA a 50,4 °C y la temperatura HDT ESBO-PA/MA la tiene por debajo de la temperatura ambiente.

Tabla 24. Comparación de las propiedades termo-mecánicas de los termoplásticos basados en aceites epoxidados de linaza y soja utilizando dos agentes de entrecruzamiento diferentes: anhídrido metil náutico (MNA) y mezcla de anhídrido ftálico y maleico (PA/MA).

Muestra	Temperatura VICAT (°C)	Temperatura HDT (°C)
ELO-MNA	130,8	87,0
ELO-PA/MA	88,8	65,0
ESBO-MNA	62,4	50,4
ESBO-PA/MA	↓ t ^a amb.	↓ t ^a amb

El análisis morfológico obtenido mediante SEM de la superficie de fractura de las probetas rotas a flexión, muestra que la fractura del material termoestable ELO-MNA presenta una superficie lisa y homogénea con alguna grieta en la dirección de la rotura del material (Figura 58), este tipo de fractura coincide con la morfología típica de fractura de los materiales frágiles. En cambio se puede observar que la fractura de la muestra ESBO-MNA (Figura 59) presenta grietas mucho más abundantes, indicativo de que este material es más dúctil, tal y como se pudo apreciar en los resultados obtenidos mediante flexión. Esta alta densidad de microgrietas paralelas en la superficie de fractura, se produce durante el proceso de fractura de la resina por una mayor absorción de energía durante su formación.

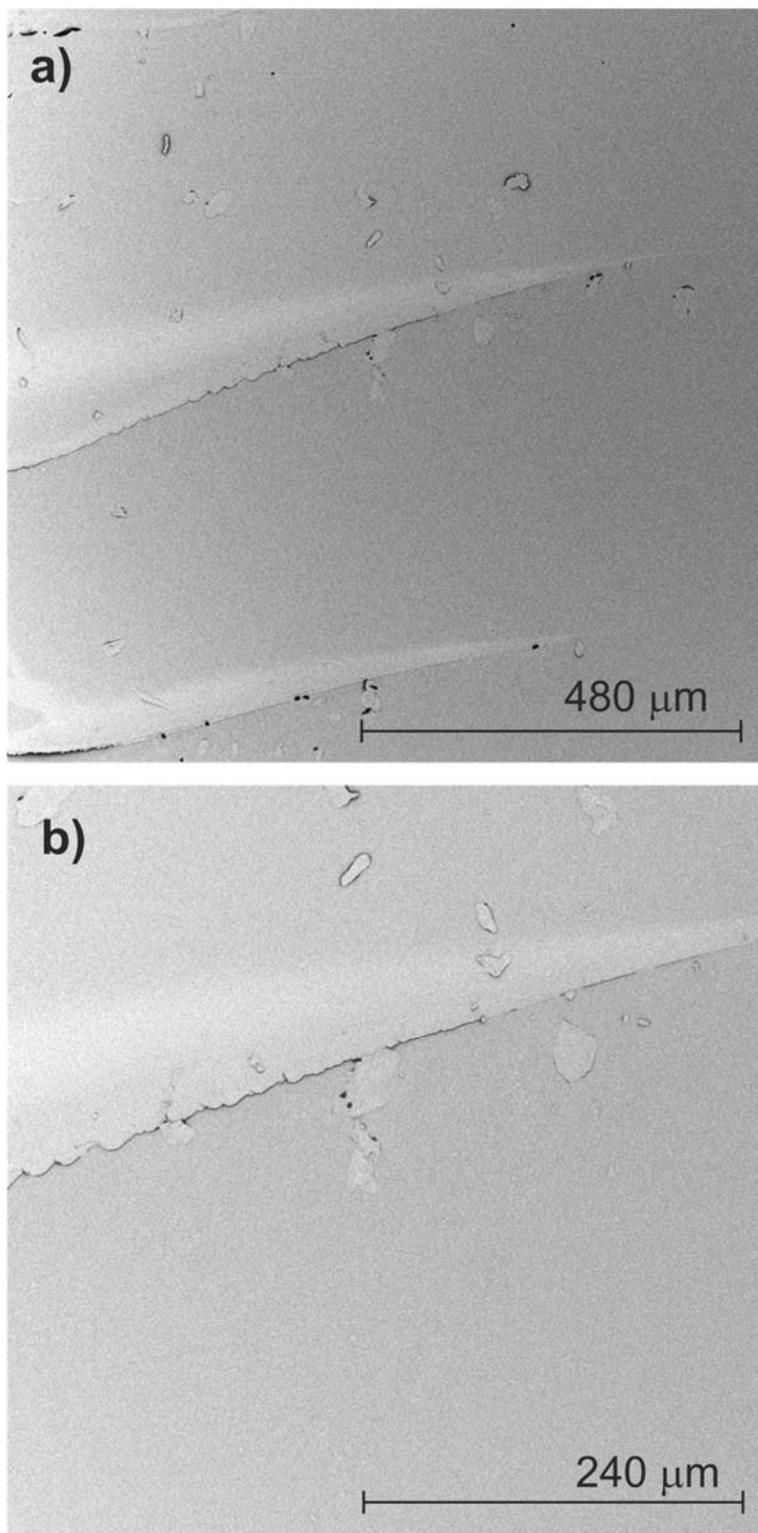


Figura 58. Micrográficas SEM de las muestras ELO-MNA a) a x250 aumentos y b) a x500 aumentos.

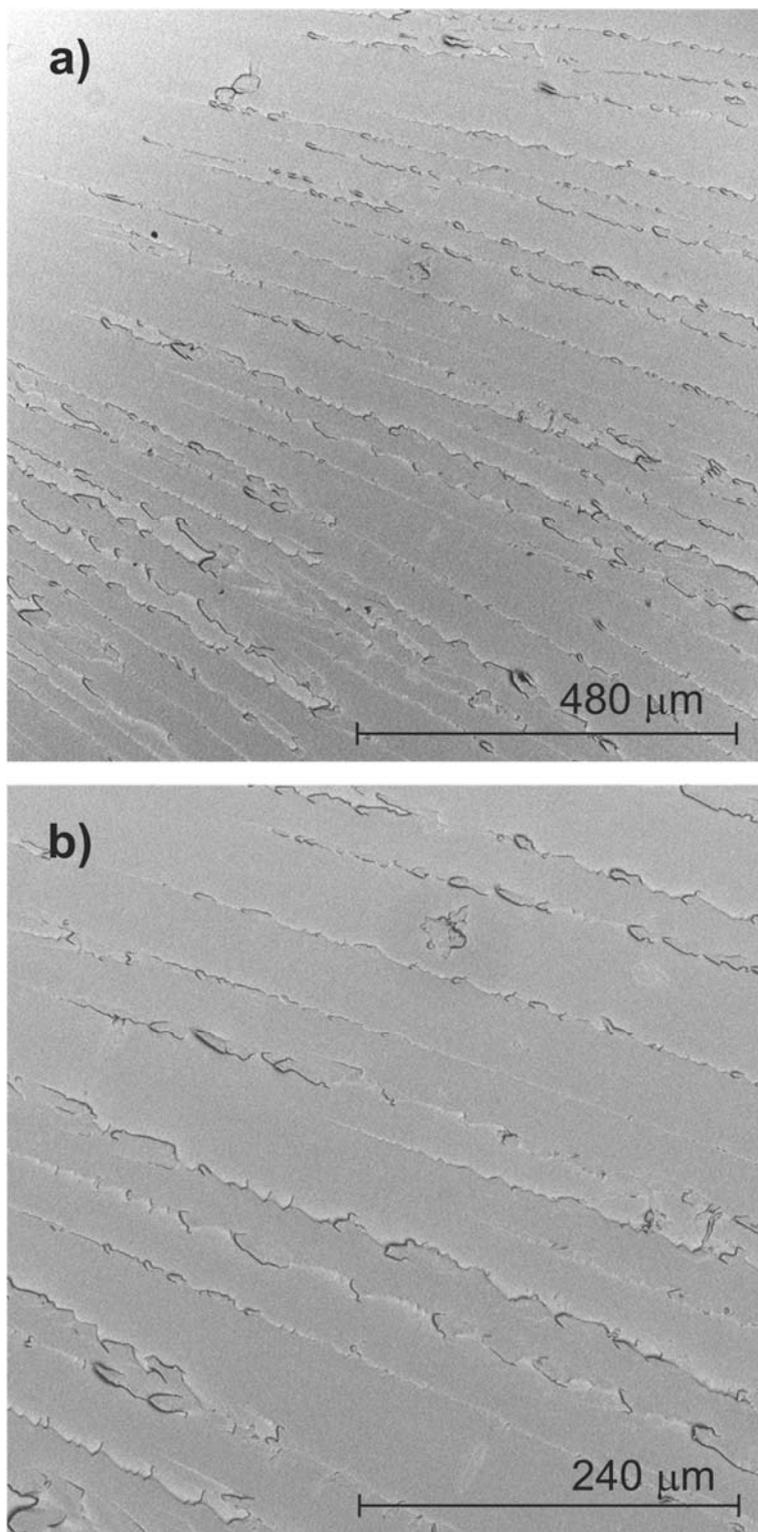


Figura 59. Micrografías SEM de las muestras ESBO-MNA a) a x250 aumentos y b) a x500 aumentos.

3.1.3.3 CONCLUSIONES PARCIALES

Los resultados descritos en este apartado demuestran que los materiales termoestables obtenidos utilizando el agente entrecruzante MNA presentan mejores propiedades que los obtenidos utilizando la mezcla PA/MA. En relación a las propiedades mecánicas, la resistencia a flexión de las muestras ELO-MNA es de 66,5 MPa mientras que la de las muestras ELO-PA/MA es de 35,8 MPa y el material ESBO-MNA tiene una resistencia a flexión de 32,3 MPa y el material ESBO-PA/MA la presenta a 1,3 MPa. Las propiedades termomecánicas también mejoran con la utilización de MNA como agente entrecruzador; por ejemplo la temperatura VICAT del material ELO-MNA es de 130,8 °C y la del material ELO-PA/MA es de 88,8 °C y con el ESBO ocurre lo mismo, la temperatura VICAT del material ESBO-MNA es de 62,4 °C y la del material ESBO-PA/MA está por debajo de la temperatura ambiente.

En cuanto al estudio del curado de ambas resinas, el DSC determinó que la reacción exotérmica en el sistema ELO-MNA es más intensa, ya que la integral normalizada fue de 118,9 Jg⁻¹ mientras que la integral normalizada del proceso exotérmico de curado del sistema ESBO-MNA fue de 81,4 Jg⁻¹, estos valores son coherentes con la estructura que presentan ambos aceites, ya que el ELO tiene más grupos epóxidos por molécula que el ESBO y por tanto la reacción de curado es más intensa. Además, el pico del proceso exotérmico, que indica la temperatura a la cual se producen más reacciones de entrecruzamientos entre los grupos epóxidos y los anhídridos cíclicos, se produce a temperatura más baja en el sistema ELO-MNA, a 175,7 °C, que en el sistema ESBO-MNA, 183,2 °C. Respecto a los resultados obtenidos mediante reometría oscilatoria también mostraron que las resinas basadas en el sistema ELO-MNA curan más rápido que las resinas basadas en el sistema ESBO-MNA, por ejemplo, a una isoterma de 100 °C el sistema ELO-MNA a 15000 s presenta un módulo de almacenamiento de 1x10⁶ MPa y el tiempo de gel, cuando $\delta = 45^\circ$, se produce a 4560 s; en cambio el sistema ESBO-MNA a 100 °C tiene un módulo de almacenamiento entre 1x10⁵ y 1x10⁶ MPa a los 20000s y el tiempo de gel se produce a 9008 s. Con estos datos, se determinó que la resina de base ELO necesita menos tiempo o temperatura de curado que la resina basada en ESBO y por tanto se determinó curar las resinas basadas en ELO a 100 °C durante 3 horas y la resina de base ESBO a 105 °C durante 3,5 horas. Con estos ciclos de curado se obtienen materiales completamente curados y se asegura una buena procesabilidad del material.

Por tanto, debido a las propiedades que presentan las muestras ELO-MNA y ESBO-MNA, estas pueden ser utilizadas como matriz en 'green composites', teniendo en cuenta

que el material ELO-MNA es más rígido y resistente que el material ESBO-MNA, debido a la estructura que presentan los aceites con los que están basados los materiales desarrollados.

3.2 ESTUDIO DE LOS FENÓMENOS DE INTERACCIÓN EN LA ENTRECARA FIBRA-MATRIZ EN SISTEMAS BASADOS EN RESINAS EPOXI DERIVADAS DE ACEITES VEGETALES EPOXIDADOS Y FIBRAS INORGÁNICAS.

3.2.1 INTRODUCCIÓN

La integridad estructural y la durabilidad de los materiales compuestos de matriz polimérica son críticamente dependientes de la estabilidad de la región situada en la entrecara fibra-matriz [205-207]. Además, es extremadamente importante los fenómenos de interacción en la entrecara fibra-matriz para entender el rendimiento general de los materiales compuestos de matriz polimérica. Varias técnicas micromecánicas han sido aceptadas para medir la resistencia a la cizalladura de la entrecara en materiales compuestos reforzados con fibra con matriz termoestable y termoplástica. Las técnicas usadas con más frecuencia incluyen: ensayo de extracción de fibra por tracción [208-210], test de fragmentación de una sola fibra (SFFT) [206, 211-213], microindentación, ...

En el ensayo de extracción de fibra por tracción, una fibra es embebida en una matriz en forma de disco o bloque delgado. Entonces la fibra es sometida a una carga de tracción mientras que el bloque o disco de matriz se mantiene fijo (Figura 60), provocando el deslizamiento y por último la extracción de la fibra. Este método no solo se utiliza en materiales compuestos de matriz polimérica, sino también en composites de matriz cerámica. Sin embargo, este método presenta algunas limitaciones asociadas con la escala de la prueba; existe una longitud máxima de fibra embebida, L_{max} , que en algunos casos es muy pequeña; lo que provoca dificultades experimentales y gran dispersión de datos, especialmente para sistemas compuestos que tienen una buena entrecara y diámetros de fibra pequeños. Por ejemplo en sistemas fibra de carbono-epoxi la L_{max} tiene que ser inferior a 1,0 mm. Además, la geometría que adquiera la resina en la zona superior de la probeta alrededor de la fibra durante el curado provoca grandes concentraciones de tensión y hace que la prueba sea inexacta [214].

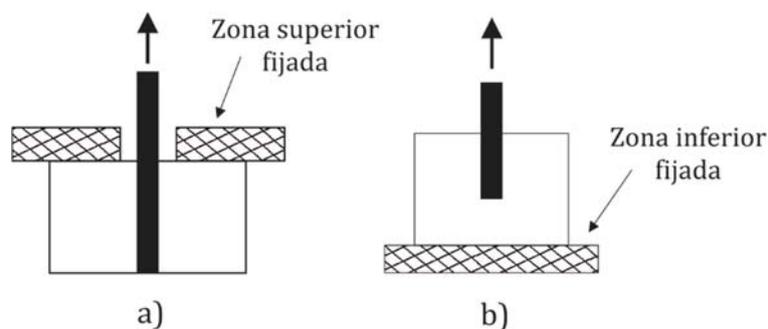


Figura 60. Esquema de varias geometrías de muestras que se utilizan en el ensayo de extracción de una sola fibra: a) muestra con matriz en forma de disco con la zona superior fija y b) muestra con matriz en forma de bloque con la zona inferior fijada [214].

Existe una variación de este ensayo que se denomina micro-despegue más comúnmente denominado “microdebond”. En esta prueba se aplica una pequeña cantidad de resina líquida sobre una fibra para formar una microgota concéntrica, como se puede observar en la Figura 61. La curvatura suave en el límite entre la fibra y la microgota reduce la concentración de tensión a diferencia del ensayo de extracción de una sola fibra, y por tanto la variabilidad de los resultados experimentales se reduce. Esta técnica se puede utilizar para casi cualquier combinación de fibra y polímero. Sin embargo, tiene serias limitaciones asociadas con la naturaleza de la muestra y la condición de carga [214].

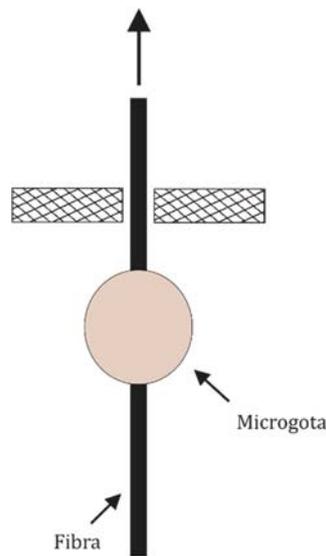


Figura 61. Esquema del ensayo micro-despegue [214].

La técnica de microindentación es similar al ensayo de extracción de una sola fibra, pero en vez de someter a la fibra a tracción se le somete a compresión. Con este ensayo se puede evaluar la entrecara de un material compuesto ya fabricado, sólo se tiene que preparar la superficie mediante pulido metalográfico. La microindentación utiliza un indentador de microdureza con diversas formas en las puntas y tamaños que aplica compresión en el extremo de una fibra de la superficie pulida (Figura 62). Esta técnica se utiliza ampliamente para materiales compuestos de matriz polimérica y también se ha extendido a materiales poliméricos de matriz cerámica donde, con frecuencia, aparecen dificultades en la preparación de muestras. Otras ventajas importantes son la capacidad de examinar compuestos reales, y la simplicidad y rapidez del ensayo [214].

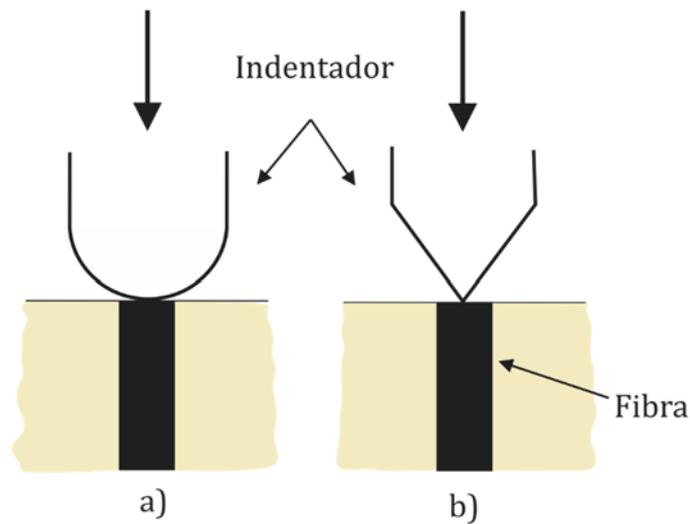


Figura 62. Esquema del ensayo microindentación usando a) un indentador esférico o b) un indentador de microdureza Vickers [214].

El test de fragmentación de una sola fibra, SFFT, consiste en embeber una sola fibra en una resina líquida termoestable para formar la muestra; entonces el sistema es curado completamente con las condiciones apropiadas de tiempo y temperatura. Después de esto, el material compuesto es sometido a tracción y la dirección de aplicación de la carga es la misma que la dirección de la fibra. Entonces el mecanismo de interacción en la entrecara de transmisión de cargas entre la matriz y la fibra induce una fuerza de tracción en la fibra. El esfuerzo axial en la fibra va aumentando conforme aumenta la fuerza aplicada a la probeta hasta que se llega a la resistencia máxima a tracción de la fibra (σ_f) y esta rompe en algún punto. Al seguir aumentando progresivamente la carga, el proceso de fractura de la fibra continúa hasta que los fragmentos de fibra son tan cortos que las fuerzas axiales inducidas no producen esfuerzos de tensión lo suficientemente altos para seguir rompiendo la fibra, como se muestra en la Figura 63 y, en última estancia, rompe la matriz. A la longitud final de fragmento de la fibra se denomina longitud crítica (l_c) [213, 215]. Este método es atractivo porque proporciona una inequívoca evaluación de la interacción en la entrecara, sin la complicación de tener que realizar un material compuesto a gran escala, y este requiere sólo una pequeña cantidad de material. Una ventaja de esto es que proporciona la posibilidad de realizar numerosas modificaciones superficiales de las fibras. Sin embargo, hay una controversia sin resolver en la literatura con respecto al uso de los datos obtenidos con la técnica SFFT para su uso en diseño de ingeniería, como la resistencia al esfuerzo cortante en la entrecara, τ [213]. Donde no hay controversia, es respecto al uso del ensayo para comparar las diferentes entrecaras fisicoquímicas en un sistema fibra-matriz.

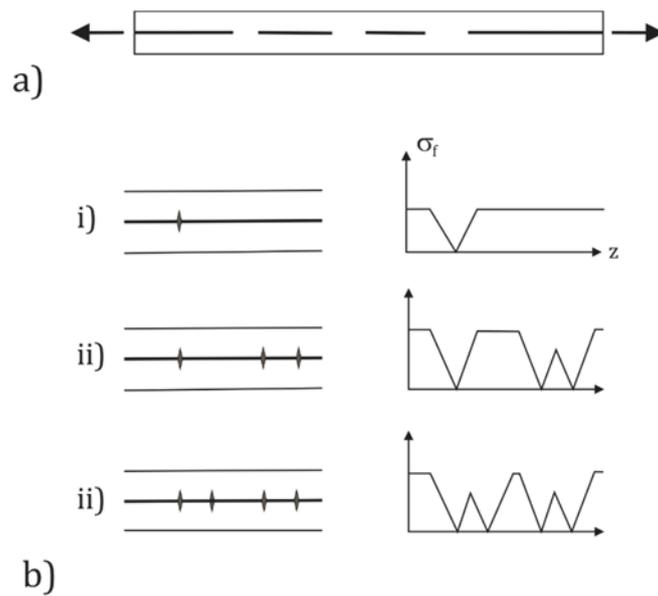


Figura 63. a) Esquema de probeta utilizada en el test de fragmentación de una sola fibra; b) representación esquemática de la fragmentación de la fibra, la fragmentación aumenta progresivamente bajo carga desde i) a iii) [214].

El método SFFT proporciona abundante información estadística; por ejemplo, el modo de fallo en la entrecara y el valor de τ , usando sólo unas pocas muestras. Sobre la base de la fuerza de equilibrio en un modelo micromecánico, Kelly y Tyson [216] mostraron que el esfuerzo cortante en la entrecara, denominado en inglés "interfacial shear strength" (IFSS), τ , viene dado por,

$$\tau = \frac{\sigma_f \cdot d}{2 l_c}$$

Ecuación 5

Donde d es el diámetro de la fibra, σ_f es la resistencia máxima a tracción de la fibra, y l_c es la longitud crítica de fragmentación.

Debido a la facilidad de preparación de las muestras y la pequeña cantidad de material que se necesita para realizar las probetas, se empleó la técnica SFFT para evaluar y comparar diferentes materiales compuestos y así predecir cuáles de ellos presentaran las mejores propiedades mecánicas.

En los últimos años ha habido un creciente interés en el desarrollo de resinas termoestables derivadas de recursos renovables como aceites vegetales epoxidados [217-

220], que son muy atractivos para la industria, ya que pueden proporcionar propiedades similares a las resinas epoxi tradicionales de base de petróleo. Además, se ha detectado un creciente interés en el uso de fibras de refuerzo alternativas al vidrio. En particular, es importante remarcar el creciente uso de fibras de basalto, que pueden ser utilizadas solas [221, 222] o en combinación con otras fibras [223]. También es importante tener en cuenta el creciente interés en el uso de fibras naturales como el cáñamo [224, 225], de lino [182] y el yute [183] como refuerzos en materiales compuestos poliméricos, pero el principal inconveniente de estas fibras es su sensibilidad a la absorción de humedad y sus propiedades mecánicas relativamente bajas.

Las fibras minerales, como las fibras de basalto o las fibras de pizarra, que se obtienen mediante tecnología de fusión, son muy interesantes como posibles candidatos a la sustitución de las fibras de vidrio. Ambos tipos de fibra, basalto y pizarra, tienen una composición química similar a las fibras de vidrio, ya que están compuestas principalmente por Al₂O₃, SiO₂, CaO, MgO, K₂O y Fe₂O₃ [26, 141, 142, 151, 226, 227], tal y como se puede observar en la Tabla 25 y las propiedades mecánicas son similares, incluso el módulo elástico de la fibra de basalto y de pizarra es superior al de la fibra de vidrio-E, Tabla 26. Además estos tipos de fibras, fibras minerales, presentan mejor estabilidad y mejores propiedades mecánicas que las fibras vegetales y pueden ser un buen sustituto de las fibras de vidrio.

Tabla 25. Composición química de diferentes tipos de fibras minerales: basalto, vidrio-E y pizarra [26, 103, 141, 142, 151].

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O
Basalto	56,8	16,9	9,7	2,4	-	10,8	1,0	5,0	1,0
Vidrio-E	52-58	12-16	16-25	0-5	5-10	0,05-0,4	0,2	0,5	0,3
Pizarra	53,5 - 58,8	15,1-20,9	0,3-10,1	1,9	-	6,7-15,7	2,3-3,0	0,5	1,9-2,4

Tabla 26. Propiedades generales de diferentes tipos de fibras minerales: basalto, vidrio-E y pizarra.

	Vidrio-E	Basalto	Pizarra
Densidad (g cm ⁻³)	2,58	2,67	2,68
Diámetro (µm)	7-45	17	15-23
Resistencia máxima (MPa)	2200-3500	2800-4800	2500-3000
Módulo elástico (GPa)	70	86-90	80-90

Por otro lado, para obtener materiales compuestos con propiedades óptimas es necesario funcionalizar las fibras para que exista una buena interacción entre la fibra y la matriz debido a que en la mayoría de los casos el refuerzo y la matriz es de distinta naturaleza y se genera una pobre entrecara entre ellas. La funcionalización de las fibras se puede realizar con diferentes métodos, como son el tratamiento con plasma [228-230], el uso de anhídrido maleico [150] o con el uso de agentes de acoplamiento como aminas [231, 232] o silanos [146, 233].

El objetivo principal de este apartado es desarrollar diversas combinaciones fibra-matriz basadas en aceites vegetales y fibras inorgánicas alternativas al vidrio y determinar cuál de ellos presentará óptimas propiedades. Para este fin se van a desarrollar dos apartados, en el primero, el 3.2.2, se va a estudiar la utilidad de diferentes agentes de acoplamiento silano (con funcionalidades amino y glicidil) para mejorar las interacciones fibra-matriz entre las fibras de basalto y resinas epoxi derivadas de recursos renovables, ELO y ESBO [178, 182, 185, 234, 235]. Para evaluar el efecto de los diferentes agentes de acoplamiento en sistemas compuestos por basalto-EVO se utiliza el ensayo SFFT y técnicas microscópicas para validar los resultados. Además, el esfuerzo cortante en la entrecara (IFSS) se estima mediante el enfoque Kelly-Tyson para cuantificar la eficacia de las diferentes funcionalidades de silano.

En el apartado 3.2.3, se procede a evaluar la utilidad de diferentes agentes de acoplamiento para mejorar las interacciones fibra-matriz entre fibras de pizarra y un termoestable epoxi derivado de recursos renovables, ELO. Para evaluar el efecto de los diferentes agentes de acoplamiento en sistemas compuestos por pizarra-ELO se utiliza el ensayo SFFT y técnicas microscópicas para validar los resultados.

3.2.2 ESTUDIO DE LOS FENÓMENOS DE INTERACCIÓN EN LA ENTRECARA EN SISTEMAS BASADOS EN MATRIZ DE TIPO EPOXI DE ORIGEN RENOVABLE Y FIBRA INORGÁNICA DE BASALTO. EFECTO DEL TRATAMIENTO CON SILANOS.

3.2.2.1 EXPERIMENTAL

A. Materiales

Las matrices utilizadas para la realización de las muestras son a base de ELO y ESBO y su formulación está detallada en el apartado 3.1.3, página 123.

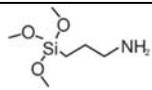
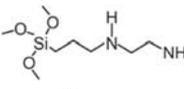
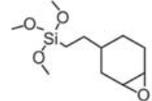
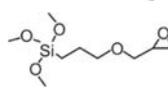
Las fibras de basalto fueron suministradas por Basaltex (Wevelgem, Bélgica) con apresto de silano y un diámetro nominal de 17 μm ; las propiedades de las fibras de basalto se pueden observar en la Tabla 27.

Tabla 27. Propiedades generales de la fibra de basalto.

Propiedad	Valor
Densidad del filamento sin apresto (g cm^{-3})	2,67
Punto de fusión ($^{\circ}\text{C}$)	1350
Diámetro del filamento (μm)	17
Tipo de apresto	Silano
Módulo de elasticidad (GPa)	85
Rango de temperaturas de uso ($^{\circ}\text{C}$)	-250 – 550

La modificación superficial de las fibras de basalto se llevó a cabo mediante procesos convencionales de silanización empleando silanos con diversas funcionalidades, de tipo amina y epoxi para mejorar el anclaje a la fibra y a la matriz. Todos los silanos fueron suministrados por Sigma-Aldrich (Schnelldorf, Alemania). En la Tabla 28, se muestra su estructura química.

Tabla 28. Estructura química y designación de los silanos usados para mejorar las interacciones fibras de basalto-matriz y la nomenclatura de las muestras de los compuestos correspondientes.

Nomenclatura de los silanos	Tipo de silanos	Estructura	Nomenclatura de las fibras de basalto tratadas con silano
Silano A	(3-aminopropil)trimetoxisilano		Basalto A
Silano B	[3-(2-aminoetilamino)propil]-trimetoxisilano		Basalto B
Silano C	Trimetoxi[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-il)etil]silano		Basalto C
Silano D	(3-glicidiloxipropil)trimetoxisilano		Basalto D

B. Tratamiento con silano de las fibras de basalto

Antes de realizar el tratamiento con silanos a las fibras, estas se calentaron en una estufa a 350 °C durante 2 horas para eliminar ensimajes previos que se han podido aplicar sobre la fibra en la manufactura (por ejemplo, aglutinantes, agentes de acoplamiento, ...); como todos ellos son de naturaleza orgánica, pueden ser eliminados a esta temperatura.

La solución con silanos se preparó diluyendo un 1% en peso de silano en una solución agua-acetona (50-50 relación volumen); entonces las fibras de basalto se sumergieron en la solución de silano durante 1 hora; después las fibras se secaron a temperatura ambiente durante 24 horas.

Para verificar que los diferentes tratamientos realizados con silanos fueron eficientes, se observó la superficie de las fibras usando microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM, ZEISS ULTRA; Oxford Instrument), la fuente de haz de electrones tiene una resolución de 1nm. Con esta técnica se obtienen imágenes SEM de alta resolución y las fibras de basalto no necesitan ningún recubrimiento.

C. Preparación de las muestras para el test de fragmentación de una sola fibra

La resina líquida para la colada se preparó con un ratio de 0,9 (AEW:EEW) para ambos sistemas, MNA:ELO (0,9:1) y MNA:ESBO (0,9:1). Se añadió un 1% en peso de 1,2-propanodiol y un 2% en peso de 1-metil imidazol (con respecto al peso total de MNA:ELO y

MNA:ESBO) y todos los componentes se mezclaron hasta obtener una buena homogeneización, a temperatura ambiente.

Las muestras se prepararon en un molde de politetrafluoretileno (PTFE) diseñado con diferentes cavidades para situar las fibras de forma individual (Figura 64). Primero las fibras individuales se colocaron de forma adecuada en el molde, centradas en las cavidades y fijadas con adhesivo en los extremos. Entonces, las resinas líquidas basadas en ELO o ESBO se colaron en el interior del molde. Por último, el molde se introdujo en una estufa para llevar a cabo el entrecruzamiento de la resina. En particular, el sistema ELO-MNA se curó a 100 °C durante 3 horas, mientras que el sistema ESBO-MNA se entrecruzó a 105 °C durante 3,5 horas. Se obtuvieron 5 muestras de cada material para su posterior evaluación mediante SFFT.

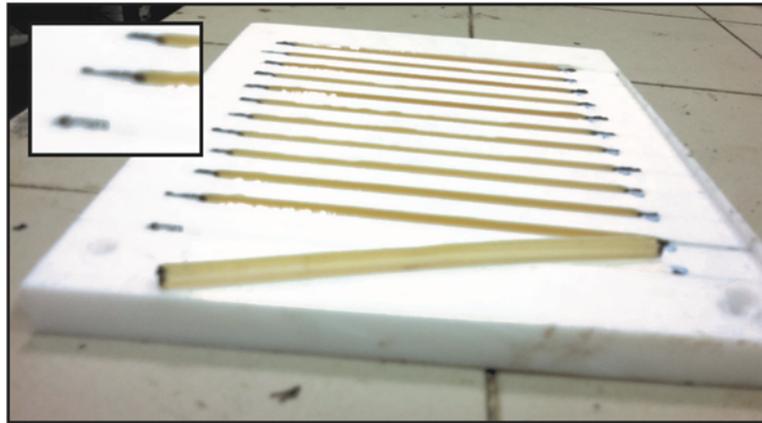


Figura 64. Fotografía del molde de PTFE utilizado para realizar las muestras de SFFT.

D. Determinación de los parámetros Weibull y el esfuerzo cortante en la entrecara

El test de fragmentación de una sola fibra se realizó usando una máquina universal de ensayos Lloyd Instrument, modelo LR 30K (Lloyd Instruments Ltd, Bognor Regis, West Sussex, UK) con una célula de carga de 30 kN y una velocidad de aplicación de carga de 1 mm min⁻¹. Las imágenes de las muestras se obtuvieron con un microscopio óptico Hund H600 (Helmut Hund GmbH, Wetzlar, Alemania) y las medidas de las fracciones de la fibra embebida se llevaron a cabo directamente de las imágenes tomadas con el microscopio.

Como se ha comentado anteriormente, el principio general de SFFT se fundamenta en que debido a la fuerza aplicada, la fibra continua se va fragmentando progresivamente

en cortos fragmentos hasta que los fragmentos son tan cortos que no pueden romperse más (ver Figura 63). La longitud crítica de la fibra se define como el fragmento de fibra más pequeño que se genera debido a la fuerza aplicada y que no puede seguir rompiendo [213, 236]. La siguiente ecuación puede ser usada para determinar la longitud crítica de la fibra [213, 215].

$$l_c = \frac{4}{3}l_0 \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde la l_0 es el parámetro de escala obtenido mediante la función de distribución Weibull.

La relación entre la resistencia a la tracción de la fibra, el diámetro de la fibra, la longitud de los fragmentos y el esfuerzo cortante interfacial, τ , fue dada por Kelly-Tyson en 1965, ecuación 5 [216]. La amplia distribución de los valores de τ se obtiene como resultado de la distribución aleatoria y heterogeneidades de defectos en las fibras. Los datos obtenidos, tanto para la longitud de los fragmentos y la resistencia de la fibra, se pueden aproximar utilizando la distribución Weibull, y estas distribuciones se pueden combinar para calcular τ . La función de distribución Weibull para dos parámetros se puede escribir de forma simplificada como,

$$F(l) = \exp \left[- \left(\frac{l}{l_0} \right)^\alpha \right] \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde $F(l)$ es la probabilidad de supervivencia de la longitud de la fibra l , l_0 es el parámetro de escala, α es el parámetro de forma (o módulo de Weibull) en la distribución Weibull para la relación de aspecto. El parámetro de forma, α , es adimensional y representa la pendiente que describe el grado de variación de la tasa de fallos. El valor medio, F , es una probabilidad estimada,

$$F = \frac{i}{N+1} \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde N es el número total de fragmentos, e i es el número de orden o de registro. Para evaluar el parámetro l_0 y α , la ecuación 7 se puede reorganizar en forma lineal como,

$$\text{Ln}[-\text{Ln}(F(l))] = \alpha \text{Ln}(l) - \alpha \text{Ln}(l_0) \quad \text{Ecuación 9}$$

Entonces, representando $\text{Ln}[-\text{Ln}(F(l))]$ frente a $\text{Ln}(l)$ se obtiene una línea recta cuya pendiente es α y M es la intersección con el eje Y. El parámetro de escala l_0 se calcula como,

$$l_0 = \exp\left(\frac{M}{\alpha}\right) \quad \text{Ecuación 10}$$

Finalmente, el esfuerzo cortante interfacial (*IFSS*) se puede estimar mediante la ecuación 5 y ecuación 6 como,

$$IFSS = \tau = \frac{3 \sigma_f d}{8 l_0} \quad \text{Ecuación 11}$$

E. Determinación de la resistencia a tracción de la fibra

Las medidas de la resistencia a tracción de las fibras de basalto se realizaron con una longitud fijada de 20 mm. Para preparar las muestras y poder realizar el ensayo con longitud de fibras de 20 mm se realizó una plantilla de papel con un hueco central de 20 mm y las fibras se fijaban a la plantilla con adhesivo (Figura 65). La resistencia de las fibras se obtuvo usando la misma máquina universal de ensayos anteriormente mencionada (Lloyd Instrument, model LR 30K) con una célula de carga de 20 N y una velocidad de aplicación de carga de 1 mm min⁻¹; para analizar la resistencia de las fibras se utilizó la distribución estadística Weibull.

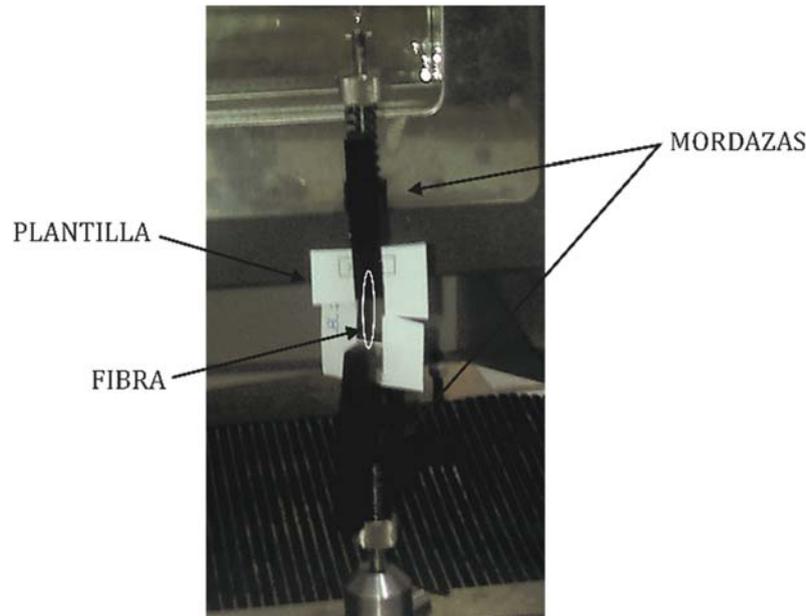


Figura 65. Fotografía del proceso de ensayo de tracción de las fibras de basalto para la determinación de su resistencia a tracción.

3.2.2.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. Análisis de las fibras de basalto

Las fibras de basalto son frágiles y susceptibles de deteriorarse (reducción de la resistencia a tracción) debido a la oxidación y defectos superficiales de las fibras. Por esta razón y debido a que el proceso de producción de la fibra genera fibras sin un diámetro constante en toda la longitud de la misma, la distribución de la resistencia a tracción de las fibras es relativamente amplia. Por ello, para obtener valores representativos, es conveniente llevar a cabo el análisis mediante distribución de Weibull. En la Tabla 29 se puede observar la resistencia a tracción de las fibras de basalto sin tratar y tratadas con diferentes silanos, obtenidas tras el ensayo a tracción de las fibras; una vez analizados los resultados mediante distribución de Weibull. Se puede apreciar que las fibras de basalto tratadas con silano tienen mayor resistencia a tracción que las fibras de basalto sin tratar (1487 MPa). El valor más alto de resistencia a tracción se obtiene con el amino-silano B (basalto B) con un valor de 1651 MPa. También se puede ver que la dispersión de los resultados se reduce (desviación estándar) cuando las fibras están tratadas; esto indica un posible relleno con los silanos en los huecos o defectos que hay en la superficie de las fibras [237].

Tabla 29. Valores numéricos de la resistencia a tracción de las fibras de basalto tratadas y sin tratar analizadas mediante distribución Weibull.

Fibra	Número de muestras	Resistencia a tracción (MPa)	Módulo de Weibull (α)
Basalto sin tratar	22	1487 (492) ^a	2,89
Basalto A	22	1572 (329)	4,55
Basalto B	20	1651 (464)	3,05
Basalto C	19	1499 (240)	5,75
Basalto D	21	1523 (325)	4,59

^aLos valores entre paréntesis corresponden a la desviación estándar.

La Figura 66, Figura 67, Figura 68, Figura 69 y Figura 70 muestran imágenes FESEM de las fibras de basalto tratadas con diferentes silanos. Las fibras de basalto no tratadas, sólo calentadas a 350 °C, muestran una superficie relativamente lisa y limpia. El tratamiento con silanos promueve la formación de una fina capa de silano que se adhiere fuertemente a la superficie del basalto a través de la reacción entre los grupos alcoxi hidrolizados del silano y los grupos funcionales hidroxilo de la superficie de la fibra de basalto. Por otro lado, la funcionalidad amino o glicidil del silano aún se mantiene activa para reaccionar posteriormente con la resina epoxi y obtener una buena interacción entre la fibra-matriz.

La superficie de las fibras de basalto tratadas con silano (Figura 67, Figura 68, Figura 69 y Figura 70) se caracteriza por tener una superficie rugosa debido al anclaje de los silanos. Como se puede ver en la Figura 67, que corresponde a la fibra de basalto tratada con el silano A, la superficie de la fibra es la menos rugosa, lo que implica que el tratamiento realizado es más débil que los otros, y que como se comentará posteriormente, las fibras con este tratamiento tienen menos interacción con las resinas.

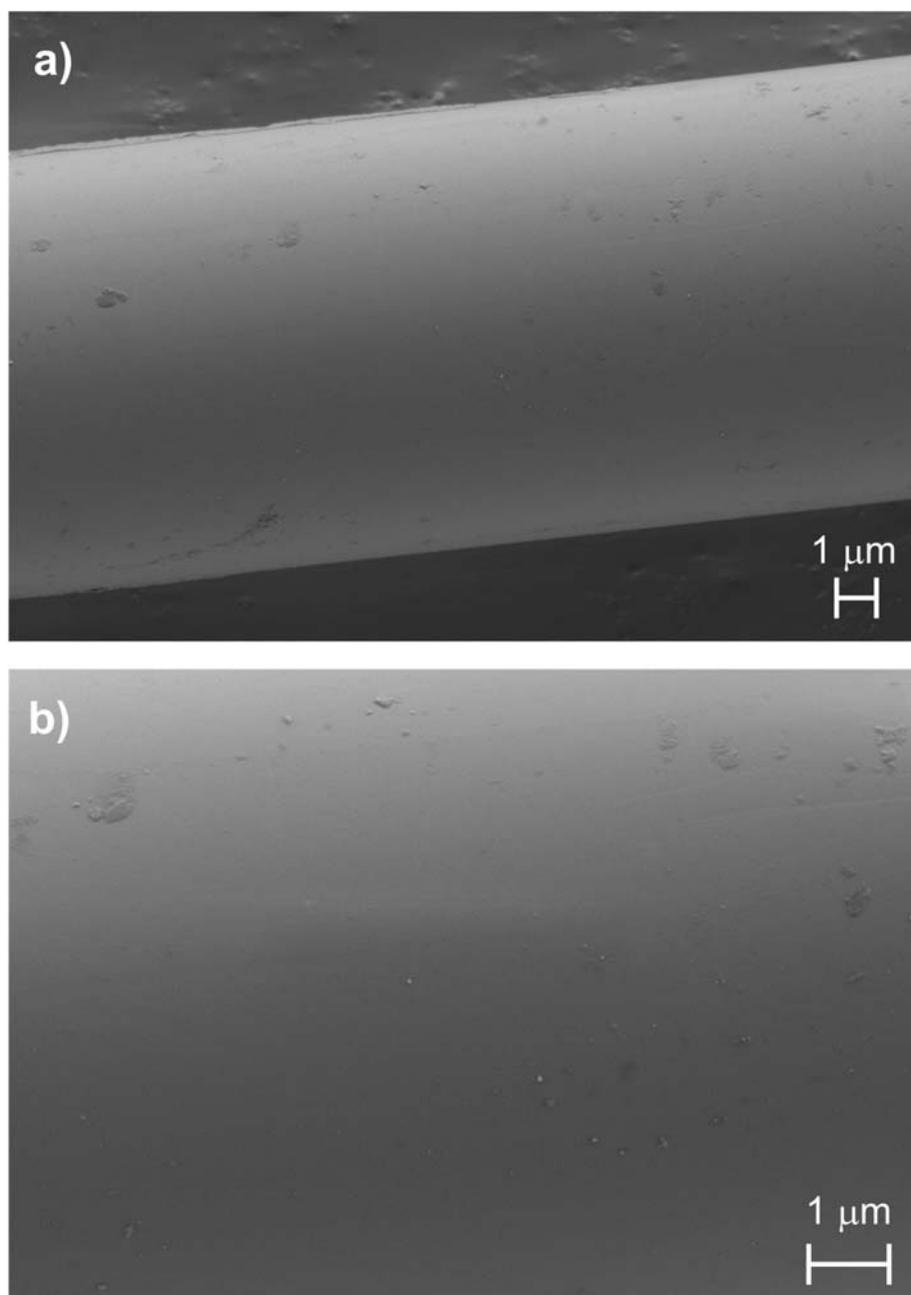


Figura 66. FESEM de las fibras de basalto TT a) a x5000 aumentos y b) a x10000 aumentos.

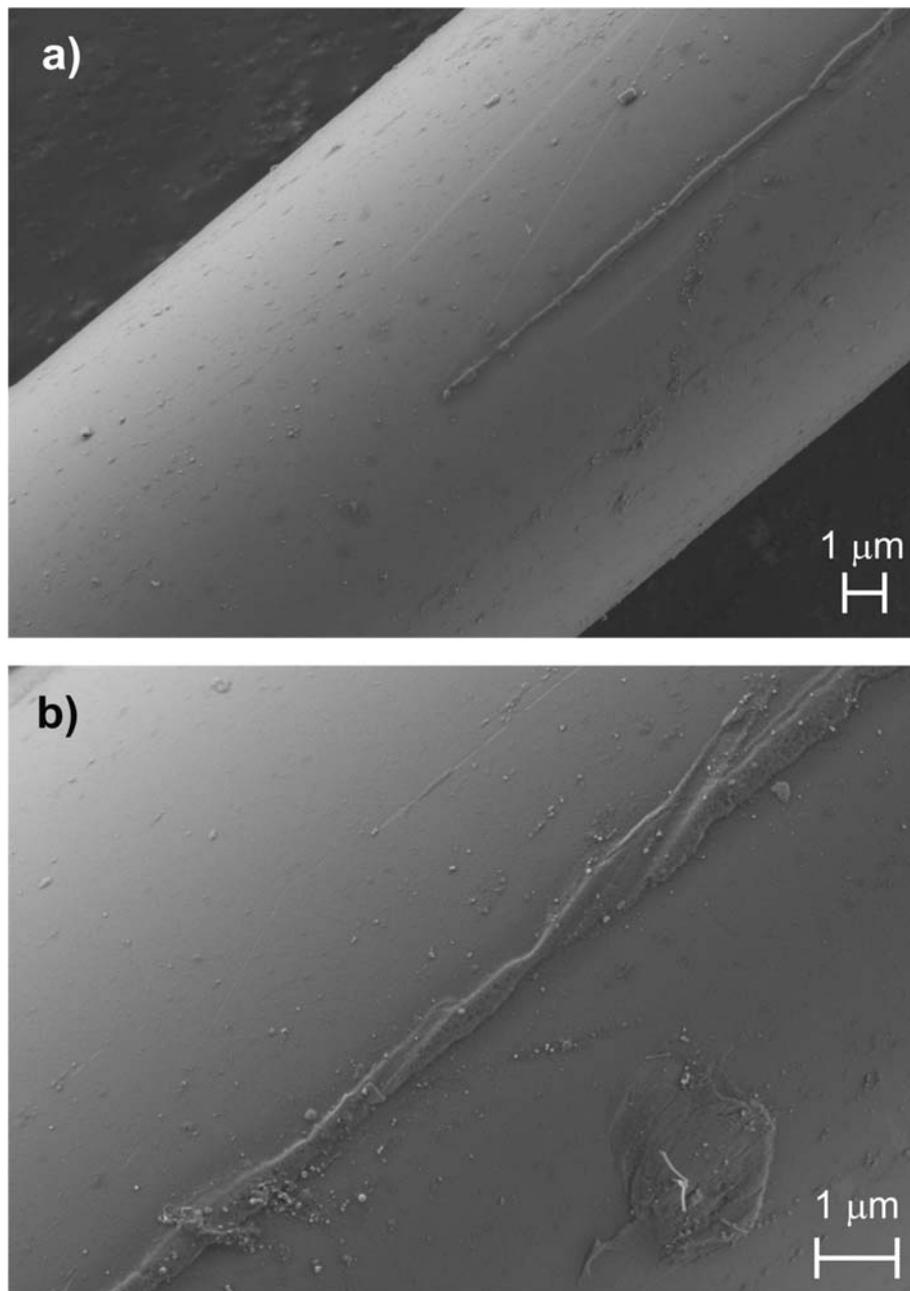


Figura 67. FESEM de las fibras de basalto A a) a x5000 aumentos y b) a x10000 aumentos.

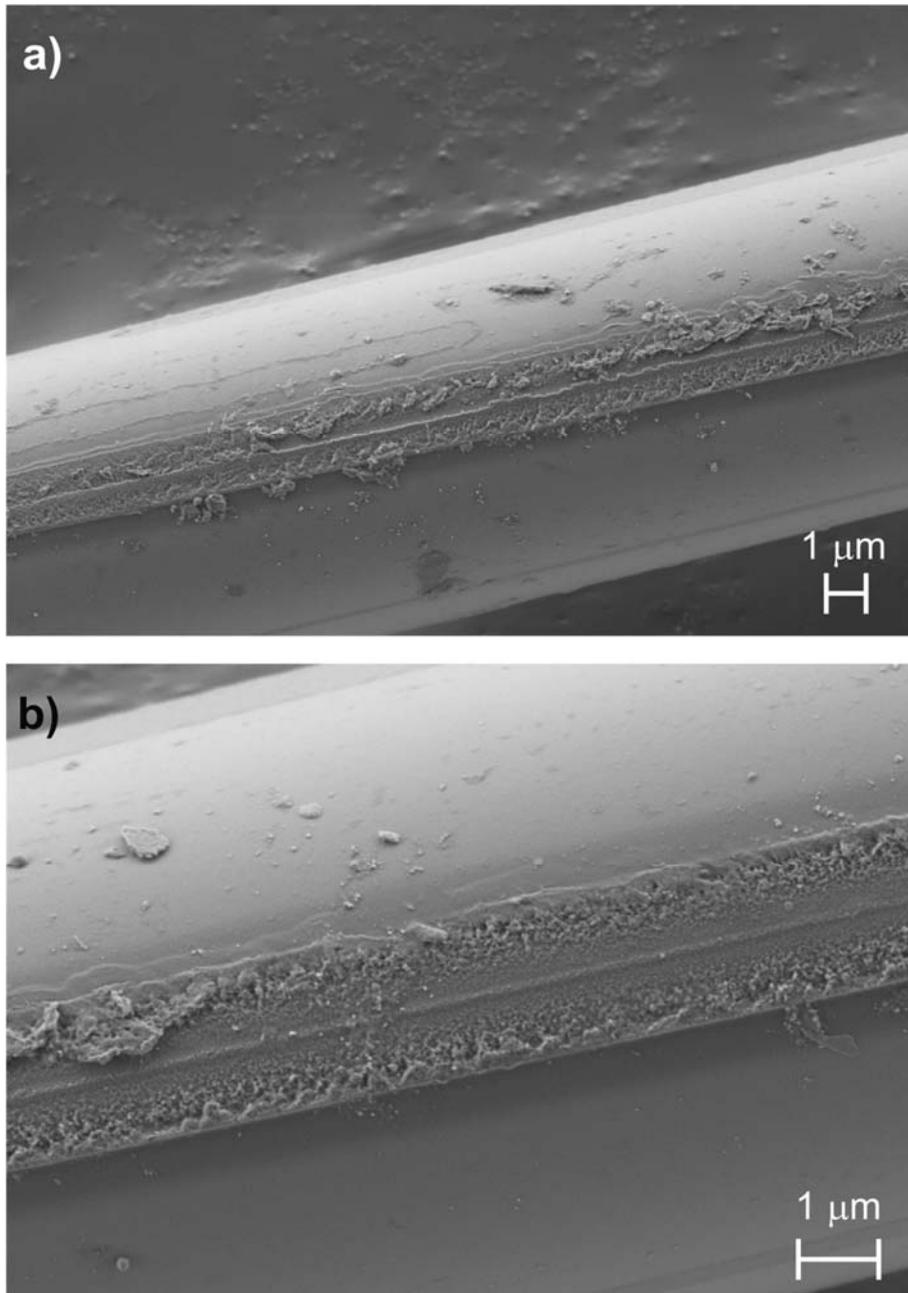


Figura 68. FESEM de las fibras de basalto B a) a x5000 aumentos y b) a x10000 aumentos.

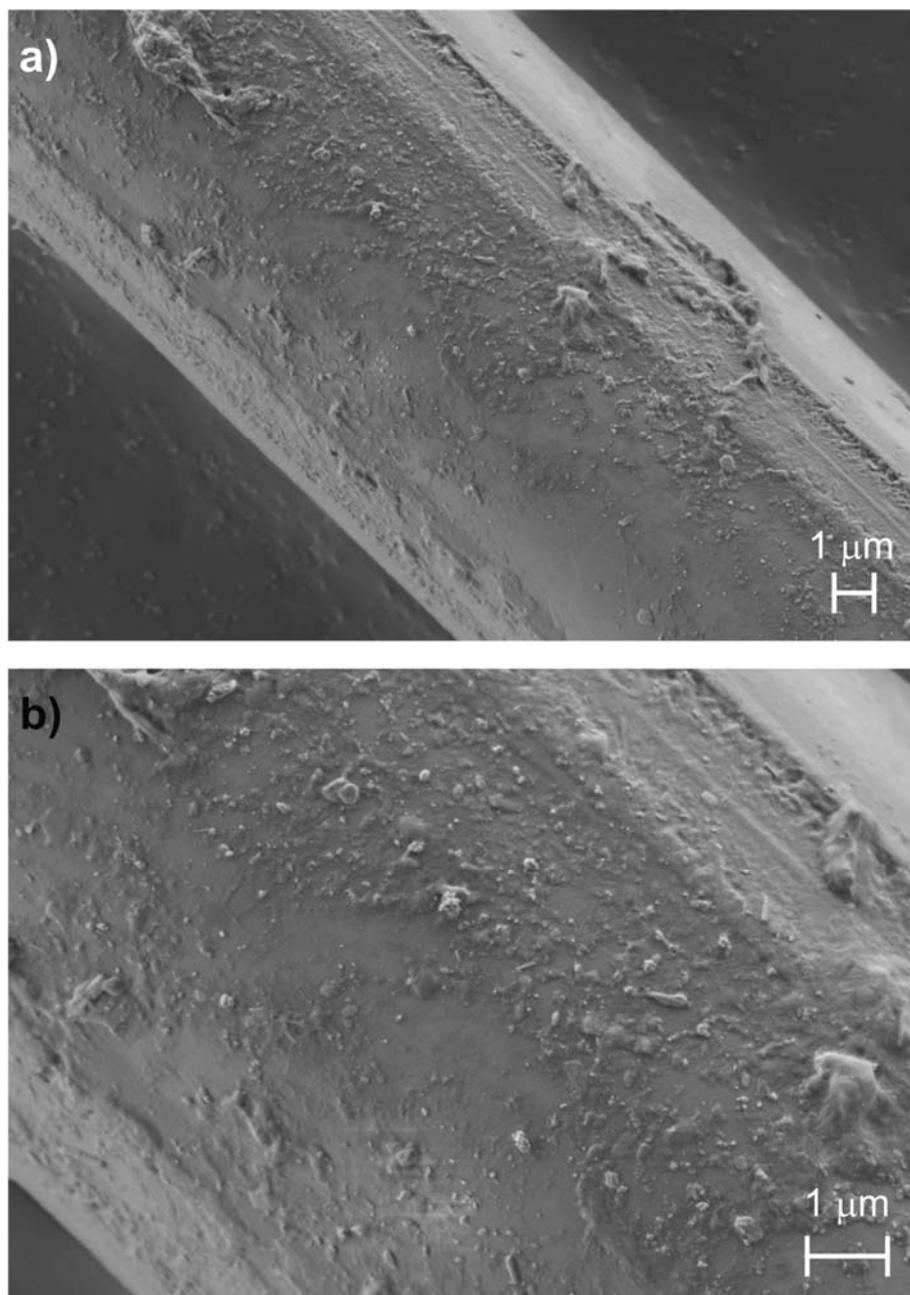


Figura 69. FESEM de las fibras de basalto C a) a x5000 aumentos y b) a x10000 aumentos.

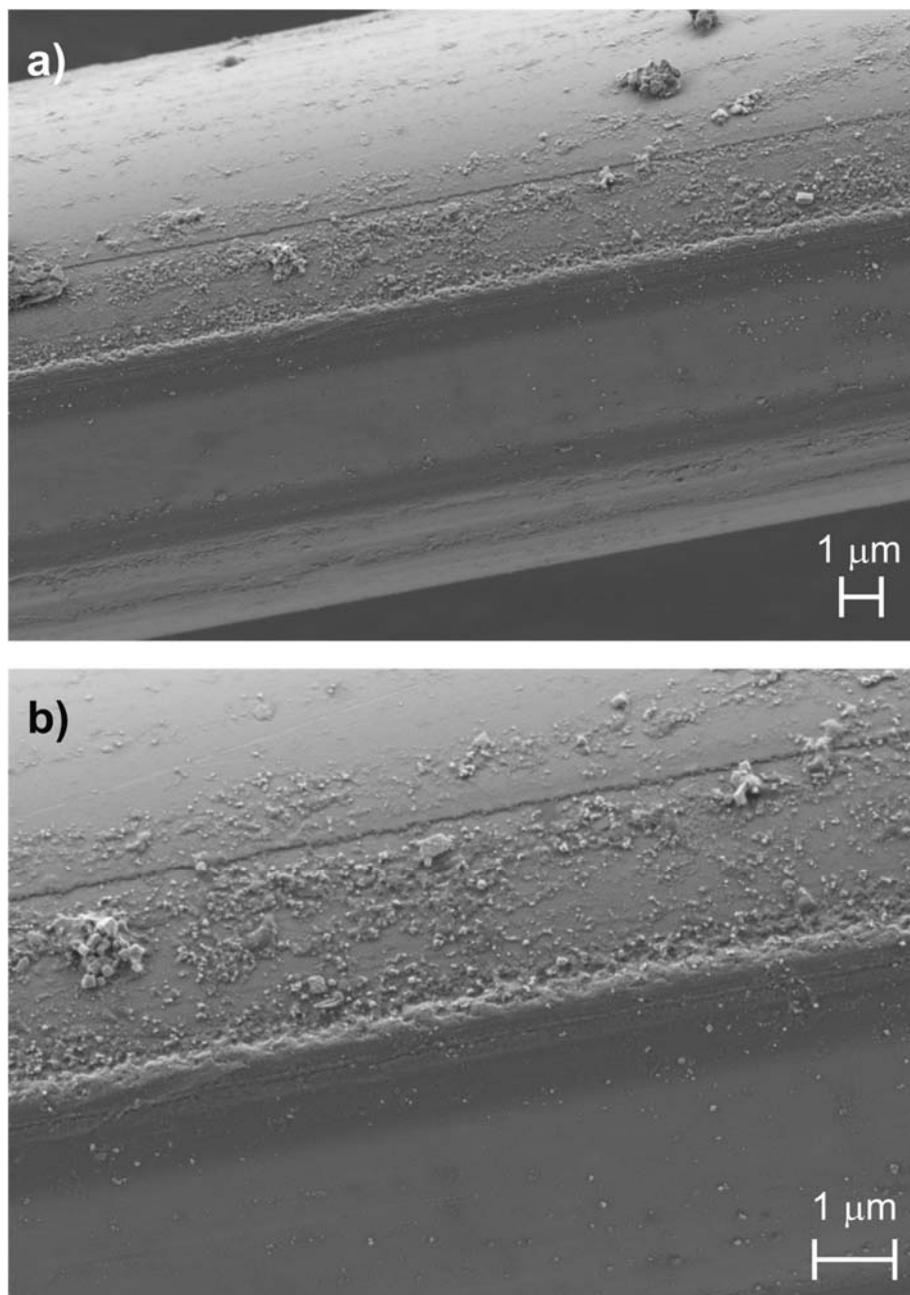


Figura 70. FESEM de las fibras de basalto D a) a x5000 aumentos y b) a x10000 aumentos.

B. Esfuerzo cortante interfacial (IFSS) de composites de ELO y ESBO con fibras de basalto

Una vez obtenidas las probetas, que se realizaron embebiendo las diferentes fibras de basalto en las matrices ELO-MNA o ESBO-MNA y someténdolas al proceso de curado, se traccionaron con una velocidad de aplicación de carga muy baja, 1 mm min^{-1} , para promover que la fibra fuera rompiendo en fragmentos cada vez más pequeños conforme aumentara el esfuerzo de tracción hasta que la fibra no pudiese absorber más energía y entonces la matriz, al no poder transferir la carga a la fibra, empezara a soportar ella el esfuerzo hasta la rotura del material. Seguidamente, las muestras sometidas al esfuerzo de tracción se observaron con un microscopio óptico para determinar la longitud de los diferentes fragmentos de las fibras que se obtienen para después llevar a cabo un análisis estadístico mediante la distribución de Weibull.

En la Figura 71 se puede observar una fotografía óptica de varias muestras con fibra fracturadas de (a) una muestra compuesta por la matriz ELO-MNA y fibra de basalto sin tratar, y (b) una muestra compuesta por la matriz ELO-MNA y fibra de basalto C. En las imágenes se puede observar la fibra como una línea recta grisácea y la matriz es el fondo amarillento. Además también se puede observar que los puntos de fractura de la fibra se generan formando dos triángulos unidos por uno de los vértices, ver Figura 72.

En la Figura 71.b, se puede observar que la longitud de los fragmentos de la fibra de basalto C son más cortos que en el caso del basalto sin tratar (Figura 71.a) lo que significa que el IFSS será mayor según la ecuación de Kelly y Tyson (ecuación 5). Además, cuanto más pequeñas son las fracturas en la fibra significa que se produce una mejor transferencia del esfuerzo de tracción de la matriz a la fibra.

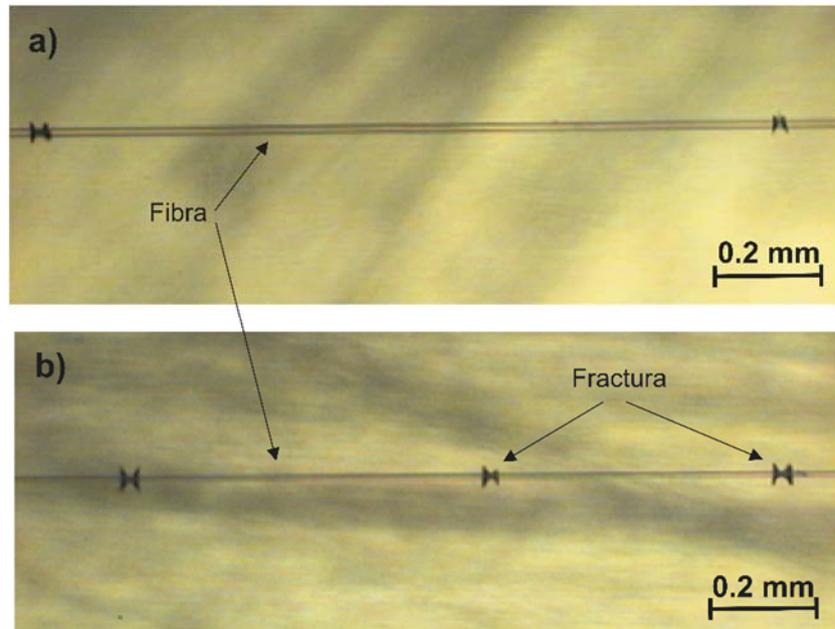


Figura 71. Fotografía óptica de SFFT de (a) composite de la fibra de basalto sin tratar-ELO-MNA; y (b) sistema basalto C-ELO-MNA.

En la Figura 73 se puede observar una fotografía óptica de varias muestras de ESBO con fibra fracturadas de (a) fibra de basalto sin tratar, y (b) fibra de basalto tratado con el silano C. Como ocurre con el caso de las muestras de ELO, Figura 71, se aprecia que los fragmentos de fibra son más pequeños cuando la fibra es tratada con silano, lo que indica una mejora en la transferencia de esfuerzos.

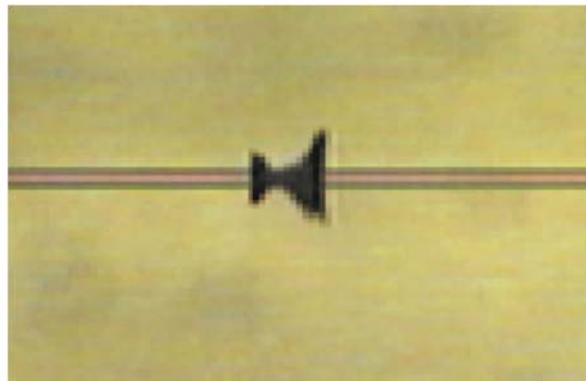


Figura 72. Detalle de la fractura producida en una fibra de basalto embebida en una matriz basada en ESBO-MNA.

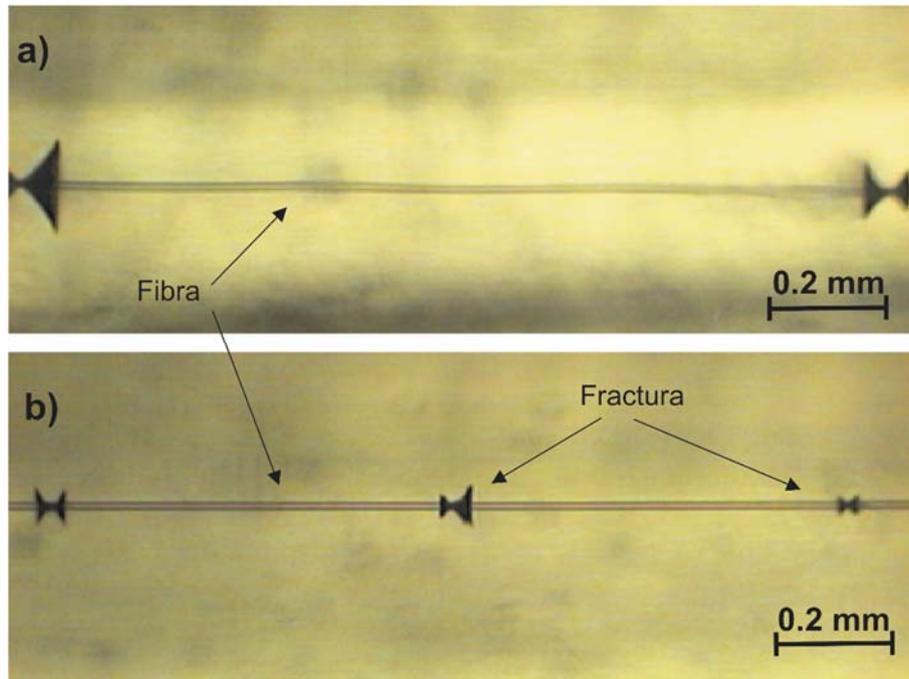


Figura 73. Fotografía óptica de SFFT de (a) composite de la fibra de basalto sin tratar-ESBO-MNA; y b) sistema basalto C-ESBO-MNA.

Una vez terminadas todas las longitudes de fractura generadas en las muestras se realiza el análisis de los resultados utilizando la distribución de Weibull según la ecuación 8 y la ecuación 9 y usando un programa de cálculo. En la Figura 74.a se puede observar la distribución de Weibull de los datos teóricos y experimentales de todas las muestras obtenidas con la matriz ELO y en la Figura 74.b se puede ver la distribución Weibull de las muestras fabricadas con la matriz ESBO. En ellas se puede observar que en todos los materiales los datos experimentales obtenidos son consistentes con la distribución teórica de Weibull. También se aprecia que las longitudes de fractura de las muestras con el basalto sin tratar, con ambas matrices, son siempre más grandes que el resto de las muestras realizadas con fibras tratadas, esto es debido a que la interacción que se genera entre la fibra sin tratar y las matrices es débil y por tanto la matriz no puede transferir la carga correctamente a la matriz y se traduce en que los segmentos de fibra son más grandes. Además a simple vista también se puede observar que en ambos sistemas la fibra de basalto C es la que proporciona longitudes de fibra más pequeñas y por tanto es de esperar que es la que ofrece fenómenos de entrecara más intensos y así las propiedades de los materiales compuestos obtenidos con la fibra de basalto C serán óptimos.

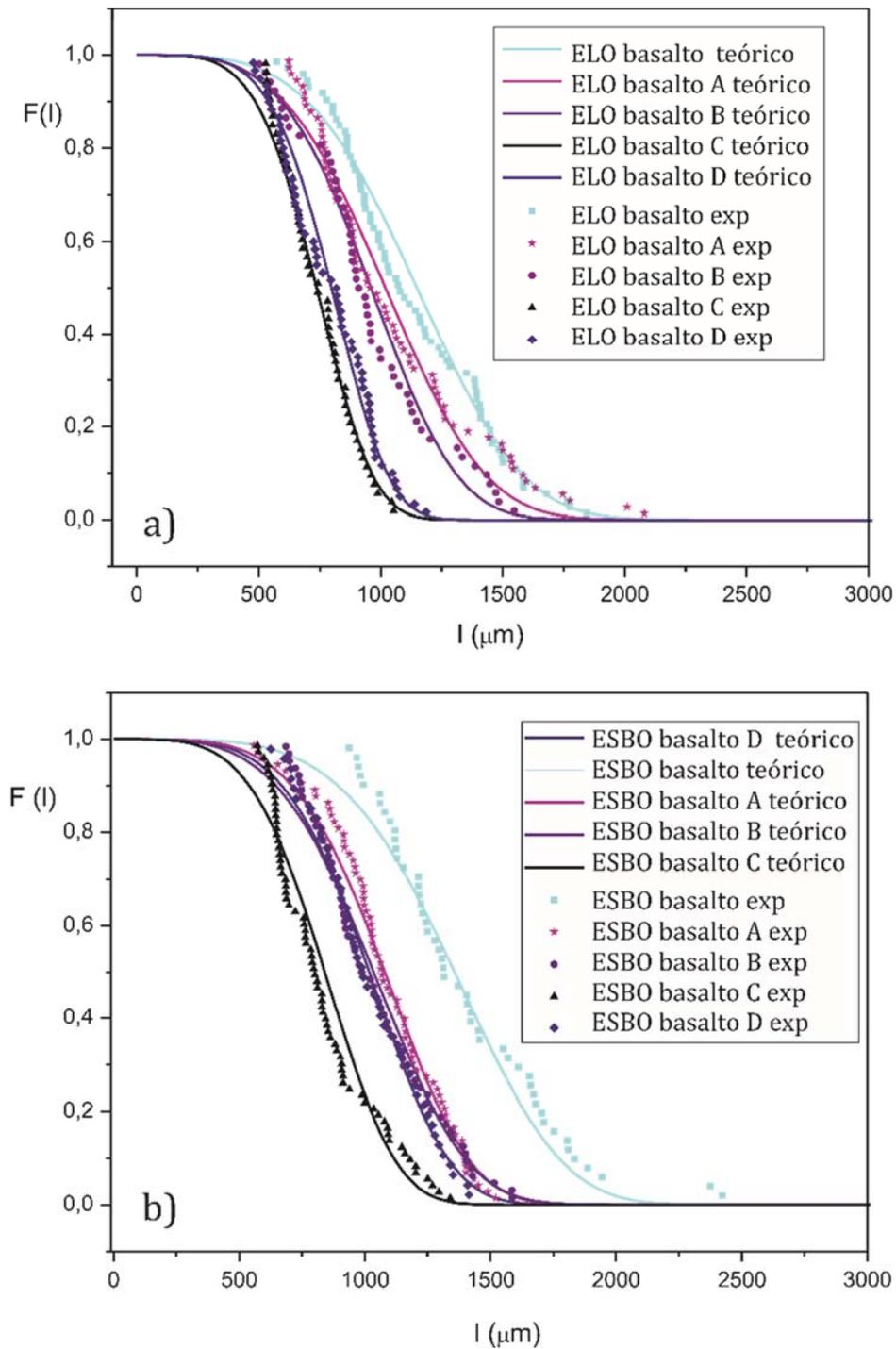


Figura 74. Representación de la distribución de Weibull teórica y experimental del SFFT de los sistemas: a) ELO-MNA y b) ESBO-MNA; con fibras de basalto tratadas con diferentes silanos.

La Tabla 30 muestra los parámetros de la distribución de Weibull y los valores del esfuerzo cortante interfacial ($IFSS$), calculada con la ecuación 11, obtenidos de materiales compuestos basados en sistemas ELO-MNA y ESBO-MNA con fibras de basalto tratadas con

diferentes silanos. Se puede observar que el valor de *IFSS* es inversamente proporcional al parámetro de escala l_0 , de modo que cuanto menor sea l_0 mayor es el *IFSS*.

El valor de *IFSS* mejora cuando la fibra de basalto se trata con silanos en todos los casos. Es importante remarcar que el valor más alto de *IFSS* se obtiene con la fibra de basalto tratada con silano C, un glicidil-silano. España J.M. y col. obtuvieron diferentes materiales compuestos con una resina epoxi comercial con un alto porcentaje de origen vegetal, Greenpoxy 55, y tejidos de basalto modificados con silanos y el material con mayor módulo de tracción fue el que poseía el tejido de basalto modificado con un glicidil-silano [146].

También se puede observar en la Tabla 30 que los compuestos fabricados con ELO con fibras de basalto se caracterizan por un mayor valor de *IFSS* comparados con los compuestos obtenidos con ESBO. El hecho de que con la matriz ELO-MNA se obtengan valores más elevados de *IFSS* puede ser debido a dos motivos relacionados con la estructura interna de la matriz; la primera es debido a que el ELO tiene más grupos epoxídicos que el ESBO y durante el curado de las resinas se generan más entrecruzamientos entre las cadenas y por ese motivo la matriz ELO-MNA tiene mejores propiedades mecánicas, tal y como se ha visto en capítulos anteriores. Además, el valor de *IFSS* puede ser más elevado con el ELO que con el ESBO debido a que al presentar más grupos epoxídicos en su estructura tiene más grupos capaces de reaccionar con la superficie de las fibras y por tanto los fenómenos de interacción en la entrecara son más intensos.

Tabla 30. Esfuerzo cortante interfacial (*IFSS*) y los parámetros de la distribución de Weibull de los sistemas ELO-MNA y ESBO-MNA con fibras de basalto con diferentes tratamientos con silanos.

Muestra	Parámetro de escala (l_0) (μm)	Parámetro de forma (α)	<i>IFSS</i> , τ (MPa)
ELO Basalto	1249 (302) ^a	4,31	7,6
ELO Basalto A	1179 (339)	3,71	8,5
ELO Basalto B	1054 (266)	4,01	10,0
ELO Basalto C	805 (146)	5,67	11,9
ELO Basalto D	862 (183)	4,78	11,3
ESBO Basalto	1533 (339)	4,81	6,2
ESBO Basalto A	1178 (229)	5,16	8,5
ESBO Basalto B	1134 (238)	5,01	9,3
ESBO Basalto C	917(199)	4,84	10,4
ESBO Basalto D	1104 (211)	5,35	8,8

^aLos valores entre paréntesis corresponden a la desviación estándar.

Las mejoras obtenidas pueden deberse a la reacción química o a la unión física entre la fibra y la matriz en los sistemas compuestos. El silano actúa como un agente de acoplamiento entre el componente inorgánico, fibra de basalto, y el componente orgánico, resina epoxi. Como se ha descrito anteriormente, la hidrólisis del silano en la solución agua-acetona permite la hidrólisis de los grupos alcoxi (grupos metoxi en este caso), formando así grupos hidroxilo en las moléculas de silano que pueden reaccionar con grupos hidroxilo presentes en las fibras de basalto, lo que provoca que el silano se adhiera a la superficie de la fibra de basalto. También puede ocurrir que diferentes moléculas de silano reaccionen y se formen estructuras de tipo siloxano (Si-O-Si). Todos estos procesos conducen a una fuerte unión entre el agente de acoplamiento silano y el componente inorgánico.

Por otra parte, además de los grupos alcoxi, que conducen al acoplamiento con el agente inorgánico, el silano tiene un grupo orgánico funcional, amino o glicidil, que es adecuado para reaccionar con el componente orgánico del material compuesto; en este caso se trata de una resina epoxi. Los grupos amino del silano A y del silano B pueden reaccionar con los anillos oxiránicos de la resina epoxi de base renovable que conduce a una reticulación de la resina epoxi con el silano (Figura 75). En este caso, la funcionalidad amino presente en el agente de acoplamiento amino-silano actúa como agente de reticulación junto con el anhídrido cíclico [237].

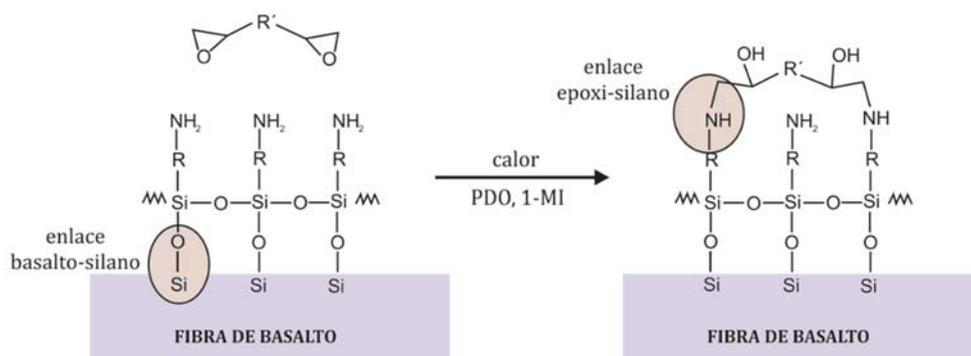


Figura 75. Representación esquemática del mecanismo de enlace de los amino-silanos (silano A y silano B).

Por otro lado, la reacción del glicidil silano se realiza en varias etapas, en la primera el anhídrido cíclico reacciona con los grupos hidroxilo para abrir el anhídrido cíclico que conduce a la formación de un grupo ácido carboxílico libre (Figura 76.a) con nuevos grupos hidroxilo que pueden reaccionar con más anillos anhídridos cíclicos para formar nuevos grupos carboxílicos. Estos grupos carboxílicos pueden reaccionar con los anillos oxiránicos

de la resina epoxi acoplando la fibra de basalto mediante reticulación a la estructura de la matriz (Figura 76.b) [238].

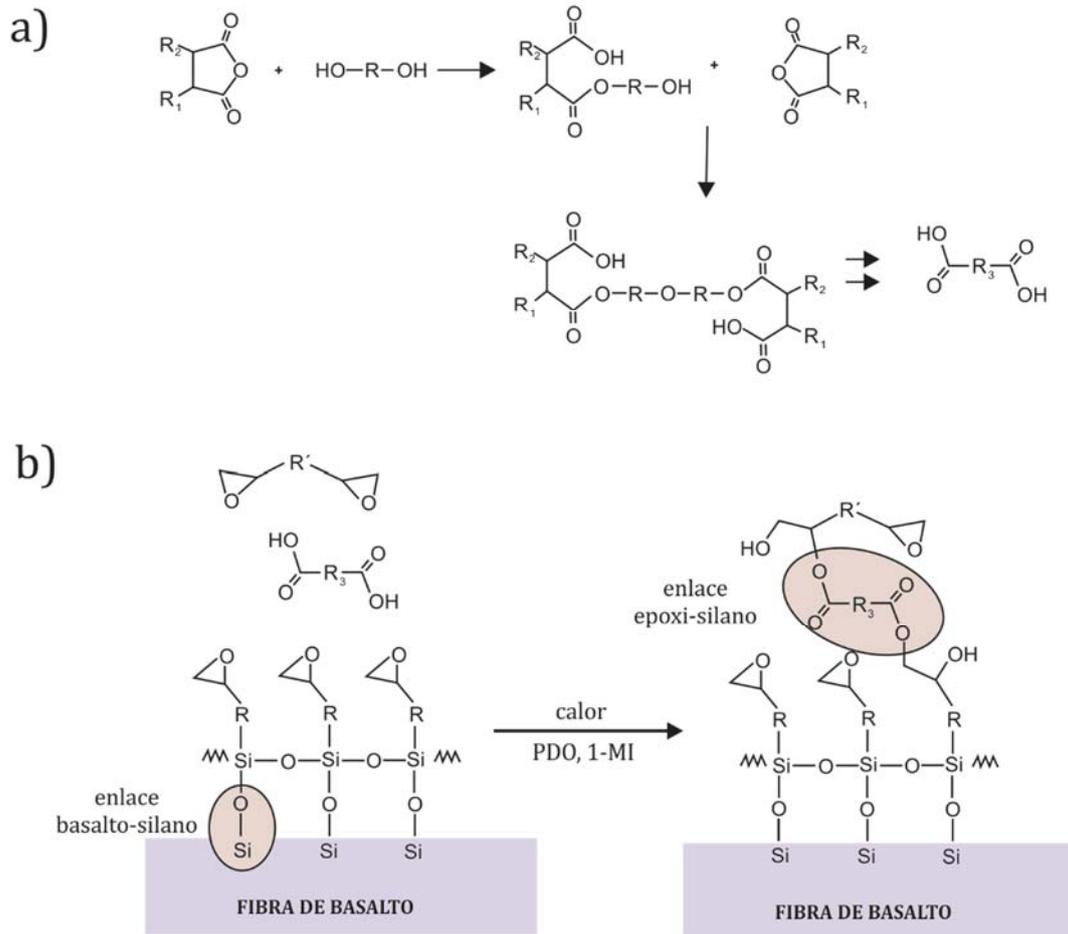


Figura 76. Representación esquemática del mecanismo de enlace del glicidil-silano (silano C y silano D) con resina epoxi. a) mecanismo de enlace entre el anhídrido y el PDO, formando ácidos dicarboxílicos; b) mecanismo de enlace entre la resina epoxi y el glicidil silano usando ácido dicarboxílico.

3.2.2.3 CONCLUSIONES PARCIALES

Los resultados experimentales obtenidos en este estudio demuestran que las fibras de basalto modificadas con silanos presentan mayor resistencia a tracción que las fibras de basalto sin tratar; este hecho es debido a un efecto “cicatrizante” y estabilizante de los defectos superficiales de la fibra. En el caso de la fibra de basalto tratada con el silano [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoxisilano presentan una resistencia a tracción de 1651 MPa frente a las fibras de basalto sin tratamiento que tienen una resistencia a tracción de 1487 MPa. Mediante FESEM también se observó que las fibras tratadas presentaban una fina capa

de silano en la superficie de la fibra y dependiendo del tipo de silano usado la capa era más o menos rugosa.

Por otra parte, los resultados del esfuerzo cortante interfacial, τ , verificaron que la interacción entre las fibras de basalto modificadas con agentes de acoplamiento y las resinas epoxi de base renovable es mucho más fuerte que la interacción existente entre las fibras de basalto sin tratar y la resina debido a que el uso de los silanos como agentes de acoplamiento genera enlaces químicos entre la fibra y la matriz que proporcionan interacciones en la entrecara y por tanto la matriz es capaz de transmitir las cargas a la fibra más eficazmente. Además los resultados indican que el silano C, trimetoxi[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-il)etil]silano, puede ser usado como un buen agente de acoplamiento para los sistemas basalto/ELO y basalto/ESBO. Ya que el esfuerzo cortante interfacial de las muestras realizadas con ELO-MNA y fibra de basalto C es de 11,9 MPa, lo que supone un aumento del 56,6% respecto a la muestra realizada con ELO-MNA y fibra de basalto sin tratar que presenta un esfuerzo cortante interfacial de 7,6 MPa. La muestra realizada con ESBO-MNA y fibra de basalto tratadas con trimetoxi[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-il)etil]silano también tiene un esfuerzo cortante interfacial elevado, 10,4 MPa, un 67,7% más que la muestra realizada con ESBO-MNA y fibra de basalto sin tratar, cuyo esfuerzo cortante interfacial es de 6,2 MPa.

Los resultados obtenidos en este subapartado está aceptado y pendiente de publicación en la revista *Polymer Composites*, el artículo se titula: effect of silane coupling agents on basalt fiber-epoxidized vegetable oil matrix composite materials analyzed by the single fiber fragmentation technique.

Effect of Silane Coupling Agents on Basalt Fiber–Epoxidized Vegetable Oil Matrix Composite Materials Analyzed by the Single Fiber Fragmentation Technique

M.D. Samper,¹ R. Petrucci,² L. Sánchez-Nacher,¹ R. Balart,¹ J.M. Kenny²

¹*Instituto de Tecnología de Materiales, Department of Mechanics and Materials Engineering, Universitat Politècnica de València, Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, 03801, Alcoy, Alicante, Spain*

²*Materials Engineering Center, Department of Science and Technology of Composite Materials, University of Perugia, Località Pentima Bassa, 21, 05100 Terni, Italy*

The fiber–matrix interfacial shear strength (IFSS) of bio-based epoxy composites reinforced with basalt fiber was investigated by the fragmentation method. Basalt fibers were modified with four different silanes, (3-aminopropyl)trimethoxysilane, [3-(2-aminoethylamino)propyl]-trimethoxysilane, trimethoxy[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]silane and (3-glycidyloxypropyl)trimethoxysilane to improve the adhesion between the basalt fiber and the resin. The analysis of the fiber tensile strength results was performed in terms of statistical parameters. The tensile strength of silane-treated basalt fiber is higher than the tensile strength of the untreated basalt fiber; this behavior may be due to flaw healing effect on the defected fiber surfaces. The IFSS results on the composites confirm that the interaction between the fiber modified with coupling agents and the bio-based epoxy resin was much stronger than that with the untreated basalt fiber. POLYM. COMPOS., 00:000-000, 2014. © 2014 Society of Plastics Engineers

the single fiber fragmentation test (SFFT) [2, 7–9], the microindentation method, etc.

The SFFT consists of a tensile test of a single fiber originally embedded in a liquid thermoset resin with a particular sample geometry. Then, the system is fully cured under appropriate temperature and time conditions; after this, the composite is subjected to a tensile test and, if the sample is properly designed, the fiber will break progressively into a large number of fragments until fiber break saturation occurs. The final fragment length is called the critical length (l_c) [9, 10]. This method is attractive because it provides an unambiguous evaluation of the isolated interface, without the complications of a full scale composite assembly, and it requires only a small amount of material, an advantage to those who are screening numerous fiber surface modifications. Although there is

3.2.3 ESTUDIO DE LOS FENÓMENOS DE INTERACCIÓN EN LA ENTRECARA EN SISTEMAS BASADOS EN MATRIZ DE TIPO EPOXI DE ORIGEN RENOVABLE Y FIBRA INORGÁNICA DE PIZARRA: EFECTO DEL TRATAMIENTO DE DIFERENTES TIPOS DE AGENTE DE ACOPLAMIENTO.

3.2.3.1 EXPERIMENTAL

A. Materiales

La matriz utilizada para la realización de las muestras son a base de ELO y su formulación está detallada en el apartado 3.1.3, página 123.

Las fibras utilizadas son de pizarra y tienen un diámetro entre 15 y 23 μm y fueron suministradas por Mifibra S.L. (Ourense, España), sus propiedades se pueden observar en la Tabla 31.

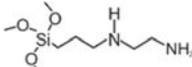
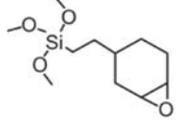
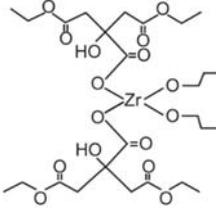
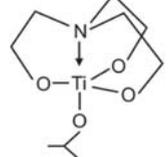
Tabla 31. Propiedades generales de la fibra de pizarra.

Propiedad	Valor
Densidad del filamento (g cm^{-3})	2,68
Diámetro del monofilamento (μm)	15-23
Resistencia máxima a tracción (MPa)	2500-3000
Módulo elástico (GPa)	85-90
Color	Marrón

La modificación de las fibras de pizarra se realizó con cuatro agentes de acoplamiento, un amino-silano, un glicidil-silano, un zirconato y un titanato, listados en la Tabla 32; todos ellos fueron suministrados por Sigma-Aldrich y la estructura química de todos ellos también se puede observar en la Tabla 32.

Debido a que la composición de las fibras de pizarra es similar a la de las fibras de basalto se decidió utilizar el mismo amino-silano y el mismo glicidil-silano que en el apartado 3.2.2 por mejorar en mayor medida los fenómenos de entrecara que los otros señalados estudiados. Además, se han incorporado dos nuevos compatibilizantes adicionales, el zirconato y el titanato, que pueden tener un atractivo en el campo de compatibilización de fibras con alto contenido de óxido de silicio en su composición.

Tabla 32. Estructura y designación de los agentes de acoplamiento usados para mejorar las interacciones fibras de pizarra-matriz y la nomenclatura de las muestras.

Nomenclatura	Tipo de agente de acoplamiento	Estructura	Nomenclatura de las fibras de pizarra tratadas
Agente de acoplamiento A	[3-(2-aminoetilamino)propil]-trimetoxisilano		Pizarra A
Agente de acoplamiento B	Trimetoxi[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-il)etil]silano		Pizarra B
Agente de acoplamiento C	Zirconium (IV) bis(dietilcitrato) dipropoxido		Pizarra C
Agente de acoplamiento D	Titanium (IV) (trietanolaminato)isopropoxido		Pizarra D

B. Tratamiento con agentes de acoplamiento de las fibras de pizarra

Antes de realizar el tratamiento con los agentes de acoplamiento a las fibras, éstas se calentaron en una estufa a 300 °C durante 2 horas para eliminar posibles tratamientos superficiales previos de la fibra, así se logra eliminar todos los compuestos orgánicos presentes en las fibras.

Después se realizaron las soluciones con los agentes de acoplamiento al 1% en peso en una solución agua-etanol (el 50% en volumen) y se mantuvieron durante una hora en agitación vigorosa para favorecer el proceso de hidrólisis. Seguidamente las fibras de pizarra se sumergieron en la disolución y se dejaron reposar durante 10 minutos. Por último, las fibras se sacaron de la disolución, se lavaron varias veces con agua destilada para eliminar los restos de los agentes de acoplamiento no adheridos y se secaron en una estufa a 40 °C durante 12 horas.

Los silanos, agente de acoplamiento A y agente de acoplamiento B, actúan como puente de unión entre el componente inorgánico (fibra de pizarra) y el componente orgánico (resina epoxi). Como se ha descrito en el anterior apartado, la hidrólisis del silano permite la hidrólisis de los grupos alcoxi formando grupos hidroxilo en el silano que reaccionan con los grupos hidroxilo presentes en la superficie de la fibra de pizarra facilitando su adherencia. Por otra parte, además del grupo alcoxi, los silanos tienen un

grupo funcional adicional; en el caso del agente de acoplamiento A se trata de un grupo amino y en el caso del agente de acoplamiento B de un grupo glicidil. Estos grupos funcionales son adecuados para reaccionar con el componente orgánico, en este caso con una resina epoxi (Figura 75 y Figura 76).

El zirconato, agente de acoplamiento C, y el titanato, agente de acoplamiento D, también actúan como puentes de unión entre las fibras de pizarra, componente inorgánico, y la resina epoxi, componente orgánico. Con ambos agentes de acoplamiento primero se produce la hidrólisis de los grupos alcoxi en la solución agua-etanol que forman grupos hidroxilos capaces de reaccionar con los grupos hidroxilo de la superficie de la fibra (Figura 77). Por otra parte, en el proceso de hidrólisis del zirconato también se genera ácido carboxílico que es un grupo funcional apropiado para reaccionar con la resina epoxi. En el caso del titanato es el complejo de titanio coordinado con nitrógeno el que puede reaccionar con la resina epoxi.

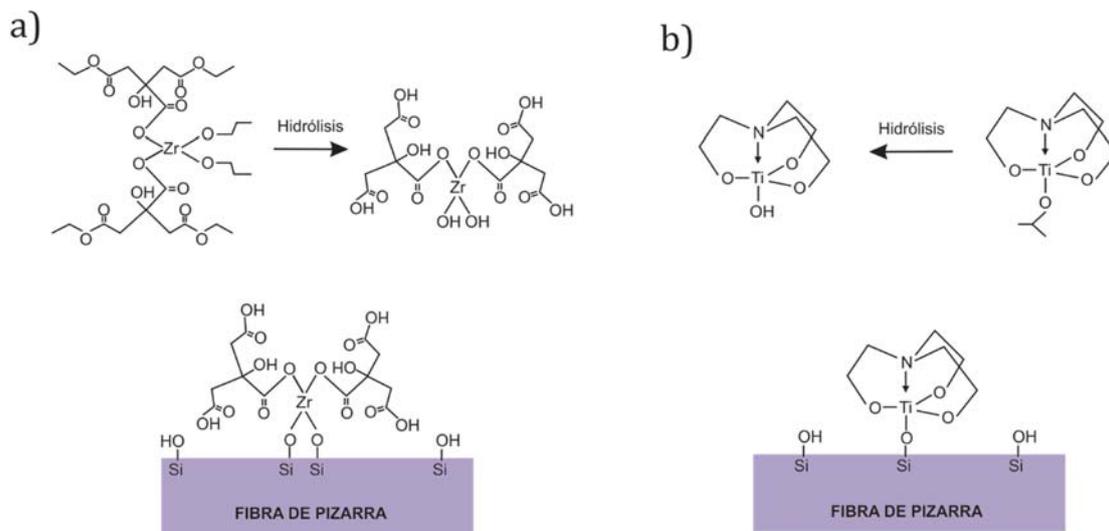


Figura 77. Esquema de unión de agentes de acoplamiento con la fibra de pizarra (a) unión fibra de pizarra y zirconato; y b) unión fibra de pizarra y titanato [239].

Para verificar que los diferentes tratamientos realizados con los distintos agentes de acoplamiento fueron eficientes, la superficie de las fibras se observó usando microscopía electrónica de barrido con el equipo Phenom™ (FEI Company, Eindhoven, The Netherlands) con un voltaje de aceleración de 5 kV. Las muestras fueron recubiertas con un recubridor de pulverización catódica Emitech, modelo SC7620 (Quorum Technologies Ltd., East Suseex, Reino Unido) con una capa de Au-Pd de 5-7 nm en condiciones de vacío.

C. Preparación de las muestras para el test de fragmentación de una sola fibra

La resina líquida para la colada fue preparada con un ratio de 0,9 (AEW:EEW) para el sistema MNA:ELO (0,9:1). Se añadió un 1% en peso de propanodiol y un 2% en peso de 1-metil imidazol (con respecto al peso total de MNA:ELO) y todos los componentes se mezclaron hasta obtener una buena homogeneización, a temperatura ambiente.

Las muestras se obtuvieron en las mismas condiciones que en el subapartado anterior, 3.2.2, para la fibra de basalto, pero utilizando fibra de pizarra y sólo el termoestable basado en ELO-MNA

D. Determinación de los parámetros de Weibull y el esfuerzo cortante interfacial

La determinación de los parámetros de Weibull se realizó en las mismas condiciones que en el subapartado 3.2.2.

E. Determinación de la resistencia a tracción de la fibra

Las medidas de la resistencia a tracción de las fibras de pizarra se llevaron a cabo de forma similar a las fibras de basalto, subapartado 3.2.2 pero fue medida usando una máquina universal de ensayos ELIB 30 (S.A.E. Ibertest, Madrid, España) con una célula de carga de 100 N y una velocidad de aplicación de carga de 1 mm min^{-1} ; se utilizaron como mínimo 15 especímenes de cada muestra y el análisis de los resultados se realizó aplicando la distribución estadística de Weibull.

3.2.3.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. Análisis de las fibras de pizarra

Las fibras minerales, como las fibras de pizarra, puede deteriorarse, provocando la disminución de alguna propiedad tal como la resistencia a tracción. El deterioro se debe a la oxidación que se genera al estar expuestas al ambiente.

El deterioro de las fibras, unido a que el proceso de producción de las mismas proporciona fibras sin un diámetro constante en su longitud provocan una amplia distribución de resultados al realizar el ensayo de tracción de las fibras de pizarra, lo que conlleva a que los datos obtenidos sean adecuados para analizar mediante la distribución de Weibull.

En la Figura 78 se muestra la distribución de los datos teóricos y experimentales de la resistencia de las fibras de pizarra. Se puede observar que los datos experimentales obtenidos están bastante ajustados con la distribución teórica de Weibull y, por tanto, se pueden considerar adecuados. También se puede apreciar en la Figura 78.a que las fibras de pizarra A son más resistentes en todos los casos que las fibras de pizarra sin tratar, sin embargo en el resto de las fibras (Figura 78.b, Figura 78.c y Figura 78.d), pizarra B, pizarra C y pizarra D, la resistencia es similar a la de las fibras sin tratar; sin embargo también se observa que la dispersión de los resultados es más pequeña en las fibras tratadas (pizarra B, C y D) que en las fibras de pizarra sin tratar.

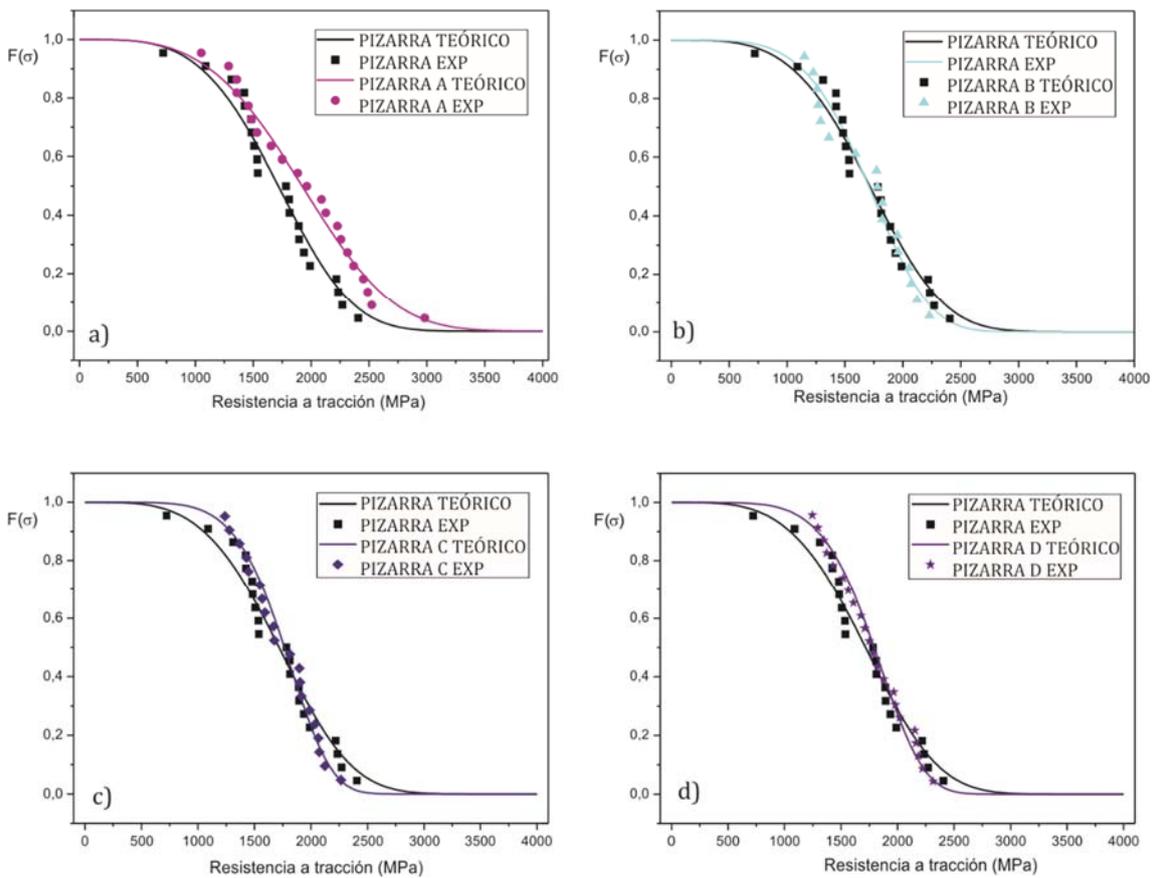


Figura 78. Representación comparativa de la distribución Weibull teórica y experimental de la resistencia a tracción de las fibra de pizarra sin tratar y a) pizarra A, b) pizarra B, c) pizarra C y d) pizarra D.

En la Tabla 33 se puede observar la resistencia a tracción de las fibras de pizarra sin tratar y tratadas con diferentes agentes de acoplamiento. Se puede apreciar que las fibras de pizarra tratadas presentan una mayor resistencia a tracción en el caso de la pizarra A, 2134 MPa, y pizarra D, 1911 MPa, que en el caso de la pizarra B, 1847 MPa, y la pizarra C, 1876 MPa, que tienen una resistencia similar a las fibras de pizarra sin tratar, 1889 MPa. Sin

embargo la desviación estándar de las fibras pizarra B y pizarra C es más pequeña que las de la pizarra sin tratar. Esto indica un posible relleno con los agentes de acoplamiento en los huecos o defectos que hay en la superficie de las fibras tal y como algunos autores han descrito [237].

Tabla 33. Resistencia a tracción de las fibras de pizarra tratadas y sin tratar analizadas mediante distribución Weibull

Fibra	Número de muestras	Resistencia a tracción (MPa)	Parámetro de forma (α)
Pizarra sin tratar	21	1889 (405) ^a	3,83
Pizarra A	21	2134 (496)	3,93
Pizarra B	17	1847 (351)	4,59
Pizarra C	20	1876 (297)	5,99
Pizarra D	22	1911 (289)	5,76

^aLos valores entre paréntesis corresponden a la desviación estándar.

La Figura 79, Figura 80, Figura 81, Figura 82 y Figura 83 muestran las imágenes SEM obtenidas de las fibras de pizarra tratadas con diferentes agentes de acoplamiento. Las fibras de pizarra solo térmicamente tratadas (Figura 79) muestran una superficie relativamente lisa, debido a que el tratamiento térmico provoca la eliminación de compuestos orgánicos. El tratamiento con los agentes de acoplamiento genera la formación de capa delgada de dichos agentes que se adhieren a la superficie de la fibra y que posteriormente reaccionarán con la resina. Este efecto puede verse en la superficie de las fibras tratadas (Figura 80, Figura 81, Figura 82 y Figura 83) por tener una superficie rugosa debido al anclaje de los agentes de acoplamiento. También se puede observar en la Figura 80 y en la Figura 82, que corresponden a las fibras de pizarra tratadas con el agente de acoplamiento A y el agente de acoplamiento C respectivamente, que la superficie de las fibras son menos rugosas, comparadas con las Figura 81 y Figura 83, lo que indica que los tratamientos realizados son más débiles y por lo tanto la interacción de estas fibras con la resina será más pobre que en los otros dos casos.

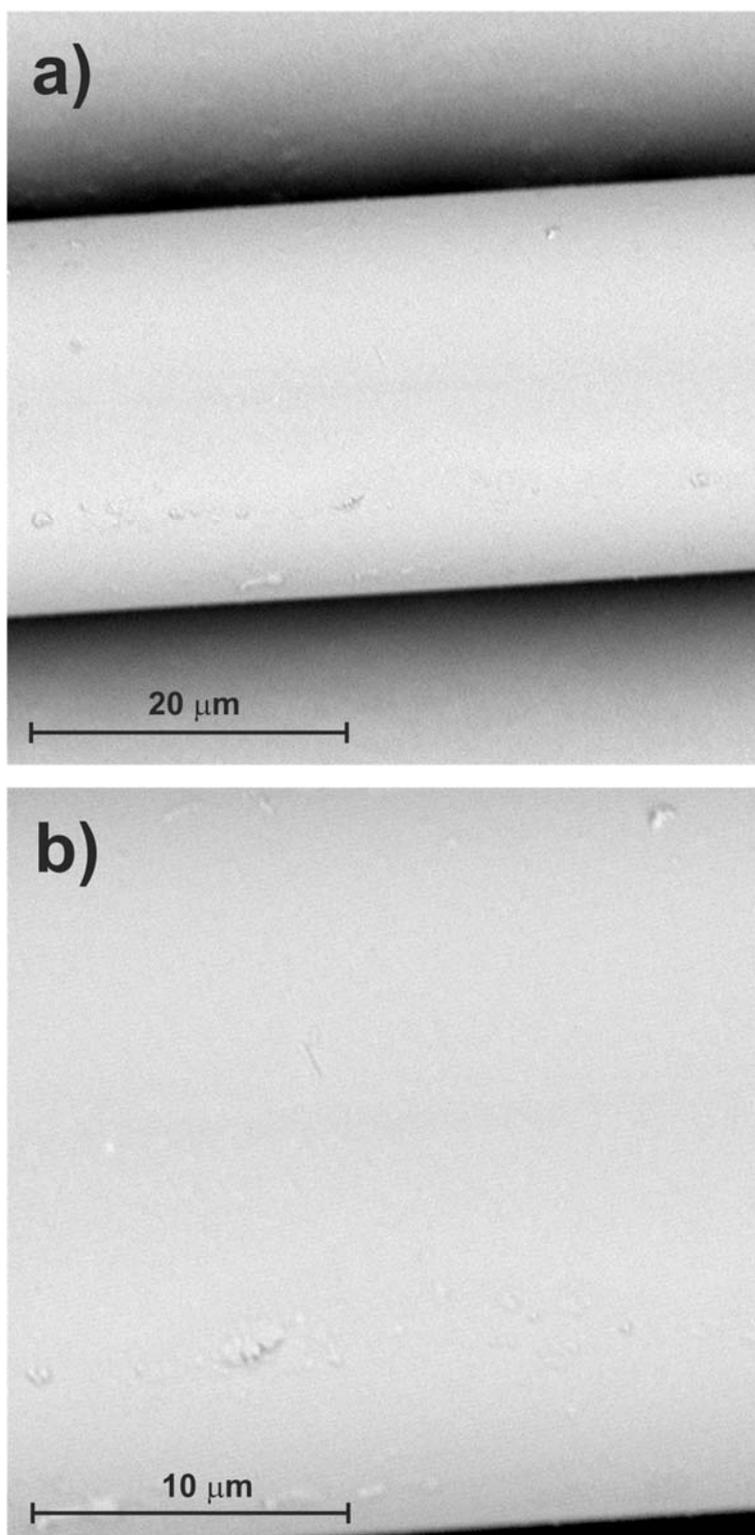


Figura 79. SEM de las fibras de pizarra sin tratar (sólo con tratamiento térmico) a) a x5000 aumentos y b) a x10000 aumentos.

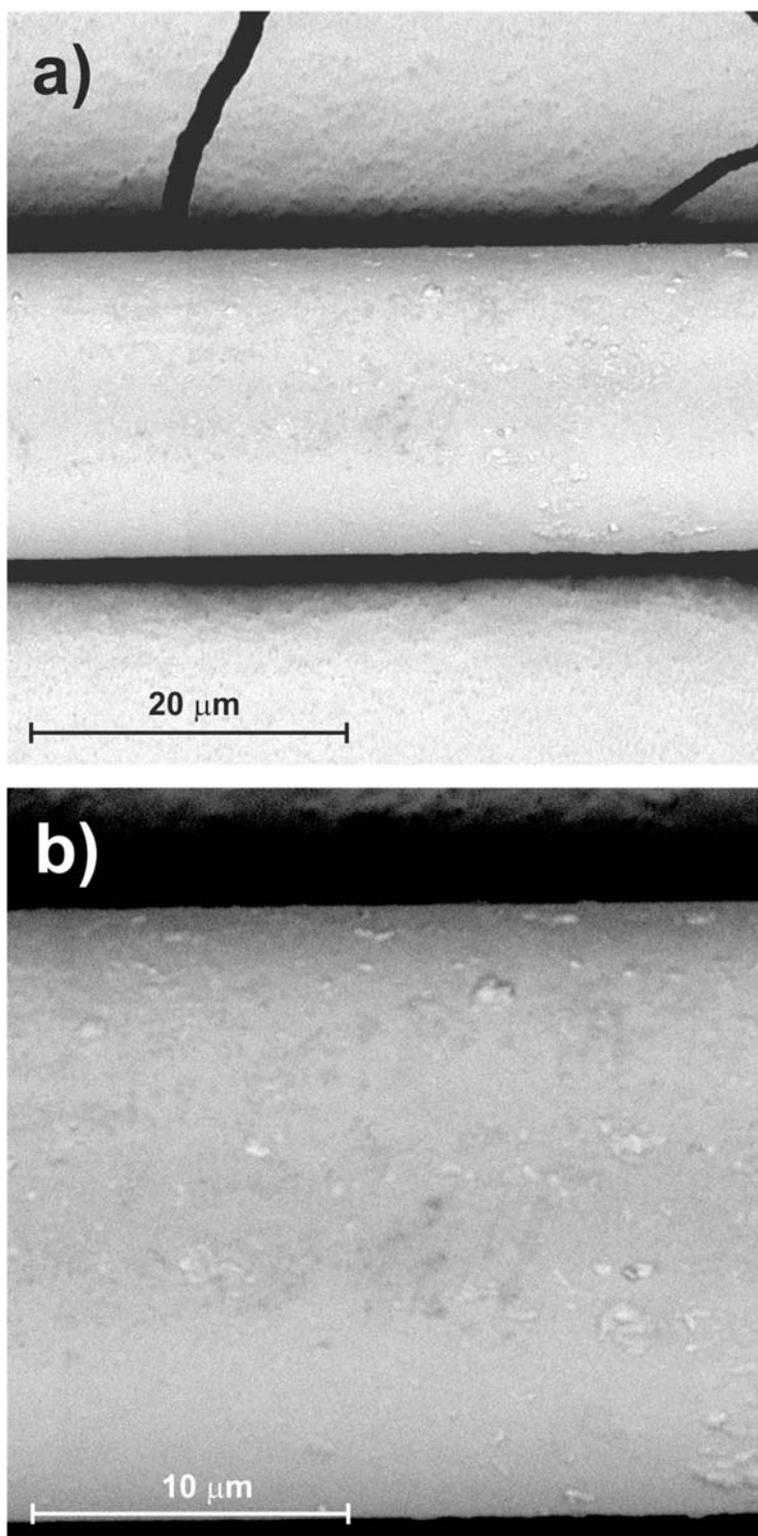


Figura 80. SEM de las fibras de pizarra A a) a x5000 aumentos y b) a x10000 aumentos.

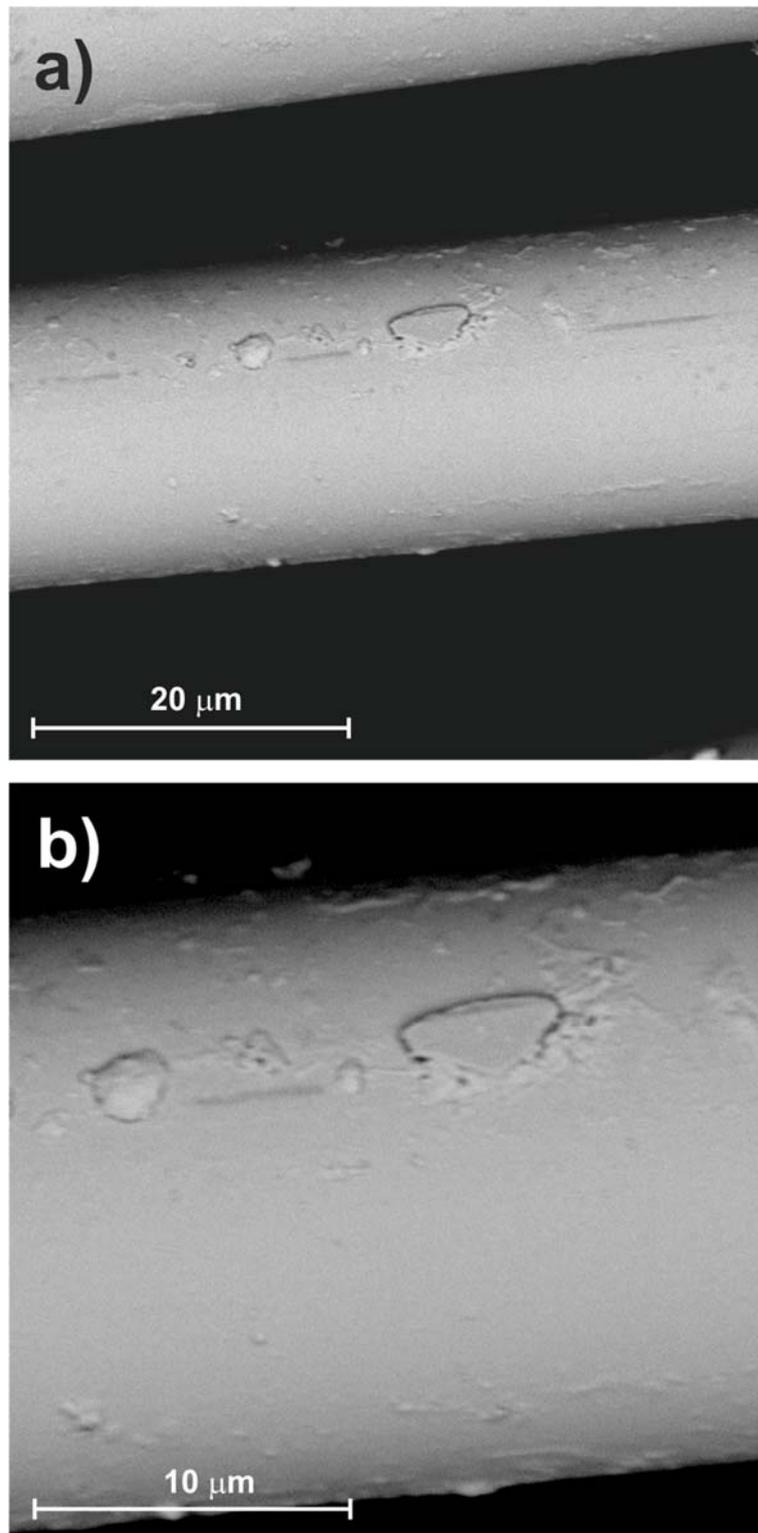


Figura 81. SEM de las fibras de pizarra B a) a x5000 aumentos y b) a x10000 aumentos.

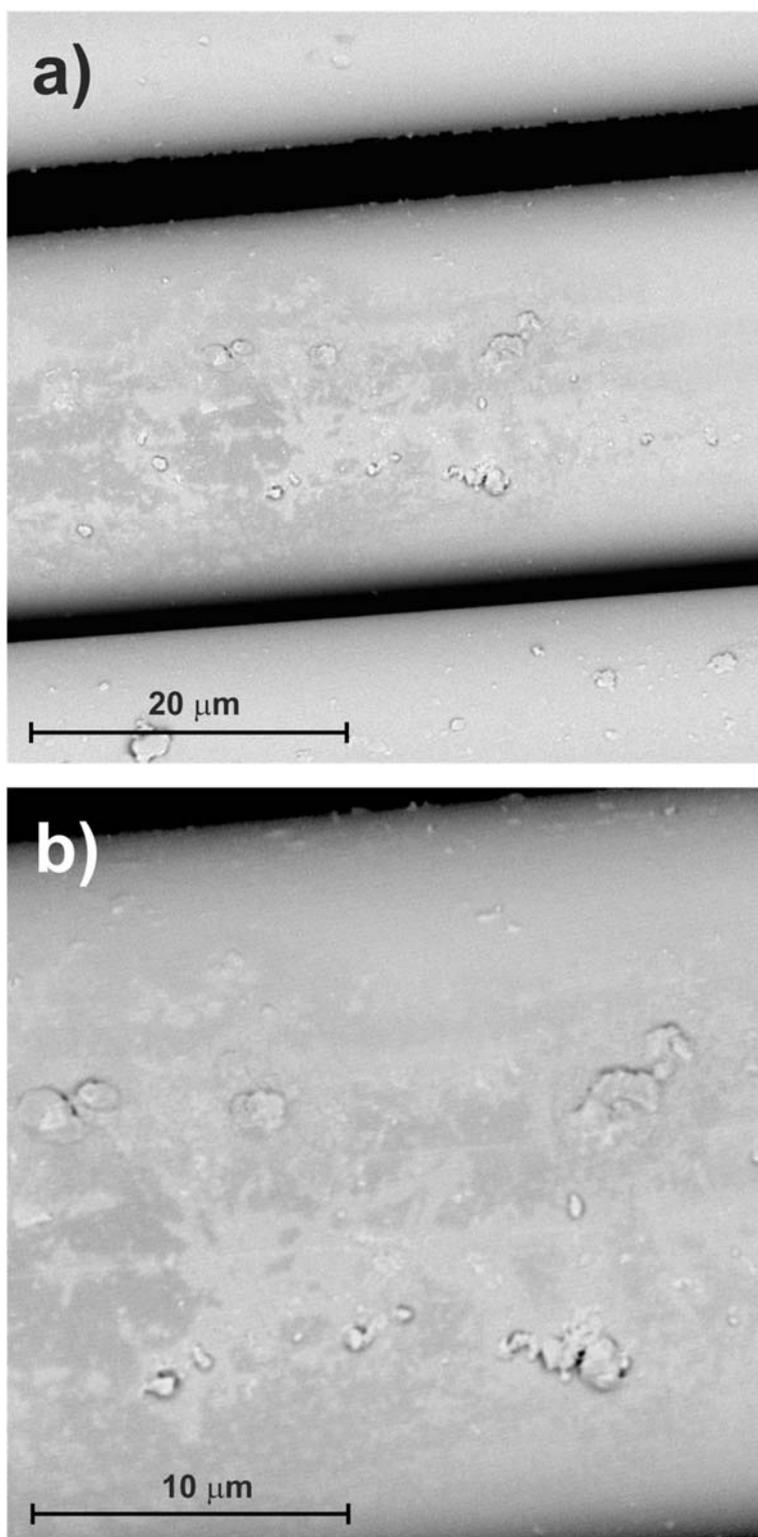


Figura 82. SEM de las fibras de pizarra C a) a x5000 aumentos y b) a x10000 aumentos.

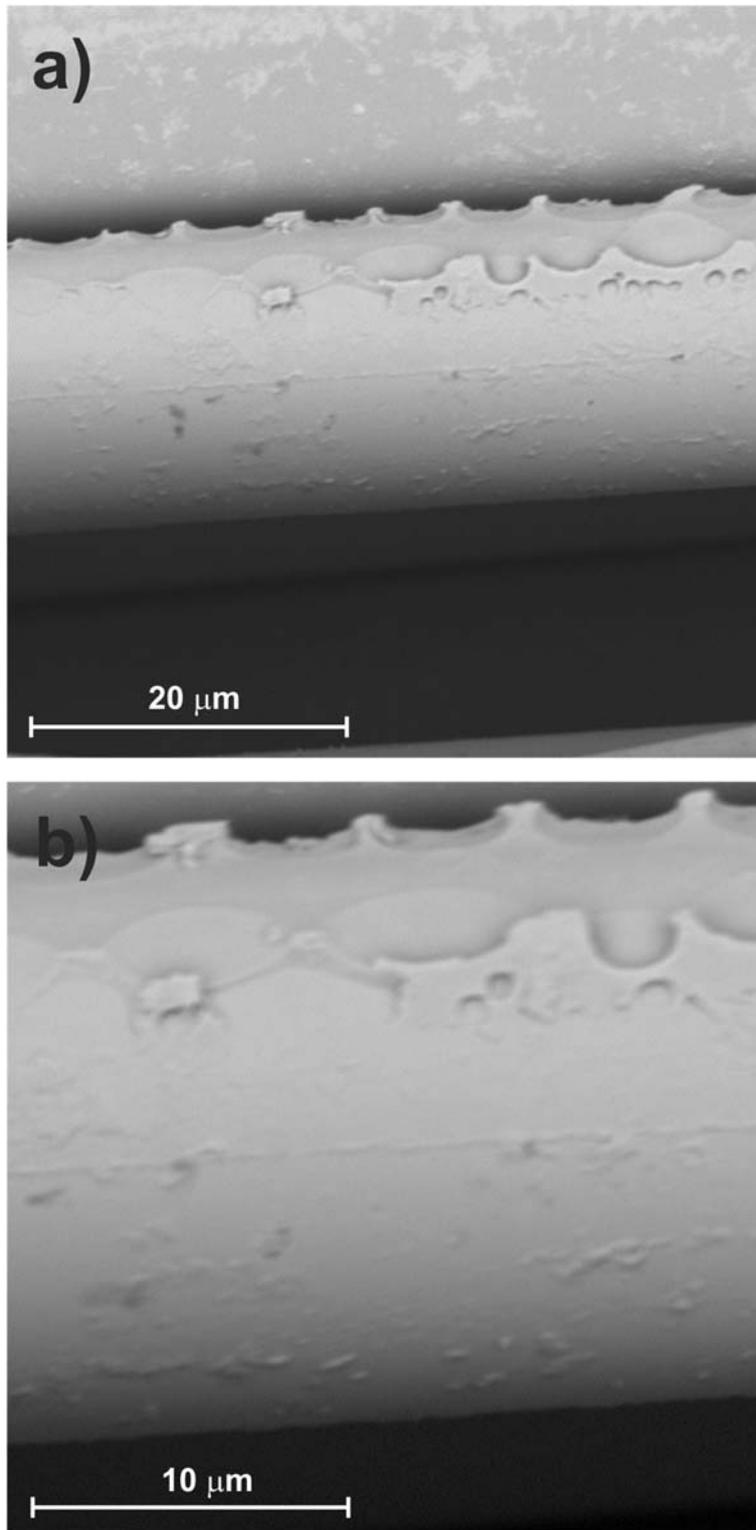


Figura 83. SEM de las fibras de pizarra D a) a x5000 aumentos y b) a x10000 aumentos.

B. Esfuerzo cortante interfacial (IFSS) de composites de ELO con fibras de pizarra

Debido a la fragilidad de las fibras de pizarra no se pudo evaluar la interacción entre las fibras y la matriz por este método, debido a que en el desmoldeo de las muestras la fibra se fractura. Para poder utilizar este método (SFFT) con las fibras de pizarra y la resina de base ELO se debería realizar con fibras de pizarra de mayor diámetro.

3.2.3.3 CONCLUSIONES PARCIALES

Los resultados mostraron que las fibras de pizarra modificadas con agentes de acoplamiento presentan valores de resistencia a tracción similares a las fibras de pizarra sin tratar con valores comprendidos entre 1800 y 1900 MPa, menos la fibra tratada con el amino-silano [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoxisilano que tiene una resistencia a tracción de 2134 MPa. Además la superficie de la fibra se observó mediante SEM y se aprecia que la fibra de pizarra sin tratar tiene una superficie lisa y las fibras tratadas con los agentes de acoplamiento tienen una superficie más rugosa, sobre todo las fibras tratadas con los agentes de acoplamiento glicidil-silano, trimetoxi[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-il)etil]silano, y el titanato, titanio(IV)(trietanolamino)isopropoxido.

Como se ha comentado anteriormente las muestras no se pudieron ensayar, ya que en el desmoldeo de las muestras la fibra de pizarra se fractura. Para poder evaluar las interacciones entre la fibra de pizarra y la matriz de base ELO se debería realizar el SFFT con una fibra de pizarra de mayor diámetro para poder resistir sin fracturar el esfuerzo generado en el desmoldeo de las muestras o utilizar otra técnica como la técnica de resistencia al cizallamiento interlaminar (ILSS).

3.3 CARACTERIZACIÓN DE LAMINADOS COMPUESTOS BASADOS EN TEJIDOS DE BASALTO Y ACEITES VEGETALES EPOXIDADOS

3.3.1 INTRODUCCIÓN

En los últimos años las fibras de basalto se han considerado como refuerzo potencial en materiales compuestos. El basalto es una roca ígnea que se forma por el enfriamiento rápido de la lava y es comúnmente encontrada en muchos países. La idea de usar fibras de basalto como refuerzo en materiales compuestos surgió en la Unión Soviética en el programa aeroespacial. A día de hoy la mayor producción de fibras de basalto se realiza en Rusia y Ucrania. Las fibras de basalto se forman por centrifugación de las rocas fundidas y presentan una composición química similar a las fibras de vidrio, ya que están compuestas principalmente por SiO_2 , Al_2O_3 , CaO y Fe_2O_3 (Tabla 11) [240]. En la Tabla 34 se puede observar que las fibras de basalto presentan temperaturas de uso más elevadas que las fibras de vidrio y además las propiedades mecánicas también son más altas que las de la fibra de vidrio [138, 240].

Tabla 34. Comparativa de propiedades de fibras de basalto y vidrio, adaptado de Liu Q., 2006 [138].

Propiedades	Fibras de basalto	Fibras de vidrio
Térmicas		
Temperatura máxima de uso ($^{\circ}\text{C}$)	982	650
Temperatura sostenida de uso ($^{\circ}\text{C}$)	820	480
Conductividad térmica ($\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$)	0,031-0,038	0,034-0,04
Temperatura fusión ($^{\circ}\text{C}$)	1450	1120
Coefficiente de expansión térmica ($\text{ppm } ^{\circ}\text{C}^{-1}$)	8,0	5,4
Físicas/mecánicas		
Densidad (g cm^{-3})	2,75	2,55
Diámetro filamento (μm)	9-23	9-13
Resistencia a tracción (MPa)	4840	3450
Compresión (Psi)	550000	44000
Módulo elástico (GPa)	89	77
Alargamiento a la rotura (%)	3,15	4,7
Absorción de humedad (65% RAH) (%)	0,1	0,1
Resistencia química, pérdida de peso después de 3 h hirviendo en:		
H_2O (%)	5,0	6,0
2N NaOH (%)	2,2	38,9

Las fibras de basalto se suministran de diversas formas, en forma de fibra continua se puede usar para hacer perfiles o barras por pultrusión, para usarlo con la técnica de enrollamiento filamentario o para realizar tejidos. También se puede encontrar en forma de fibra cortada o triturada para la incorporación en materiales poliméricos, para el refuerzo

de cemento o para realizar no tejidos o fieltros. La fibra de basalto también se suministra en forma de mallas, con celda abierta y cerrada, para el refuerzo de carreteras y para la construcción. Y por último a partir de la fibra continua se pueden generar tejidos para su uso como refuerzo en materiales compuestos (www.basfiber.com, www.basaltex.com).

Los tejidos de fibras de basalto se pueden encontrar en diferentes configuraciones, tejido tipo tafetán, tejido tipo sarga y tejidos unidireccionales. En los tejidos tipo tafetán, Figura 84, cada hilo de la urdimbre se entrelaza con el hilo de la trama, es el tipo de tejido más simple y utilizado. El tejido tipo Sarga se caracteriza por presentar líneas diagonales muy marcadas, producidas por el entrelazamiento de dos hilos de la urdimbre con un hilo de la trama en filas alternas, este tipo de tejido proporciona elevada resistencia. Por otro lado, los tejidos unidireccionales proporcionan materiales compuestos con muy buenas prestaciones en la dirección de las fibras.

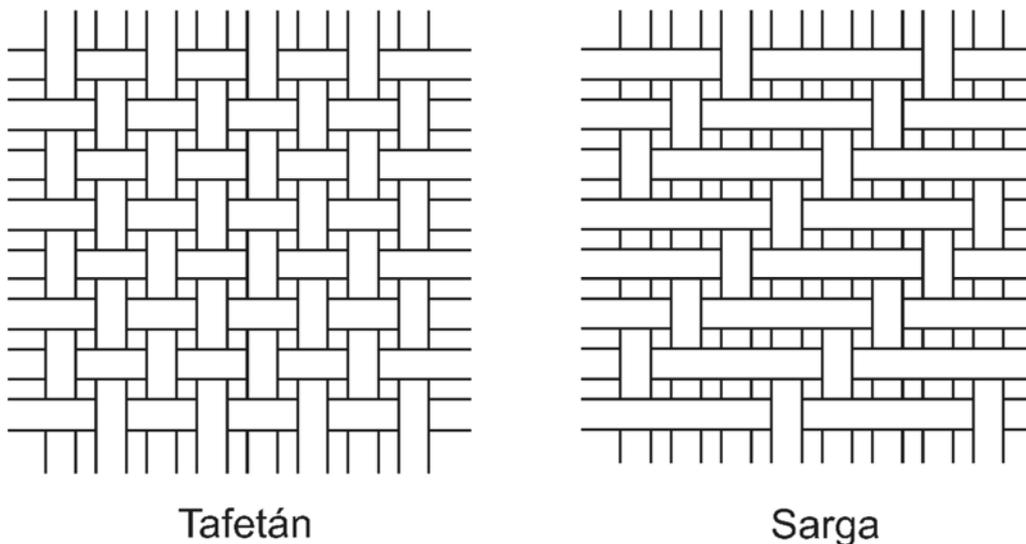


Figura 84. Tipos de tejidos.

En este apartado se han desarrollado materiales compuestos utilizando tejido de basalto tipo tafetán, dichos tejidos se han modificado superficialmente con un amino-silano y un glicidil-silano para mejorar la entrecara entre la fibra y la matriz. Como matriz se han usado materiales termoestables a base de aceites vegetales.

3.3.2 EXPERIMENTAL

A. Materiales

Las matrices utilizadas para la realización de los lamiados son a base de ELO y ESBO y su formulación está detallada en el apartado 3.1.3, página 123.

El material de refuerzo utilizado fue tejido de basalto tipo tafetán (Figura 85) de gramaje 940 g m⁻² con referencia BAS 940.1270.T, suministrado por Basaltex (Basaltex, Wevelgem, Bélgica); las principales propiedades de la fibra de basalto se pueden consultar en la Tabla 27, apartado 3.2.2. Los silanos utilizados para la modificación superficial del basalto fueron suministrados por Sigma-Aldrich. Se empleó el amino-silano: [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoxisilano (silano B) y el glicidil-silano: trimetoxi[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-il)etil]silano (silano C) porque se determinó mediante SFFT, en el apartado 3.2.2, que las fibras de basalto modificadas con estos silanos son las más adecuadas.

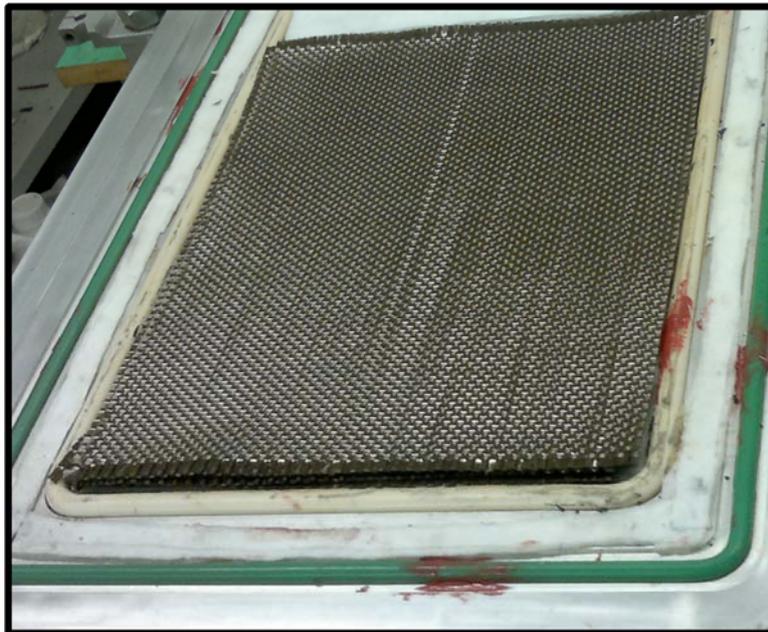


Figura 85. Fotografía del tejido de basalto tipo tafetán utilizado para la fabricación de los laminados.

B. Tratamiento de los tejidos de basalto con los agentes de acoplamiento silano

Antes de realizar el tratamiento con silanos, los tejidos de basalto se calentaron en un horno a 300 °C durante 2 horas para eliminar posibles tratamientos superficiales que se hayan realizado a los tejidos en la fabricación de los mismos; así se pueden eliminar todos los compuestos orgánicos presentes en los mismos.

Después se realizaron las soluciones de silanos al un 1 % en peso. Los silanos se diluyeron en una solución agua acetona (50-50 relación en volumen) y los tejidos de basalto se sumergieron en las soluciones durante 1 hora y por último se lavaron con agua destilada y se dejaron secar a temperatura ambiente durante 24 horas.

Se obtuvieron tres tipos de tejido de basalto, el tejido de basalto con tratamiento térmico que se denomina Basalto TT, el tejido de basalto tratado con el silano B se denomina Basalto B y por último el tejido de basalto tratado con el silano C que se denomina Basalto C.

C. Fabricación de los composites Basalto-EVOs

La fabricación de los composites laminados se realizó utilizando un sistema de moldeo por transferencia de resina (RTM), modelo Hypaject MKII (Plastech Thermoset Tectonics, Gunnislake, UK). En el orificio de ventilación del molde se conectó una bomba de vacío con el fin de mejorar la evacuación del aire y evitar el atrapamiento de burbujas en el laminado. Las condiciones de procesado de los laminados se pueden observar en la Tabla 35. Para la realización de cada composite se utilizaron 4 capas de tejido tafetán de basalto posicionados en la misma orientación. Los composites fabricados con ELO contienen un 57,3% en peso de fibra de basalto y los obtenidos con ESBO un 56,2% en peso de fibra de basalto.

Tabla 35. Condiciones del procesado de los composites Basalto-EVOs mediante moldeo RTM.

Parámetro	ELO	ESBO
Temperatura de inyección de la resina (°C)	60	60
Presión de inyección de la resina (kPa)	100	100
Presión en la cavidad del molde (kPa)	95	95
Ciclo de curado	Temperatura (°C)	100
	Tiempo (h)	3,0
Temperatura de desmoldeo (°C)	30	30

D. Caracterización mecánica

Los ensayos de tracción se realizaron en una máquina universal de ensayos INSTRON modelo 3382 con una célula de carga de 100 kN y una velocidad de aplicación de la carga de 2 mm min⁻¹; todos los ensayos se realizaron según las directrices de la norma ASTM: D3039-08.

En el caso de los ensayos de flexión, se realizaron en una máquina universal de ensayos LLOYD modelo 30 K (Lloyd Instrument Ltd, Bognor Regis, West Sussex, UK) con una célula de carga de 500 N y una velocidad de aplicación de carga de 1,7 mm min⁻¹ según la norma ASTM: D790-10.

Los ensayos de impacto Charpy se realizaron según la norma ISO 179, usando un péndulo de impacto Charpy (Metrotec S.A., San Sebastian, España) con un péndulo de 6J. El ensayo se realizó a temperatura ambiente y a las probetas no se les realizó entalla.

Para la realización de los ensayos de tracción, flexión e impacto Charpy se utilizaron como mínimo 5 probetas de cada muestra y los resultados se determinaron como valor promedio de los 5 ensayos.

E. Análisis morfológico de la superficie de la fractura

El análisis de la superficie de la fractura se realizó con muestras rotas mediante criofractura; después las muestras se recubrieron con una capa micrométrica de oro con un recubridor de pulverización catódica modelo leica EM MED020 de Leica microsystems. Por último, se analizaron con un microscopio electrónico de barrido (SEM). Se usó un microscopio modelo Phenom™ de FEI (FEI Company, Eindhoven, The Netherlands), con un voltaje de aceleración de 5 kV.

3.3.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. Caracterización mecánica de los composites laminados Basalto-EVOs

La caracterización mecánica de los composites laminados se realizó mediante tracción, flexión e impacto con el péndulo Charpy.

En la Figura 86 y en la Figura 87 se puede observar el comportamiento a tracción de los laminados compuestos. Se puede apreciar que la variación del módulo de tracción

con el uso de los silanos no es significativa y no se puede apreciar ninguna tendencia; sin embargo la resistencia a tracción sí que aumenta tanto en los laminados realizados con ELO, como en los composites realizados con ESBO. Con ambas resinas el valor más alto de resistencia a tracción se obtiene con el basalto modificado con el silano C (trimetoxi[2-(7-oxabicyclo [4.1.0] hept-3-il)etil] silano). En el caso de los laminados compuestos realizados con ELO, la modificación de la superficie del basalto con el silano C produce un aumento de la resistencia a tracción de 10,7% alcanzando el valor de 366,2 MPa; y los laminados fabricados con ESBO y basalto modificado con silano C aumenta la resistencia a la tracción un 13,8 % hasta los 328,6 MPa.

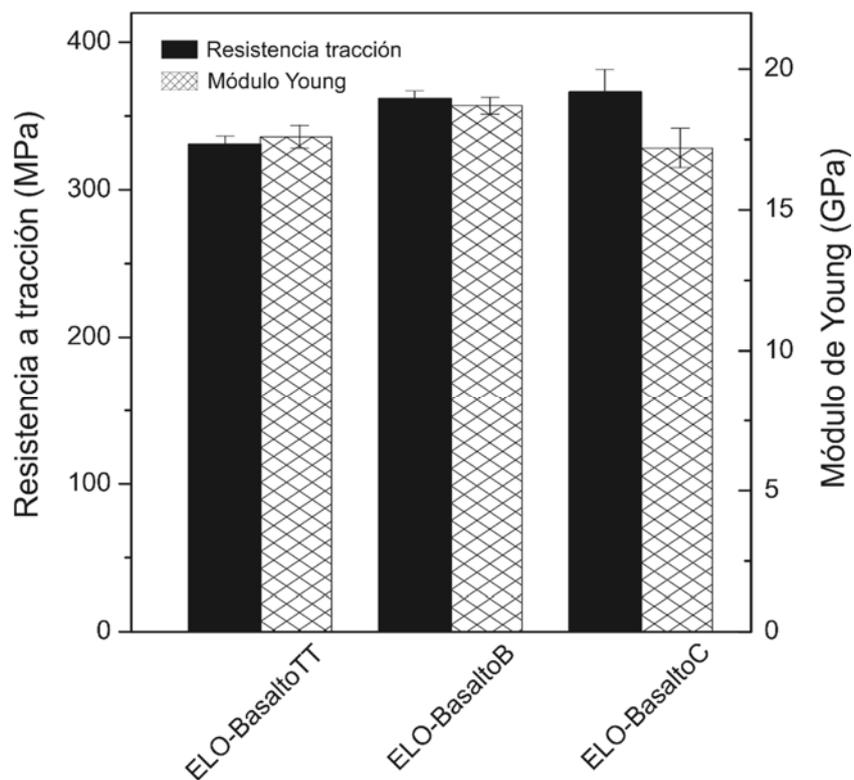


Figura 86. Gráfico comparativo de las propiedades a tracción de los laminados basalto-ELO.

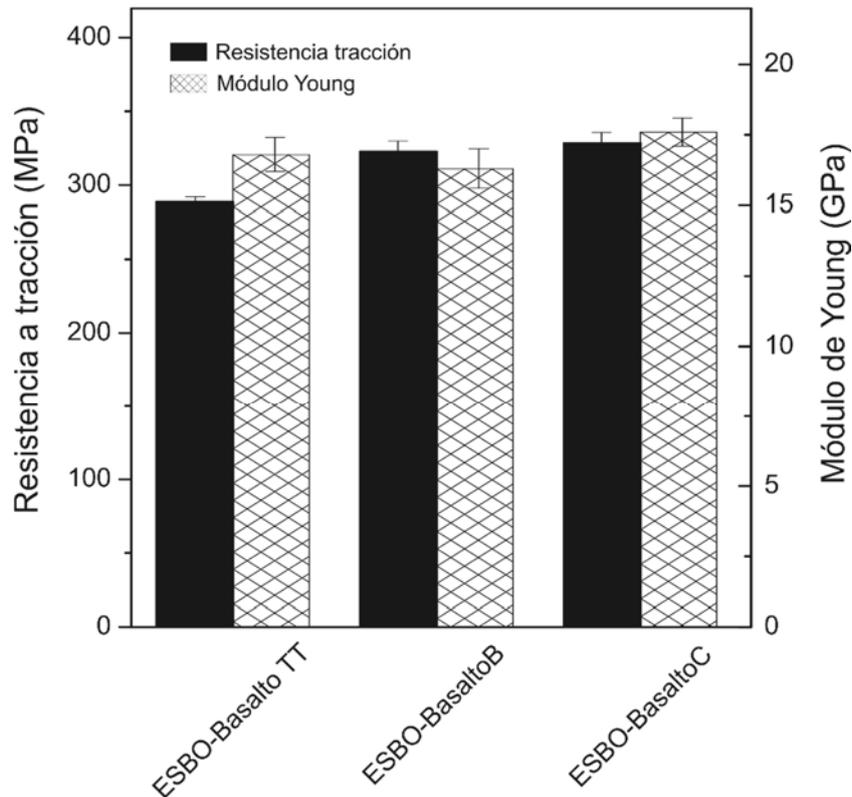


Figura 87. Gráfico comparativo de las propiedades a tracción de los laminados basalto-ESBO .

En el caso de los resultados obtenidos en flexión (Figura 88 y Figura 89), se observa que el incremento de estas propiedades es mucho más pronunciado que en el caso de la caracterización mediante tracción. Los resultados también indican que el silano C es el que mejores propiedades confiere a los composites a flexión, tanto los realizados con ELO como con ESBO. En los laminados realizados con ELO se puede observar que tanto el módulo de flexión y la resistencia a flexión aumenta con la modificación de la superficie del basalto con los silanos, obteniendo los valores máximos con el basalto modificado con silano C alcanzando 300,2 MPa de resistencia a flexión, un 105% más que el laminado fabricado con el basalto sin modificar. Los laminados fabricados con ESBO tienen la misma tendencia y se observa que el laminado con mejores propiedades a flexión es el realizado con el basalto modificado con el silano C, que tiene una resistencia a flexión de 238,9 MPa, un 157 % más que el laminado ESBO-Basalto TT.

Tanto los valores de resistencia a tracción como los valores de resistencia a flexión obtenidos de los laminados realizados con las fibras de basalto son coherentes con los resultados que se obtuvieron al realizar el ensayo SFFT que nos indicaban que la fibra de basalto tratada con el silano C nos ofrecía el mayor esfuerzo cortante en la entrecara.

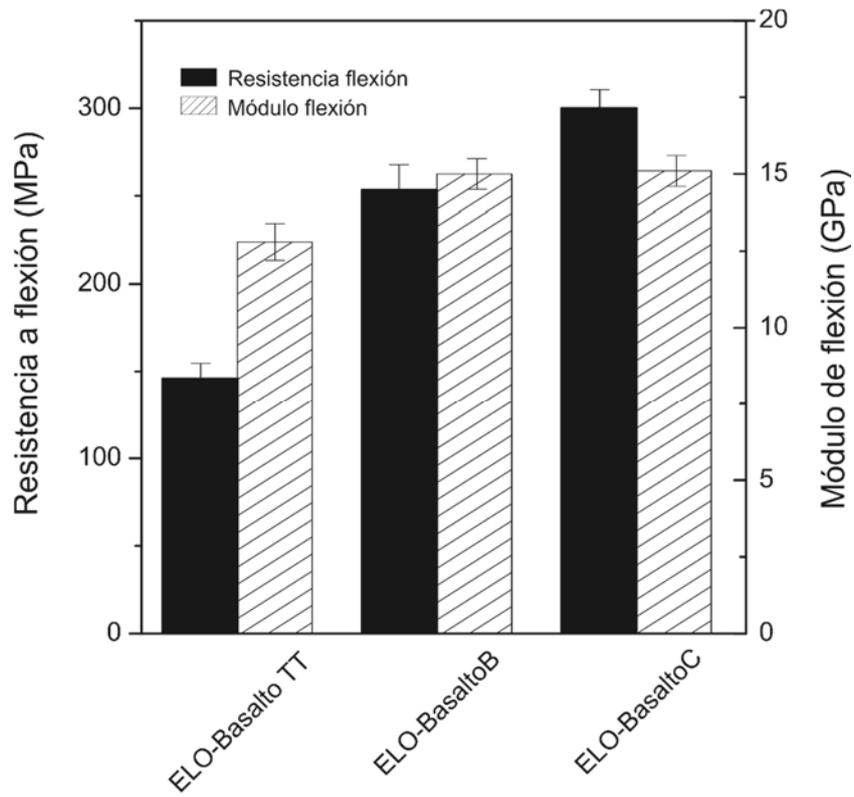


Figura 88. Gráfico comparativo de las características a flexión de los laminados basalto-ELO.

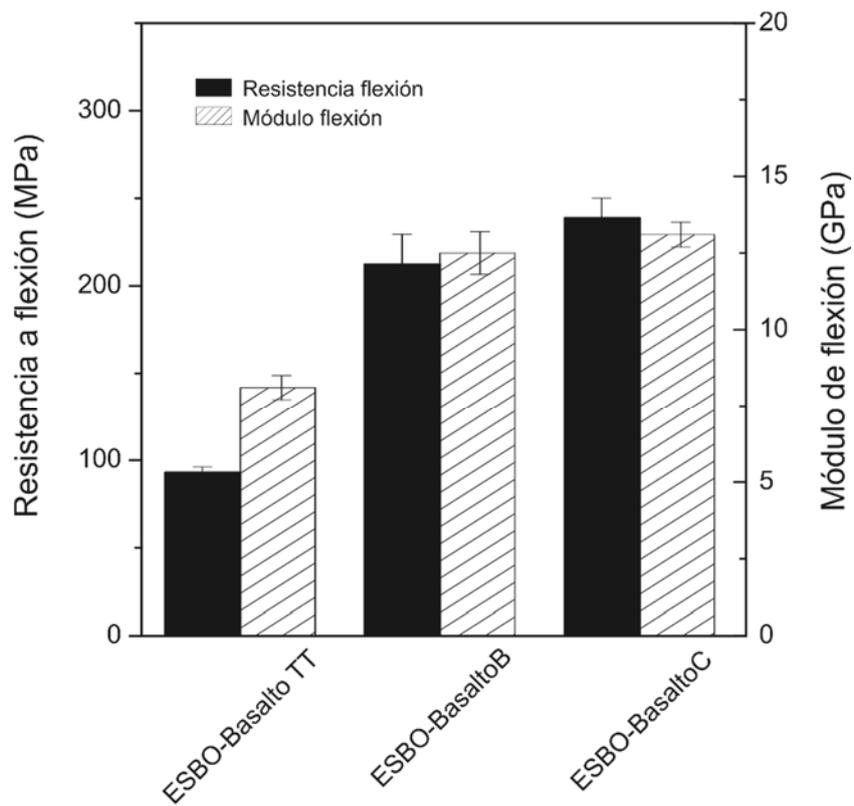


Figura 89. Gráfico comparativo de las características a flexión de los laminados basalto-ESBO.

En la Figura 86, Figura 87, Figura 88 y Figura 89 se puede observar que las propiedades mecánicas, tanto a tracción como a flexión, son superiores en los laminados fabricados con ELO, comparados con los fabricados con ESBO. Como se ha visto en capítulos anteriores, este comportamiento es debido a que el ELO tiene más grupos epoxídicos en su estructura que el ESBO y se puede generar una mayor densidad de entrecruzamiento entre las cadenas, provocando que el material sea más rígido y, por tanto, más resistente que el ESBO.

La Tabla 36 muestra un resumen de los resultados obtenidos mediante el ensayo de impacto Charpy. Se puede observar de forma general que los laminados fabricados con ESBO absorben más energía que los laminados fabricados con ELO. Este comportamiento se debe a que el ESBO tiene menos entrecruzamiento que el ELO y las cadenas pueden deslizar un poco más, obteniendo laminados menos resistentes pero, al ser más dúctiles, capaces de absorber más energía a impacto. También se puede observar que el tratamiento del basalto con los silanos mejora la absorción de energía.

Tabla 36. Valores de energía de impacto Charpy de los composites Basalto-EVOs

Muestra	Energía de impacto Charpy (kJ m ⁻²)
ELO-Basalto TT	116,5 (1,9) ^a
ELO-Basalto B	149,0 (4,6)
ELO-Basalto C	123,5 (22,1)
ESBO-Basalto TT	118,5 (10,2)
ESBO-Basalto B	142,5 (11,6)
ESBO-Basalto C	151,5 (7,6)

^aLos valores entre paréntesis corresponden a la desviación estándar.

B. Análisis de la superficie de fractura de los composites Basalto-EVOs

Adicionalmente al estudio de las características mecánicas, se llevó a cabo el estudio del análisis morfológico de las muestras rotas por criofractura para evaluar la efectividad de los agentes de acoplamiento en términos de interacción entre la fibra de basalto y las matrices. En la Figura 90, Figura 91 y Figura 92 se pueden ver las imágenes SEM de los laminados ELO-basalto y la Figura 93, Figura 94 y Figura 95 muestra las imágenes SEM obtenidas de los laminados ESBO-basalto. Se puede apreciar que se trata de una típica fractura frágil obtenida por criofractura para evitar deformaciones durante la rotura convencional que puede enmascarar la interacción entre la fibra y la matriz.

La fractura de la matriz es claramente una superficie lisa y la superficie de la fibra es poco rugosa. La Figura 90 que corresponde con el laminado ELO-basalto TT, cuyas fibras no tienen ningún tratamiento superficial, se puede apreciar que la interacción entre la fibra y la matriz es muy pobre, ya que se puede apreciar claramente una brecha u holgura, aproximadamente de entre 1-3 μm , entre la fibra y la matriz circundante. Esto es una consecuencia de la diferente naturaleza de los dos componentes principales, una matriz orgánica derivada de un aceite vegetal y el refuerzo inorgánico. Como no hay ninguna afinidad entre estos dos componentes se genera una falta de compatibilidad que es evidente a partir de la formación de una pequeña brecha. Esta brecha alrededor del contorno de la fibra es responsable de la pobre respuesta mecánica de los laminados compuestos sin agente de acoplamiento como se ha descrito anteriormente. Este hueco o brecha no permite una buena transferencia de carga entre la matriz y la fibra, y actúa como un concentrador de tensiones promoviendo la fragilidad.

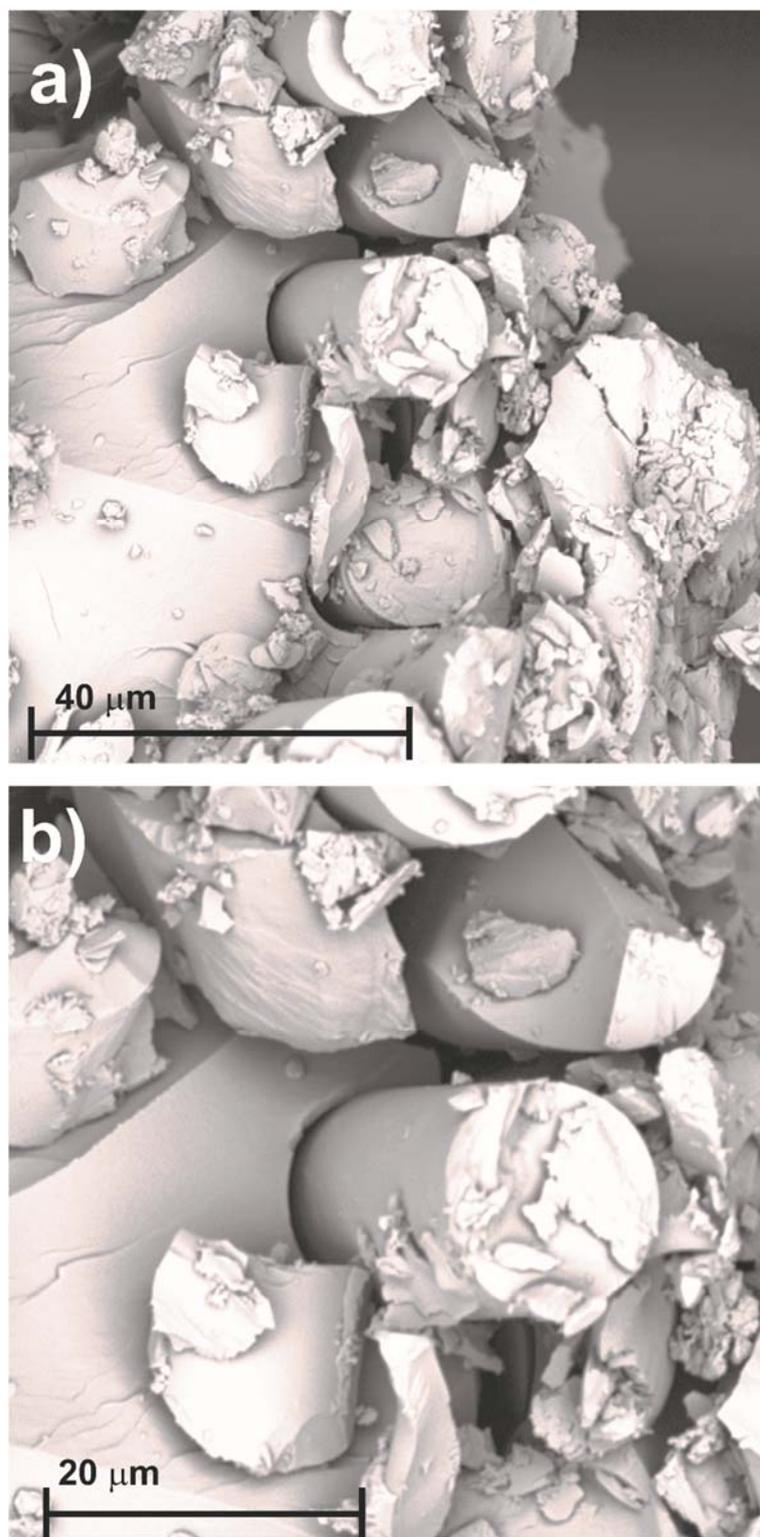


Figura 90. SEM de la muestra BasaltoTT-ELO a) a x3000 aumentos y b) a x5000 aumentos.

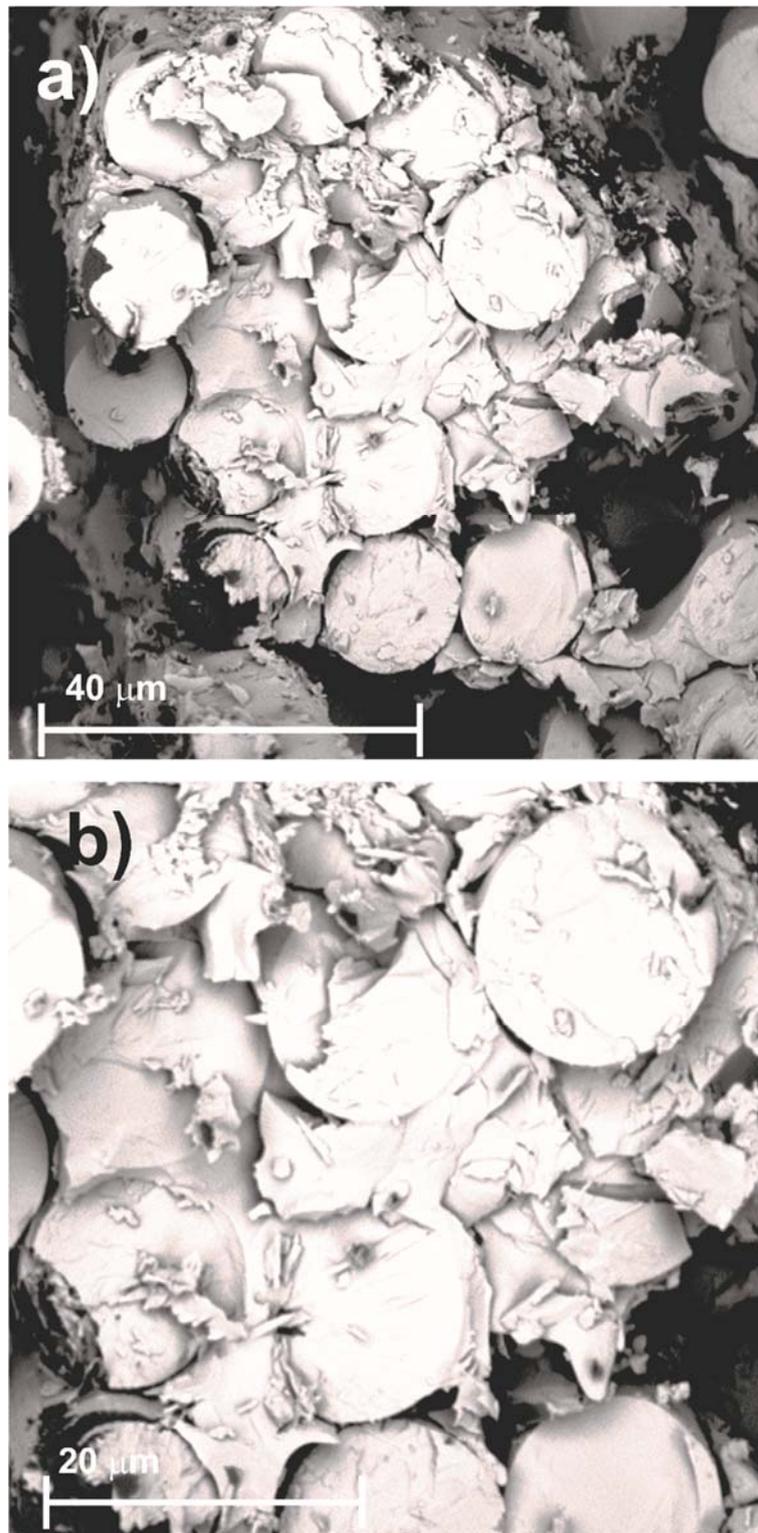


Figura 91. SEM de la muestra Basalto B-ELO a) a x3000 aumentos y b) a x5000 aumentos.

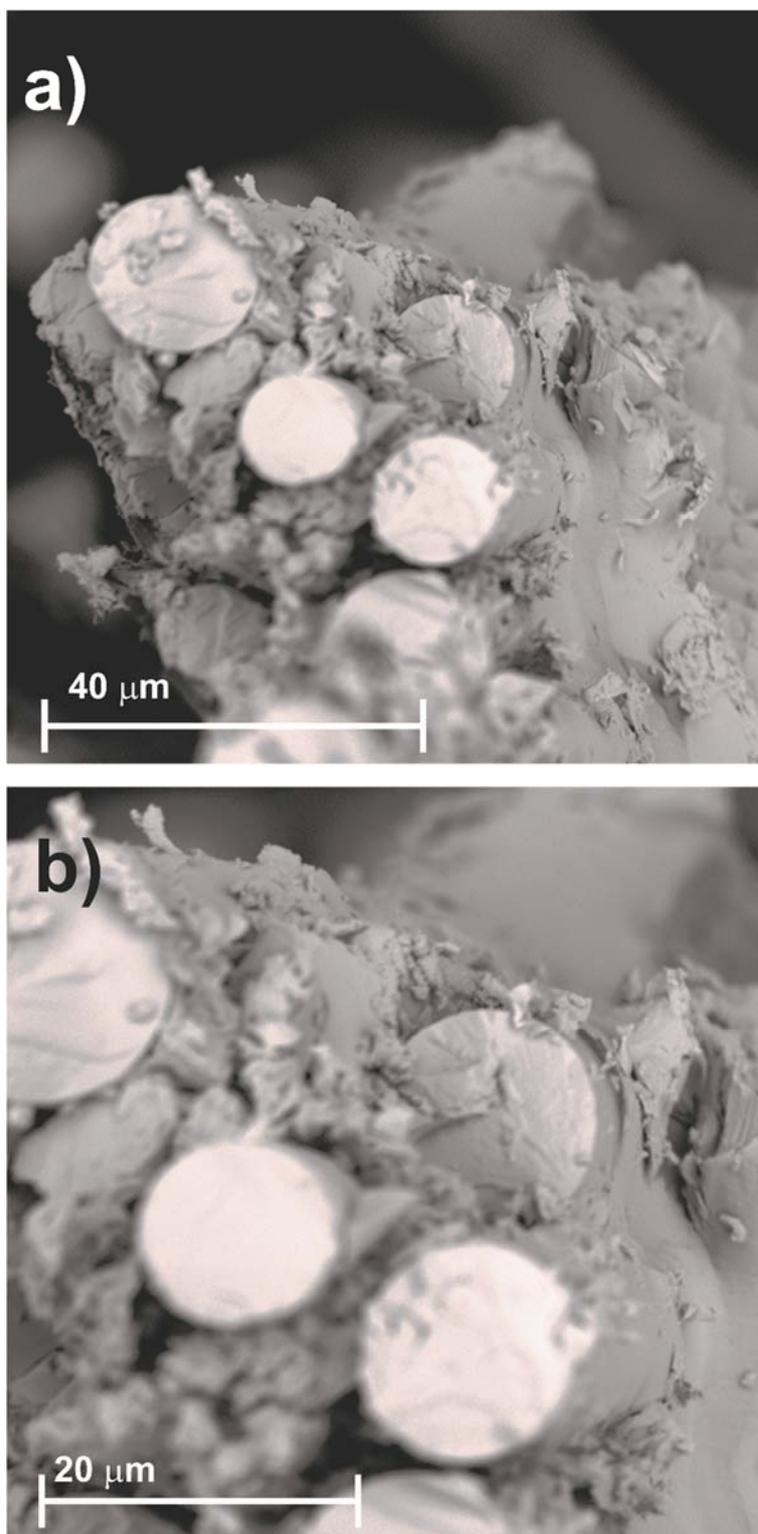


Figura 92. SEM de la muestra Basalto C-ELO a) a x3000 aumentos y b) a x5000 aumentos.

Las imágenes SEM correspondientes a las superficies criofracturadas de los laminados ELO-basalto modificados con los agentes de acoplamiento, Figura 91 (ELO-Basalto B) y la Figura 92 (ELO-Basalto C), muestran un notable incremento en las interacciones entre la fibra de basalto y la matriz polimérica. La superficie fracturada es diferente a la que se puede observar en la Figura 90, que muestra ELO-basalto sin tratar, ya que presenta una mayor unión entre las fibras y la matriz, sin la presencia de huecos, lo que proporciona continuidad en el material. La continuidad que se observa es consecuencia directa de la modificación previa de las fibras de basalto con los agentes de acoplamiento, que debido a la funcionalidad amino, Figura 91 (ELO-BasaltoB), o a la función glicidil, Figura 92 (ELO-BasaltoC), que pueden reaccionar con los grupos oxiranos, y por tanto actúan como puente de unión entre el componente inorgánico, fibra de basalto, y el componente orgánico, la resina de base ELO.

En la Figura 93, Figura 94 y Figura 95, que corresponden con los laminados del ESBO-Basalto se aprecia la misma tendencia que en la Figura 90, Figura 91 y Figura 92. En la Figura 93, se trata del laminado con la fibra sin tratamiento, ESBO-Basalto TT, se aprecia que la interacción entre las fibras y la matriz no es buena, ya que se observan huecos entre la fibra y la matriz circundante debido a la diferente naturaleza de ambos componentes que genera incompatibilidad entre ellas

Las imágenes SEM correspondientes a las muestras ESBO-Basalto B, Figura 94, y ESBO-Basalto C, Figura 95, cuyas fibras han sido previamente tratadas con un amino-silano y un glicidil-silano, respectivamente, evidencian un aumento de la adherencia entre la fibra y la matriz, ya que no se aprecia un hueco entre la fibra y la matriz, indicando buenas propiedades de mojabilidad de ambos componentes debido a la presencia del agente de acoplamiento anclado previamente a las fibras de basalto.

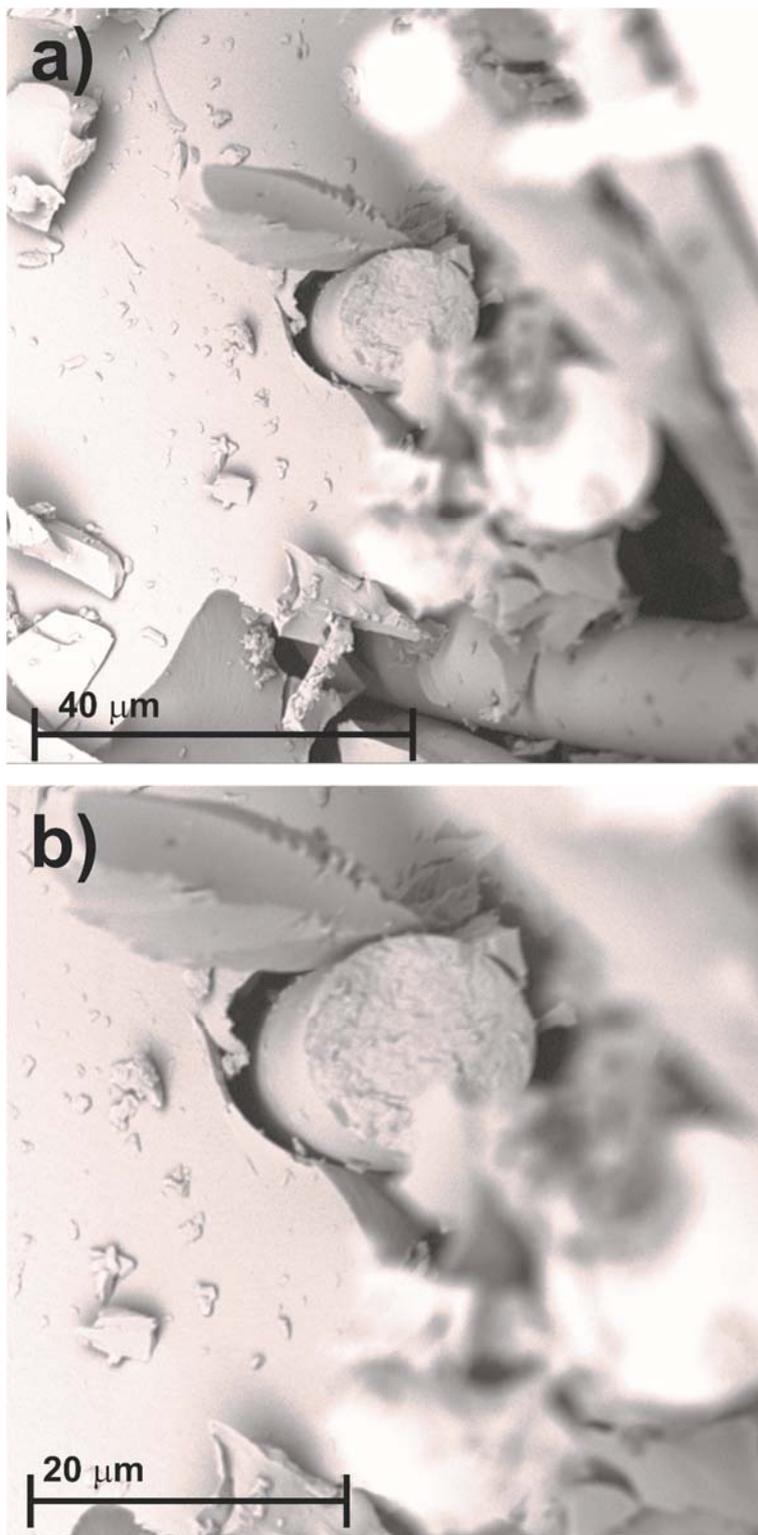


Figura 93. SEM de la muestra Basalto TT-ESBO a) a x3000 aumentos y b) a x5000 aumentos.

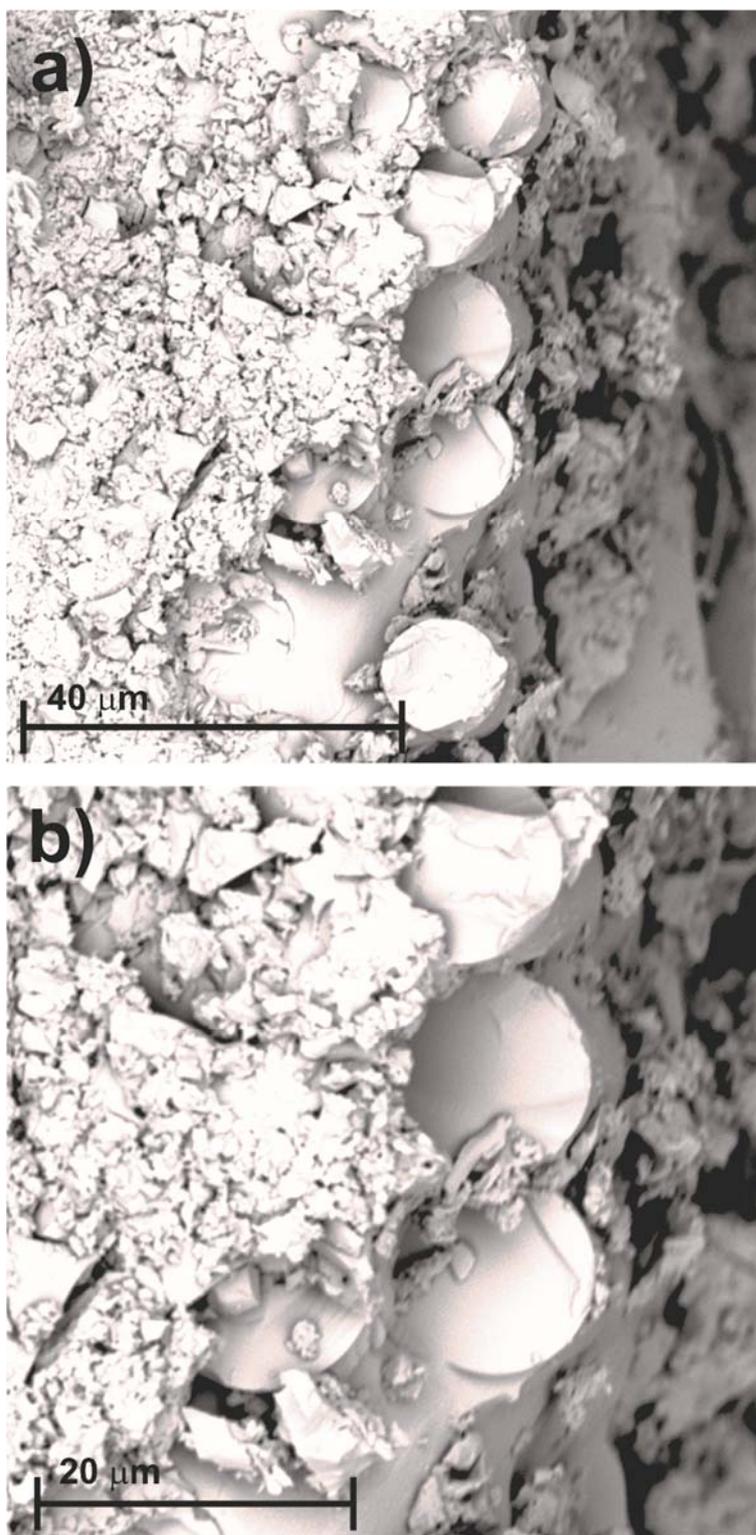


Figura 94. SEM de la muestra Basalto B-ESBO a) a x3000 aumentos y b) a x5000 aumentos.

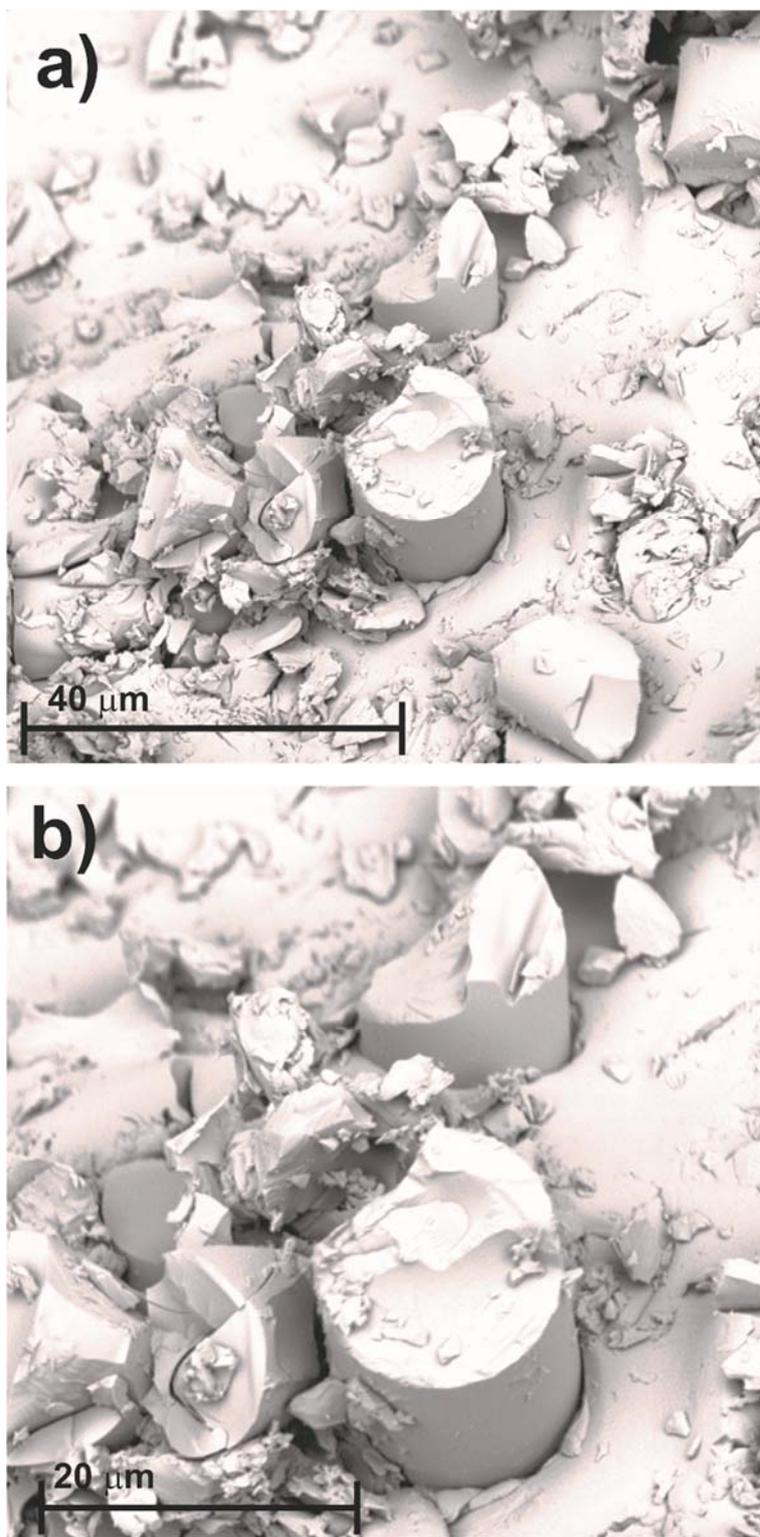


Figura 95. SEM de la muestra Basalto C-ESBO a) a x3000 aumentos y b) a x5000 aumentos.

Estas imágenes, Figura 90, Figura 91, Figura 92, Figura 93, Figura 94 y Figura 95, están en total concordancia con los resultados expuestos anteriormente, ya que las propiedades mecánicas se mejoran notablemente en todos los compuestos con tratamiento superficial previo con los agentes de acoplamiento. Los agentes de acoplamiento desempeñan un papel clave en las interacciones de fibra-matriz permitiendo buenas propiedades de mojabilidad que, a su vez, conduce a una buena continuidad entre la fibra y la matriz y esto tiene un efecto positivo en el comportamiento mecánico de los materiales compuestos con tejidos de basalto.

Comparando los resultados obtenidos en este capítulo con los resultados de otros estudios realizados sobre materiales compuestos conteniendo un porcentaje similar de diferentes tipos de fibras, como fibra de vidrio, de basalto y de carbono, Table 2, muestran que los laminados realizados con fibra de basalto presentan mejores propiedades mecánicas que los realizados con fibra de vidrio pero ofrecen peores propiedades mecánicas que los materiales compuestos fabricados con fibra de carbono. Ya que los materiales compuestos fabricados por Chairman y col., que utilizaron resina epoxi como matriz y tejidos de fibra de vidrio (57,76% en peso) y basalto (53,8% en peso) presentaron una resistencia a tracción de alrededor de 250 MPa para los realizados con fibra de vidrio y de alrededor de 325 MPa para los realizados con fibra de basalto [141]. Los materiales compuestos fabricados por Guermanzi y col., que utilizaron resina epoxi como matriz y fibra de vidrio y carbono con un contenido en fibra desde el 48 al 66%, presentaban una resistencia a tracción de 186 MPa, los obtenidos con fibra de vidrio, y los materiales compuestos con fibra de carbono entre 242 y 312 MPa, la resistencia a flexión de dichos materiales fue de unos 240 MPa los realizados con fibra de vidrio y de alrededor de 600 MPa de los realizados con fibra de carbono [241]. Por otro lado, Subagia y col. desarrollaron materiales compuestos con un 62% de fibra de carbono y basalto y utilizaron resina epoxi como matriz. La resistencia a flexión de los materiales compuestos realizados con fibra de carbono se encuentra entre 800 y 900 MPa y tienen un módulo de flexión alrededor de 55 GPa, sin embargo los materiales compuestos desarrollados con basalto tienen peores propiedades a flexión, ya que la resistencia a flexión está comprendida entre 400 y 500 MPa y el módulo de flexión en torno a 25 GPa [242].

3.3.4 CONCLUSIONES PARCIALES

En este capítulo se ha evaluado la influencia de la modificación superficial de fibras de basalto con diferentes agentes de acoplamiento en las características mecánicas de

composites laminados realizados con dos tipos diferentes de aceites vegetales, aceite de linaza epoxidado y aceite de soja epoxidado.

Los laminados fueron realizados mediante moldeo por transferencia de resina y se validó la utilización de esta técnica de conformado utilizando las resinas basadas en aceite de linaza epoxidado y aceite de soja epoxidado. La caracterización mecánica de los laminados muestra que los laminados obtenidos con tejidos de basalto tratados térmicamente, tanto con ELO como con ESBO, tienen pobres características mecánicas comparados con los laminados fabricados con tejidos de basalto modificado con agentes de acoplamiento silano. Los mejores resultados se obtuvieron con el tejido de basalto modificado con el silano: (trimetoxi[2-(7-oxabicyclo [4.1.0] hept-3-il)etil] silano) tanto en los composites realizados con ELO, que presentan una resistencia a flexión de 300,2 MPa y una resistencia a tracción de 366,2 MPa, como con ESBO, que tienen una resistencia a flexión de 238,9 MPa y una resistencia a tracción de 328,6 MPa.

En general, los composites realizados con ELO presentan mejores características resistentes que el ESBO, ya que la resistencia a flexión del laminado fabricado con ELO y tejido de basalto tratado con trimetoxi[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-il)etil]silano es un 25,7% más elevada que la del laminado fabricado con ESBO y tejido de basalto tratados con trimetoxi[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-il)etil]silano y la resistencia a tracción también es más elevada, un 11,4% más. Las mejores propiedades mecánicas de los laminados fabricados con ELO se deben al mayor entrecruzamiento que presentan sus cadenas poliméricas. El tratamiento del tejido de basalto con los silanos mejora la interacción entre la fibra y la matriz, validado con análisis SEM, ya que se observa una ausencia de huecos u holguras entre la fibra y la matriz, debido a la propiedad mejorada de mojado. En general, tanto el [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoxisilano como el trimetoxi[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-il)etil]silano contribuyen a mejorar las propiedades de los composites estudiados, aunque la mejora de las propiedades es más acentuada con el trimetoxi[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-il)etil]silano, en cualquiera de las dos matrices ELO-MNA y ESBO-MNA.

Además comparando los resultados obtenidos en este apartado con los obtenidos en otros estudios, se ha comprobado que los materiales compuestos fabricados con tejidos de basalto presentan mejores propiedades mecánicas que los materiales compuestos fabricados con tejidos de fibra de vidrio y, por tanto, queda validado que la fibra de basalto puede competir o substituir a las fibras de vidrio.

Los resultados obtenidos en este subapartado se publicaron en la revista *Materials and Design*, el artículo se titula: *properties of composite laminates based on basalt fibers with epoxidized vegetable oils*.

Materials and Design 72 (2015) 9–15



Contents lists available at ScienceDirect

Materials and Design

journal homepage: www.elsevier.com/locate/matdes



Properties of composite laminates based on basalt fibers with epoxidized vegetable oils



M.D. Samper^a, R. Petrucci^b, L. Sanchez-Nacher^a, R. Balart^{a,*}, J.M. Kenny^b

^a Instituto de Tecnología de Materiales (ITM), Universitat Politècnica de València (UPV), Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, 03801 Alcoy, Alicante, Spain

^b Materials Engineering Center, University of Perugia, Località Pentima Bassa, 21, 05100 Terni, Italy

ARTICLE INFO

Article history:

Received 17 October 2014

Accepted 7 February 2015

Available online 13 February 2015

Keywords:

Basalt fibers

Epoxidized vegetable oils

Silanes

Mechanical characterization

ABSTRACT

This paper deals with the development of polymeric materials derived from epoxidized vegetable oils which have been used in the manufacture of laminated composite materials with basalt fabrics. Epoxidized linseed oil (ELO) and epoxidized soybean oil (ESBO) were used as biobased matrices. The basalt fabrics were modified with amino-silane and glycidyl-silane to increase fiber–matrix interactions. The curing behavior of both resins was evaluated by differential scanning calorimetry (DSC) and oscillatory rheometry (OR). The evaluation of mechanical properties was made by tensile, flexural and Charpy tests. The extent of the fiber–matrix interactions among interface was evaluated by scanning electron microscopy (SEM). The obtained results revealed that surface modification of basalt fibers with glycidyl-silane clearly improves the mechanical properties of the composites. The use of the ELO resin as matrix for composite laminates improved substantially the mechanical performance compared to composites made with ESBO.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

3.4 CHARACTERIZATION OF COMPOSITE LAMINATES BASED ON SLATE FIBER FABRICS AND EPOXIDIZED LINSEED OIL

3.4.1 INTRODUCTION

Slate rocks are generated by metamorphism of clay sediments subjected to high pressure and temperature. The main feature of slate is the preferential alignment of its components in parallel planes (schistosity) [243] and this fact allows obtaining slate sheets or plates in an easy way. Manufacturing of slate parts and components generates huge amounts of industrial wastes from extraction and cutting in the form of fine powder and splinters. In addition to this, extraction and/or cutting of slate rocks also generates big size wastes that, together with those coming from old building demolition, represent a high environmental problem. Different initiatives have been proposed to upgrade wastes coming from the slate industry. One of these initiatives has been developed by Mifibra S.L. (Ourense, Spain). This company has developed slate fibers, 100% mineral content, from slate wastes by using the melt spinning technology. Slate is characterized by a similar composition to that of other siliceous fibers such as glass and basalt [151] which are mainly composed of inorganic oxides in different proportions such as Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , MgO , K_2O , Na_2O , Fe_2O_3 [141, 226]. Basalt fiber has been widely studied in the last years as a potential substitute of glass fiber in composite laminates [141, 146, 244-246]; nevertheless, slate fiber has not been used for composite manufacturing in a great extent. One research work is focused on the development of polypropylene-based composites by using different percentage loads of slate particles [150]; a recent research work focuses on the use of short slate fiber as reinforcing material for biobased polyethylene by using conventional manufacturing processes such as extrusion-compounding followed by injection moulding. The slate fiber promotes a remarkable increase in mechanical resistance properties of biobased polyethylene [149].

Although slate fiber manufacturing is not extensive, MiFibra S.L. can produce about 50 t per year. Its main products are continuous fiber or roving and short-cut fiber. Short fiber with different fiber lengths in the 10-30 mm range is mainly used as reinforcing filler in concrete with a remarkable increase (over 50%) in tensile and flexural strength with regard to non-reinforced concrete. In addition, small cut length of slate fibers are used to manufacture non-woven or mats with random fiber (<http://mifibra.es/esp/>).

Slate fiber roving is recommended for fabrics, manufacturing of pultruded profiles, manufacturing of cylinder and vessel forms by filament winding. It is possible to find slate fabrics with several surface densities and typical structures such as plain and serge. These wovens can be used as substitutes for glass and basalt fabrics in different industrial sectors such as automotive industry, sporting goods such as tennis rackets, canoes, etc., sanitary infrastructure and wind blades. Slate fiber roving is also used as reinforcing material for

bars and profiles by using pultrusion. MiFibra S.L. provides polymer-based corrugated bars with more than 75 weight % slate fiber which offer high tensile strength (about 600 MPa) and a high elastic modulus close to 50 GPa. These slate-based bars can substitute conventional steel bars as reinforcing material for concrete with an additional advantage with regard to steel: slate-based bars offer high corrosion resistance (<http://mifibra.es/esp/>).

This chapter is focused on the development of composite laminates based on slate fabrics and epoxidized linseed oil (ELO). ELO resin has been selected because of a good balance between mechanical and thermal properties as described in previous sections 3.1.3 and 3.3 if compared to epoxidized soybean oil (ESBO) materials. In addition, the effect of different coupling agents is evaluated in order to obtain new composite laminates characterized by high environmental efficiency.

3.4.2 EXPERIMENTAL

A. Materials

The thermosetting matrix for composite laminate manufacturing was an ELO-based resin with the same formulation described in section 3.1.3, page 123.

The reinforcement material was a plain slate fabric with a surface density of 500 g m⁻²; as industrial manufacturing of slate fabrics is still being developed, a hand loom (Figure 1) was used to obtain plain fabrics. Slate fiber was supplied by MiFibra S.L. (Ourense, Spain); these fibers come from wastes generated by the slate industry subjected to melt spinning. Slate fibers are characterized by a bright brown color; the melt spinning process leads to fibers with an average diameter in the 15-23 μm range with an elastic modulus of about 50 GPa; the main features of the slate fibers are summarized in Tabla 31 (section 3.2.3).

To improve fiber-matrix interface phenomena, slate fabrics were subjected to surface modification with different coupling agents: two silanes, one zirconate and one titanate. All four coupling agents were supplied by Sigma- Aldrich (Schnelldorf, Germany):

- Coupling agent A: [3-(2-aminoethylamino)propyl]-trimethoxysilane.
- Coupling agent B: trimethoxi[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]silane.
- Coupling agent C: zirconium (IV) bis(diethyl citrate)dipropoxide.
- Coupling agent D: titanium (IV)(triethanolamine)isopropoxide.



Figure 1. Photograph of the manufacturing process of slate plain fabrics by using a hand loom.

B. Surface treatment of slate fabrics with coupling agents

Prior to surface treatment with the above mentioned coupling agents, slate fabrics were heated in an oven at a constant temperature of 300 °C for 2 hours in order to remove all previous organic sizings typically used to allow manufacturing. After this stage, different solutions (water-ethanol, 50/50 volume ratio) containing 1 weight % of the corresponding coupling agent were prepared and subjected to vigorous stirring to promote hydrolysis. After this, the slate fabrics were immersed in the corresponding solution for 10 min and, finally, slate fabrics were washed several times with distilled water and subsequently dried in an oven at a constant temperature of 40 °C for 12 hours.

Five different fabrics were obtained: slate fabric subjected to thermal treatment to remove previous sizings (Slate TT), and four additional slate fabrics treated with the abovementioned coupling agents with the following designation: Slate A, Slate B, Slate C and Slate D for slate fabrics treated with coupling agent A, B, C and D respectively.

C. Manufacturing of slate-ELO composite laminates

Manufacturing of composite laminates was carried out by using conventional resin transfer moulding (RTM) in a Hypaject MKII (Plastech Thermoset Tectonics, Gunnislake, UK). A vacuum pump was connected to the air vent to allow removal of air bubbles thus avoiding presence of air bubbles entrapped inside the composite laminate. Composite laminates were manufactured by stacking four slate fabrics placed in the same directions (0/90°). These laminates are characterized by approximately 56 weight % of slate fibers. The main parameters regarding manufacturing of composite laminates with RTM are summarized in Table 1.

Table 1. Main parameters of the processing conditions of slate-ELO composite laminates by RTM.

Parameter	Value	
Resin injection temperature (°C)	60	
Resin injection pressure (kPa)	100	
Internal cavity pressure (kPa)	95	
Curing cycle	Temperature (°C)	100
	Time (h)	3.0
Unmoulding temperature (°C)	30	

D. Mechanical characterization of slate-ELO composite laminates

Mechanical characterization of slate-ELO composite laminates was carried out in the same form as described for basalt-EVO composite laminates with tensile, flexural and impact tests. The main parameters of the tests and the corresponding equipment is described previously in a detailed way in section 3.3.2, page 189.

E. Microscopic characterization of fractured surfaces from slate-ELO composite laminates

Analysis of fractured surfaces from slate-ELO composite laminates was carried out in a similar way to that described for basalt-EVO laminates (section 3.3.2, page 189). Prior to observation, samples were cryofractured using liquid nitrogen in order to obtain fragile fractures which allow qualitatively analysing fiber-matrix interactions.

3.4.3 RESULTS AND DISCUSSION

A. Mechanical properties of slate-ELO composite laminates

Mechanical characterization of slate-ELO composite laminates was carried out in tensile, flexural and impact conditions. Tensile behavior of these composite laminates can be observed in Figure 2. It is clearly evident that the tensile strength of all four composite laminates with previous surface treatment with different coupling agents increases with regard to the untreated slate fabric (only subjected to thermal treatment to remove previous organic sizings). The highest tensile strength values are obtained for composites treated with the glycidyl silane (ELO-slate B) and composites treated with the titanate (ELO-slate D) with values close to 359.1 MPa and 358.5 MPa respectively, which represent an increase over 9.2% and 9.0 % compared with laminates made with untreated slate fiber, whose tensile strength is 328.9 MPa. With regard to the elastic modulus, the composites without any coupling agent offer an elastic modulus of about 21.9 GPa (ELO-slate TT) and this value is remarkably increased up to values around 25.6 GPa and 25.2 GPa for composite laminates previously treated with coupling agents B and D respectively (glycidylsilane and titanate).

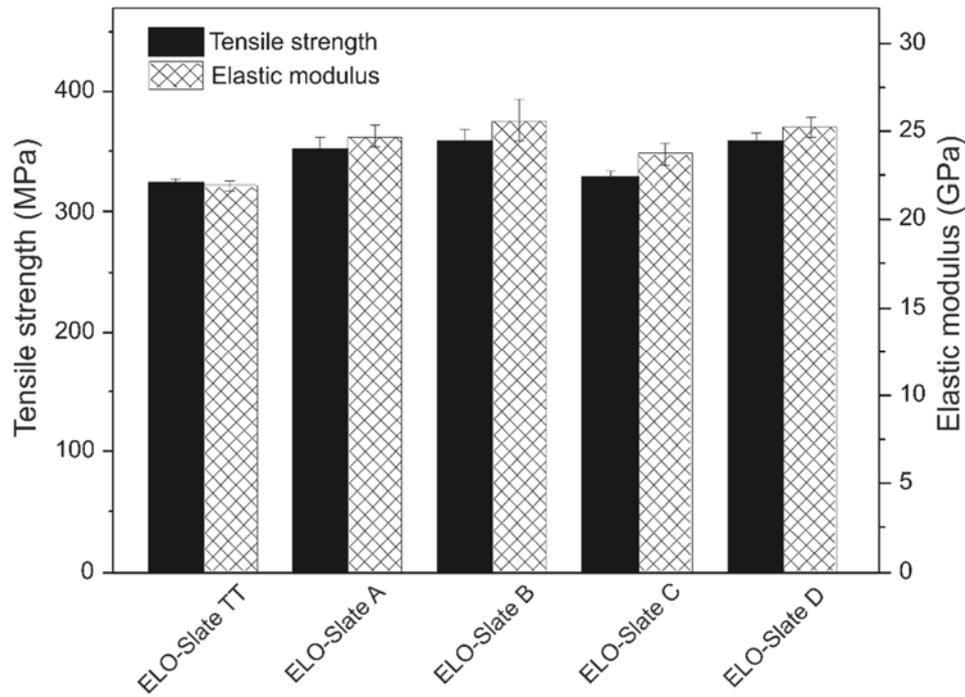


Figure 2. Comparative bar plot showing the tensile properties of slate-ELO composite laminates with different coupling agents used to improve fiber-matrix interactions.

Regarding flexural characterization of slate-ELO fabrics (Figure 3), it is possible to observe a clear increase in flexural strength (even higher than that observed in tensile properties). The initial flexural strength of the composite with untreated slate fabrics (only subjected to thermal treatment to remove previous sizings, ELO-slate TT) is located around 299.2 MPa and this value is remarkably increased up to values of 402.1 MPa for composites with slate fabrics subjected to surface treatment with glycidyl silane (ELO-slate B) which represents a percentage increase of almost 34%. Once again, all four composite laminates with slate fabrics subjected to surface treatment with different coupling agents offer higher flexural modulus than composites without any coupling agent. The flexural modulus of the composites without any coupling agent (ELO-slate TT) is close to 18.4 GPa and this value increases up to values over 19 GPa for all composites with coupling agents and, specifically up to 19.7 GPa for the composite laminate with slate fabrics silanized with a glycidylsilane (ELO-slate B).

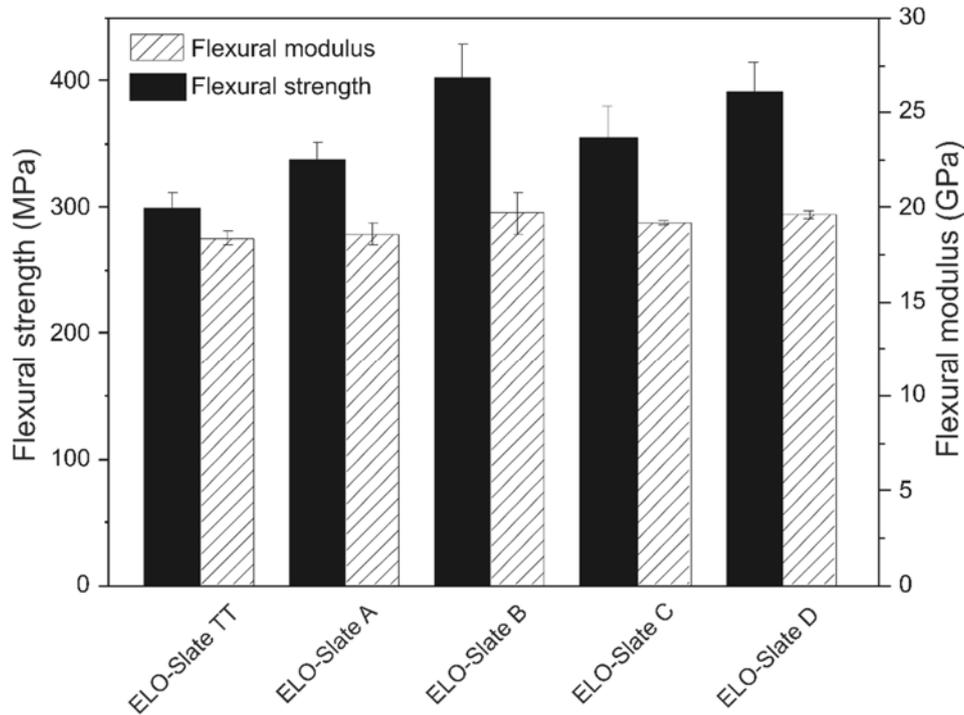


Figure 3. Comparative bar plot showing the flexural properties of slate-ELO composite laminates with different coupling agents used to improve fiber-matrix interactions.

By taking into account the tensile and flexural results we can conclude that the use of coupling agents leads to improved mechanical properties and specifically, best mechanical properties are obtained with the glycidyl silane (coupling agent B) and titanate coupling agent (coupling agent D). If we observe SEM images of slate fibers subjected to surface treatment with different coupling agents (Figura 79) shown in section 3.2.3, one can see that slate fibers treated with glycidyl silane (slate B) and titanate (slate D) are characterized by homogeneous deposition of the corresponding coupling agent with a marked increase in surface roughness so that, more interactions between the fiber and the surrounding matrix can occur and this has a positive effect on overall mechanical properties of composite laminates.

If we compare the results obtained in this work with other composites with different reinforcing fibers such as basalt, glass and carbon, and similar fiber weight percentage content (Table 2) we can observe that slate composite laminates offer higher mechanical properties than glass and basalt fiber composites but lower than composites reinforced with carbon fiber. In general terms, slate fiber could compete with other commercial siliceous fibers such as glass and basalt. Guermnazi *et al.*, developed composite laminates based on epoxy matrix and reinforcements from glass and carbon fibers with fiber weight % content in the 48-66% range. These composites were characterized by a tensile strength

of 186 MPa for those reinforced with glass fabrics and tensile strength values of 242-312 MPa for those manufactured with carbon fiber. With regard to flexural properties glass-based composites offered a flexural strength of 240 MPa while carbon fiber based composites offered a remarkable higher flexural strength of 600 MPa [241]. On the other hand, Subagia *et al.* developed composite laminates with 62 weight % carbon and basalt fibers using epoxy resin as matrix. The flexural strength of carbon fiber laminates was in the 800-900 MPa range with a flexural modulus of 55 GPa; nevertheless, composite laminates manufactured with basalt fiber were characterized by remarkably lower mechanical performance with flexural strength values in the 400-500 MPa and a flexural modulus of 25 GPa [242]. Despite this, Chairman *et al.* manufactured epoxy laminates with glass and basalt fibers with average fiber weight % content of 57.8% and 53.4% for glass and basalt respectively. These composite laminates showed a tensile strength of about 250 MPa for glass fiber laminates and 325 MPa for basalt-based composites[141].

Table 2. A comparison of mechanical properties of composite laminates with different reinforcing fibers: slate, glass, basalt and carbon.

Composite laminate		Fiber weight %	Tensile strength (MPa)	Young modulus (GPa)	Flexural strength (MPa)	Flexural modulus (GPa)	Reference
Matrix	Fiber type						
ELO	Basalt C	56.2	366.2	17.2	300.2	15.1	Section 3.3
ESBO	Basalt C	56.2	328.6	17.6	238.9	13.1	Section 3.3
Epoxy	Basalt	62	-	-	400-500	25	[242]
Epoxy	Basalt	53.4	325	-	-	-	[141]
ELO	Slate B	56.0	359.1	25.6	402.1	19.7	Section 3.4
ELO	Slate D	56.0	358.5	25.2	390.8	19.6	Section 3.4
Epoxy	Glass	48-66	186	-	240	-	[241]
Epoxy	Glass	57.8	250	-	-	-	[141]
Epoxy	Carbon	48.7	242-312	-	± 600	-	[241]
Epoxy	Carbon	62	-	-	800-900	55	[242]

Table 3 shows the results corresponding to the absorbed energy during Charpy's impact test. In general terms, composite laminates with slate fiber subjected to surface treatment with different coupling agents offer improved impact resistance with regard to untreated slate fabrics (only subjected to thermal treatment to remove previous organic sizings). This fact is representative for good fiber-matrix interactions as the matrix is able to transfer stress to fiber by shear processes. The impact energy of composite laminates made with untreated slate fibers (ELO-slate TT) is close to 66.0 kJ m⁻² and this value is remarkably increased up to values near 78 kJ m⁻² for slate composites with previous surface

treatment with glycidyl silane (ELO-slate B) and titanate (ELO-slate D) which represents a percentage increase of almost 18,5%.

Table 3. Charpy's impact energy values for slate-ELO composite laminates with different coupling agents used to improve fiber-matrix interactions.

Sample	Charpy's impact energy (kJ m ⁻²)
ELO-slate TT	66,0 (6,3) ^a
ELO-slate A	75,2 (4,6)
ELO-slate B	77,9 (2,6)
ELO-slate C	69,4 (4,1)
ELO-slate D	78,2 (4,3)

^aValues in parentheses represent standard deviation values.

B. Analysis of the fracture surface of ELO-slate composite laminates

Cryofractured surfaces of ELO-slate composite laminates were analysed by scanning electron microscopy (SEM) to assess the effectiveness of the different coupling agents in terms of qualitative fiber-matrix interactions. Figure 4 shows the typical fracture surface obtained by cryofracture process to avoid deformations which can mask fiber-matrix interactions.

Fracture of the matrix is clearly a smooth surface typical of a fragile material due to cryogenic fracture conditions. Figure 4.a shows the fracture surface of the ELO-slate composite laminate with untreated slate fibers (ELO-slate TT). We can clearly observe a small gap (approximately 1-4 μm) between the fiber cross section and the surrounding matrix. This is due to poor fiber-matrix interactions. It is important to remark that reinforcing fiber and polymer matrix have different nature. The polymer matrix is an organic material while the slate fiber is an inorganic material so that, low interaction is expected as they haven't any affinity and this leads to lack of compatibility which is evidenced by the presence of a small gap leading to poor mechanical properties as described previously. As we have described before, a composite laminate will improve its behaviour if the matrix is able to transfer stresses to fiber by shear phenomena. Presence of this small gap does not allow the shear processes to occur and this has a negative effect on mechanical performance of composite laminates. Stresses are not conveniently transferred from the matrix to the fiber and some stress concentration phenomena occur thus leading to poor mechanical performance.

Nevertheless, SEM images corresponding to cryofractured surfaces of composite laminates with slate fabrics subjected to previous surface treatment with different coupling agents show a qualitative increase in fiber-matrix interactions. The main difference with regard to the untreated slate fabrics (ELO-slate TT) is the absence of a small gap between the fiber cross section and the surrounding matrix thus showing good continuity. If we observe the SEM image of the cryofractured surface corresponding to ELO-slate composite laminate with aminosilane treatment (ELO-slate A), Figure 4.b, we can see fiber-matrix continuity in the surrounding area around the fiber and this is representative for good fiber wetting with the liquid resin during the manufacturing and after the curing process. The silane treatment allows chemical anchorage of silanes among the fiber due to reaction of hydrolyzed alkoxy groups with hydroxyl groups on the fiber surface. Additionally, the silane is characterized by an amine pendant group that can react with oxirane rings in ELO resin during the crosslinking process. So that, this silane in particular (and the coupling agent, in general) acts as a bridge that is able to establish strong interactions with both the matrix and the fibers thus leading to a remarkable increase in mechanical properties of composite laminates as described in previous sections.

Similar findings can be observed for ELO-slate composites with slate fabrics treated with glycidyl silane (ELO-slate B) with a clear fiber-matrix continuity and absence of a detectable gap in the surrounding area of the fiber cross section (Figure 4.c). In the case of slate composites manufactured with slate fabrics previously modified with zirconate coupling agent, the surface appearance is slightly different but in general terms a rough fiber surface is detected and this is due to high fiber-matrix affinity due to the zirconate bridge. Finally, Figure 4.e shows the fracture surface corresponding to ELO-slate fabrics with previous treatment with titanate coupling agent and, once again, we observe good fiber-matrix continuity thus leading to improved mechanical response as described.

These images are in total accordance with all the results explained in previous sections since mechanical properties (tensile, impact, flexural) improve in a remarkable way for all composites manufactured with slate fabrics previously modified with different coupling agents. The coupling agents carry out a key role on fiber-matrix interface phenomena as they allow good fiber-matrix continuity with absence of gaps and this has a positive effect on stress transfer from matrix to fiber by shear processes.

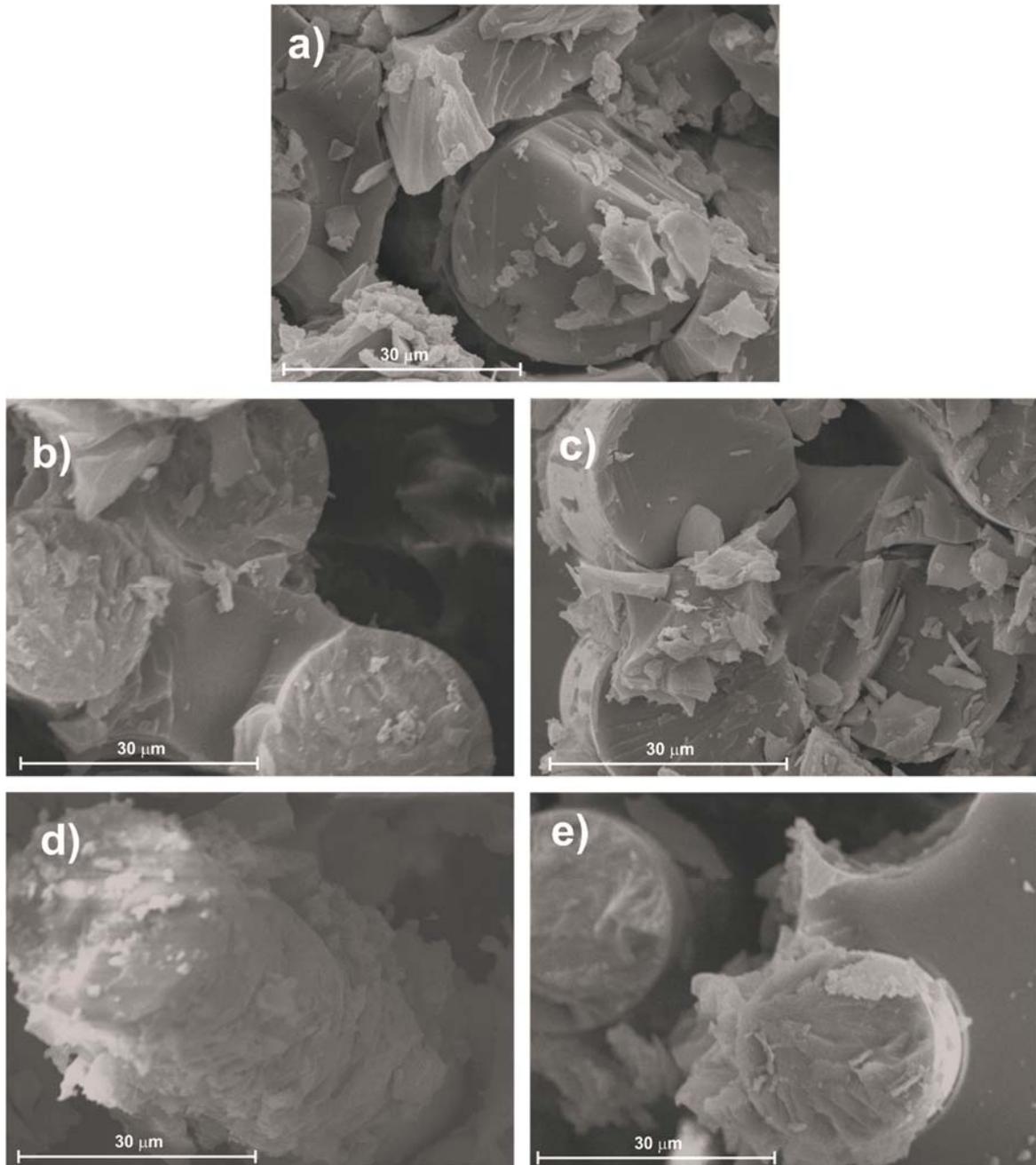


Figure 4. SEM images of cryofractured surfaces of ELO-slate composites with different coupling agents. a) without any coupling agent (ELO-slate TT), b) slate treated with amino silane (ELO-slate A), c) slate treated with glycidyl silane (ELO-slate B), d) slate treated with zirconate coupling agent (ELO-slate C) and e) slate treated with titanate coupling agent (ELO-slate D).

3.4.4 PARTIAL CONCLUSIONS

The results obtained in this section are useful to validate the use of conventional resin transfer moulding (RTM) processes to manufacture high environmentally efficient composite laminates based on epoxidized linseed oil (ELO) matrix and slate fiber reinforcements. The combination of an epoxy resin obtained from renewable resources and characterized by a high biobased content with novel slate fibers obtained by melt spinning of wastes generated by the slate industry gives low environmental impact materials that can be processed by conventional RTM processes.

In the case of epoxidized linseed oil (ELO), oxirane rings are not located in terminal positions so that the reactivity is lower than conventional epoxy resins with oxirane groups in terminal positions which make them more available to react. Despite this, the use of hydroxyl initiators such as 1,2-propanediol and accelerators such as 1-methyl imidazole in combination with industrial crosslinking agents based on cyclic anhydrides gives attracting formulations that can be thermally cured at moderate temperatures in the 90-110 °C range.

On the other hand, the use of fibers obtained from the melt spinning process of slate wastes as reinforcements in biobased epoxy, ELO, gives attracting materials due to balanced mechanical performance, but the most important thing is that these composite laminates are characterized by high environmental efficiency. The siliceous nature of slate fibers allows the use of conventional coupling agents such as silanes, titanates and zirconates; in general terms, the effect of these coupling agents is a remarkable increase in fiber-matrix interactions which are responsible for load transfer from the matrix to fiber by shear processes and this has a clear positive effect on overall mechanical performance. Regarding the tensile strength, laminates made with untreated slate fiber are characterized by a tensile strength of 328.9 MPa, and laminates made with slate fiber treated with glycidyl-silane, trimethoxi[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]silane, give the highest tensile strength value around 359.9 MPa which represents an increase of over 9.2 % compared to the untreated laminate. The laminate made with slate fiber treated with titanate, titanium (IV)(triethanolamine)isopropoxide also has a high tensile strength with 358.5 MPa which represents an increase of over 9.0 %. Regarding the flexural strength, the results showed a higher improvement of this property with the use of coupling agents, composite laminates with untreated fiber offer a flexural strength of 299.2 MPa. If the fibers are treated with trimethoxi[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]silane, the flexural strength increases by 34%, up to values of 402.1 MPa; but if the fibers are treated with titanium (IV)(triethanolamine)isopropoxide, the flexural strength is improved by 30.6 %, with values around 390.8 MPa.

Finally the results indicate that the best composite is obtained with the slate fiber treated with a glycidyl-silane - trimethoxi[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]silane – which offers a tensile strength of about 359.1 MPa and a flexural strength close to 402.1 MPa; these values indicate that slate fabric composites can compete with conventional glass and basalt composite laminates.

The results obtained in this subsection have been published in journal *Composites: Part B*, the article is entitled: new environmentally friendly composite laminates with epoxidized linseed oil (ELO) and slate fabrics.

Composites: Part B 71 (2015) 203–209



Contents lists available at ScienceDirect

Composites: Part B

journal homepage: www.elsevier.com/locate/compositesb



New environmentally friendly composite laminates with epoxidized linseed oil (ELO) and slate fiber fabrics



M.D. Samper^a, R. Petrucci^b, L. Sánchez-Nacher^a, R. Balart^{a,*}, J.M. Kenny^b

^a Instituto de Tecnología de Materiales (ITM), Universitat Politècnica de València (UPV), Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, 03801 Alcoy, Alicante, Spain

^b Materials Engineering Center, University of Perugia, Località Pentima Bassa, 21, 05100 Terni, Italy

ARTICLE INFO

Article history:

Received 7 July 2014

Received in revised form 13 October 2014

Accepted 28 November 2014

Available online 5 December 2014

Keywords:

A. Fabrics/textiles

A. Laminates

B. Mechanical properties

E. Resin Transfer Molding (RTM)

E. Surface treatments

ABSTRACT

This work focuses on the development of new composite laminates based on the use of epoxidized linseed oil (ELO) as matrix and reinforcement fabrics from slate fibers with different silane treatments. The curing behavior of the ELO resin is followed by differential scanning calorimetry (DSC) and the gelation is studied by oscillatory rheometry and gel-time. Composite laminates of ELO matrix and slate fabrics are manufactured by Resin Transfer Molding (RTM) and the mechanical properties of the composite laminates are tested in tensile, flexural and impact conditions. The effects of different silane coupling agents on fiber-matrix interface phenomena are studied by scanning electron microscopy (SEM). As in other siliceous fibers, silane treatment leads to improved mechanical performance but glycidyl silane treatment produces the optimum results as the interactions between silanized slate fiber and epoxidized linseed oil are remarkably improved as observed by scanning electron microscopy (SEM).

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

IV. CONCLUSIONES

Con respecto al primer apartado, en el que se desarrollaron diferentes resinas epoxidadas derivadas del aceite de linaza y soja utilizando dos tipos de agentes de entrecruzamiento, por una parte una mezcla de anhídrido ftálico y maleico, y por otra parte, un anhídrido comercial, anhídrido metil náutico, que es líquido a temperatura ambiente.

Los resultados obtenidos mostraron que los materiales termoestables obtenidos utilizando el agente entrecruzante anhídrido metil náutico presentan mejores propiedades que los obtenidos utilizando la mezcla de anhídrido ftálico/anhídrido maleico, tanto las propiedades mecánicas como las propiedades termomecánicas.

Por tanto, debido a las propiedades que presentan las muestras ELO-MNA y ESBO-MNA, estas pueden ser utilizadas como matriz en 'green composites', teniendo en cuenta que el material ELO-MNA es más rígido y resistente que el material ESBO-MNA, debido a la estructura que presentan los triglicéridos con los que están basados los materiales desarrollados.

Con respecto al segundo apartado, en el que se evaluó los fenómenos de interacción en la entrecara entre materiales termoestables basados en aceites vegetales epoxidados y fibras minerales utilizando la técnica test de fragmentación de una sola fibra, se determinó el esfuerzo cortante en la entrecara.

Primero se determinó el test de fragmentación de una sola fibra (SFFT) entre fibras de basalto y materiales termoestables basados en ELO-MNA y ESBO-MNA. Antes de realizar el SFFT, las fibras de basalto fueron modificadas con diferentes agentes de acoplamiento tipo silano, utilizando dos amino-silano: (3-aminopropil)trimetoxisilano y [3-(2-aminoetilamino)propil]-trimetoxisilano y dos glicidil-silano: trimetoxi[2-(7-oxabicyclo [4.1.0]hept-3-il)etil]silano y (3-glicidiloxipropil)trimetoxisilano. Los resultados del esfuerzo cortante interfacial, τ , de las muestras realizadas con fibra de basalto, verificaron que la interacción entre las fibras de basalto modificadas con agentes de acoplamiento y las resinas epoxi de base renovable es mucho más fuerte que la interacción existente entre las fibras de basalto sin tratar y la resina. Además los resultados indicaron que el amino-silano [3-(2-aminoetilamino)propil]-trimetoxisilano y el glicidil-silano Trimetoxi[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-il)etil]silano son buenos agentes de acoplamiento de la fibra de basalto y las matrices ELO-MNA y ESBO-MNA.

En un segundo subapartado se realizó el SFFT de fibras de pizarras y materiales termoestables basados en ELO-MNA. Las fibras de pizarra fueron tratadas superficialmente con cuatro agentes de acoplamiento, un amino-silano: [3-(2-aminoetilamino)propil]-

trimetoxisilano, un glicidil-silano: trimetoxi[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-il)etil]silano, un titanato: titanio (IV) (trietanolaminato)isopropoxido y un zirconato: zirconio (IV) bis(dietilcitrato)dipropóxido. Pero con el ensayo SFFT de las fibras de pizarra no se obtuvieron resultados, ya que las fibras de pizarra se fragmentan en el desmoldeo de las muestras y por tanto esta técnica no resultó útil para evaluar los fenómenos de entrecara entre la fibra y la matriz.

Con respecto al tercer apartado, se fabricaron laminados mediante moldeo por transferencia de resinas usando resinas termoestables basadas en aceites vegetales epoxidados como matriz y tejidos de basalto o pizarra.

La caracterización mecánica de los laminados muestran que los 'composites' realizados con el tejido de basalto sin modificar, tanto con ELO como con ESBO, tienen pobres características mecánicas comparadas con los composites realizados con basalto modificado con silanos. Los mejores resultados se obtuvieron con el basalto modificado con el silano (trimetoxi[2-(7-oxabicyclo [4.1.0] hept-3-il)etil] silano) tanto en los composites realizados con ELO, que presentan una resistencia a flexión de 300,2 MPa y una resistencia a tracción de 366,2 MPa, como con ESBO, que tienen una resistencia a flexión de 238,9 MPa y una resistencia a tracción de 328,6 MPa. En general, tanto el silano B ([3-(2-aminoetilamino)propil]-trimetoxisilano) como el silano C (trimetoxi[2-(7-oxabicyclo [4.1.0] hept-3-il)etil] silano) contribuyen a mejorar las propiedades de los composites estudiados, aunque la mejora de las propiedades es más acentuada con el silano C.

La caracterización mecánica de los laminados fabricados con tejido de pizarra y la matriz ELO-MNA mostró que la modificación superficial de los tejidos de pizarra proporciona composites con mejores propiedades que si no se realiza la modificación de las fibras. Los mejores resultados se obtuvieron con los tejidos de pizarra modificados con el agente de acoplamiento glicidil-silano, Trimetoxi[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-il)etil]silano, presentando una resistencia a tracción de 359,1 MPa y una resistencia a flexión de 402,1 MPa.

Los resultados obtenidos indican que las fibras de basalto y las fibras de pizarra se pueden utilizar en la fabricación de materiales compuestos, obteniendo laminados con unas características que les permiten substituir a las fibras de vidrio. Además también se ha validado el uso de resinas epoxi basadas en aceites vegetales epoxidados.

V. REFERENCIAS

1. Tsai S. W., M.A., *Diseño y análisis de materiales compuestos*. 1988. 568.
2. Edil, C., Velasco, F., and Torralba, J.-M., *Materiales compuestos de matriz metálica. I parte. Tipos, propiedades, aplicaciones*. Revista de metalurgia, 2000. **36**: p. 14.
3. Daniel, B.S.S., Murthy, V.S.R., and Murty, G.S., *Metal-ceramic composites via in-situ methods*. Journal of Materials Processing Technology, 1997. **68**(2): p. 132-155.
4. Deus, R.L., Subramanian, C., and Yellup, J.M., *Abrasive wear of aluminium composites - A review*. Wear, 1996. **201**(1-2): p. 132-144.
5. Rajan, T.P.D., Pillai, R.M., and Pai, B.C., *Reinforcement coatings and interfaces in aluminium metal matrix composites*. Journal of Materials Science, 1998. **33**(14): p. 3491-3503.
6. Ye, H.Z., Liu, X.Y., and Hong, H.P., *Fabrication of metal matrix composites by metal injection molding - A review*. Journal of Materials Processing Technology, 2008. **200**(1-3): p. 12-24.
7. Ibrahim, I.A., Mohamed, F.A., and Lavernia, E.J., *PARTICULATE REINFORCED METAL MATRIX COMPOSITES - A REVIEW*. Journal of Materials Science, 1991. **26**(5): p. 1137-1156.
8. Cho, J., Boccaccini, A.R., and Shaffer, M.S.P., *Ceramic matrix composites containing carbon nanotubes*. Journal of Materials Science, 2009. **44**(8): p. 1934-1951.
9. Gowayed, Y., Ojard, G., Prevost, E., Santhosh, U., and Jefferson, G., *Defects in ceramic matrix composites and their impact on elastic properties*. Composites Part B-Engineering, 2013. **55**: p. 167-175.
10. Ighodaro, O.L. and Okoli, O.I., *Fracture toughness enhancement for alumina systems: A review*. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2008. **5**(3): p. 313-323.
11. Tarabay, J., Peres, V., Serris, E., Valdivieso, F., and Pijolat, M., *Zirconia matrix composite dispersed with stainless steel particles: Processing and oxidation behavior*. Journal of the European Ceramic Society, 2013. **33**(6): p. 1101-1110.
12. Liang, S., Gning, P.B., and Guillaumat, L., *A comparative study of fatigue behaviour of flax/epoxy and glass/epoxy composites*. Composites Science and Technology, 2012. **72**(5): p. 535-543.
13. Shubhra, Q.T.H., Alam, A., and Quaiyyum, M.A., *Mechanical properties of polypropylene composites: A review*. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2013. **26**(3): p. 362-391.
14. Sobczak, L., Bruggemann, O., and Putz, R.F., *Polyolefin composites with natural fibers and wood-modification of the fiber/filler-matrix interaction*. Journal of Applied Polymer Science, 2013. **127**(1): p. 1-17.
15. Avella, M., Buzarovska, A., Errico, M.E., Gentile, G., and Grozdanov, A., *Eco-Challenges of Bio-Based Polymer Composites*. Materials, 2009. **2**(3): p. 911-925.
16. Boronat, T., Espana, J.M., Rico, I., Fenollar, O., and Balart, R., *Processing and Characterization of New Organic Matrix for Composite Materials based on Acrylated Epoxidized Vegetable Oils*, in *Advances in Materials Processing Technologies*, M. Marcos and J. Salguero, Editors. 2012, Trans Tech Publications Ltd: Stafa-Zurich. p. 201-206.
17. da Silva, V.R., Mosiewicki, M.A., Yoshida, M.I., da Silva, M.C., Stefani, P.M., and Marcovich, N.E., *Polyurethane foams based on modified tung oil and*

- reinforced with rice husk ash I: Synthesis and physical chemical characterization.* Polymer Testing, 2013. **32**(2): p. 438-445.
18. Dicker, M.P.M., Duckworth, P.F., Baker, A.B., Francois, G., Hazzard, M.K., and Weaver, P.M., *Green composites: A review of material attributes and complementary applications.* Composites Part a-Applied Science and Manufacturing, 2014. **56**: p. 280-289.
 19. Faruk, O., Bledzki, A.K., Fink, H.P., and Sain, M., *Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010.* Progress in Polymer Science, 2012. **37**(11): p. 1552-1596.
 20. John, M.J. and Thomas, S., *Biofibres and biocomposites.* Carbohydrate Polymers, 2008. **71**(3): p. 343-364.
 21. Habib, F. and Bajpai, M., *SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ACRYLATED EPOXIDIZED SOYBEAN OIL FOR UV CURED COATINGS.* CHEMISTRY & CHEMICAL TECHNOLOGY, 2011. **5**(3): p. 10.
 22. Bhagwan D. Agarwal, L.J.B., *Analysis and performance of fiber composites.* 1980.
 23. Huang, X., *Fabrication and Properties of Carbon Fibers.* Materials, 2009. **2**(4): p. 2369-2403.
 24. Liu, Y. and Kumar, S., *Recent Progress in Fabrication, Structure, and Properties of Carbon Fibers.* Polymer Reviews, 2012. **52**(3-4): p. 234-258.
 25. Dietrich, A.B., *Materiales compuestos. Psocesos de fabricación de embarcaciones.* 2005.
 26. Sathishkumar, T.P., Satheeshkumar, S., and Naveen, J., *Glass fiber-reinforced polymer composites - a review.* Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2014. **33**(13): p. 1258-1275.
 27. F.L. Matthews and Rawlings, R.D., *Composite materials: engineering and science.* 1994.
 28. INASMET, *Tecnologías de producción de materiales compuestos.*
 29. W. Michaeli, M.W., F. Capella, *Tecnología de los compositte/plasticos reforzados.* 1982.
 30. Ashori, A., *Wood-plastic composites as promising green-composites for automotive industries!* Bioresource Technology, 2008. **99**(11): p. 4661-4667.
 31. Holbery, J. and Houston, D., *Natural-fiber-reinforced polymer composites applications in automotive.* Jom, 2006. **58**(11): p. 80-86.
 32. Koronis, G., Silva, A., and Fontul, M., *Green composites: A review of adequate materials for automotive applications.* Composites Part B-Engineering, 2013. **44**(1): p. 120-127.
 33. Bajpai, P.K., Singh, I., and Madaan, J., *Development and characterization of PLA-based green composites: A review.* Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2014. **27**(1): p. 52-81.
 34. Alimuzzaman, S., Gong, R.H., and Akonda, M., *Nonwoven Polylactic Acid and Flax Biocomposites.* Polymer Composites, 2013. **34**(10): p. 1611-1619.
 35. Su, X.G., Lv, L.H., Yu, Y.L., and Xu, Q.J., *Study of the Process and Mechanical Properties of Flax Fabric/Polylactic Acid Biodegradable Composites,* in *Textile Bioengineering and Informatics Symposium Proceedings, Vols 1-3,* Y. Li, et al., Editors. 2011, Textile Bioengineering & Informatics Society Ltd: Hong Kong Sar. p. 866-871.
 36. Song, Y.A., Liu, J., Chen, S.Z., Zheng, Y.B., Ruan, S.L., and Bin, Y.Z., *Mechanical Properties of Poly (Lactic Acid)/Hemp Fiber Composites Prepared*

- with a Novel Method*. Journal of Polymers and the Environment, 2013. **21**(4): p. 1117-1127.
37. Lv, L.H., Yu, Y.L., and Zhejiang Sci-Tech, U., *Study on Forming Technology and Mechanical Properties of Biodegradable Hemp Fiber/Poly(lactic Acid) Composites*. Proceedings of the Second International Conference on Advanced Textile Materials & Manufacturing Technology. 2010, Hangzhou: Zhejiang Univ Press. 170-173.
 38. Wu, T.L., Chien, Y.C., Chen, T.Y., and Wu, J.H., *The influence of hot-press temperature and cooling rate on thermal and physicomechanical properties of bamboo particle-poly(lactic acid) composites*. Holzforschung, 2013. **67**(3): p. 325-331.
 39. Rawi, N.F.M., Jayaraman, K., and Bhattacharyya, D., *A performance study on composites made from bamboo fabric and poly(lactic acid)*. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2013. **32**(20): p. 1513-1525.
 40. Goriparthi, B.K., Suman, K.N.S., and Rao, N.M., *Effect of fiber surface treatments on mechanical and abrasive wear performance of poly(lactide)/jute composites*. Composites Part a-Applied Science and Manufacturing, 2012. **43**(10): p. 1800-1808.
 41. Murakami, M., Yang, Y.Q., Hamada, H., and Asme, *Mechanical Properties of Jute/PLA Injection Molded Products-All Natural Composites*. Proceedings of the Asme International Mechanical Engineering Congress and Exposition, Vol 3. 2012, New York: Amer Soc Mechanical Engineers. 761-766.
 42. Gunning, M.A., Geever, L.M., Killion, J.A., Lyons, J.G., and Higginbotham, C.L., *Mechanical and biodegradation performance of short natural fibre polyhydroxybutyrate composites*. Polymer Testing, 2013. **32**(8): p. 1603-1611.
 43. Melo, J.D.D., Carvalho, L.F.M., Medeiros, A.M., Souto, C.R.O., and Paskocimas, C.A., *A biodegradable composite material based on polyhydroxybutyrate (PHB) and carnauba fibers*. Composites Part B-Engineering, 2012. **43**(7): p. 2827-2835.
 44. Barkoula, N.M., Garkhail, S.K., and Peijs, T., *Biodegradable composites based on flax/polyhydroxybutyrate and its copolymer with hydroxyvalerate*. Industrial Crops and Products, 2010. **31**(1): p. 34-42.
 45. Kuciel, S. and Liber-Knec, A., *Biocomposites based on PHB filled with wood or kenaf fibers*. Polimery, 2011. **56**(3): p. 218-223.
 46. Anderson, S., Zhang, J.W., and Wolcott, M.P., *Effect of Interfacial Modifiers on Mechanical and Physical Properties of the PHB Composite with High Wood Flour Content*. Journal of Polymers and the Environment, 2013. **21**(3): p. 631-639.
 47. Javadi, A., Srithep, Y., Pilla, S., Lee, J., Gong, S., and Turng, L.S., *Processing and characterization of solid and microcellular PHBV/coir fiber composites*. Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications, 2010. **30**(5): p. 749-757.
 48. Jiang, L., Chen, F., Qian, J., Huang, J.J., Wolcott, M., Liu, L.S., and Zhang, J.W., *Reinforcing and Toughening Effects of Bamboo Pulp Fiber on Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) Fiber Composites*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010. **49**(2): p. 572-577.
 49. Russo, P., Carfagna, C., Cimino, F., Acierno, D., and Persico, P., *Biodegradable Composites Reinforced with Kenaf Fibers: Thermal, Mechanical, and Morphological Issues*. Advances in Polymer Technology, 2013. **32**: p. E313-E322.

50. Ahankari, S.S., Mohanty, A.K., and Misra, M., *Mechanical behaviour of agro-residue reinforced poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate), (PHBV) green composites: A comparison with traditional polypropylene composites*. Composites Science and Technology, 2011. **71**(5): p. 653-657.
51. Mohanty, A.K., Misra, M., and Hinrichsen, G., *Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview*. Macromolecular Materials and Engineering, 2000. **276**(3-4): p. 1-24.
52. Bocz, K., Szolnoki, B., Wladyka-Przybylak, M., Bujnowicz, K., Harakaly, G., Bodzay, B., Zimonyi, E., Toldy, A., and Marosi, G., *Flame retardancy of biocomposites based on thermoplastic starch*. Polimery, 2013. **58**(5): p. 385-394.
53. Prachayawarakorn, J., Chaiwatyothin, S., Mueangta, S., and Hanchana, A., *Effect of jute and kapok fibers on properties of thermoplastic cassava starch composites*. Materials & Design, 2013. **47**: p. 309-315.
54. Prachayawarakorn, J., Limsiriwong, N., Kongjindamunee, R., and Surakit, S., *Effect of Agar and Cotton Fiber on Properties of Thermoplastic Waxy Rice Starch Composites*. Journal of Polymers and the Environment, 2012. **20**(1): p. 88-95.
55. Girones, J., Lopez, J.P., Mutje, P., Carvalho, A.J.F., Curvelo, A.A.S., and Vilaseca, F., *Natural fiber-reinforced thermoplastic starch composites obtained by melt processing*. Composites Science and Technology, 2012. **72**(7): p. 858-863.
56. Campos, A., Teodoro, K.B.R., Teixeira, E.M., Correa, A.C., Marconcini, J.M., Wood, D.F., Williams, T.G., and Mattoso, L.H.C., *Properties of thermoplastic starch and TPS/polycaprolactone blend reinforced with sisal whiskers using extrusion processing*. Polymer Engineering and Science, 2013. **53**(4): p. 800-808.
57. Agnantopoulou, E., Tserki, V., Marras, S., Philippou, J., and Panayiotou, C., *Development of biodegradable composites based on wood waste flour and thermoplastic starch*. Journal of Applied Polymer Science, 2012. **126**: p. E272-E280.
58. Khot, S.N., Lascala, J.J., Can, E., Morye, S.S., Williams, G.I., Palmese, G.R., Kusefoglu, S.H., and Wool, R.P., *Development and application of triglyceride-based polymers and composites*. Journal of Applied Polymer Science, 2001. **82**(3): p. 703-723.
59. La Scala, J. and Wool, R.P., *Property analysis of triglyceride-based thermosets*. Polymer, 2005. **46**(1): p. 61-69.
60. La Scala, J. and Wool, R.P., *Rheology of chemically modified triglycerides*. Journal of Applied Polymer Science, 2005. **95**(3): p. 774-783.
61. Liu, Z.S. and Erhan, S.Z., *"Green" composites and nanocomposites from soybean oil*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2008. **483-84**: p. 708-711.
62. Liu, Z.S., Erhan, S.Z., Akin, D.E., and Barton, F.E., *"Green" composites from renewable resources: Preparation of epoxidized soybean oil and flax fiber composites*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006. **54**(6): p. 2134-2137.
63. Takahashi, T., Hirayarna, K.I., Teramoto, N., and Shibata, M., *Biocomposites composed of epoxidized soybean oil cured with terpene-based acid anhydride and cellulose fibers*. Journal of Applied Polymer Science, 2008. **108**(3): p. 1596-1602.

64. Semsarzadeh, M.A., Mehrabzadeh, M., and Arabshahi, S.S., *Mechanical and thermal properties of the plasticized PVC-ESBO*. Iranian Polymer Journal, 2005. **14**(9): p. 769-773.
65. Bueno-Ferrer, C., Garrigos, M.C., and Jimenez, A., *Characterization and thermal stability of poly(vinyl chloride) plasticized with epoxidized soybean oil for food packaging*. Polymer Degradation and Stability, 2010. **95**(11): p. 2207-2212.
66. Hernández, S. and Viguera, E., *Acrylated-Epoxidized Soybean Oil-Based Polymers and Their Use in the Generation of Electrically Conductive Polymer Composites*. Soybean - Bio-Active Compounds. 2013.
67. O'Donnell, A., Dweib, M.A., and Wool, R.P., *Natural fiber composites with plant oil-based resin*. Composites Science and Technology, 2004. **64**(9): p. 1135-1145.
68. Wu, S.P., Qiu, J.F., Rong, M.Z., Zhang, M.Q., and Zhang, L.Y., *Plant oil-based biofoam composites with balanced performance*. Polymer International, 2009. **58**(4): p. 403-411.
69. Adekunle, K., Akesson, D., and Skrifvars, M., *Biobased Composites Prepared by Compression Molding with a Novel Thermoset Resin from Soybean Oil and a Natural-Fiber Reinforcement*. Journal of Applied Polymer Science, 2010. **116**(3): p. 1759-1765.
70. Adekunle, K., Cho, S.W., Ketzscher, R., and Skrifvars, M., *Mechanical properties of natural fiber hybrid composites based on renewable thermoset resins derived from soybean oil, for use in technical applications*. Journal of Applied Polymer Science, 2012. **124**(6): p. 4530-4541.
71. Fenollar, O., Garcia-Sanoguera, D., Sanchez-Nacher, L., Lopez, J., and Balart, R., *Effect of the epoxidized linseed oil concentration as natural plasticizer in vinyl plastisols*. Journal of Materials Science, 2010. **45**(16): p. 4406-4413.
72. Fenollar, O., Garcia-Sanoguera, D., Sanchez-Nacher, L., Lopez, J., and Balart, R., *Characterization of the curing process of vinyl plastisols with epoxidized linseed oil as a natural-based plasticizer*. Journal of Applied Polymer Science, 2012. **124**(3): p. 2550-2557.
73. Fejos, M., Karger-Kocsis, J., and Grishchuk, S., *Effects of fibre content and textile structure on dynamic-mechanical and shape-memory properties of ELO/flax biocomposites*. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2013. **32**(24): p. 1879-1886.
74. Pfister, D.P. and Larock, R.C., *Green composites from a conjugated linseed oil-based resin and wheat straw*. Composites Part a-Applied Science and Manufacturing, 2010. **41**(9): p. 1279-1288.
75. Pfister, D.P. and Larock, R.C., *Green composites using switchgrass as a reinforcement for a conjugated linseed oil-based resin*. Journal of Applied Polymer Science, 2013. **127**(3): p. 1921-1928.
76. Quirino, R.L., Woodford, J., and Larock, R.C., *Soybean and linseed oil-based composites reinforced with wood flour and wood fibers*. Journal of Applied Polymer Science, 2012. **124**(2): p. 1520-1528.
77. Mosiewicki, M.A., Marcovich, N.E., and Aranguren, M.I., *Creep Behavior of Wood Flour Composites Made from Linseed Oil-Based Polyester Thermosets*. Journal of Applied Polymer Science, 2011. **121**(5): p. 2626-2633.
78. Ngo, T.T., Lambert, C.A., and Kohl, J.G., *Characterization of Compostability and Mechanical Properties for Linseed Oil Resin Composites Reinforced with*

- Natural Fibers*. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2014. **53**(12): p. 1215-1222.
79. Campanella, A., La Scala, J.J., and Wool, R.P., *Fatty Acid-Based Comonomers as Styrene Replacements in Soybean and Castor Oil-Based Thermosetting Polymers*. Journal of Applied Polymer Science, 2011. **119**(2): p. 1000-1010.
80. Can, E., Wool, R.P., and Kusefoglu, S., *Soybean- and castor-oil-based thermosetting polymers: mechanical properties*. Journal of Applied Polymer Science, 2006. **102**(2): p. 1497-1504.
81. Mistri, E., Routh, S., Ray, D., Sahoo, S., and Misra, M., *Green composites from maleated castor oil and jute fibres*. Industrial Crops and Products, 2011. **34**(1): p. 900-906.
82. Shahzad, A., *Hemp fiber and its composites - a review*. Journal of Composite Materials, 2012. **46**(8): p. 973-986.
83. Akil, H.M., Omar, M.F., Mazuki, A.A.M., Safiee, S., Ishak, Z.A.M., and Abu Bakar, A., *Kenaf fiber reinforced composites: A review*. Materials & Design, 2011. **32**(8-9): p. 4107-4121.
84. Jawaid, M. and Khalil, H., *Cellulosic/synthetic fibre reinforced polymer hybrid composites: A review*. Carbohydrate Polymers, 2011. **86**(1): p. 1-18.
85. Liu, D.G., Song, J.W., Anderson, D.P., Chang, P.R., and Hua, Y., *Bamboo fiber and its reinforced composites: structure and properties*. Cellulose, 2012. **19**(5): p. 1449-1480.
86. Dittenber, D.B. and GangaRao, H.V.S., *Critical review of recent publications on use of natural composites in infrastructure*. Composites Part a-Applied Science and Manufacturing, 2012. **43**(8): p. 1419-1429.
87. Ausias, G., Bourmaud, A., Coroller, G., and Baley, C., *Study of the fibre morphology stability in polypropylene-flax composites*. Polymer Degradation and Stability, 2013. **98**(6): p. 1216-1224.
88. Wrobel-Kwiatkowska, M., Czemplik, M., Kulma, A., Zuk, M., Kaczmar, J., Dyminska, L., Hanuza, J., Ptak, M., and Szopa, J., *New biocomposites based on bioplastic flax fibers and biodegradable polymers*. Biotechnology Progress, 2012. **28**(5): p. 1336-1346.
89. Wretfors, C., Cho, S.W., Hedenqvist, M.S., Marttila, S., Nimmermark, S., and Johansson, E., *Use of Industrial Hemp Fibers to Reinforce Wheat Gluten Plastics*. Journal of Polymers and the Environment, 2009. **17**(4): p. 259-266.
90. Sawpan, M.A., Pickering, K.L., and Fernyhough, A., *Improvement of mechanical performance of industrial hemp fibre reinforced polylactide biocomposites*. Composites Part a-Applied Science and Manufacturing, 2011. **42**(3): p. 310-319.
91. Kabir, M.M., Wang, H., Lau, K.T., and Cardona, F., *Tensile properties of chemically treated hemp fibres as reinforcement for composites*. Composites Part B-Engineering, 2013. **53**: p. 362-368.
92. Kabir, M.M., Wang, H., Lau, K.T., and Cardona, F., *Effects of chemical treatments on hemp fibre structure*. Applied Surface Science, 2013. **276**: p. 13-23.
93. Mishra, S., Mohanty, A.K., Drzal, L.T., Misra, M., and Hinrichsen, G., *A review on pineapple leaf fibers, sisal fibers and their biocomposites*. Macromolecular Materials and Engineering, 2004. **289**(11): p. 955-974.
94. Milanese, A.C., Hilario Cioffi, M.O., and Cornelis Voorwald, H.J., *Thermal and mechanical behaviour of sisal/phenolic composites*. Composites Part B-Engineering, 2012. **43**(7): p. 2843-2850.

95. Campos, A., Marconcini, J.M., Martins-Franchetti, S.M., and Mattoso, L.H.C., *The influence of UV-C irradiation on the properties of thermoplastic starch and polycaprolactone biocomposite with sisal bleached fibers*. *Polymer Degradation and Stability*, 2012. **97**(10): p. 1948-1955.
96. Lee, K.-Y., Bharadia, P., Blaker, J.J., and Bismarck, A., *Short sisal fibre reinforced bacterial cellulose polylactide nanocomposites using hairy sisal fibres as reinforcement*. *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, 2012. **43**(11): p. 2065-2074.
97. Zou, H., Wang, L., Gan, H., and Yi, C., *Effect of fiber surface treatments on the properties of short sisal fiber/poly(lactic acid) biocomposites*. *Polymer Composites*, 2012. **33**(10): p. 1659-1666.
98. George, G., Joseph, K., Nagarajan, E.R., Jose, E.T., and Skrifvars, M., *Thermal, calorimetric and crystallisation behaviour of polypropylene/jute yarn biocomposites fabricated by commingling technique*. *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, 2013. **48**: p. 110-120.
99. Lovdal, A., Laursen, L.L., Andersen, T.L., Madsen, B., and Mikkelsen, L.P., *Influence of temperature on mechanical properties of jute/biopolymer composites*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013. **128**(3): p. 2038-2045.
100. Goriparthi, B.K., Suman, K.N.S., and Nalluri, M.R., *Processing and characterization of jute fiber reinforced hybrid biocomposites based on polylactide/polycaprolactone blends*. *Polymer Composites*, 2012. **33**(2): p. 237-244.
101. Behera, A.K., Avancha, S., Basak, R.K., Sen, R., and Adhikari, B., *Fabrication and characterizations of biodegradable jute reinforced soy based green composites*. *Carbohydrate Polymers*, 2012. **88**(1): p. 329-335.
102. Adekunle, K., Patzelt, C., Kalantar, A., and Skrifvars, M., *Mechanical and Viscoelastic Properties of Soybean Oil Thermoset Reinforced with Jute Fabrics and Carded Lyocell Fiber*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011. **122**(5): p. 2855-2863.
103. A_B_Composites. <http://abcomposites.net/>.
104. Sim, I.N., Han, S.O., Jang, Y.H., and Yoo, Y.J., *Ceramic sheet hybrid kenaf reinforced polypropylene biocomposites*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013. **130**(3): p. 1917-1922.
105. Lee, J.M., Ishak, Z.A.M., Taib, R.M., Law, T.T., and Thirmizir, M.Z.A., *Mechanical, Thermal and Water Absorption Properties of Kenaf-Fiber-Based Polypropylene and Poly(Butylene Succinate) Composites*. *Journal of Polymers and the Environment*, 2013. **21**(1): p. 293-302.
106. Graupner, N. and Mussig, J., *A comparison of the mechanical characteristics of kenaf and lyocell fibre reinforced poly(lactic acid) (PLA) and poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) composites*. *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, 2011. **42**(12): p. 2010-2019.
107. Han, S.O., Karevan, M., Sim, I.N., Bhuiyan, M.A., Jang, Y.H., Ghaffar, J., and Kalaitzidou, K., *Understanding the Reinforcing Mechanisms in Kenaf Fiber/PLA and Kenaf Fiber/PP Composites: A Comparative Study*. *International Journal of Polymer Science*, 2012.
108. Lo Re, G., Morreale, M., Scaffaro, R., and La Mantia, F.P., *Kenaf-filled biodegradable composites: rheological and mechanical behaviour*. *Polymer International*, 2012. **61**(10): p. 1542-1548.
109. Han, S.O., Karevan, M., Bhuiyan, M.A., Park, J.H., and Kalaitzidou, K., *Effect of exfoliated graphite nanoplatelets on the mechanical and viscoelastic*

- properties of poly(lactic acid) biocomposites reinforced with kenaf fibers.* Journal of Materials Science, 2012. **47**(8): p. 3535-3543.
110. Khalil, H.P.S.A., Bhat, I.U.H., Jawaid, M., Zaidon, A., Hermawan, D., and Hadi, Y.S., *Bamboo fibre reinforced biocomposites: A review.* Materials & Design, 2012. **42**: p. 353-368.
111. Yu, Y., Wang, H.K., Lu, F., Tian, G.L., and Lin, J.G., *Bamboo fibers for composite applications: a mechanical and morphological investigation.* Journal of Materials Science, 2014. **49**(6): p. 2559-2566.
112. Fang, H.X., Wu, Q.L., Hu, Y.C., Wang, Y.L., and Yan, X.N., *Effects of thermal treatment on durability of short bamboo-fibers and its reinforced composites.* Fibers and Polymers, 2013. **14**(3): p. 436-440.
113. Nirmal, U., Hashim, J., and Low, K.O., *Adhesive wear and frictional performance of bamboo fibres reinforced epoxy composite.* Tribology International, 2012. **47**: p. 122-133.
114. Yu, Y.L., Huang, X.N., and Yu, W.J., *A novel process to improve yield and mechanical performance of bamboo fiber reinforced composite via mechanical treatments.* Composites Part B-Engineering, 2014. **56**: p. 48-53.
115. Nie, S.B., Liu, X.L., Dai, G.L., Yuan, S.J., Cai, F., Li, B.X., and Hu, Y., *Investigation on flame retardancy and thermal degradation of flame retardant poly(butylene succinate)/bamboo fiber biocomposites.* Journal of Applied Polymer Science, 2012. **125**: p. E485-E489.
116. Wang, C.B. and Ying, S.J., *A Novel Strategy for the Preparation of Bamboo Fiber Reinforced Polypropylene Composites.* Fibers and Polymers, 2014. **15**(1): p. 117-125.
117. Porras, A. and Maranon, A., *Development and characterization of a laminate composite material from polylactic acid (PLA) and woven bamboo fabric.* Composites Part B-Engineering, 2012. **43**(7): p. 2782-2788.
118. Marinho, N.P., Nascimento, E.M., Nisgoski, S., Magalhaes, W.L.E., Neto, S.C., and Azevedo, E.C., *Physical and Thermal Characterization of Polyurethane Based on Castor Oil Composite with Bamboo Particles.* Polimeros-Ciencia E Tecnologia, 2013. **23**(2): p. 201-205.
119. Jandas, P.J., Mohanty, S., and Nayak, S.K., *Renewable Resource-Based Biocomposites of Various Surface Treated Banana Fiber and Poly Lactic Acid: Characterization and Biodegradability.* Journal of Polymers and the Environment, 2012. **20**(2): p. 583-595.
120. Jandas, P.J., Mohanty, S., and Nayak, S.K., *Mechanical properties of surface-treated banana fiber/polylactic acid biocomposites: A comparative study of theoretical and experimental values.* Journal of Applied Polymer Science, 2013. **127**(5): p. 4027-4038.
121. Venkateshwaran, N., Perumal, A.E., and Arunsundaranayagam, D., *Fiber surface treatment and its effect on mechanical and visco-elastic behaviour of banana/epoxy composite.* Materials & Design, 2013. **47**: p. 151-159.
122. Liu, W.J., Misra, M., Askeland, P., Drzal, L.T., and Mohanty, A.K., *'Green' composites from soy based plastic and pineapple leaf fiber: fabrication and properties evaluation.* Polymer, 2005. **46**(8): p. 2710-2721.
123. Chen, D., Li, J., and Ren, J., *Study on sound absorption property of ramie fiber reinforced poly(L-lactic acid) composites: Morphology and properties.* Composites Part a-Applied Science and Manufacturing, 2010. **41**(8): p. 1012-1018.

124. Chen, D., Li, J., and Ren, J., *Biocomposites based on ramie fibers and poly(L-lactic acid) (PLLA): morphology and properties*. *Polymers for Advanced Technologies*, 2012. **23**(2): p. 198-207.
125. Zhou, N., Yao, L., Liang, Y., Yu, B., Ye, M., Shan, Z., and Qiu, Y., *Improvement of mechanical properties of ramie/poly (lactic acid) (PLA) laminated composites using a cyclic load pre-treatment method*. *Industrial Crops and Products*, 2013. **45**: p. 94-99.
126. Xu, H., Liu, C.-Y., Chen, C., Hsiao, B.S., Zhong, G.-J., and Li, Z.-M., *Easy alignment and effective nucleation activity of ramie fibers in injection-molded poly(lactic acid) biocomposites*. *Biopolymers*, 2012. **97**(10): p. 825-839.
127. Hemsri, S., Grieco, K., Asandei, A.D., and Parnas, R.S., *Wheat gluten composites reinforced with coconut fiber*. *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, 2012. **43**(7): p. 1160-1168.
128. Conzatti, L., Giunco, F., Stagnaro, P., Capobianco, M., Castellano, M., and Marsano, E., *Polyester-based biocomposites containing wool fibres*. *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, 2012. **43**(7): p. 1113-1119.
129. Yang, Y. and Reddy, N., *Utilizing discarded plastic bags as matrix material for composites reinforced with chicken feathers*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013. **130**(1): p. 307-312.
130. Wrzesniewska-Tosik, K., Marcinkowska, M., Niekraszewicz, A., Potocka, D.A., Mik, T., and Palczynska, M., *Fibrous Composites Based on Keratin from Chicken Feathers*. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 2011. **19**(6): p. 118-123.
131. Hong, C.K. and Wool, R.P., *Development of a bio-based composite material from soybean oil and keratin fibers*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005. **95**(6): p. 1524-1538.
132. Cheung, H.-y., Ho, M.-p., Lau, K.-t., Cardona, F., and Hui, D., *Natural fibre-reinforced composites for bioengineering and environmental engineering applications*. *Composites Part B-Engineering*, 2009. **40**(7): p. 655-663.
133. Cheung, H.-Y., Lau, K.-T., Pow, Y.-F., Zhao, Y.-Q., and Hui, D., *Biodegradation of a silkworm silk/PLA composite*. *Composites Part B-Engineering*, 2010. **41**(3): p. 223-228.
134. Cheung, H.-Y., Lau, K.-T., Tao, X.-M., and Hui, D., *A potential material for tissue engineering: Silkworm silk/PLA biocomposite*. *Composites Part B-Engineering*, 2008. **39**(6): p. 1026-1033.
135. materials, J.C. <http://jpsglass.com/aerospace.html>.
136. world, C. <http://www.compositesworld.com/articles/the-fiber>.
137. Tabi, T., Egerhazi, A.Z., Tamas, P., Czigany, T., and Kovacs, J.G., *Investigation of injection moulded poly(lactic acid) reinforced with long basalt fibres*. *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, 2014. **64**: p. 99-106.
138. Liu, Q., Shaw, M.T., Parnas, R.S., and McDonnell, A.M., *Investigation of basalt fiber composite mechanical properties for applications in transportation*. *Polymer Composites*, 2006. **27**(1): p. 41-48.
139. Singha, K., *A short Review on Basalt Fiber*. *International Journal of Textile Science*, 2012. **1**(4): p. 9.
140. Engineering, P. <http://www.build-on-prince.com/basalt-fiber.html#sthash.xXQU201h.dpbs>.
141. Chairman, C.A. and Babu, S.P.K., *Mechanical and abrasive wear behavior of glass and basalt fabric-reinforced epoxy composites*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013. **130**(1): p. 120-130.

142. Lee, J.J., Song, J., and Kim, H., *Chemical Stability of Basalt Fiber in Alkaline Solution*. *Fibers and Polymers*, 2014. **15**(11): p. 2329-2334.
143. Mokhtar, I., Yahya, M.Y., and Kadir, M.R.A., *Mechanical Characterization of Basalt/HDPE Composite under In-Vitro Condition*. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2013. **52**(10): p. 1007-1015.
144. Liu, M.H., Yin, Y., Wei, W., Zheng, C.B., Shen, S., Deng, P.Y., and Zhang, W.X., *Effects of radiation-induced crosslinking on thermal and mechanical properties of poly(lactic acid) composites reinforced by basalt fiber*. *Nuclear Science and Techniques*, 2013. **24**: p. 6.
145. Zhang, Z.F. and Xin, Y., *Mechanical Properties of Basalt-fiber-reinforced Polyamide-6/Polypropylene Composites*. *Mechanics of Composite Materials*, 2014. **50**(4): p. 509-514.
146. Espana, J.M., Samper, M.D., Fages, E., Sanchez-Nacher, L., and Balart, R., *Investigation of the effect of different silane coupling agents on mechanical performance of basalt fiber composite laminates with biobased epoxy matrices*. *Polymer Composites*, 2013. **34**(3): p. 376-381.
147. Kim, H., *Enhancement of Thermal and Physical Properties of Epoxy Composite Reinforced with Basalt Fiber*. *Fibers and Polymers*, 2013. **14**(8): p. 1311-1316.
148. Amuthakkannan, P., Manikandan, V., Jappes, J.T.W., and Uthayakumar, M., *Hybridization effect on mechanical properties of short basalt/jute fiber-reinforced polyester composites*. *Science and Engineering of Composite Materials*, 2013. **20**(4): p. 343-350.
149. Carbonell-Verdú, A., García-García, D., Jordá, A., Samper, M.D., and Balart, R., *Development of slate fiber reinforced high density polyethylene composites for injection molding*. *Composites Part B: Engineering*, 2015. **69**(0): p. 460-466.
150. de Carvalho, G.M.X., Mansur, H.S., Vasconcelos, W.L., and Orefice, R.L., *Composites obtained by the combination of slate powder and polypropylene*. *Polimeros-Ciencia E Tecnologia*, 2007. **17**(2): p. 98-103.
151. Rodriguez, M.A., Rubio, J., Rubio, F., Liso, M.J., and Oteo, J.L., *Study of the reaction of gamma-aminopropyltriethoxy silane with slate particles*. *Boletín De La Sociedad Espanola De Ceramica Y Vidrio*, 2001. **40**(2): p. 101-106.
152. Bozaci, E., Sever, K., Sarikanat, M., Seki, Y., Demir, A., Ozdogan, E., and Tavman, I., *Effects of the atmospheric plasma treatments on surface and mechanical properties of flax fiber and adhesion between fiber-matrix for composite materials*. *Composites Part B-Engineering*, 2013. **45**(1): p. 565-572.
153. Kim, M.H., Rhee, K.Y., and Park, S.J., *Plasma Treatment and its Effects on the Tribological Behaviour of Basalt/Epoxy Woven Composites in a Marine Environment*. *Polymers & Polymer Composites*, 2011. **19**(1): p. 29-34.
154. Kurniawan, D., Kim, B.S., Lee, H.Y., and Lim, J.Y., *Atmospheric pressure glow discharge plasma polymerization for surface treatment on sized basalt fiber/polylactic acid composites*. *Composites Part B-Engineering*, 2012. **43**(3): p. 1010-1014.
155. John, M.J. and Anandjiwala, R.D., *Recent developments in chemical modification and characterization of natural fiber-reinforced composites*. *Polymer Composites*, 2008. **29**(2): p. 187-207.
156. Li, X., Tabil, L.G., and Panigrahi, S., *Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: A review*. *Journal of Polymers and the Environment*, 2007. **15**(1): p. 25-33.

157. Satyanarayana, K.G., Arizaga, G.G.C., and Wypych, F., *Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers-An overview*. Progress in Polymer Science, 2009. **34**(9): p. 982-1021.
158. Kalia, S., Kaith, B.S., and Kaur, I., *Pretreatments of Natural Fibers and their Application as Reinforcing Material in Polymer Composites-A Review*. Polymer Engineering and Science, 2009. **49**(7): p. 1253-1272.
159. Rokbi, M., Osmani, H., Imad, A., and Benseddiq, N., *Effect of Chemical treatment on Flexure Properties of Natural Fiber-reinforced Polyester Composite*, in *11th International Conference on the Mechanical Behavior of Materials*, M. Guagliano and L. Vergani, Editors. 2011, Elsevier Science Bv: Amsterdam.
160. Hu, C.Y., Reddy, N., Yan, K.L., and Yang, Y.Q., *Acetylation of Chicken Feathers for Thermoplastic Applications*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2011. **59**(19): p. 10517-10523.
161. Xie, Y., Hill, C.A.S., Xiao, Z., Militz, H., and Mai, C., *Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review*. Composites Part a-Applied Science and Manufacturing, 2010. **41**(7): p. 806-819.
162. Xie, Y.J., Hill, C.A.S., Xiao, Z.F., Militz, H., and Mai, C., *Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review*. Composites Part a-Applied Science and Manufacturing, 2010. **41**(7): p. 806-819.
163. Deak, T., Czigany, T., Tamas, P., and Nemeth, C., *Enhancement of interfacial properties of basalt fiber reinforced nylon 6 matrix composites with silane coupling agents*. Express Polymer Letters, 2010. **4**(10): p. 590-598.
164. Kurniawan, D., Kim, B.S., Lee, H.Y., and Lim, J.Y., *Effect of Silane Treatment on Mechanical Properties of Basalt Fiber/Polylactic Acid Ecofriendly Composites*. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2013. **52**(1): p. 97-100.
165. Ying, S.N. and Zhou, X.D., *Basalt Fibres/Polystyrene Interfacial Adhesion Through Modification of Basalt Fibres by Block Copolymers*. Iranian Polymer Journal, 2011. **20**(7): p. 571-578.
166. Conzatti, L., Giunco, F., Stagnaro, P., Patrucco, A., Tonin, C., Marano, C., Rink, M., and Marsano, E., *Wool fibres functionalised with a silane-based coupling agent for reinforced polypropylene composites*. Composites Part a-Applied Science and Manufacturing, 2014. **61**: p. 51-59.
167. Zhou, W. and Yu, D., *Effect of coupling agents on the dielectric properties of aluminum particles reinforced epoxy resin composites*. Journal of Composite Materials, 2011. **45**(19): p. 1981-1989.
168. Han, S.H., Oh, H.J., Lee, H.C., and Kim, S.S., *The effect of post-processing of carbon fibers on the mechanical properties of epoxy-based composites*. Composites Part B-Engineering, 2013. **45**(1): p. 172-177.
169. Mehrjerdi, A.K., Mengistu, B.A., Akesson, D., and Skrifvars, M., *Effects of a Titanate Coupling Agent on the Mechanical and Thermo- Physical Properties of Talc- Reinforced Polyethylene Compounds*. Journal of Applied Polymer Science, 2014. **131**(13).
170. Boronat, T., Fombuena, V., Garcia-Sanoguera, D., Sanchez-Nacher, L., and Balart, R., *Development of a biocomposite based on green polyethylene biopolymer and eggshell*. Materials & Design, 2015. **68**: p. 177-185.
171. Singh, B., Gupta, M., Verma, A., and Tyagi, O.S., *FT-IR microscopic studies on coupling agents: treated natural fibres*. Polymer International, 2000. **49**(11): p. 1444-1451.

172. Alvarez, C., Gañan, P., Arboleda, C., and Mejia, A., *Desarrollo de materiales compuestos a partir de fibras de plátano modificadas con encimas ligninolíticas*. Scientia et Technica Año XIII, 2007. **36**.
173. George, M., Mussone, P.G., and Bressler, D.C., *Surface and thermal characterization of natural fibres treated with enzymes*. Industrial Crops and Products, 2014. **53**: p. 365-373.
174. Patra, A.K., Madhu, A., and Chakraborty, J.N., *Studies on enzymatic pretreatment of linen*. Indian Journal of Fibre & Textile Research, 2010. **35**(4): p. 337-341.
175. Vigneswaran, C. and Jayapriya, J., *Effect on physical characteristics of jute fibres with cellulase and specific mixed enzyme systems*. Journal of the Textile Institute, 2010. **101**(6): p. 506-513.
176. Tayommai, T. and Aht-Ong, D., *Natural Fiber/PLA Composites: Mechanical Properties and Biodegradability by Gravimetric Measurement Respirometric (GMR) System*, in *Functionalized and Sensing Materials*, S.S.W. Suttiruengwong, Editor. 2010, Trans Tech Publications Ltd: Stafa-Zurich. p. 223-226.
177. Wang, K.H., Wu, T.M., Shih, Y.F., and Huang, C.M., *Water bamboo husk reinforced poly(lactic acid) green composites*. Polymer Engineering and Science, 2008. **48**(9): p. 1833-1839.
178. Bledzki, A.K. and Jaszkiwicz, A., *Mechanical performance of biocomposites based on PLA and PHBV reinforced with natural fibres - A comparative study to PP*. Composites Science and Technology, 2010. **70**(12): p. 1687-1696.
179. Singh, S., Mohanty, A.K., and Misra, M., *Hybrid bio-composite from talc, wood fiber and bioplastic: Fabrication and characterization*. Composites Part a- Applied Science and Manufacturing, 2010. **41**(2): p. 304-312.
180. Fornes, F., Sanchez-Nacher, L., Fenollar, O., Boronat, T., and Garcia-Sanoguera, D., *Mechanical properties of green composites based on thermoplastic starch*, in *5th International Conference on Times of Polymers Top and Composites*, A.A.D.G.L. Damore, Editor. 2010, Amer Inst Physics: Melville. p. 329-332.
181. Raquez, J.M., Deleglise, M., Lacrampe, M.F., and Krawczak, P., *Thermosetting (bio)materials derived from renewable resources: A critical review*. Progress in Polymer Science, 2010. **35**(4): p. 487-509.
182. Charlet, K., Jernot, J.P., Gomina, M., Bizet, L., and Breard, J., *Mechanical Properties of Flax Fibers and of the Derived Unidirectional Composites*. Journal of Composite Materials, 2010. **44**(24): p. 2887-2896.
183. Barreto, A.C.H., Esmeraldo, M.A., Rosa, D.S., Fachine, P.B.A., and Mazzetto, S.E., *Cardanol Biocomposites Reinforced with Jute Fiber: Microstructure, Biodegradability, and Mechanical Properties*. Polymer Composites, 2010. **31**(11): p. 1928-1937.
184. Singha, A.S. and Thakur, V.K., *Fabrication of Hibiscus sabdariffa fibre reinforced polymer composites*. Iranian Polymer Journal, 2008. **17**(7): p. 541-553.
185. Thakur, V.K. and Singha, A.S., *Physico-chemical and Mechanical Characterization of Natural Fibre Reinforced Polymer Composites*. Iranian Polymer Journal, 2010. **19**(1): p. 3-16.
186. Thakur, V.K., Singha, A.S., and Mehta, I.K., *RENEWABLE RESOURCE-BASED GREEN POLYMER COMPOSITES: ANALYSIS AND*

- CHARACTERIZATION*. International Journal of Polymer Analysis and Characterization, 2010. **15**(3): p. 137-146.
187. Voirin, C., Caillol, S., Sadavarte, N.V., Tawade, B.V., Boutevin, B., and Wadgaonkar, P.P., *Functionalization of cardanol: towards biobased polymers and additives*. Polymer Chemistry, 2014. **5**(9): p. 3142-3162.
188. Guner, F.S., Yagci, Y., and Erciyes, A.T., *Polymers from triglyceride oils*. Progress in Polymer Science, 2006. **31**(7): p. 633-670.
189. Schmitz, W.R. and Wallace, J.G., *EPOXIDATION OF METHYL OLEATE WITH HYDROGEN PEROXIDE*. Journal of the American Oil Chemists Society, 1954. **31**(9): p. 363-365.
190. Galia, M., de Espinosa, L.M., Ronda, J.C., Lligadas, G., and Cadiz, V., *Vegetable oil-based thermosetting polymers*. European Journal of Lipid Science and Technology, 2010. **112**(1): p. 87-96.
191. La Scala, J. and Wool, R.P., *Effect of FA composition on epoxidation kinetics of TAG*. Journal of the American Oil Chemists Society, 2002. **79**(4): p. 373-378.
192. Park, S.J., Jin, F.L., and Lee, J.R., *Synthesis and thermal properties of epoxidized vegetable oil*. Macromolecular Rapid Communications, 2004. **25**(6): p. 724-727.
193. de Espinosa, L.M., Ronda, J.C., Galia, M., and Cadiz, V., *A New Enone-Containing Triglyceride Derivative as Precursor of Thermosets from Renewable Resources*. Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry, 2008. **46**(20): p. 6843-6850.
194. Miyagawa, H., Mohanty, A.K., Misra, M., and 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**(7): p. 636-641.
195. Gerbase, A.E., Petzhold, C.L., and Costa, A.P.O., *Dynamic mechanical and thermal behavior of epoxy resins based on soybean oil*. Journal of the American Oil Chemists Society, 2002. **79**(8): p. 797-802.
196. Martini, D.D., Braga, B.A., and Samios, D., *On the curing of linseed oil epoxidized methyl esters with different cyclic dicarboxylic anhydrides*. Polymer, 2009. **50**(13): p. 2919-2925.
197. Tran, P., Graiver, D., and Narayan, R., *Biocomposites synthesized from chemically modified soy oil and biofibers*. Journal of Applied Polymer Science, 2006. **102**(1): p. 69-75.
198. Boquillon, N. and Fringant, C., *Polymer networks derived from curing of epoxidised linseed oil: influence of different catalysts and anhydride hardeners*. Polymer, 2000. **41**(24): p. 8603-8613.
199. Lozada, Z., Suppes, G.J., Tu, Y.C., and Hsieh, F.H., *Soy-Based Polyols from Oxirane Ring Opening by Alcoholysis Reaction*. Journal of Applied Polymer Science, 2009. **113**(4): p. 2552-2560.
200. Montserrat, S., Flaque, C., Calafell, M., Andreu, G., and Malek, J., *Influence of the accelerator concentration on the curing reaction of an epoxy-anhydride system*. Thermochemica Acta, 1995. **269**: p. 213-229.
201. Zacharuk, M., Becker, D., Coelho, L.A.F., and Pezzin, S.H., *Study of the Reaction Between Polyethylene Glycol and Epoxy Resins Using N,N-dimethylbenzylamine as Catalyst*. Polimeros-Ciencia E Tecnologia, 2011. **21**(1): p. 73-77.
202. Abenojar, J., Velasco, F., and Martínez, M.A., *Influencia del post-curado en las propiedades mecánicas de una resina epoxi reforzada con SiC: estudio estadístico*. Revista Iberoamericana de Polímeros, 2009. **10**(3).

203. Tao, Q., Su, L., Frost, R.L., He, H., and Theng, B.K.G., *Effect of functionalized kaolinite on the curing kinetics of cycloaliphatic epoxy/anhydride system*. Applied Clay Science, 2014. **95**: p. 317-322.
204. Karger-Kocsis, J., Grishchuk, S., Sorochnyńska, L., and Rong, M.Z., *Curing, Gelling, Thermomechanical, and Thermal Decomposition Behaviors of Anhydride-Cured Epoxy (DGEBA)/Epoxidized Soybean Oil Compositions*. Polymer Engineering and Science, 2014. **54**(4): p. 747-755.
205. Lopattananon, N., Kettle, A.P., Tripathi, D., Beck, A.J., Duval, E., France, R.M., Short, R.D., and Jones, F.R., *Interface molecular engineering of carbon-fiber composites*. Composites Part a-Applied Science and Manufacturing, 1999. **30**(1): p. 49-57.
206. Nishikawa, M., Okabe, T., and Takeda, N., *Determination of interface properties from experiments on the fragmentation process in single-fiber composites*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2008. **480**(1-2): p. 549-557.
207. Rao, V., Herrerafranco, P., Ozzello, A.D., and Drzal, L.T., *A direct comparison of the fragmentation test and the microbond pull-out test for determining the interfacial shear-strength* Journal of Adhesion, 1991. **34**(1-4): p. 65-77.
208. Doan, T.T.L., Brodowsky, H., and Mader, E., *Jute fibre/epoxy composites: Surface properties and interfacial adhesion*. Composites Science and Technology, 2012. **72**(10): p. 1160-1166.
209. Kim, Y., *Tensile Properties of Carbon-Glass/Epoxy Hybrid Laminates Produced by VARTM*. Korean Journal of Metals and Materials, 2011. **49**(10): p. 760-765.
210. Koyanagi, J., Nakatani, H., and Ogihara, S., *Comparison of glass-epoxy interface strengths examined by cruciform specimen and single-fiber pull-out tests under combined stress state*. Composites Part a-Applied Science and Manufacturing, 2012. **43**(11): p. 1819-1827.
211. Johnson, A.C., Hayes, S.A., and Jones, F.R., *The role of matrix cracks and fibre/matrix debonding on the stress transfer between fibre and matrix in a single fibre fragmentation test*. Composites Part a-Applied Science and Manufacturing, 2012. **43**(1): p. 65-72.
212. Pupurs, A., Goutianos, S., Brondsted, P., and Varna, J., *Interface debond crack growth in tension-tension cyclic loading of single fiber polymer composites*. Composites Part a-Applied Science and Manufacturing, 2013. **44**: p. 86-94.
213. Tripathi, D. and Jones, F.R., *Single fibre fragmentation test for assessing adhesion in fibre reinforced composites*. Journal of Materials Science, 1998. **33**(1): p. 1-16.
214. Kim, J.-K. and Mai, Y.-W., *Engineered interfaces in fiber reinforced composites*. 1998.
215. Awal, A., Cescutti, G., Ghosh, S.B., and Mussig, J., *Interfacial studies of natural fibre/polypropylene composites using single fibre fragmentation test (SFFT)*. Composites Part a-Applied Science and Manufacturing, 2011. **42**(1): p. 50-56.
216. Kelly, A. and Tyson, W.R., *Tensile properties of fiber-reinforced metals - copper/tungsten and copper/molybdenum*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1965. **13**(6): p. 329-&.
217. Altuna, F.I., Esposito, L.H., Ruseckaite, R.A., and Stefani, P.M., *Thermal and Mechanical Properties of Anhydride-Cured Epoxy Resins with Different*

- Contents of Biobased Epoxidized Soybean Oil*. Journal of Applied Polymer Science, 2011. **120**(2): p. 789-798.
218. Harry-O'kuru, R.E., Mohamed, A., Gordon, S.H., and Xu, J., *Syntheses of Novel Protein Products (Milkglyde, Saliglyde, and Soyglyde) from Vegetable Epoxy Oils and Gliadin*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2012. **60**(7): p. 1688-1694.
219. Pan, X., Sengupta, P., and Webster, D.C., *High Biobased Content Epoxy-Anhydride Thermosets from Epoxidized Sucrose Esters of Fatty Acids*. Biomacromolecules, 2011. **12**(6): p. 2416-2428.
220. Stemmelen, M., Pessel, F., Lapinte, V., Caillol, S., Habas, J.P., and 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**(11): p. 2434-2444.
221. Kim, H., *Thermal Characteristics of Basalt Fiber Reinforced Epoxy-Benzoxazine Composites*. Fibers and Polymers, 2012. **13**(6): p. 762-768.
222. Wang, H.S., Wang, G.B., Zhang, L.M., Jiang, Z.H., Guan, S.W., and Zhang, S.L., *Influence of the addition of lubricant on the properties of poly(ether ether ketone)/basalt fiber composites*. High Performance Polymers, 2012. **24**(6): p. 503-506.
223. Dehkordi, M.T., Nosraty, H., Shokrieh, M.M., Minak, G., and Ghelli, D., *The influence of hybridization on impact damage behavior and residual compression strength of intraply basalt/nylon hybrid composites*. Materials & Design, 2013. **43**: p. 283-290.
224. Guillebaud-Bonafous, C., Vasconcellos, D., Touchard, F., and Chocinski-Arnault, L., *Experimental and numerical investigation of the interface between epoxy matrix and hemp yarn*. Composites Part a-Applied Science and Manufacturing, 2012. **43**(11): p. 2046-2058.
225. Pickering, K.L., Sawpan, M.A., Jayaraman, J., and Fernyhough, A., *Influence of loading rate, alkali fibre treatment and crystallinity on fracture toughness of random short hemp fibre reinforced polylactide bio-composites*. Composites Part a-Applied Science and Manufacturing, 2011. **42**(9): p. 1148-1156.
226. Militky, J., Kovacic, V., and Rubnerova, J., *Influence of thermal treatment on tensile failure of basalt fibers*. Engineering Fracture Mechanics, 2002. **69**(9): p. 1025-1033.
227. Rezvani, M.B., Atai, M., and Hamze, F., *Effect of fiber diameter on flexural properties of fiber-reinforced composites*. Indian journal of dental research : official publication of Indian Society for Dental Research, 2013. **24**(2): p. 237-41.
228. Bai, S., Ho, K.K.C., Knox, G., and Bismarck, A., *Improving the adhesion between carbon fibres and an elastomer matrix using an acrylonitrile containing atmospheric plasma treatment*. Composite Interfaces, 2013. **20**(9): p. 761-782.
229. Cech, V., Knob, A., Hosein, H.A., Babik, A., Lepcio, P., Ondreas, F., and Drzal, L.T., *Enhanced interfacial adhesion of glass fibers by tetravinylsilane plasma modification*. Composites Part a-Applied Science and Manufacturing, 2014. **58**: p. 84-89.
230. Krasny, I., Lapcik, L., Lapcikova, B., Greenwood, R.W., Safarova, K., and Rowson, N.A., *The effect of low temperature air plasma treatment on physico-chemical properties of kaolinite/polyethylene composites*. Composites Part B-Engineering, 2014. **59**: p. 293-299.

231. Moaseri, E., Maghrebi, M., and Baniadam, M., *Improvements in mechanical properties of carbon fiber-reinforced epoxy composites: A microwave-assisted approach in functionalization of carbon fiber via diamines*. *Materials & Design*, 2014. **55**: p. 644-652.
232. Zhou, M., Li, Y.H., He, C., Jin, T.X., Wang, K., and Fu, Q., *Interfacial crystallization enhanced interfacial interaction of Poly (butylene succinate)/ramie fiber biocomposites using dopamine as a modifier*. *Composites Science and Technology*, 2014. **91**: p. 22-29.
233. Choi, S., Maul, S., Stewart, A., Hamilton, H.R., and Douglas, E.P., *Effect of silane coupling agent on the durability of epoxy adhesion for structural strengthening applications*. *Polymer Engineering and Science*, 2013. **53**(2): p. 283-294.
234. Samper, M.D., Fombuena, V., Boronat, T., Garcia-Sanoguera, D., and Balart, R., *Thermal and Mechanical Characterization of Epoxy Resins (ELO and ESO) Cured with Anhydrides*. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 2012. **89**(8): p. 1521-1528.
235. Terenzi, A., Kenny, J.M., and Barbosa, S.E., *Natural fiber suspensions in thermoplastic polymers. I. Analysis of fiber damage during processing*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007. **103**(4): p. 2501-2506.
236. Herrerafranco, P.J. and Drzal, L.T., *Comparison of methods for the measurement of fibrex matrix adhesion composites*. *Composites*, 1992. **23**(1): p. 2-27.
237. Park, J.M., Shin, W.G., and Yoon, D.J., *A study of interfacial aspects of epoxy-based composites reinforced with dual basalt and SiC fibres by means of the fragmentation and acoustic emission techniques*. *Composites Science and Technology*, 1999. **59**(3): p. 355-370.
238. Holmes, G.A., Feresenbet, E., and Raghavan, D., *Using self-assembled monolayer technology to probe the mechanical response of the fiber interphase-matrix interphase interface*. *Composite Interfaces*, 2003. **10**(6): p. 515-546.
239. Capel-Sanchez, M.C., Blanco-Brieva, G., Campos-Martin, J.M., de Frutos, M.P., Wen, W., Rodriguez, J.A., and Fierro, J.L.G., *Grafting Strategy to Develop Single Site Titanium on an Amorphous Silica Surface*. *Langmuir*, 2009. **25**(12): p. 7148-7155.
240. Deak, T. and Czigany, T., *Chemical Composition and Mechanical Properties of Basalt and Glass Fibers: A Comparison*. *Textile Research Journal*, 2009. **79**(7): p. 645-651.
241. Guermazi, N., Haddar, N., Elleuch, K., and Ayedi, H.F., *Investigations on the fabrication and the characterization of glass/epoxy, carbon/epoxy and hybrid composites used in the reinforcement and the repair of aeronautic structures*. *Materials & Design*, 2014. **56**: p. 714-724.
242. Subagia, I., Kim, Y., Tijing, L.D., Kim, C.S., and Shon, H.K., *Effect of stacking sequence on the flexural properties of hybrid composites reinforced with carbon and basalt fibers*. *Composites Part B-Engineering*, 2014. **58**: p. 251-258.
243. Campos, P.L., Gadea, J., Soriano, J., Martin, A., and Calderon, V., *Alkali-silica and alkali-silicate reactivity in slates*. *Estudios Geologicos-Madrid*, 2010. **66**(1): p. 91-98.
244. Petrucci, R., Santulli, C., Puglia, D., Sarasini, F., Torre, L., and Kenny, J.M., *Mechanical characterisation of hybrid composite laminates based on basalt fibres in combination with flax, hemp and glass fibres manufactured by vacuum infusion*. *Materials & Design*, 2013. **49**: p. 728-735.

245. Sfarra, S., Ibarra-Castanedo, C., Santulli, C., Paoletti, A., Paoletti, D., Sarasini, F., Bendada, A., and Maldague, X., *Falling weight impacted glass and basalt fibre woven composites inspected using non-destructive techniques*. Composites Part B-Engineering, 2013. **45**(1): p. 601-608.
246. Yan, J.H., Gu, B.H., and Sun, B.Z., *Dynamic response and stability of basalt woven fabric composites under impulsive compression*. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2013. **32**(2): p. 137-144.

VI. APÉNDICES

ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 1. Comparativa de propiedades entre diferentes materiales usados como matriz metálica en MMC, adaptado de Edil C.F., 2000 [2].	24
Tabla 2. Comparativa de propiedades entre diferentes materiales usados como matriz polimérica en PMC , adaptado del “software” CES EduPack 2013.	25
Tabla 3. Propiedades de varias fibras de carbono comerciales, adaptado de Liu Y., 2012 [24].	36
Tabla 4. Composición química y propiedades de las fibras de vidrio, adaptado de Sathiskumar T.P., 2014 y Matthews F.L., 1994[26, 27].	39
Tabla 5. Propiedades de fibras de aramida comerciales, adaptado de Matthews F.L., 1994 [27].	41
Tabla 6. Propiedades de fibras de polietileno comerciales, adaptado de Matthews F.L., 1994 [27].	42
Tabla 7. Distribución de ácidos grasos en varios aceites vegetales, adaptado de Khot S. N., 2001 [58].	51
Tabla 8. Niveles de insaturación, epoxidación y acrilación de aceites vegetales funcionalizados y pesos moleculares de los aceites debido a la funcionalización, adaptado de Liu Z. S., 2006 [60].	54
Tabla 9. Composición química (% en peso) de algunas fibras naturales, adaptado de Bajpai P.K., 2014 [33] y Liu D.G., 2012 [85].	62
Tabla 10. Propiedades mecánicas de algunas fibras naturales, adaptado de Liu D.G., 2012 [85].	63
Tabla 11. Composición química y propiedades generales de las fibras de basalto, adaptado de Chairman C.A. [141] y Lee J.J. [142].	69
Tabla 12. Composición química y propiedades de las fibras de pizarra, adaptado de Rodríguez M.A. y col. [151] y Carbonell-Verdú A. y col. [149].	72
Tabla 13. Silanos usados en la funcionalización de fibras naturales en compuestos de matriz polimérica, adaptado de Xie Y., 2010 [161].	76
Tabla 14. Propiedades de los aceites utilizados, aceite de lizana epoxidado (ELO) y aceite de soja epoxidado (ESBO)	96
Tabla 15. Propiedades del etilenglicol extrapuro y del bencil dimetil amina utilizados.	97
Tabla 16. Porcentajes de aceites y condiciones de curado utilizados en las diferentes muestras.	98

Tabla 17. Características dinámicas del proceso de curado del sistema ELO-ESBO. Entalpía de reacción y temperatura de pico.....	102
Tabla 18. Valores de la temperatura de transición vítrea (T_g) y coeficiente de dilatación térmica lineal (CLTE) antes y después de la temperatura de transición vítrea de las diferentes mezclas ELO/ESBO.	114
Tabla 19. Propiedades del anhídrido metil náutico utilizado.....	120
Tabla 20. Tiempo de gel del proceso de curado de los sistemas ELO-MNA (aceite de linaza epoxidado-anhídrido metil náutico) y ESBO-MNA (aceite de soja epoxidado-anhídrido metil náutico) a diferentes temperaturas isotérmicas.....	130
Tabla 21. Tiempo de gel de los sistemas ELO-MNA (aceite de linaza epoxidado-anhídrido metil náutico) y ESBO-MNA (aceite de soja epoxidado-anhídrido metil náutico) obtenido con el equipo gelnorm-gel time.....	131
Tabla 22. Energía de impacto Charpy y dureza Shore D de los sistemas ELO-MNA y ESBO-MNA.....	134
Tabla 23. Comparación de las propiedades mecánicas de los termoplásticos basados en aceites epoxidados de linaza y soja utilizando dos agentes de entrecruzamiento diferentes: anhídrido metil náutico (MNA) y mezcla de anhídrido ftálico y maleico (PA/MA).	135
Tabla 24. Comparación de las propiedades termo-mecánicas de los termoplásticos basados en aceites epoxidados de linaza y soja utilizando dos agentes de entrecruzamiento diferentes: anhídrido metil náutico (MNA) y mezcla de anhídrido ftálico y maleico (PA/MA).	136
Tabla 25. Composición química de diferentes tipos de fibras minerales: basalto, vidrio-E y pizarra [26, 103, 141, 142, 151].....	147
Tabla 26. Propiedades generales de diferentes tipos de fibras minerales: basalto, vidrio-E y pizarra.	147
Tabla 27. Propiedades generales de la fibra de basalto.....	149
Tabla 28. Estructura química y designación de los silanos usados para mejorar las interacciones fibras de basalto-matriz y la nomenclatura de las muestras de los compuestos correspondientes.	150
Tabla 29. Valores numéricos de la resistencia a tracción de las fibras de basalto tratadas y sin tratar analizadas mediante distribución Weibull.	155
Tabla 30. Esfuerzo cortante interfacial ($IFSS$) y los parámetros de la distribución de Weibull de los sistemas ELO-MNA y ESBO-MNA con fibras de basalto con diferentes tratamientos con silanos.....	165
Tabla 31. Propiedades generales de la fibra de pizarra.....	170
Tabla 32. Estructura y designación de los agentes de acoplamiento usados para mejorar las interacciones fibras de pizarra-matriz y la nomenclatura de las muestras.....	171

Tabla 33. Resistencia a tracción de las fibras de pizarra tratadas y sin tratar analizadas mediante distribución Weibull.....	175
Tabla 34. Comparativa de propiedades de fibras de basalto y vidrio, adaptado de Liu Q., 2006 [138].....	185
Tabla 35. Condiciones del procesado de los composites Basalto-EVOs mediante moldeo RTM.	188
Tabla 36. Valores de energía de impacto Charpy de los composites Basalto-EVOs	193

TABLES INDEX.

Table 1. Main parameters of the processing conditions of slate-ELO composite laminates by RTM.	210
Table 2. A comparison of mechanical properties of composite laminates with different reinforcing fibers: slate, glass, basalt and carbon.....	214
Table 3. Charpy’s impact energy values for slate-ELO composite laminates with different coupling agents used to improve fiber-matrix interactions.....	215

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representación esquemática de los constituyentes de un material compuesto.....	23
Figura 2. Representación esquemática de la reacción química entre el bisfenol A y epiclorhidrina para obtener la base epoxi diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA)....	27
Figura 3. Representación esquemática de la reacción química entre el bisfenol F y epiclorhidrina para obtener la base epoxi de bisfenol F.....	28
Figura 4. Representación esquemática del proceso de síntesis del aceite de soja epoxidado, adaptado de Habib F., 2011 [21].	28
Figura 5. Representación esquemática de la reacción química de un agente entrecruzante amina con una base epoxi.	29
Figura 6. Representación esquemática de la reacción química de poliéster y monómero de estireno para obtener poliéster insaturado entrecruzado.	30
Figura 7. Representación esquemática de la reacción química de poliadición entre una base epoxi y un ácido acrílico.	32
Figura 8. Representación esquemática de la reacción química de condensación entre un cresol y fromaldehído para obtener resina fenólica.	32
Figura 9. Tipos de materiales compuestos según la disposición del refuerzo, adaptado de Bhagwan D., 1980 [22].....	34
Figura 10. Consumo global estimado de fibras de carbono entre 1999 y 2010, adaptado de Huang, X., 2009 [23].....	35
Figura 11. Representación esquemática de la estructura molecular de a) nylon y b) aramida.....	40
Figura 12. Tipos de unión en la entrecara: a) unión mecánica; b) unión electrostática; c) unión química y d) unión mediante interdifusión.	43
Figura 13. Representación esquemática del proceso de polimerización del ácido poliláctico (PLA), adaptado de Bajpai P.K., 2014 [33].....	45
Figura 14. Representación esquemática de la estructura química de PHAs.....	47
Figura 15. Representación esquemática de la estructura química de la amilosa y de la amilo-pectina, adaptado de Mohanty A. K., 2000[51].	49
Figura 16. Representación esquemática de la molécula de triglicérido, el mayor componente de los aceites naturales.....	51
Figura 17. Modificaciones químicas de triglicéridos para convertirlos en polímeros, adaptado de Khot S. N., 2001[58].	53
Figura 18. Representación esquemática del proceso de síntesis del aceite de soja epoxidado acrilado, adaptado de Habib, 2011[21].	56

Figura 19. Representación esquemática de las estructuras químicas de las resinas termoestables de aceite de soja metacrilado (MSO), aceite de soja metacrilado modificado con anhídrido metacrílico (MMSO) y aceite de soja metacrilado modificado con anhídrido acético (AMSO), adaptado de Adecunle, 2010 [69].	57
Figura 20. Representación esquemática de la estructura del aceite de linaza.	58
Figura 21. Representación esquemática de la estructura del aceite de linaza epoxidado.	59
Figura 22. Representación esquemática de la estructura del aceite de ricino.	59
Figura 23. Representación esquemática de la reacción química del aceite de ricino con anhídrido maleico para obtener aceite de ricino maleinizado, adaptado de Shahzad A., 2012 [81].	60
Figura 24. Representación esquemática de la clasificación de las fibras naturales, adaptado de Akil H.M., 2011 [83] y Jawaid M., 2011 [84].	61
Figura 25. Representación esquemática de la estructura de la celulosa.	62
Figura 26. Representación esquemática de la reacción de un agente de acoplamiento silano con la fibra y la matriz. (a) Hidrólisis del silano, (b) adhesión del silano a la superficie de la fibra inorgánica, (c) condensación y (d) enlace del silano con el polímero.	75
Figura 27. Representación esquemática de la planificación del trabajo experimental realizado en el “desarrollo y optimización de ‘Green Composites’ basados en matrices derivadas de aceites vegetales modificados y refuerzos de fibras minerales”.	83
Figura 28. Clasificación de polímeros según su origen y biodegradabilidad.	90
Figura 29. (a) Obtención de isosorbide a partir de glucosa y (b) Co- y terpoliésteres basados en isosorbide y ácido succínico [181].	91
Figura 30. (a) Transformación del ácido anarcárdico en cardanol y (b) resina fenólica basada en cardanol [187].	92
Figura 31. Representación esquemática del proceso de reticulación de los EVOs con anhídridos.	93
Figura 32. Estructuras químicas del anhídrido maleico (MA), anhídrido ftálico (PA), bencil dimetil amina (BDMA) y etilenglicol (EG).	95
Figura 33. Gráfico calorimétrico del anhídrido ftálico, anhídrido maleico y una mezcla eutéctica de ambos, un 23,8% en peso de anhídrido ftálico y un 76,2% en peso de anhídrido maleico.	96
Figura 34. Aspecto de las muestras realizadas con ELO, ESBO y PA/MA.	99
Figura 35. Gráfico DSC comparativo de las diferentes mezclas ELO-ESBO.	103

Figura 36. Gráfico comparativo del ensayo de flexión de una muestra 100ELO y una muestra 100ESBO.....	104
Figura 37. Influencia del contenido en ESBO en las propiedades mecánicas a flexión del sistema ELO:ESBO curado con mezcla eutéctica de PA/MA.....	104
Figura 38. Representación esquemática del nivel de entrecruzamiento de resinas basadas en ELO y ESBO.....	105
Figura 39. Gráfico comparativo de dureza e impacto de las diferentes mezclas ELO-ESBO.....	106
Figura 40. Micrografías SEM de la muestra 100ELO a) a x500 aumentos y b) a x1000 aumentos.....	107
Figura 41. Micrografías SEM de la muestra 80ELO20ESBO a) a x500 aumentos y b) a x1000 aumentos.....	108
Figura 42. Micrografías SEM de la muestra 60ELO40ESBO a) a x500 aumentos y b) a x1000 aumentos.....	109
Figura 43. Micrografías SEM de la muestra 40ELO60ESBO a) a x500 aumentos y b) a x1000 aumentos.....	110
Figura 44. Micrografías SEM de la muestra 20ELO80ESBO a) a x500 aumentos y b) a x1000 aumentos.....	111
Figura 45. Micrografías SEM de la muestra 100ESBO a) a x500 aumentos y b) a x1000 aumentos.....	112
Figura 46. Curvas TMA con la variación de las dimensiones antes y después de la T_g para a) muestra de ELO curada y b) muestra de ESBO curada.....	115
Figura 47. Variación de la temperatura de reblandecimiento VICAT y de la temperatura de flexión bajo carga HDT en función del contenido de ESBO.....	117
Figura 48. Estructuras químicas del anhídrido metil nádic (MNA), 1,2-propanodiol (PDO) y 1-metilimidazol (1-MI).....	120
Figura 49. Termogramas DSC comparativos de los sistemas: a)ELO-MNA y b) ESBO-MNA.....	125
Figura 50. Variación del módulo de almacenamiento (G') y el módulo de pérdidas (G'') del material ELO-MNA para distintas temperaturas isoterma de curado en función del tiempo.....	127
Figura 51. Variación del ángulo de desfase para el material ELO-MNA para distintas temperaturas isoterma de curado en función del tiempo.....	128
Figura 52. Variación del módulo de almacenamiento (G') y el módulo de pérdidas (G'') del material ESBO-MNA para distintas temperaturas isoterma de curado en función del tiempo.....	129

Figura 53. Variación del ángulo de desfase para el material ESBO-MNA para distintas temperaturas isoterma de curado en función del tiempo.....	130
Figura 54. Representación de $\ln(t_{gel})$ vs. $1000/T$ de los sistemas a) ELO-MNA y b) ESBO-MNA. El t_{gel} fue determinado mediante reometría oscilatoria.	131
Figura 55. Representación de $\ln(t_{gel})$ vs. $1000/T$ de los sistemas a) ELO-MNA y b) ESBO-MNA. El t_{gel} fue determinado con el equipo gelnorm gel-time.	132
Figura 56. Gráfico comparativo de las propiedades a flexión de las resinas ELO-MNA y ESBO-MNA.....	133
Figura 57. Gráfico comparativo de las propiedades VICAT y HDT de las resinas ELO-MNA y ESBO-MNA.	135
Figura 58. Micrográficas SEM de las muestras ELO-MNA a) a x250 aumentos y b) a x500 aumentos.....	137
Figura 59. Micrográficas SEM de las muestras ESBO-MNA a) a x250 aumentos y b) a x500 aumentos.....	138
Figura 60. Esquema de varias geometrías de muestras que se utilizan en el ensayo de extracción de una sola fibra: a) muestra con matriz en forma de disco con la zona superior fija y b) muestra con matriz en forma de bloque con la zona inferior fijada [214].....	143
Figura 61. Esquema del ensayo micro-despegue [214].....	144
Figura 62. Esquema del ensayo microindentación usando a) un indentador esférico o b) un indentador de microdureza Vickers [214].	145
Figura 63. a) Esquema de probeta utilizada en el test de fragmentación de una sola fibra; b) representación esquemática de la fragmentación de la fibra, la fragmentación aumenta progresivamente bajo carga desde i) a iii) [214].	146
Figura 64. Fotografía del molde de PTFE utilizado para realizar las muestras de SFFT.	151
Figura 65. Fotografía del proceso de ensayo de tracción de las fibras de basalto para la determinación de su resistencia a tracción.....	154
Figura 66. FESEM de las fibras de basalto TT a) a x5000 aumentos y b) a x10000 aumentos.	156
Figura 67. FESEM de las fibras de basalto A a) a x5000 aumentos y b) a x10000 aumentos.	157
Figura 68. FESEM de las fibras de basalto B a) a x5000 aumentos y b) a x10000 aumentos.	158
Figura 69. FESEM de las fibras de basalto C a) a x5000 aumentos y b) a x10000 aumentos.	159

Figura 70. FESEM de las fibras de basalto D a) a x5000 aumentos y b) a x10000 aumentos.	160
Figura 71. Fotografía óptica de SFFT de (a) composite de la fibra de basalto sin tratar-ELO-MNA; y b) sistema basalto C-ELO-MNA.	162
Figura 72. Detalle de la fractura producida en una fibra de basalto embebida en una matriz basada en ESBO-MNA.	162
Figura 73. Fotografía óptica de SFFT de (a) composite de la fibra de basalto sin tratar-ESBO-MNA; y b) sistema basalto C-ESBO-MNA.	163
Figura 74. Representación de la distribución de Weibull teórica y experimental del SFFT de los sistemas: a) ELO-MNA y b) ESBO-MNA; con fibras de basalto tratadas con diferentes silanos.....	164
Figura 75. Representación esquemática del mecanismo de enlace de los amino-silanos (silano A y silano B).....	166
Figura 76. Representación esquemática del mecanismo de enlace del glicidil-silano (silano C y silano D) con resina epoxi. a) mecanismo de enlace entre el anhídrido y el PDO, formando ácidos dicarboxílicos; b) mecanismo de enlace entre la resina epoxi y el glicidil silano usando ácido dicarboxílico.	167
Figura 77. Esquema de unión de agentes de acoplamiento con la fibra de pizarra (a) unión fibra de pizarra y zirconato; y b) unión fibra de pizarra y titanato [239].	172
Figura 78. Representación comparativa de la distribución Weibull teórica y experimental de la resistencia a tracción de las fibra de pizarra sin tratar y a) pizarra A, b) pizarra B, c) pizarra C y d) pizarra D.	174
Figura 79. SEM de las fibras de pizarra sin tratar (sólo con tratamiento térmico) a) a x5000 aumentos y b) a x10000 aumentos.	176
Figura 80. SEM de las fibras de pizarra A a) a x5000 aumentos y b) a x10000 aumentos.	177
Figura 81. SEM de las fibras de pizarra B a) a x5000 aumentos y b) a x10000 aumentos.	178
Figura 82. SEM de las fibras de pizarra C a) a x5000 aumentos y b) a x10000 aumentos.	179
Figura 83. SEM de las fibras de pizarra D a) a x5000 aumentos y b) a x10000 aumentos.	180
Figura 84. Tipos de tejidos.	186
Figura 85. Fotografía del tejido de basalto tipo tafetán utilizado para la fabricación de los laminados.	187
Figura 86. Gráfico comparativo de las propiedades a tracción de los laminados basalto-ELO.....	190

Figura 87. Gráfico comparativo de las propiedades a tracción de los laminados basalto-ESBO	191
Figura 88. Gráfico comparativo de las características a flexión de los laminados basalto-ELO.....	192
Figura 89. Gráfico comparativo de las características a flexión de los laminados basalto-ESBO.....	192
Figura 90. SEM de la muestra BasaltoTT-ELO a) a x3000 aumentos y b) a x5000 aumentos.	195
Figura 91. SEM de la muestra Basalto B-ELO a) a x3000 aumentos y b) a x5000 aumentos.	196
Figura 92. SEM de la muestra Basalto C-ELO a) a x3000 aumentos y b) a x5000 aumentos.	197
Figura 93. SEM de la muestra Basalto TT-ESBO a) a x3000 aumentos y b) a x5000 aumentos.	199
Figura 94. SEM de la muestra Basalto B-ESBO a) a x3000 aumentos y b) a x5000 aumentos.	200
Figura 95. SEM de la muestra Basalto C-ESBO a) a x3000 aumentos y b) a x5000 aumentos.	201

FIGURES INDEX

- Figure 1.** Photograph of the manufacturing process of slate plain fabrics by using a hand loom.....209
- Figure 2.** Comparative bar plot showing the tensile properties of slate-ELO composite laminates with different coupling agents used to improve fiber-matrix interactions.....212
- Figure 3.** Comparative bar plot showing the flexural properties of slate-ELO composite laminates with different coupling agents used to improve fiber-matrix interactions.....213
- Figure 4.** SEM images of cryofractured surfaces of ELO-slate composites with different coupling agents. a) without any coupling agent (ELO-slate TT), b) slate treated with amino silane (ELO-slate A), c) slate treated with glycidyl silane (ELO-slate B), d) slate treated with zirconate coupling agent (ELO-slate C) and e) slate treated with titanate coupling agent (ELO-slate D).217