



**INSTITUTO
SABATO**

UNIVERSIDAD NACIONAL
DE GENERAL SAN MARTIN
UNIVERSIDAD NACIONAL
DE CORDOBA
COMISION NACIONAL
DE ENERGIA ATOMICA
DE ENERGIA ATOMICA

MAGISTRIA

**en CIENCIA Y TECNOLOGIA
de MATERIALES**

**MATERIALES COMPUESTOS
AUTO-REFORZADOS EN TELAS
COMERCIALES DE POLIPROPILENO**

José Luis Mijares

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“Prof. Jorge A. Sabato”

**Materiales compuestos auto-reforzados basados en
telas comerciales de polipropileno (*)**

por Ing. José Luis Mijares

**Directora
Dra. Mariana Mollo**

**Co-directora
Dra. Celina Bernal**

(*) Tesis para optar al título de *Magister en Ciencia y Tecnología de Materiales*

República Argentina

2014

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
CENTRO DE INFORMACION C A C

Agradecimientos

A mis directoras la **Dra. Mariana Mollo** y la **Dra. Celina Bernal** por la constante orientación, la paciencia y el apoyo brindado durante el desarrollo de esta tesis.

Al **Instituto Sabato** por la otorgación de la beca que me permitió realizar la maestría.

Al **Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico para la Industria Plástica del INTI** por facilitar sus instalaciones y laboratorio para el desarrollo de este trabajo.

Al grupo de técnicos e investigadores del INTI: a Nicolás Rosic por su ayuda en los ensayos mecánicos; a Cristina Inocenti, Gisela Escalante y Stefania Lonano por su colaboración en los análisis por DSC; a la Lic. Beatriz De Rito por los análisis de FTIR; a los ingenieros Alejandro Sovic y Juan Pablo Correa por sus consejos en la etapa de procesamiento.

Al grupo del SEM de INTI Mecánica por la colaboración en la fractura de las probetas y en el uso del microscopio SEM.

A la **Facultad de Ingeniería de la Universidad de Buenos Aires** por el uso de sus equipos e instalaciones.

A la Ing. María Luchetta por su ayuda en el análisis de los datos de emisión acústica y al Ing. Ramiro Méndez en su ayuda para la preparación de muestras de ensayos de fractura.

A mis compañeros de maestría por los dos años compartidos.

A mi familia y mi novia Ana Lucía por su respaldo y paciencia.

Resumen

Los polímeros auto-reforzados compiten con los compuestos tradicionales en función de su relación performance/costo. La facilidad de reciclado y la posibilidad de obtener estructuras livianas son sus principales ventajas, por lo que pueden considerarse materiales amigables con el medio ambiente. Se plantea como objetivo principal del presente trabajo de tesis desarrollar compuestos auto-reforzados trabajando con un sistema polimérico basado en polipropileno (PP), utilizando como refuerzos telas comerciales tejidas y no tejidas.

Se obtuvieron y estudiaron compuestos auto-reforzados con las siguientes composiciones y procesamientos: (i) matriz de PP copolímero al azar y refuerzo de PP no tejido por la técnica de apilamiento de láminas; (ii) matriz de PP copolímero al azar y refuerzo combinado de PP no tejido y rafia de PP por la técnica de apilamiento de láminas; (iii) combinación de PP no tejido y rafia de PP por la técnica de compactación en caliente.

La utilización de PP no tejido como refuerzo aumenta la rigidez del material. Sin embargo, no se observó una mejora apreciable en otros parámetros de tracción e impacto. En los materiales compuestos obtenidos por apilamiento de láminas con refuerzo combinado de telas de PP tejidas y no tejidas, se observaron las mejores propiedades de tracción e impacto para el material procesado a 155 °C. El agregado de la rafia mejora en forma apreciable la resistencia al impacto. El compuesto auto-reforzado obtenido por compactación en caliente de láminas de PP no tejido y rafia de PP, procesado a 165 °C, es el que presentó mejores propiedades de tracción e impacto.

Se estudió el comportamiento a la fractura y la falla a los compuestos reforzados con PP no tejido y rafia de PP, adoptándose el parámetro J en la inestabilidad para caracterizar el comportamiento a fractura. El compuesto obtenido por compactación en caliente exhibió una resistencia a la propagación inestable de fisura mucho mayor que el compuesto obtenido por apilamiento de láminas. Ambos compuestos fallaron por delaminación y arranque de los refuerzos.

Los estudios realizados del comportamiento a la tracción, impacto y fractura indican que el compuesto procesado por compactación en caliente de PP no tejido y rafia de PP a 165 °C, es el más promisorio para aplicaciones estructurales.

En el ensayo de emisión acústica se observó que el material obtenido por apilamiento de láminas presentó eventos de gran amplitud y otros de menor amplitud, que se corresponden con la fractura de fibras, y la delaminación y el despegue del refuerzo,

respectivamente. En el material obtenido por compactación en caliente el mecanismo de daño dominante es la fractura de fibras.

Como conclusión general puede afirmarse que el PP no tejido por sí solo no es un refuerzo efectivo para la obtención de materiales compuestos auto-reforzados basados en PP. Sin embargo, su combinación con una tela tejida de PP, como la rafia, brinda resultados alentadores respecto a sus propiedades mecánicas, particularmente en lo que respecta a su resistencia a la tracción, tenacidad al impacto y comportamiento a la fractura

Palabras clave: polímeros auto-reforzados; polipropileno; materiales compuestos.

Abstract

Self-reinforced polymers compete with traditional composites in different applications depending on their performance/cost ratio. Among other advantages, they can be considered environmentally friendly materials, being easily recyclable, and their lower density, compared to other composites, can be exploited to obtain light parts and structures. The main objective of this thesis is to develop self-reinforced polymer composites based on polypropylene (PP) using woven and non-woven commercial fabrics as reinforcement.

Different self-reinforced polymer composites were obtained by using several processing methods and subsequently characterized. (i) PP random copolymer matrix with PP non-woven as reinforcement was prepared by the film-stacking technique followed by compression molding; (ii) PP random copolymer matrix with combined PP woven and non-woven fabrics as reinforcement were obtained by the film stacking technique followed by compression molding; and (iii) PP woven and non-woven fabrics were consolidated by the hot compaction technique.

When PP non-woven fabrics were only used as reinforcement, increased material stiffness was found. However, no significant enhancement in other tensile parameters and impact properties were observed. For self-reinforced composites obtained by film stacking using combined PP woven and non-woven fabrics as reinforcement, the best tensile and impact properties were observed for the material processed at 155 °C. Incorporation of PP woven fabrics significantly improved impact resistance. Self-reinforced composites obtained by hot compaction of PP woven and non-woven fabrics, consolidated at 165 °C, exhibited the best tensile and impact properties.

The fracture and failure behavior of composites reinforced with PP woven and non-woven fabrics, was studied adopting the J parameter at instability for fracture characterization. The composite obtained by hot compaction showed much more resistance to unstable crack propagation than composite obtained by film stacking. Both composites failed by delamination and pull-out of reinforcement.

Studies of tensile behavior, impact resistance and fracture indicate that the composite processed by hot compaction of PP woven and non-woven at 165 ° C is the most promising material for structural applications.

The acoustic emission analysis indicated that the material obtained by film-stacking showed large amplitude events and other of lower amplitude, which

correspond to fibers fracture, and delamination and pull-out of reinforcement, respectively. For the composite obtained by hot compaction, the dominant damage mechanism is fiber fracture.

As a general conclusion it can be said that PP non-woven fabric alone is not an effective reinforcement for self-reinforced PP-based polymer composites. However, when combining this reinforcement with a PP woven fabric, encouraging results were obtained regarding their mechanical properties, particularly their tensile strength, impact toughness and fracture resistance.

Palabras clave: self-reinforced polymers; polypropylene; polymer composites.

ÍNDICE

Capítulo 1

INTRODUCCION

1.1. MATERIALES COMPUESTOS AUTO-REFORZADOS.....	11
1.1.1. Procesamiento.....	12
<i>Apilamiento de láminas</i>	12
<i>Compactación en caliente</i>	13
<i>Consolidación de cintas co-extruidas</i>	14
<i>Ventana de procesamiento</i>	16
1.1.2. Productos comerciales	16
<i>PURE®</i>	16
<i>CURV®</i>	17
1.2. POLIPROPILENO.....	18
1.2.1. Tacticidad del polipropileno	19
1.2.2. Polipropileno homopolímero	20
1.2.3. Copolímeros de polipropileno.....	20
<i>Copolímero en bloque</i>	20
<i>Copolímero al azar</i>	20
1.2.4. Fibras poliméricas de polipropileno.....	21
<i>Producción de fibras</i>	21
<i>Polipropileno no tejido</i>	24
<i>Rafia de polipropileno</i>	25
1.3. OBJETIVO DE LA TESIS.....	27

Capítulo 2

MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....	28
2.1.1. Espectrometría Infrarroja por Transformada de Fourier.....	28
2.1.2. Análisis térmico.....	28
2.1.3. Morfología.....	29
2.1.4. Comportamiento a la tracción.....	30
2.1.5. Impacto Izod.....	31
2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES.....	32

2.2.1. Copolímero al azar de polipropileno.....	32
<i>Identificación por espectrometría infrarroja</i>	33
<i>Análisis térmico</i>	33
<i>Comportamiento a la tracción</i>	34
<i>Impacto Izod</i>	36
2.2.2. Fibras de polipropileno no tejido.....	37
<i>Identificación por espectrometría infrarroja</i>	38
<i>Morfología</i>	38
<i>Análisis térmico</i>	39
<i>Comportamiento a la tracción</i>	40
2.2.3. Rafia de polipropileno.....	41
<i>Identificación por espectrometría infrarroja</i>	42
<i>Análisis térmico</i>	42
<i>Comportamiento a la tracción</i>	43

Capítulo 3

COMPUESTOS AUTO-REFORZADOS BASADOS EN POLIPROPILENO UTILIZANDO TELAS DE POLIPROPILENO NO TEJIDO COMO REFUERZO

3.1. PROCESAMIENTO POR APILAMIENTO DE LÁMINAS.....	44
3.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	49
3.2.1. Morfología.....	49
3.2.2. Análisis térmico.....	50
3.2.3. Comportamiento a la tracción.....	52
3.2.4. Impacto Izod.....	53
3.3. CONCLUSIONES.....	53

Capítulo 4

COMPUESTOS AUTO-REFORZADOS BASADOS EN POLIPROPILENO UTILIZANDO TELAS DE POLIPROPILENO NO TEJIDO Y RAFIA DE POLIPROPILENO COMO REFUERZO

4.1. INTRODUCCIÓN.....	54
4.2. PROCESAMIENTO POR APILAMIENTO DE LÁMINAS.....	54
4.2.1. Resultados y discusión.....	56
<i>Análisis térmico</i>	56
<i>Comportamiento a la tracción</i>	57

<i>Morfología</i>	58
<i>Impacto Izod</i>	60
4.2.2. Conclusiones.....	60
4.3. PROCESAMIENTO POR COMPACTACIÓN EN CALIENTE.....	61
4.3.1. Resultados y discusión.....	62
<i>Análisis Térmico</i>	62
<i>Comportamiento a la tracción</i>	63
<i>Morfología</i>	65
<i>Impacto Izod</i>	67
4.3.2. Conclusiones.....	67

Capítulo 5

ESTUDIO DE LA FRACTURA Y FALLA DE LOS COMPUESTOS AUTO-REFORZADOS

5.1. COMPORTAMIENTO A LA FRACTURA.....	68
5.1.1. Metodologías derivadas de la Mecánica de Fractura.....	68
5.1.2. Experimental.....	74
5.1.3. Resultados y discusión.....	75
5.1.4. Conclusiones.....	76
5.2. ANÁLISIS POR EMISIÓN ACÚSTICA.....	77
5.2.1. Introducción	77
5.2.2. Experimental.....	78
5.2.3. Resultados y discusión.....	79
5.2.4. Conclusiones.....	83

Capítulo 6

ESTUDIO DE LA RECICLABILIDAD DE LOS COMPUESTOS AUTO-REFORZADOS

6.1. INTRODUCCIÓN.....	84
6.2. REPROCESAMIENTO DE LOS COMPUESTOS AUTO-REFORZADOS.....	85
6.2.1. Reprocesamiento en cámara de mezclado.....	85
6.2.2. Resultados y discusión.....	86
<i>Análisis térmico</i>	86
<i>Comportamiento a la tracción</i>	88
6.3. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS AUTO-REFORZADOS UTILIZANDO MATERIAL RECICLADO COMO MATRIZ.....	91

6.3.1. Obtención de placas	91
6.3.2. Resultados y discusión.....	92
<i>Morfología</i>	92
<i>Análisis térmico</i>	94
<i>Comportamiento a la tracción</i>	96
<i>Resistencia al impacto Izod</i>	97
6.4. CONCLUSIONES.....	98

Capítulo 7

CONCLUSIONES.....	100
<i>TRABAJO FUTURO</i>	103
REFERENCIAS.....	104
PRESENTACIONES A CONGRESOS.....	109

Capítulo 1

INTRODUCCION

1.1. MATERIALES COMPUESTOS AUTO-REFORZADOS

Los materiales compuestos auto-reforzados (*self-reinforced composites*, SRC), o compuestos sólo polímero, son aquellos materiales en donde una matriz polimérica se refuerza con fibras o bandas altamente orientadas de elevada resistencia, constituidas por un polímero de la misma naturaleza química que la matriz, pero mayor punto de fusión (Kmetty y col., 2010; Gao y col., 2012). Las ventajas de los sistemas de SRC incluyen la capacidad de poder lograr excelentes interfaces entre los componentes del compuesto, su capacidad de ser reciclados y su bajo peso en comparación con los materiales compuestos tradicionales.

Los polímeros auto-reforzados compiten con los compuestos tradicionales en varios campos de aplicación en función de su relación performance/costo. La particularidad que poseen estos materiales es que tanto el refuerzo como la matriz son de la misma familia de polímeros termoplásticos, lo que permite su reciclabilidad. La facilidad de reciclado es una de sus principales ventajas, por lo que pueden considerarse materiales amigables con el medio ambiente. Otra ventaja competitiva de estos materiales es la posibilidad de fabricar partes y estructuras livianas, ya que su densidad es muy inferior a la de los polímeros reforzados tradicionales.

Los incentivos para el uso de plásticos reciclados incluyen tanto razones ecológicas, como demanda de los consumidores, legislación y reducción de costos. La facilidad de reciclado y su bajo peso son los principales factores que promueven el interés en este tipo de compuestos.

El concepto de materiales compuestos auto-reforzados fue descrito por primera vez por Capiati y Porter (Capiati y Porter, 1975) utilizando filamentos de polietileno (PE) orientados y polvo de polietileno con diferente temperatura de fusión. Su trabajo se basa en el hecho de que las cadenas alineadas y extendidas proporcionan cristales termodinámicamente más estables y, por lo tanto, puntos de fusión más altos. Posteriormente, otros autores investigaron en compuestos auto-reforzados de polietileno (Deng y Shalaby, 1997; Zhuang y Yan, 2006; Hine y col., 2011).

Más tarde, el estudio de compuestos auto-reforzados o compuestos todo polímero se adaptó a otros materiales, como por ejemplo polipropileno (Houshyar y col., 2005; Mckown y Cantwell, 2007; Hine y col., 2008; Izer y col., 2009; Bárány y col., 2009; Abraham y col., 2011; Stocchi y col., 2011; Kmetty y col., 2013; Nanthagopal y col., 2013; Swolfs y col., 2013), polietilentereftalato (PET) (Rojanapitayakorn y col., 2005; Zhang y col., 2009; Zhang y Peijs, 2010; Schneider y col., 2013), poliamida (PA) (Hine y Ward, 2006), polimetilmetacrilato (PMMA) (Gilbert y col., 1995) y compuestos biodegradables como ácido poliláctico (PLA) (Yu y col., 2006). En la actualidad existen productos comerciales de materiales auto-reforzados basados en PP, entre los que se encuentran los productos PURE® y CURV®.

1.1.1. Procesamiento

Las técnicas más utilizadas para la obtención de materiales compuestos auto-reforzados son: apilamiento de láminas (*film stacking*), compactación en caliente (*hot compaction*) y consolidación de cintas co-extruídas (*consolidation of co-extruded tapes*).

Apilamiento de láminas

El método de apilamiento de láminas o *film stacking*, consiste en colocar alternadamente láminas de refuerzo y matriz, que luego son prensadas en caliente. La temperatura de fusión de la matriz debe ser menor que la del refuerzo, de forma de lograr una ventada de procesamiento que permita la completa fusión de la matriz sin fundir las fibras que constituyen el refuerzo. Sin embargo, es deseable que una pequeña proporción de la capa externa de las fibras se funda, de forma de mejorar la adhesión entre fibra y matriz. Los parámetros a tener en cuenta durante el procesamiento son la temperatura, la presión y el tiempo de proceso.

Una desventaja de este proceso es la necesidad de utilizar dos componentes. Sin embargo, esta misma característica brinda la ventaja de poder emplear pre-productos (películas, fibras) que están disponibles comercialmente. En la Figura 1.1 se presenta un esquema de la técnica.

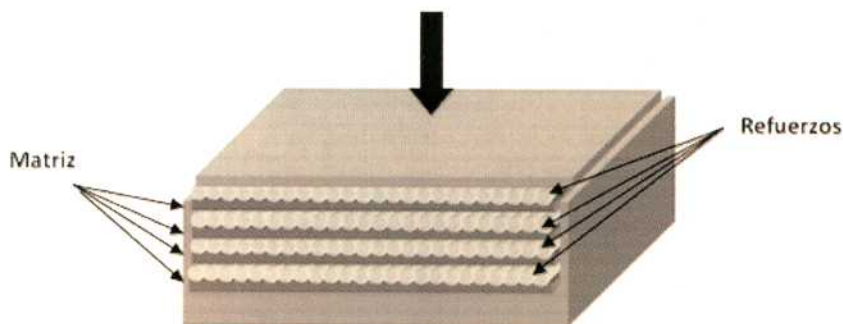


Figura 1.1. Esquema del método de apilamiento de lámina.

Bárány y col. (Bárány y col., 2009) utilizaron el método de apilamiento de láminas para la obtención de compuestos auto-reforzados de PP. Como refuerzo emplearon una tela tejida de PP, mientras que como materiales de matriz fueron utilizados PP homopolímero isotáctico y PP copolímero al azar, trabajando con dos formas cristalinas: α (monoclínico) y β (trigonal). Realizaron moldeos a diferentes temperaturas de procesamiento manteniendo el tiempo de retención y la presión constantes. Los resultados obtenidos de impacto en tracción indicaron una mejor consolidación del compuesto procesado a 15 °C por encima de la temperatura de fusión de la matriz.

Houshyar y col. (Houshyar y col, 2005) investigaron las ventajas de utilizar fibras largas de PP empleando como matriz un copolímero al azar de PP. Variaron la concentración de fibras y obtuvieron los compuestos por apilamiento de láminas. Encontraron que la incorporación de dichas fibras mejora en gran medida la resistencia a la fluencia y el módulo de elasticidad del material compuesto en comparación con el polímero matriz. Sin embargo, altas concentraciones de fibras largas (>50 %, m/ m) dieron lugar a problemas de compactación de la fibra y un aumento del contenido de huecos, que condujo a una reducción a la resistencia a la fluencia.

Zhang y col. (Zhang y col, 2009) investigaron materiales auto-reforzados basados en PET preparados por apilamiento de láminas, usando cintas de PET orientado en combinación con películas de copolímero de PET, variando la temperatura y la presión durante el procesamiento. La mejor adhesión interfacial se logró cuando el conjunto de PET / co -PET se consolidó entre 160 y 180 ° C y una presión de compactación de 0,6 MPa.

Compactación en caliente

Este método fue desarrollado en la Universidad de Leeds por Ward y Hine (Ward y Hine, 1997). En el mismo, se busca producir un compuesto auto-reforzado sin la incorporación de una resina. Consiste en apilar dentro de un molde metálico capas de fibras o cintas termoplásticas fuertemente orientadas, que se consolidan a temperaturas cuidadosamente controladas (± 5 °C) para obtener láminas de un material rígido. La cantidad de capas colocadas en el molde depende del espesor final que se desea obtener. Luego, el molde se ubica en una prensa, donde se somete al material a presión y temperatura, parámetros cuyo valor dependerá del material utilizado. La temperatura debe ser tal que permita sólo la fusión de una capa superficial de las fibras o cintas. El calentamiento hace que aproximadamente entre un 10% y 20% de las cintas se fundan, y con la aplicación de presión el polímero fundido fluye formando una matriz continua. La lámina se enfría bajo presión hasta solidificar la matriz. En la Figura 1.2 se muestra un esquema de la técnica de compactación en caliente.

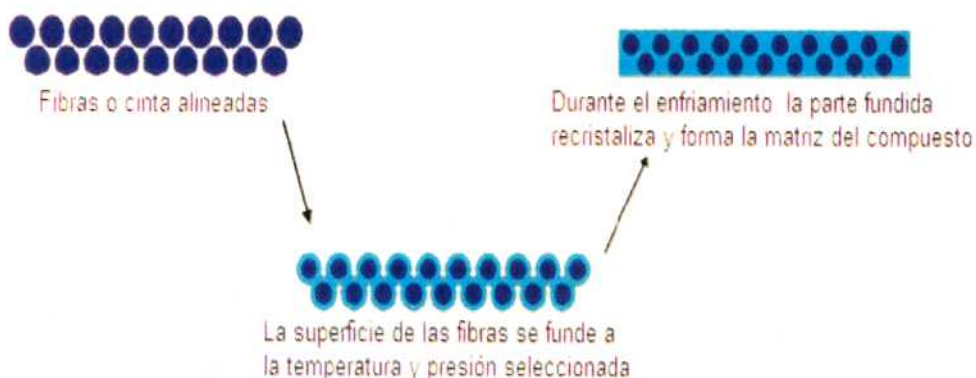


Figura 1.2. Compactación en caliente (Izer, 2010)

Es necesario tener en cuenta que, por un lado, las fibras que están altamente orientadas son susceptibles a la relajación molecular, por lo que deben evitarse temperaturas que permitan esta relajación, lo que conduce a una disminución de las propiedades mecánicas. La desventaja que tiene el método de compactación en caliente es el pequeño margen entre la temperatura ideal para generar una buena adhesión, y la temperatura que produce una excesiva cantidad de fibra fundida. En general, se busca fundir un 20% de la fibra como solución de compromiso para lograr una buena adhesión y propiedades mecánicas adecuadas (Hine y Ward, 1998).

Rojanapitayakorn y col. (Rojanapitayakorn y col., 2005) obtuvieron compuestos auto-reforzados mediante la compactación de fibras de PET. La caracterización mecánica reveló que el aumento de la temperatura de compactación de 255 a 259 °C produjo una disminución gradual en el módulo de flexión (9,4 hasta 8,1 GPa) como también una disminución de la tenacidad del material.

Zhang y Peijs (Zhang y Peijs, 2010) obtuvieron materiales auto-reforzados de PET, por el método de compactación en caliente a partir de fibras de PET bi-componentes. Estudiaron el efecto de los parámetros de procesamiento sobre las propiedades mecánicas y la morfología. Obtuvieron un buen balance entre las propiedades mecánicas longitudinales y transversales cuando las fibras se consolidaron a 220 °C y 2,6 MPa de presión. El material mostró propiedades superiores comparado con PET con fibra de vidrio, y similares a compuestos auto-reforzados de PET obtenidos por apilamiento de láminas (Zhang y col, 2009).

Nanthagopal y col. (Nanthagopal y col, 2013) trabajaron con compuestos auto-reforzados preparados a partir de cintas de PP tejido por compactación en caliente. Las cintas tejidas fueron cosidas de distintas forma y se estudiaron sus efectos sobre las propiedades de flexión e impacto de los materiales compuestos. Los resultados mostraron que parámetros de costura tales como puntadas por pulgada, número de hilos de costura y la dirección de la costura tienen un efecto significativo sobre la mejora de las propiedades mecánicas en comparación con la muestra de control (muestra sin costuras).

Hine y col. (Hine y col. 2008) describen una nueva ruta para la fabricación de compuestos auto-reforzados mediante la combinación de los procesos de compactación en caliente y apilamiento de láminas. Los resultados mostraron que la combinación de dichos procesamientos produce un mejor equilibrio global de propiedades mecánicas y una ventana de temperatura más amplia para el procesamiento en comparación con el método de compactación en caliente estándar.

Consolidación de cintas co-extruidas

El método de consolidación de cintas co-extruidas, desarrollado por Peijs (Peijs, 2003), utiliza cintas constituidas por dos materiales. Se extrudan cintas poliméricas altamente orientadas a partir de un polímero de elevado punto de fusión. Simultáneamente, un polímero de la misma familia con bajo punto de fusión se extruda sobre la superficie de la cinta. El

material de la parte interna conforma el refuerzo mientras que la parte externa constituye la matriz.

En la Figura 1.3 se observa un ejemplo del proceso de co-extrusión, utilizando homopolímeros y copolímeros al azar. El uso de de estos materiales se debe a la diferencia en sus temperaturas de fusión (Alcock y col., 2009). En el proceso de co-extrusión se utilizan dos extrusoras, en las que se colocan los materiales que se utilizarán para conformar la zona externa e interna de la cinta. Se busca que la matriz forme una capa delgada (A) alrededor del refuerzo (B), obteniendo una estructura del tipo A:B:A. Luego se realiza un estiramiento de las cintas para mejorar sus propiedades mecánicas. En la Figura 1.4 se observa la estructura final A:B:A de la cinta co-extruida.

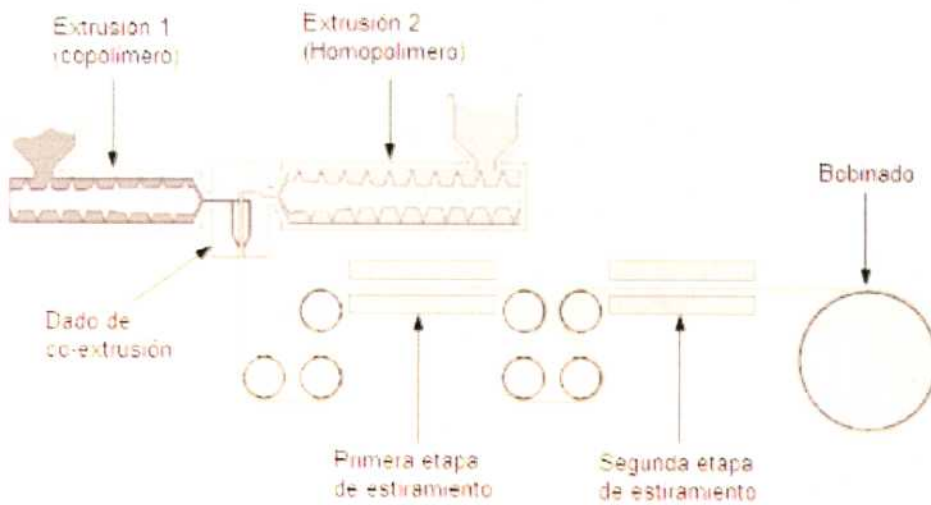


Figura 1.3. Proceso de co-extrusión y estiramiento (Alcock y col., 2009).

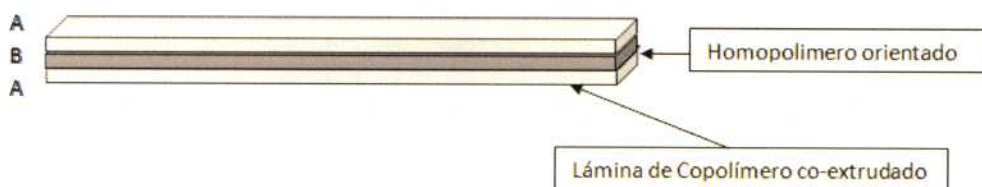


Figura 1.4. Esquema de la cinta co-extruida.

Durante el conformado, la presión se aplica antes del calentamiento y se mantiene una vez finalizado el enfriamiento. Su función es minimizar la relajación molecular (Barkoula y col., 2004), favorecer el intercambio de calor, conseguir la consolidación y evitar la contracción de las fibras, que se hace notable cerca del punto de fusión. Para evitar esto último, se puede aplicar una mayor presión (Le Bozec y col., 1998). El hecho de contar con esta etapa de conformado adicional en la fabricación del compuesto, se puede considerar como una desventaja respecto al resto de los procesos, pues encarece el proceso. En la Figura 1.5 se esquematiza el proceso de compactación.

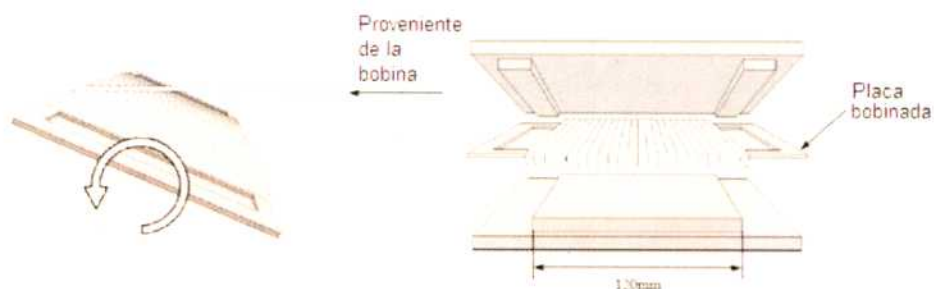


Figura 1.5. Enrollamiento de los filamentos y compactación (Alcock y col., 2006).

Alcock y col. (Alcock y col, 2007) investigaron las propiedades mecánicas de placas formadas a partir de cintas co-extruidas de PP, trabajando con cintas orientadas de PP homopolímero, con una capa exterior de PP copolímero al azar. Los ensayos mecánicos mostraron que a una temperatura de consolidación de 140 °C la unión fue débil y se produjo falla debido a una pobre adhesión. En tanto, a mayor temperatura, 160 °C, se consiguió una buena fusión del copolímero, por lo tanto una mejor consolidación y excelente adhesión.

Ventana de procesamiento

Es importante destacar que la principal limitación en la obtención de los compuestos auto-reforzados es la estrecha ventana de procesamiento. Se busca ampliar la ventana de temperaturas de trabajo, es decir, que matriz y refuerzo fundan a temperaturas con varios grados de diferencia.

La ventana de proceso se puede ampliar de varias maneras, tales como el uso de fibras de diferente orientación (relación de estiramiento) o la diferencia en la composición, por ejemplo utilizando un copolímero al azar como matriz y un homopolímero como refuerzo. Otra alternativa para ampliar la ventana de procesamiento es explotar la diferencia en la temperatura de fusión entre diferentes formas cristalinas de un polímero, como por ejemplo con PP, entre β -PP y α -PP. La forma cristalina β del PP presenta menor temperatura de fusión. Por lo tanto β -PP puede cumplir con el papel de la matriz, mientras que el α -PP orientado cumple la función del refuerzo (Izer, 2010).

1.1.2. Productos comerciales

PURE[®]

PURE[®] es un material compuesto auto-reforzado de polipropileno 100%, por lo que es completamente reciclable. Se obtiene por el proceso de consolidación de cintas co-extruidas altamente orientadas. Para el proceso de compactación de las cintas se utiliza una prensa

caliente o prensa de cinta continúa. En la Figura 1.6 se muestran algunos de productos comerciales obtenidos con PURE®.



Figura 1.6. Productos Pure®.

CURV®

La tecnología CURV® consiste en una película de polipropileno extruida que se estira en cintas con alta rigidez y resistencia. Estas cintas son luego tejidas en telas y se someten a un proceso patentado de compactación en caliente, en el que la superficie de cada cinta se funde parcialmente, generando una matriz que une a las mismas. Los productos Curv® combinan el bajo peso, un buen rendimiento mecánico y una excelente resistencia al impacto. Esta característica se mantiene incluso a temperaturas muy bajas.

El material es termoformado a presiones de 5 bar/73 psi, dependiendo de la complejidad del producto a obtener, y temperaturas de 150 a 160 ° C. Los tiempos de ciclo típicos son muy cortos, menos de 60 segundos. Las láminas consolidadas se cortan a longitudes estándar o especificadas por el cliente. Los productos Curv® tienen una amplia gama de aplicaciones en la industria automotriz, en equipos de protección personal, artículos deportivos, etc. (Figura 1.7).



Figura 1.7. Productos CURV®.

1.2. POLIPROPILENO

El polipropileno es un polímero termoplástico semicristalino que pertenece a la familia de las poliolefinas. Se obtiene mediante la polimerización del propileno (Figura 1.8). Las moléculas de PP se componen de una cadena principal de átomos de carbono enlazados entre sí, con grupos metilos (CH₃-) enlazado a uno u otro lado de la cadena.

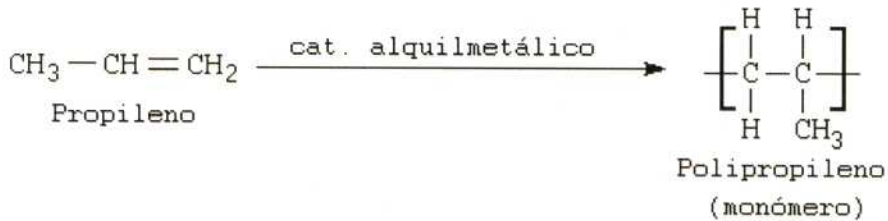


Figura 1.8. Polimerización del propileno.

Si bien se conocía desde antes, el PP comienza a competir en el mercado industrial en 1957, debido al descubrimiento de un catalizador del tipo Ziegler por el italiano Natta para producir PP en forma estereo-regular (isotáctico). Antes de eso, el PP se producía por un mecanismo de radicales libres y se obtenía un polímero de bajo peso molecular, principalmente en la forma atáctica, por lo que no tenía interés industrial debido a su baja cristalinidad.

El polipropileno es uno de los polímeros termoplásticos más versátiles que se encuentran en el mercado, y uno de los más utilizados en la industria debido a sus buenas propiedades y su bajo costo. Cumple una doble tarea como plástico y como fibra. Debido a su gran volumen de consumo y bajo precio se lo considera entre los polímeros denominados "commodities".

El PP suele utilizarse reforzado con fibras en aquellas aplicaciones en las que compite con plásticos de ingeniería, generalmente con fibra de vidrio. Este tipo de materiales compuestos es ampliamente utilizado en diversas aplicaciones, como por ejemplo en la industria automotriz. Sin embargo, las exigencias desde el punto de vista de la legislación respecto al uso de materiales reciclables - como es el caso de la legislación europea para el campo automotriz, que establece un 85% de material reciclable y reutilizable en los automóviles para el año 2015 (Directiva 2000/53/CE del Parlamento Europeo) - llevan a buscar nuevas alternativas en el uso del PP. Los compuestos auto-reforzados se presentan como una alternativa frente a los compuestos termoplásticos reforzados con fibras tradicionales, respecto fundamentalmente a su reciclabilidad. Otras ventajas competitivas que se pueden enumerar incluyen el bajo peso, la buena adhesión y las buenas propiedades mecánicas.

1.2.1. Tacticidad del polipropileno

La unidad estructural del PP es asimétrica y sus cadenas pueden formar tres estructuras básicas, según la posición relativa del grupo metilo y el átomo de hidrógeno: isotáctica, sindiotáctica y atáctica tal como se muestra en la Figura 1.9. La configuración resultante cuando todos los grupos sustituyentes de la cadena principal se encuentran del mismo lado se llama isotáctica. Si los grupos sustituyentes quedan alternadamente por encima y por debajo del plano, la configuración se denomina sindiotáctica. La secuencia al azar corresponde a la configuración atáctica.

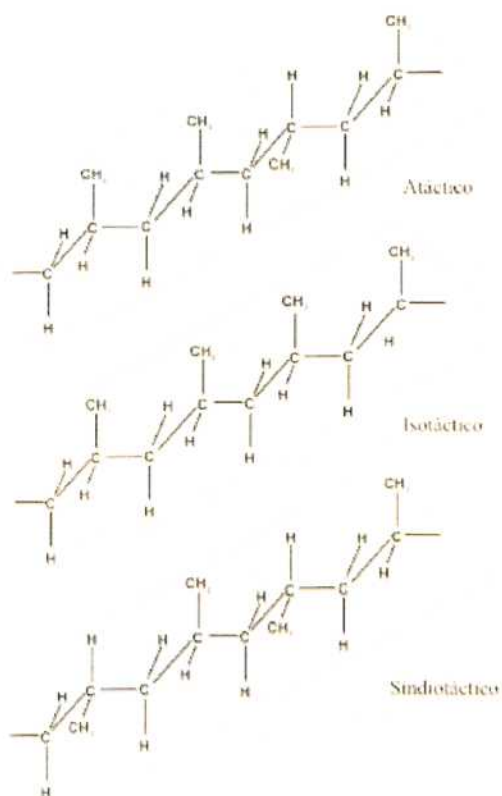


Figura 1.9. Configuraciones del polipropileno.

El tipo de configuración también condiciona el comportamiento del material. El polímero atáctico, es amorfo, pegajoso, y de bajo peso molecular. Desde el punto de vista comercial, el polipropileno isotáctico es el más importante debido a su estructura estereoregular, lo que le da un alto grado de cristalinidad. Como resultado, muchas propiedades mecánicas y de procesabilidad del polipropileno son altamente determinadas por el nivel de isotacticidad.

1.2.2. Polipropileno homopolímero

El polipropileno homopolímero (PPh) es obtenido a partir de la polimerización del monómero propileno. Es altamente cristalino, con una temperatura de fusión de 164 °C, y una temperatura de transición vítrea, T_g , de aproximadamente 0°C. El homopolímero posee buenas propiedades dieléctricas, su resistencia a la tensión es excelente en combinación con la elongación, permitiendo ser bi-orientado. Presenta apariencia translúcida, alta resistencia a la temperatura, y puede esterilizarse por medio de rayos gamma y óxido de etileno. Presenta buena resistencia a los ácidos y bases a temperaturas debajo de 80°C, y pocos solventes orgánicos lo pueden disolver a temperatura ambiente.

1.2.3. Copolímeros de polipropileno

Copolímero en bloque

Los copolímeros de impacto de polipropileno (PPi) son copolímeros en bloque de etileno-propileno, que muestran una alta resistencia al impacto tanto a temperatura ambiente como a bajas temperaturas. Debido a esta característica se lo conoce como PP de impacto. La resistencia al impacto se debe a los dominios de polietileno presentes en el material. En la Figura 1.10 se muestra la estructura del PPi.

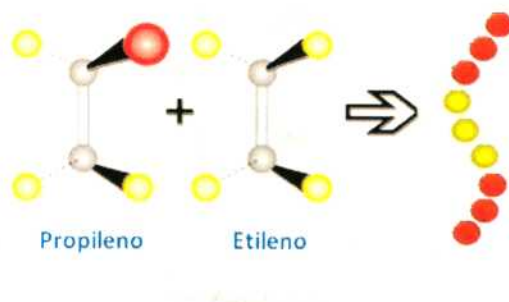


Figura 1.10. Polipropileno de impacto.

Copolímeros al azar

Los copolímeros al azar de polipropileno o *random* PP, se obtienen de la copolimerización de propileno con una determinada cantidad de etileno. Debido a la inserción de un segundo monómero en la cadena molecular basada en polipropileno, estos copolímeros presentan menor temperatura de fusión que los homopolímeros. El grado de disminución de la temperatura de fusión depende de la cantidad total de etileno incorporado y de su distribución a lo largo de la cadena polimérica (Karger-Kocsis, 1995).

Los copolímeros al azar poseen un menor grado de cristalinidad que los homopolímeros, presentan un rango de fusión más amplio, mayor transparencia y son más resistentes al impacto a temperatura ambiente. En la Figura 1.11 se muestra la estructura del polipropileno copolímero al azar.

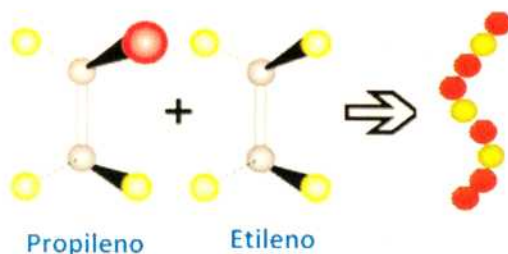


Figura 1.11. Polipropileno copolímero al azar.

1.2.4. Fibras poliméricas de polipropileno

En el proceso de fabricación convencional del polipropileno, al cristalizar no existen direcciones preferenciales para la orientación de los cristales. Cuando el material se somete a un esfuerzo en una dada dirección, se produce una reorientación del material cristalino: las cadenas deslizan y se alinean, tal como ocurre, por ejemplo, durante un ensayo de tracción.

La orientación de polímeros semicristalinos mejora en gran medida la resistencia y el módulo en la dirección de orientación. La orientación se utiliza para producir un alto grado de alineamiento cristalino, por ejemplo en fibras textiles de poliamida (PA), polietilentereftalato (PET), polietileno (PE) y polipropileno (PP). La orientación de polímeros semicristalinos por debajo de su temperatura de fusión produce cristales de cadena extendida que poseen pocas cadenas plegadas y defectos. Debido a la elevada resistencia del enlace C-C, un polímero completamente alineado tiene muy alta resistencia y módulo.

Producción de fibras

Las fibras se caracterizan por presentar una relación entre longitud y diámetro muy alta. La tecnología para producir fibras sintéticas incluye un proceso de hilado y un tratamiento térmico. Respecto al hilado, existen tres métodos principales (Billmeyer,2004):

Proceso de hilado en fundido (melt spinning): El polímero se funde por contacto con una rejilla caliente formada por tubos de acero. Una vez fundido se bombea a caudal constante bajo una gran presión a través de una placa llamada hilera que contiene un gran número de pequeños orificios. Los chorros de polímero líquido emergen de la cara de la hilera hacia abajo, normalmente en aire y comienzan a enfriarse. Puede utilizarse un chorro de aire

para acelerar el proceso de enfriamiento. Una vez que los filamentos han recorrido el espacio suficiente para solidificarse, se enrollan sobre su eje longitudinal para dar lo que tras el estirado será el hilo. El hilado por fusión se lleva a cabo normalmente con velocidad de unos 12 m/seg. En la Figura 1.12 se muestra el proceso de hilado en fundido.

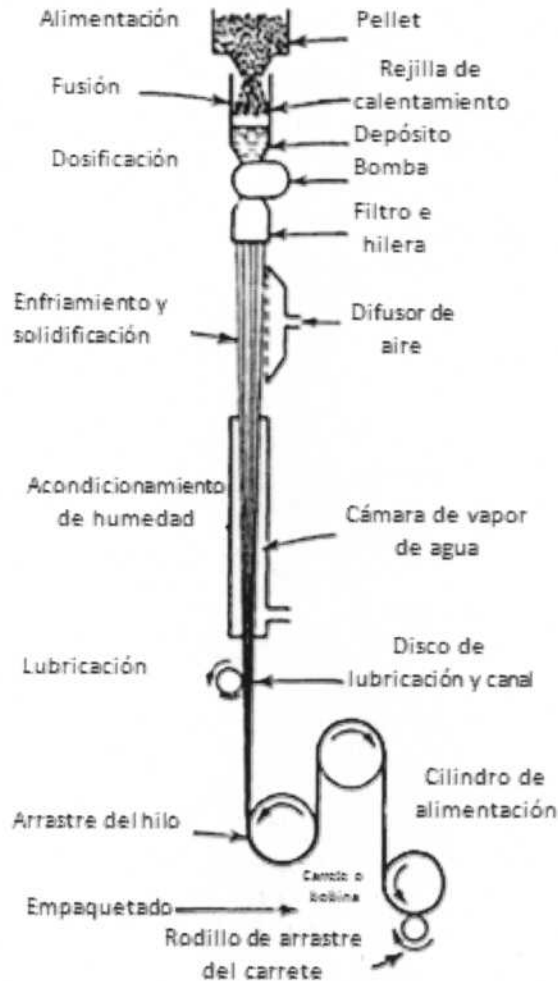


Figura 1.12 Proceso de hilado en fundido (Billmeyer, 2004).

- *Proceso de hilado en seco (dry-spinning)*: El filamento se forma por evaporación del disolvente del polímero en el aire o una atmósfera de gas inerte. El hilado en seco se realiza en una célula tubular vertical, con una camisa para el control de la temperatura, en la que el aire, vapor o gas inerte pasa en flujo paralelo o a contracorriente, según sea necesario. El hilado en seco se realiza a velocidades de hasta 14 m/seg, aproximadamente iguales a las del hilado por fusión. En la Figura 1.13 se muestra el proceso de hilado en seco.

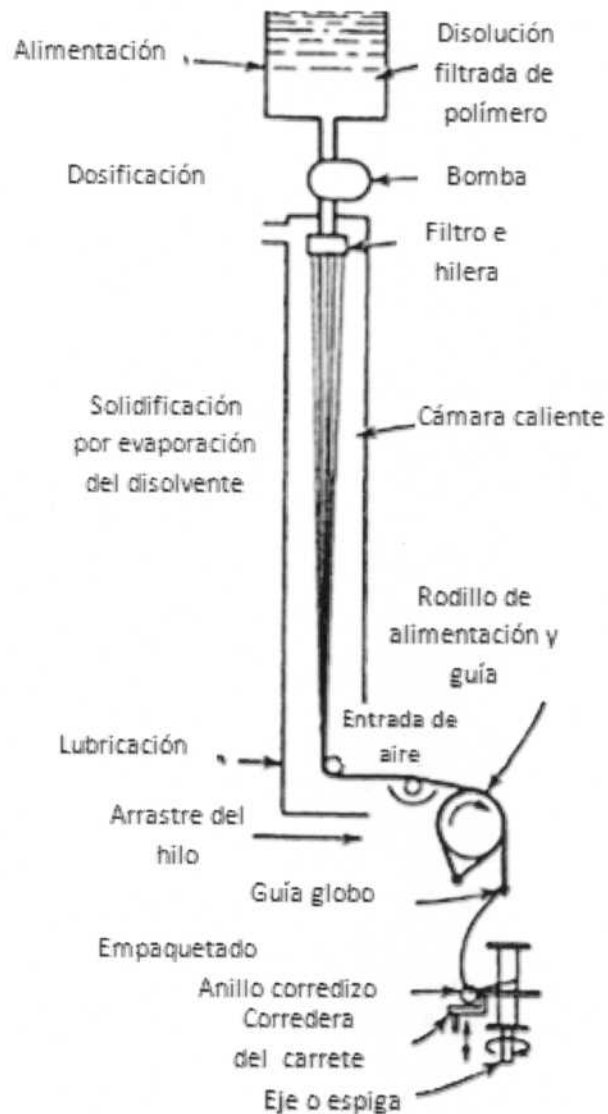


Figura 1.13. Proceso de hilado en seco (Billmeyer,2004).

- *Proceso de hilado húmedo (wet-spinning)*: Se utiliza para sustancias formadoras de fibras que han sido disueltos en un disolvente. Las hileras están sumergidas en un baño y los filamentos que emergen precipitan de la solución y se solidifican. Debido a que la solución es extruida directamente en el líquido de precipitación, este proceso para la fabricación de fibras se llama hilado en húmedo (Figura 1.14).

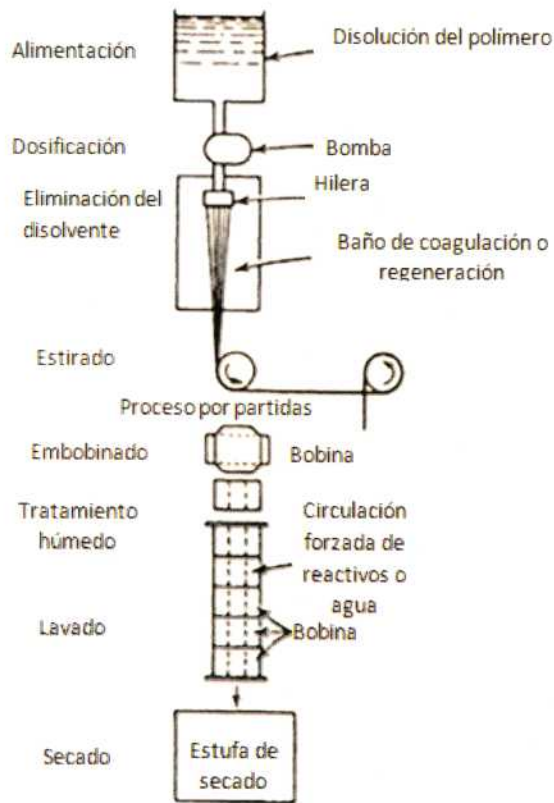


Figura 1.14. Proceso de hilado en húmedo (Billmeyer,2004).

Después de formarse la fibra por alguno de los métodos anteriormente señalados, se somete a un tratamiento térmico de templado mientras se aplica una tensión determinada. Generalmente este tratamiento térmico con estiramiento se utiliza para mejorar el módulo mecánico y la resistencia a la tracción y suele realizarse mediante ciclos donde se modifican la temperatura de operación y la tensión de estirado. Desde un punto de vista molecular, estos procesos son necesarios para lograr el máximo alineamiento y continuidad de las cadenas macromoleculares en la dirección de hilado de la fibra, junto con la obtención del máximo de cristalinidad. En particular, es conocido que un mayor alineamiento se traduce en una mayor resistencia a la tracción. El tratamiento térmico de templado es necesario no sólo para obtener una mayor cristalinidad, sino además para conseguir una apropiada relajación de tensiones en la fibra.

Polipropileno no tejido

El PP no tejido es una estructura plana, flexible y porosa constituida por un velo o manta de fibras o filamentos consolidados por un proceso mecánico de fricción, un proceso químico (adosado) o también térmico (cohesión) y combinaciones de éstos. El no tejido es

también conocido como *non-woven*. En forma práctica los no tejidos pueden ser básicamente clasificados según su proceso de fabricación, sus materias primas, características de las fibras y filamentos, el proceso de consolidación, gramaje, proceso de transformación o conversión, o la asociación de todos estos elementos.

Los materiales no tejidos son usados en numerosas aplicaciones, entre otras: pañales, ropa desechable médica, artículos varios para bebé, filtros de aire, protección desechable industrial/alimenticia, etc. (Figura 1.15).



Figura 1.15. Usos de las telas no tejidas de PP.

Rafia de polipropileno

La rafia de PP es un tejido producido por el enlazamiento de un conjunto de cintas de polipropileno con otro conjunto de cintas formando ángulos de 90°. Es un material versátil ampliamente utilizado en bolsas y fundas, de gran resistencia y durabilidad (Figura 1.16).



Figura 1.16. Bolsa de rafia de polipropileno

Para producir la tela tejida, inicialmente se obtienen láminas de PP por extrusión, que luego son sometidas a una operación de corte obteniendo cintas cuyo ancho dependerá de los requisitos de uso final. Las cintas son estiradas sobre una placa caliente, o en un horno donde circula aire caliente a una temperatura cercana al punto de fusión del material. Esto permite alcanzar grandes estiramientos, es decir una mayor orientación, logrando elevada resistencia y rigidez. Para minimizar la contracción que pueda existir como resultado de las tensiones residuales generadas, las cintas deben ser recocidas a una temperatura levemente inferior a la utilizada en el estiramiento. En la Figura 1.17 se observa el proceso de obtención de la rafia.

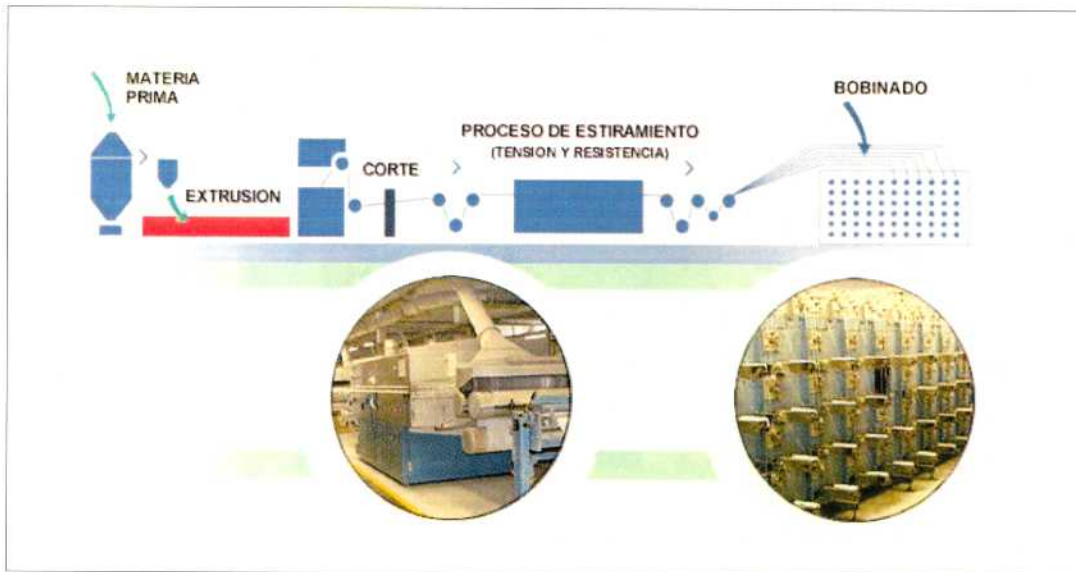


Figura 1.17. Proceso de obtención de la rafia (www.bolsarpil.com.ar).

1.3. OBJETIVO DE LA TESIS

El tema de trabajo de la presente tesis surge a partir de la inquietud del equipo profesional de una empresa argentina, productora de polipropileno no tejido, de encontrar una nueva aplicación para este tipo de materiales.

A partir de ello, dentro de una línea de trabajo conjunta entre INTI Plásticos y el Instituto de Tecnología en Polímeros y Nanotecnología (ITPN) (UBA-CONICET) para el desarrollo de materiales compuestos auto-reforzados, surge la posibilidad de estudiar la utilización de telas comerciales de polipropileno no tejido como refuerzo en la producción de materiales compuestos auto-reforzados basados en polipropileno (PP).

Se plantea entonces como objetivo principal del presente trabajo de tesis desarrollar compuestos auto-reforzados trabajando con un sistema polimérico basado en polipropileno, utilizando como refuerzos telas comerciales de PP constituidas por fibras no tejidas y fibras tejidas. Se estudian las propiedades térmicas y mecánicas, la morfología y el comportamiento a fractura y falla. Por último, se realiza un estudio de la reprocesabilidad de los compuestos auto-reforzados.

La tesis se estructuró en las siguientes partes:

- Caracterización de los materiales utilizados (Capítulo 2).
- Obtención y estudio de materiales compuestos auto-reforzados basados en PP utilizando como refuerzo tela de PP no tejida, producidos por la técnica de apilamiento de láminas (Capítulo 3).
- Obtención y estudio de materiales compuestos auto-reforzados basados en PP utilizando como refuerzo tela de PP no tejida y rafia de PP combinadas, producidos por la técnica de apilamiento de láminas y compactación en caliente (Capítulo 4).
- Estudio de la fractura y falla de los compuestos obtenidos, a través de técnicas derivadas de la mecánica de fractura y análisis por emisión acústica (Capítulo 5).
- Estudio de la reprocesabilidad de los compuestos (Capítulo 6).

Capítulo 2

MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

2.1.1. Espectrometría Infrarroja por Transformada de Fourier

Para la identificación de los materiales se utilizó la técnica de espectrometría infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR). La técnica de análisis por FTIR se basa en que diferentes grupos funcionales de una molécula absorben luz infrarroja a diferentes longitudes de onda, dependiendo de su naturaleza química particular. Esto permite la identificación química de un material.

Se registró el espectro de absorción en el infrarrojo de las muestras por transmisión, utilizando un Espectrómetro por Transformada de Fourier Thermo Nicolet 5700 – Omnic.

2.1.2. Análisis térmico

El análisis térmico se realizó utilizando un calorímetro diferencial de barrido (DSC) Mettler 822e/500/1473. La calorimetría diferencial de barrido es una técnica de análisis térmico en la cual se mide la cantidad de energía absorbida o liberada por un material. Estos efectos son debidos a cambios químicos y/o físicos en la muestra. Se estudia al material en función de la temperatura (ensayos dinámicos) o del tiempo (ensayos isotérmicos). Esta técnica permite determinar temperaturas de transición vítrea (T_g), temperaturas de fusión (T_f), cristalinidad en polímeros semicristalinos, calores de fusión, cristalización, calores de reacción o curado, etc.

Se realizaron análisis dinámicos a los materiales obtenidos. Las condiciones de las corridas de DSC fueron las siguientes:

- Primera corrida de calentamiento desde 30 °C hasta 200°C con una rampa de calentamiento de 5 °C/min. Luego se mantuvieron las muestras a 200°C durante 2 minutos, a fin borrar la historia térmica de los materiales.
- Enfriamiento desde los 200°C hasta 30 °C con una rampa de 5 °C/min.
- Segunda corrida de calentamiento desde 30 °C hasta 200°C con una rampa de calentamiento de 5 °C/min.

En las muestras correspondientes a los materiales compuestos que poseen como refuerzo PP no tejido y rafia de PP, a fin de definir con mayor detalle las endotermas de fusión en la zona correspondiente a la fusión de las fibras, se realizó la primera corrida de calentamiento a 2 °C/min.

Se calculó el grado de cristalinidad mediante la siguiente ecuación:

$$\%_{cr} = \frac{\Delta H_f * 100}{\Delta H_0}$$

Ecuación 2.1.

donde ΔH_f es el valor experimental de energía involucrada en la transición de fusión del polímero, y ΔH_0 es la energía o calor de fusión correspondiente al 100% de cristalinidad de PP, un valor teórico que para este trabajo se consideró de 190 J/g (Mettler Toledo, 1997).

2.1.3. Morfología

La morfología de los materiales obtenidos se estudió mediante microscopía electrónica de barrido (SEM - Scanning Electron Microscopy), trabajando con un equipo SEM Quanta FEG 250 (Figura 2.1.).

La microscopía electrónica de barrido es una técnica que forma una imagen de una región microscópica de una superficie de una muestra. Un haz de electrones barre la superficie de la muestra. La interacción del haz con la muestra produce una serie de fenómenos: dispersión o absorción de electrones, emisión de rayos X o luz visible. Cualquiera de estas señales puede ser medida continuamente por detectores adecuados y permite reconstruir la imagen de la superficie de la muestra electrónicamente.

Se obtuvieron imágenes de las muestras por observación de la superficie de fractura frágil, obtenida en condiciones criogénicas. Para ello, las muestras se sumergieron en nitrógeno líquido. Luego se extrajeron y fracturaron, produciéndose la fractura frágil del material.

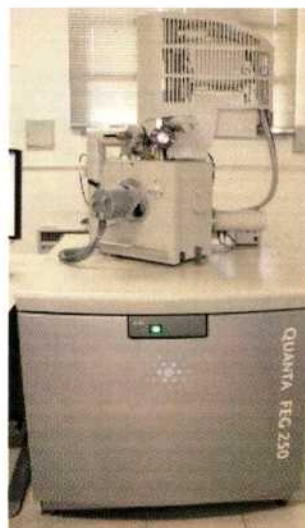


Figura 2.1. Equipo SEM Quanta FEG 250

2.1.4. Comportamiento a la tracción

Uno de los ensayos más utilizados para estudiar el comportamiento mecánico de los materiales es el ensayo de tracción uniaxial. En él, se tracciona una probeta a una velocidad determinada en una máquina de ensayos mecánicos, que cuenta con un dinamómetro, permitiendo registrar la fuerza necesaria para deformar al material. Se obtiene la curva tensión vs deformación (σ vs ϵ) que permite determinar el módulo elástico (E), la tensión máxima (σ_{\max}) y la deformación a la rotura (ϵ_r) entre otras propiedades.

Se determinaron las propiedades mecánicas a la tracción, a 23°C, con una máquina de ensayos universales INSTRON 5569 (Figura 2.2), a una velocidad de ensayo de 50 mm/min.

Se utilizaron probetas halterio Tipo I, siguiendo las recomendaciones de la norma ASTM D638 (Figura 2.3). Para la caracterización del PP no tejido se utilizaron probetas rectangulares de 15 mm de ancho, 165 mm de largo y 0,40 mm de espesor.



Figura 2.2. Máquina de ensayos universales INSTRON 5569.



W_c (ancho de referencia) = 13 mm

L_o (longitud de referencia) = 57mm

Figura 2.3 Probeta Tipo I según ASTM D638

2.1.5. Impacto Izod

El ensayo de impacto Izod (ASTM D256) proporciona una medida de la energía necesaria para romper una muestra con una entalla en condiciones normalizadas. La entalla origina un punto de concentración de tensiones, favoreciendo la fractura frágil del material.

Para las muestras estudiadas, se trabajó con un péndulo de impacto tipo Izod CSI (CS-137D-177) (Figura 2.4). Las probetas utilizadas fueron realizadas bajo la norma ASTM D 256. Las mismas se entallaron utilizando una sierra y una lima con entalla en V. Las dimensiones de la probeta y la entalla se especifican en la Figura 2.5.



Figura 2.4. Péndulo de impacto Izod CSI

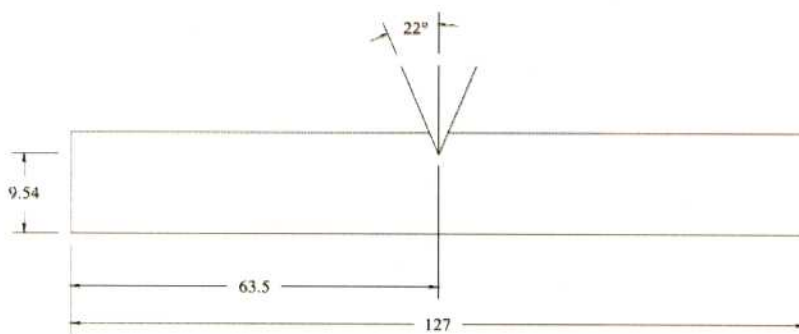


Figura 2.5. Dimensiones de la probeta y la entalla (medidas en mm).

2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

2.2.1. Copolímero al azar de polipropileno

Como se mencionó en la Introducción (Capítulo 1), para la producción de materiales compuestos auto-reforzados es fundamental ampliar la ventana de procesamiento. Esto se logra buscando alternativas de materiales tal de lograr el mayor intervalo posible entre las temperaturas de fusión de la matriz y el refuerzo. Con este objetivo, el material seleccionado como matriz para la producción de los compuestos auto-reforzados por la técnica de apilamiento de láminas fue un copolímero al azar de PP.

Los copolímeros al azar de PP son producidos con el agregado de un determinado porcentaje de etileno durante la polimerización. La cadena del copolímero está compuesta por tramos de polipropileno unidos por moléculas de un co-monómero (etileno) que se ubican aleatoriamente a lo largo de la cadena. Debido a esto, presenta una temperatura de fusión menor que el homopolímero, así como una reducción del dominio cristalino del material, lo que lleva a una elevada transparencia.

El material seleccionado para el trabajo desarrollado en esta tesis fue un copolímero al azar comercial "Cuyolen PP Copolímero Random 3240 NC" de Petroquímica Cuyo, en forma de pellets, que en adelante denominaremos **PPr**.

Este material tiene buena fluidez permitiendo la inyección de piezas técnicamente complejas. También se puede utilizar en la fabricación de envases biorientados de muy alta transparencia. Entre otras propiedades, presenta gran transparencia, resistencia a la temperatura en envasados en caliente y buena resistencia al impacto a temperatura ambiente.

En la Tabla 2.1 se presentan las propiedades físicas y mecánicas, de acuerdo a la cartilla técnica del producto (fuente Petroquímica Cuyo).

Tabla 2.1. Propiedades del "Cuyolen PP Copolímero Random 3240 NC"

Propiedades	Método	Unidades	Valor
Índice de fluencia (230°C/2,16 kg)	ISO 1133	g/10 min	11
Modulo de elasticidad en flexión	ISO 178	Mpa	1100
Esfuerzo de tracción en la fluencia	ISO 527-2	Mpa	25
Elongación en la fluencia	ISO 527-2	%	12
Resistencia al impacto Charpy a 23°C	ISO 179	Kj/m ²	6
Resistencia al impacto Charpy a 0°C	ISO 179	Kj/m ²	1,8

Identificación por espectrometría infrarroja

En la Figura 2.6. se presenta el espectrograma de FTIR obtenido para el **PPr**. El mismo se corresponde con espectros de referencia de PP (Hummel, 1991). Se observan además otras bandas asignables a etileno polimerizado (733 cm^{-1}) provenientes de la copolimerización con etileno.

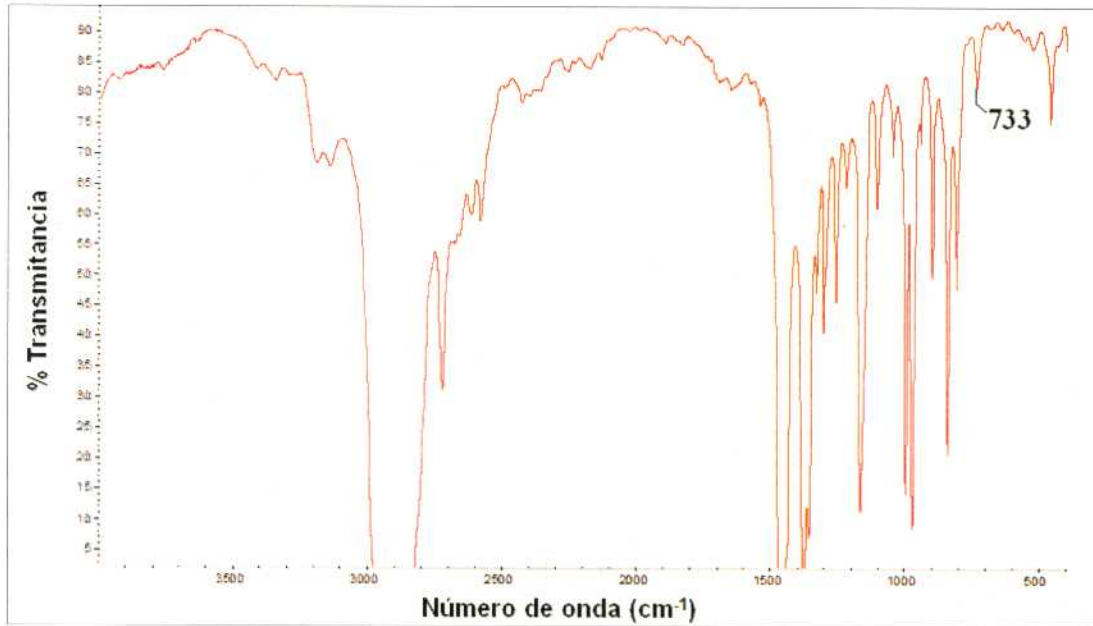


Figura 2.6. Espectrograma del PPr.

Análisis térmico

En la Figura 2.7 se presenta el termograma obtenido por DSC correspondiente a los pellet de **PPr**, donde se observan las tres corridas: primer calentamiento, enfriamiento y segundo calentamiento. Se observa en el primer y segundo calentamiento una endoterma de fusión, y en la corrida de enfriamiento la exoterma de cristalización correspondiente. El máximo de la endoterma de fusión se toma como la temperatura de fusión, T_f , y es de $151\text{ }^{\circ}\text{C}$ en ambos calentamientos. La temperatura de cristalización se observó a 117°C . El porcentaje de cristalinidad ($\%_{cr}$) fue de 24 % en la primera corrida y 43% en la segunda corrida de calentamiento.

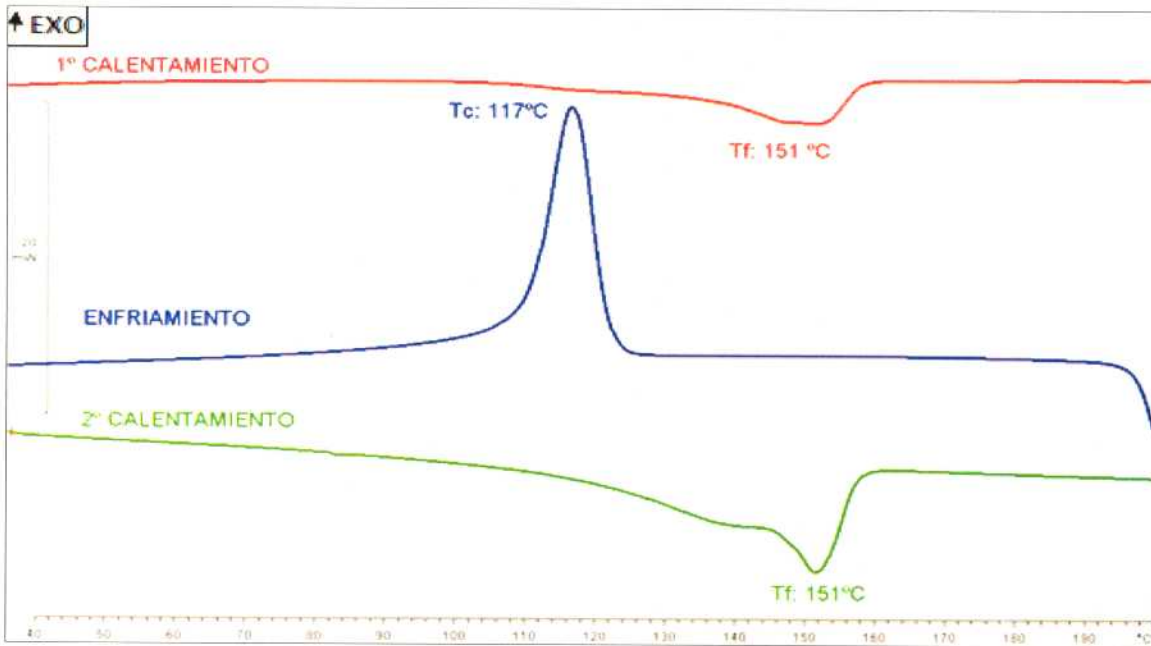


Figura 2.7. Termograma del PPr (pellets)

Comportamiento a la tracción

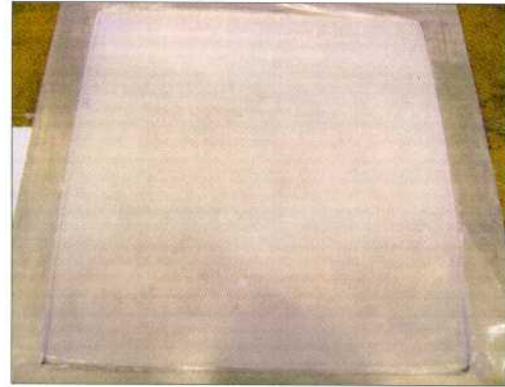
Para la obtención de las probetas de tracción, se prepararon placas planas de **PPr** por moldeo por compresión utilizando una prensa hidráulica calefaccionada Smaniotto, modelo AMS 160/39.

Se seleccionó este método de moldeo a fin de evitar la generación de tensiones residuales y la orientación del material - efectos que suelen presentarse en probetas moldeadas por inyección - que pueden afectar los resultados obtenidos al solicitar una probeta. El moldeo por compresión es un proceso lento que evita la orientación y la concentración de tensiones.

La temperatura de moldeo se fijó en 155 °C, que se corresponde con la temperatura de moldeo que se utilizó para la obtención de los materiales compuestos con PP no tejido como refuerzo. Una vez alcanzada la temperatura de moldeo, se colocaron *gránulos* o *pellets* del material en el molde de aluminio, que luego se utilizó para el moldeo de las placas de material compuesto, obteniendo placas del mismo espesor que los materiales auto-reforzados en estudio (Figura 2.8.a). Luego, se aplicó presión en forma progresiva durante 10 minutos, para permitir una completa fusión de los gránulos de **PPr** y eliminar las burbujas de aire que pudieran quedar atrapadas en el material. Finalmente, se realizó el enfriamiento por circulación de agua. En la Figura 2.8.b. se muestra la placa obtenida.



(a) Gránulos de PPr



(b) Placa de PPr

Figura 2.8. Placa de PPr obtenida por compresión.

Se realizó un análisis térmico por DSC del material obtenido en esta placa, a fin de conocer la temperatura de fusión y el porcentaje de cristalinidad del PPr sometido al mismo proceso de enfriamiento al que se sometieron los compuestos auto-reforzados en los que constituye la matriz.

En la Figura 2.9 se presenta el termograma obtenido. La T_f es de 153 °C, su T_c es de 121 °C y su porcentaje de cristalinidad es de 36 % (primera corrida de calentamiento).

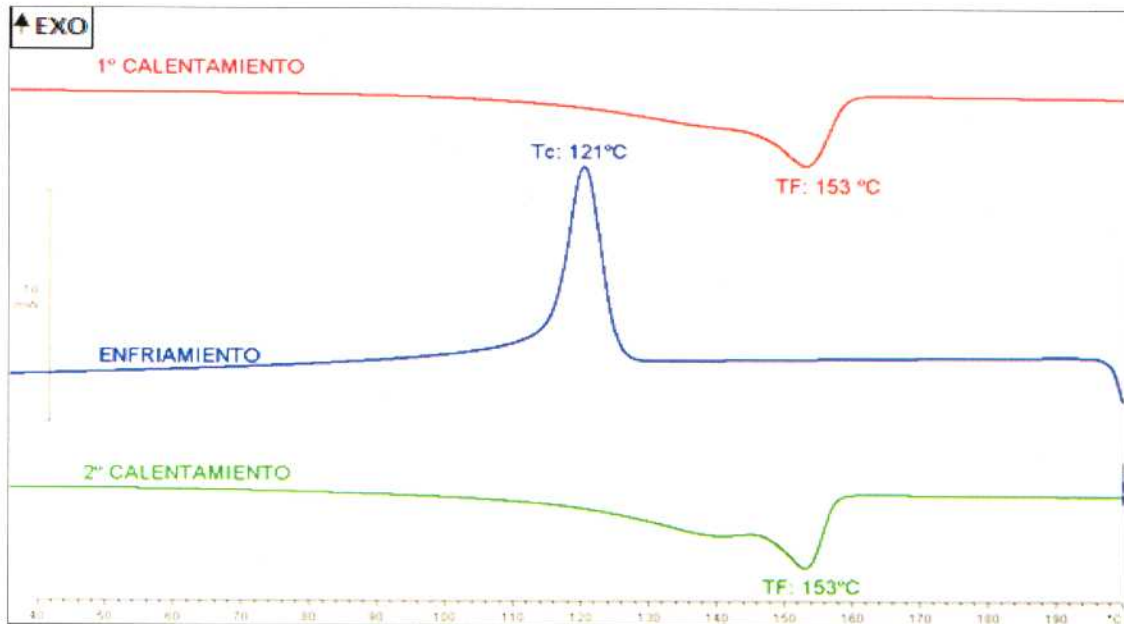


Figura 2.9. Termograma de la placa de PPr.

A partir de la placa moldeada, se obtuvieron las probetas para el ensayo de tracción uniaxial. En la Figura 2.10 se presenta la curva tensión-deformación (σ vs ϵ). Los resultados

obtenidos de módulo elástico (E), tensión máxima (σ_{\max}) y deformación a la rotura (ϵ_r) se presentan en la Tabla 2.2.

El valor de módulo elástico observado es similar al presentado en la cartilla técnica del producto. Estos valores (Tabla 2.2) se tomarán como base para comparar con los resultados obtenidos para los materiales compuestos auto-reforzados cuya matriz esté constituida por PPr.

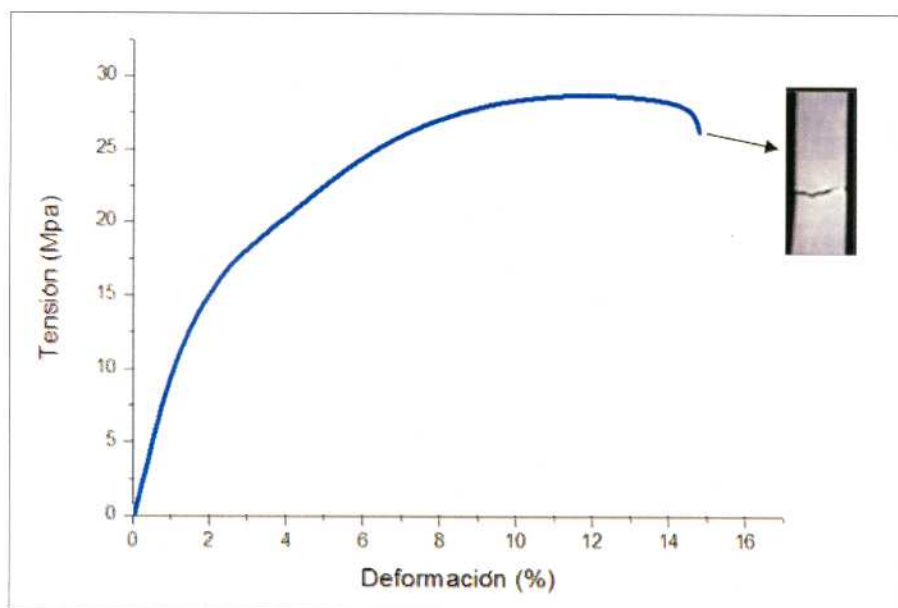


Figura 2.10 Curva tensión-deformación del PPr.

Tabla 2.2. Propiedades mecánicas en tracción de PPr.

Muestra	E(MPa)	σ_{\max} (MPa)	ϵ_{\max} (%)
PPr	1040 (22) *	27 (1) *	15 (2) *

* Desviación estándar.

Impacto Izod

De la misma placa obtenida por moldeo por compresión, se cortaron las probetas para el ensayo de impacto Izod. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3. Resistencia al impacto Izod de PPr

Muestra	Resistencia al impacto (KJ/m ²)
PPr	12(2) *

* Desviación estándar

2.2.2. Fibras de polipropileno no tejido

Durante el desarrollo de esta tesis se utilizó como refuerzo una tela de polipropileno no tejido comercial, de gramaje 55 g/m², provista por PGI Argentina, que denominaremos **PPnt**.

Las fibras no tejidas de PP homopolímero se obtienen por extrusión de filamentos continuos, generando multifilamentos que se depositan en un velo, y luego se consolidan en una calandra donde se unen por un proceso de termo-soldado. En la Figura 2.11 se presenta una micrografía SEM de la tela comercial de **PPnt**, donde se pueden observar los puntos de forma rómbica que corresponden a la zona de termo-soldado.

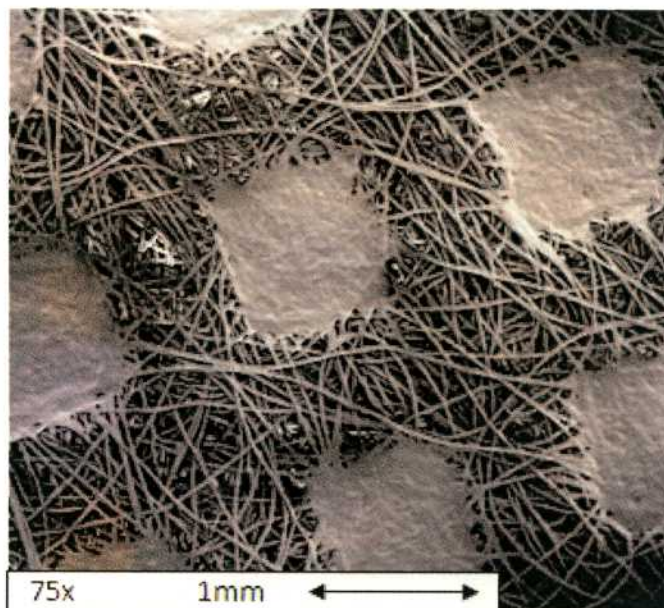


Figura 2.11. Micrografía SEM de la tela comercial de PPnt.

El **PPnt** utilizado está compuesto por tres capas. Las dos capas externas están formadas por fibras continuas extruídas, obtenidas por un proceso denominado *spunbond*. Este proceso consiste en la extrusión de filamentos, que son enfriados por una corriente de aire frío y luego pasan a una banda transportadora, formando una red al azar (Mark y col., 1988). La capa intermedia está constituida por fibras cortas de menor diámetro, obtenidas por el proceso de *meltblown*. En este proceso, se interrumpe el flujo durante la extrusión del polímero fundido por medio de la inyección de aire caliente a grandes velocidades, lo que permite obtener fibras muy finas y cortas (Mark y col., 1988). El tejido de tres capas así obtenido se denomina SMS (Figura 2.12).

Las capas externas de fibras continuas le confieren al material resistencia mecánica y maleabilidad. Su capa interna, compuesta por un denso aglomerado de microfibras, es una excelente barrera contra agentes contaminantes, tales como bacterias. El **PPnt** SMS se caracteriza por ser un producto atóxico, hipoalergénico y hemo-repelente.

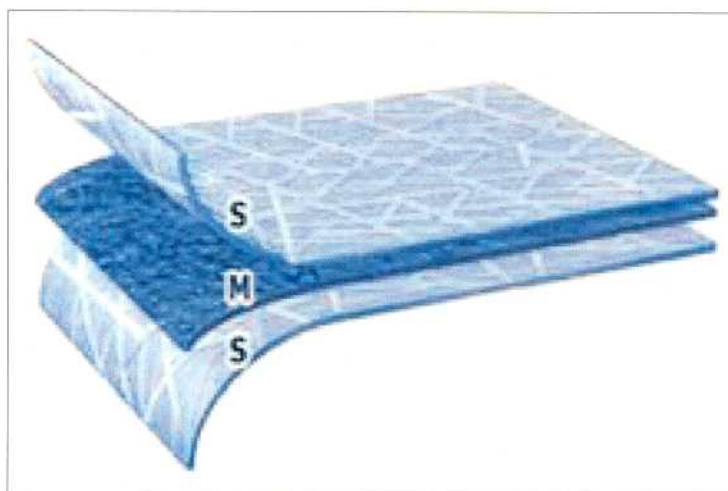


Figura 2.12. Capas de PP no tejido SMS.

Identificación por espectrometría infrarroja

En la Figura 2.13 se muestra el espectrograma de FTIR obtenido para el **PPnt**. El mismo se corresponde con espectros de referencia de PP homopolímero (Hummel, 1991).

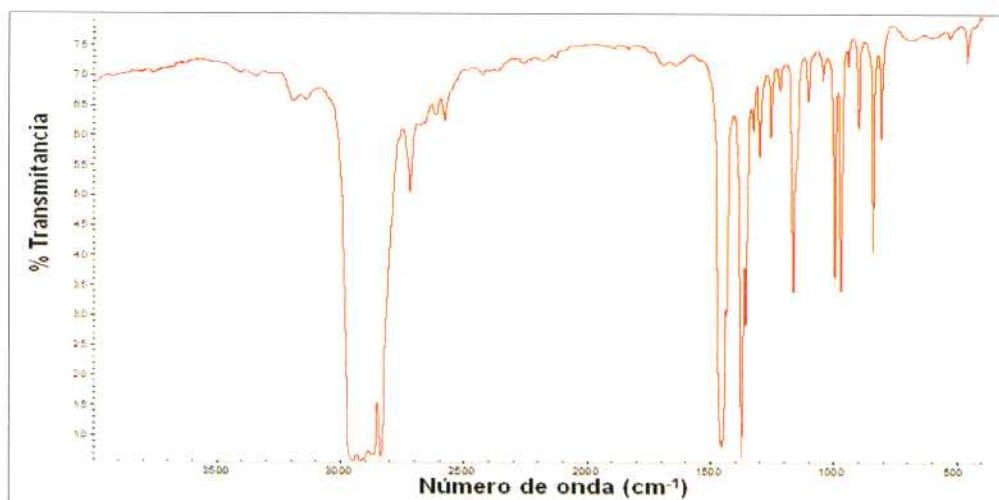


Figura 2.13. Espectrograma FTIR de PP no tejido.

Morfología

En la Figura 2.14 se presenta una micrografía SEM de las fibras de **PPnt**, donde pueden observarse los diferentes diámetros de fibras. Trabajando con dichas micrografías SEM, se midieron los diámetros de las fibras, utilizando un programa de procesamiento de imágenes denominado *ImageJ*. En la tabla 2.4 se presentan los resultados obtenidos. Pudieron diferenciarse claramente dos diámetros de fibras: el mayor correspondiente a las capas externas de fibras continuas, que presentan un diámetro promedio de 21 μm , y uno menor de

9 μm correspondiente al diámetro de las fibras cortas presentes en la capa intermedia del PPnt.



Figura 2.14. Micrografía SEM de las fibras de PPnt

Tabla 2.4. Diámetro promedio de las fibras de PPnt

Diámetro promedio (μm)	
Fibras gruesas	Fibras finas
21,10 (0,71)	9,23 (0,93)*

* Desviación estándar

Análisis térmico

La Figura 2.15 muestra el termograma de las fibras no tejidas de polipropileno. La temperatura de fusión es de 173 $^{\circ}\text{C}$, y su temperatura de cristalización se observó a 122 $^{\circ}\text{C}$. El porcentaje de cristalinidad, calculado es de 47 % (primera corrida de calentamiento).

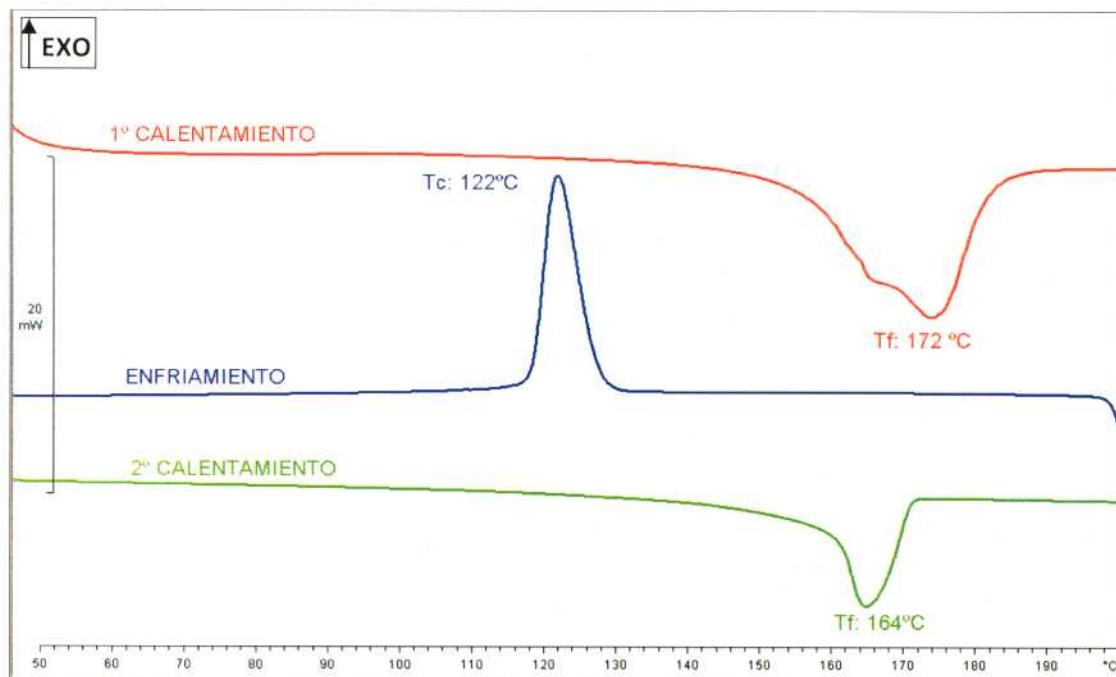


Figura 2.15. Termograma del PP no tejido

Comportamiento a la tracción

La tensión aplicada en los ensayos de tracción se calcula como la fuerza aplicada dividida por el área transversal de la muestra. En las telas no tejidas utilizadas en esta tesis se debe tener en cuenta que dicha área no es un continuo de material, sino que está formada por fibras y aire. Para corregir los valores de tensión, se calculó la tensión real como (Parisi, 2013):

$$\sigma_{real} = \sigma \frac{\delta_{PPH}}{\delta_{PPnt}}$$

Ecuación 2.2.

donde δ_{PPH} es la densidad del PP homopolímero y δ_{PPnt} es la densidad del polipropileno no tejido.

El valor de la densidad del PP homopolímero constituyente de las fibras de **PPnt**, se calculó de acuerdo al porcentaje de cristalinidad del **PPnt** (47%), y tomando la densidad de la fase amorfa, $\delta_a = 0,850 \text{ g/cm}^3$ y la densidad del cristal, $\delta_{cr} = 0,940 \text{ g/cm}^3$ (Pasquini, 2005). El valor utilizado para la densidad del PP homopolímero constituyente de las fibras fue de $0,890 \text{ g/cm}^3$.

La densidad del PP no tejido se obtuvo considerando el gramaje (55 g/m^2) y el espesor ($0,04 \text{ cm}$), resultando de $0,138 \text{ g/cm}^3$. En la Figura 2.16 se presenta la curva σ vs ϵ corregida para la tela no tejida de PP. La tensión máxima corregida es de 48 MPa .

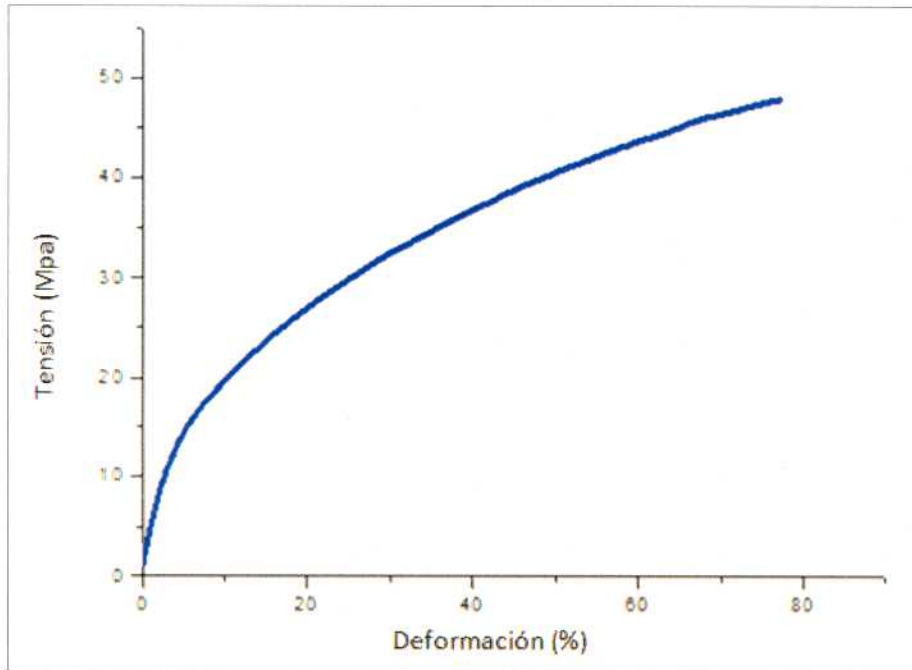


Figura 2.16. Curva tensión-deformación del PP no tejido.

2.2.3. Rafia de polipropileno

Como refuerzo para obtener materiales compuestos auto-reforzados basados en PP, se trabajó además con una tela tejida de PP comercial, conocida como **rafia de PP**. La **rafia de PP** utilizada fue producida y provista por Politejidos S.R.L. El gramaje de la misma es de 190 g/m^2 (Figura 2.17).

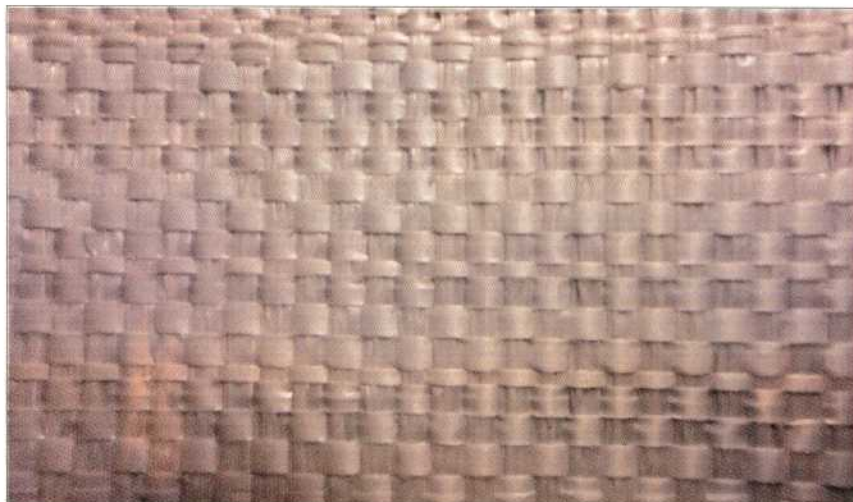


Figura 2.17. Tela tejida utilizada como refuerzo (rafia de PP).

Identificación por espectrometría infrarroja

En la Figura 2.18 se muestra el espectrograma de FTIR obtenido para la **rafia de PP**. El mismo se corresponde con espectros de referencia de PP homopolímero (Hummel, 1991). Asimismo, se observan bandas a 714, 876 y 1797 cm^{-1} , que indican la presencia de carbonatos inorgánicos, probablemente carbonato de calcio, agregado como carga a la rafia.

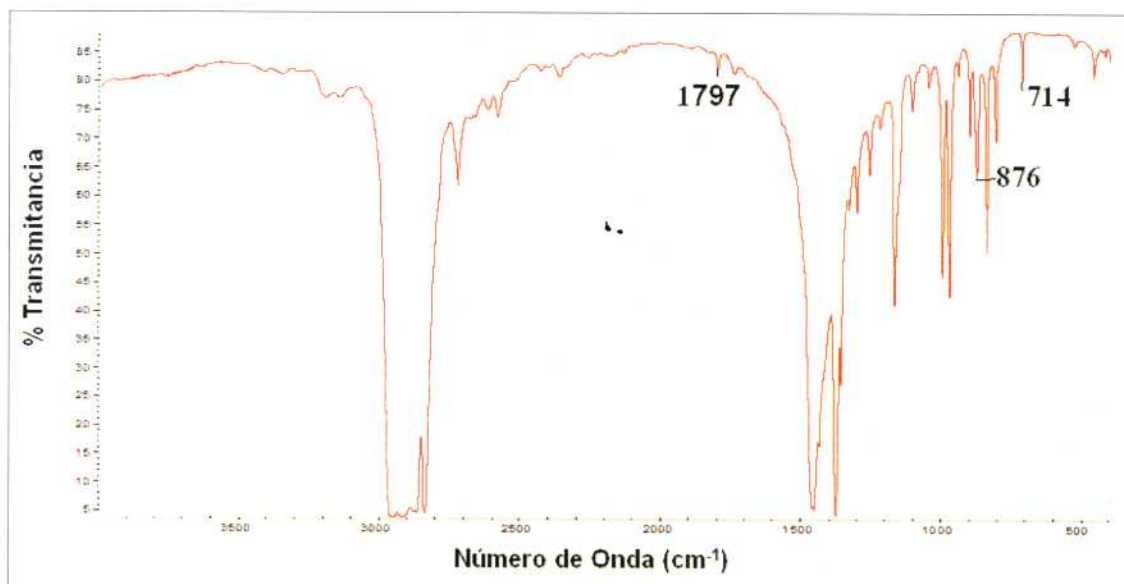


Figura 2.18. Espectrograma de la rafia.

Análisis térmico

La evaluación de la temperatura de fusión de la **rafia de PP** por DSC dio como resultado un rango de temperaturas de fusión. En la Figura 2.19 se presentan dos termogramas correspondientes a la primera corrida de calentamiento, donde se indica el intervalo de temperaturas de fusión observado, entre 173 y 178 °C. Esto indica que hay zonas en la rafia que poseen distinta temperatura de fusión que otras, producto de un estiramiento diferente en el proceso de fabricación de la tela. En la tabla 2.6 se presentan los valores obtenidos durante el enfriamiento y la segunda corrida de calentamiento.

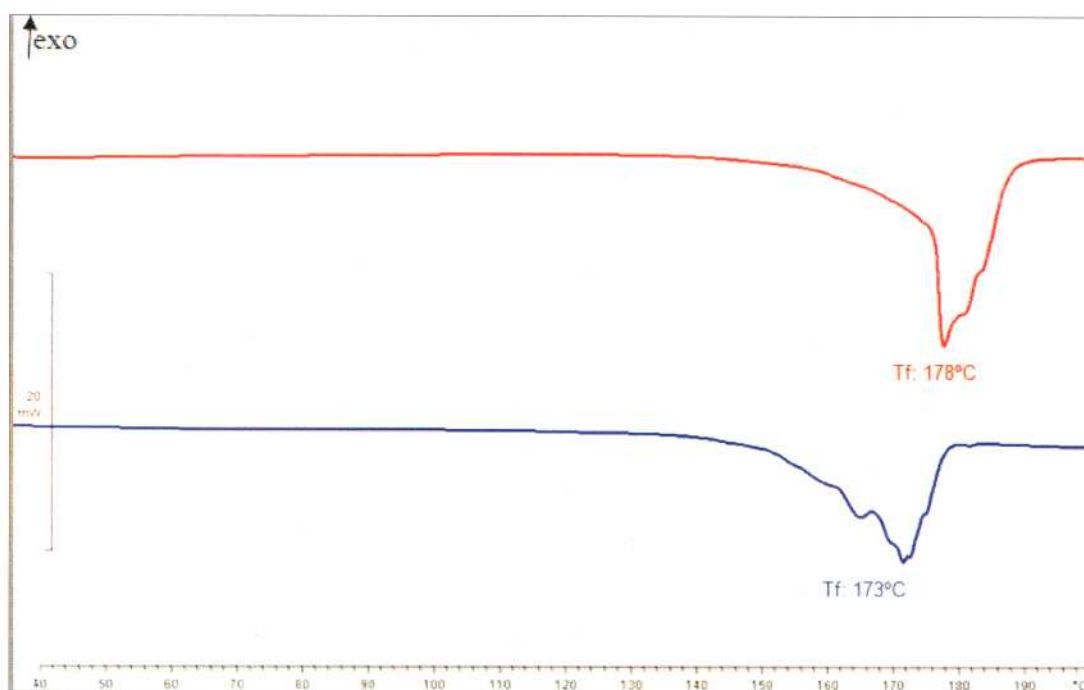


Figura 2.19. Termograma de la rafia de PP

Tabla 2.6. Temperatura de cristalización (enfriamiento), temperatura de fusión y % de cristalinidad (segunda corrida de calentamiento) de la rafia de PP

Muestra	Enfr.	2 ^{do} Calent.	
	Tc (°C)	Tf (°C)	% crist
Rafia de PP	119	166	34

Comportamiento a la tracción

Los datos sobre el comportamiento a la tracción de la **rafia de PP** utilizada en este trabajo se tomaron de Lucchetta (Lucchetta, 2013). Quién realizó ensayos de tracción sobre la rafia tanto en dirección longitudinal como transversal respecto al entramado de las hebras. Evaluando la razón entre complianza y cantidad de hebras, observó una leve disminución de la complianza en sentido longitudinal en correspondencia con una mayor rigidez de la tela en esa dirección, como resultado del mayor estiramiento sufrido por las fibras. En la Tabla 2.7 se presentan los valores obtenidos por Lucchetta (Lucchetta, 2013).

Tabla 2.7. Propiedades mecánicas en tracción de la rafia de PP (Lucchetta, 2013)

Muestra	Cantidad de hebras	Complianza	Complianza/Cantidad de hebras
Rafia de PP <i>dirección longitudinal</i>	15	0,017 (0,077)*	0,001153
Rafia de PP <i>dirección transversal</i>	12	0,029 (0,003)*	0,002416

* Desviación estándar

Capítulo 3

COMPUESTOS AUTO-REFORZADOS BASADOS EN POLIPROPILENO UTILIZANDO TELAS DE POLIPROPILENO NO TEJIDO COMO REFUERZO

3.1. PROCESAMIENTO POR APILAMIENTO DE LÁMINAS

La primera etapa de este trabajo se enfocó en la obtención y estudio de materiales compuestos auto-reforzados, obtenidos por la técnica de apilamiento de láminas, utilizando como matriz láminas de **PPr** y como refuerzo telas de **PPnt**.

Las láminas de **PPr** se obtuvieron mediante el proceso de extrusión-plana. Para ello, se trabajó con una extrusora monotornillo Killion KL-100 con un cabezal plano y un sistema de enfriamiento consistente en un rodillo enfriador (*"Chill Roll"*) montado sobre el tren de tiro, que permite obtener películas por el sistema de extrusión (Figura 3.1).

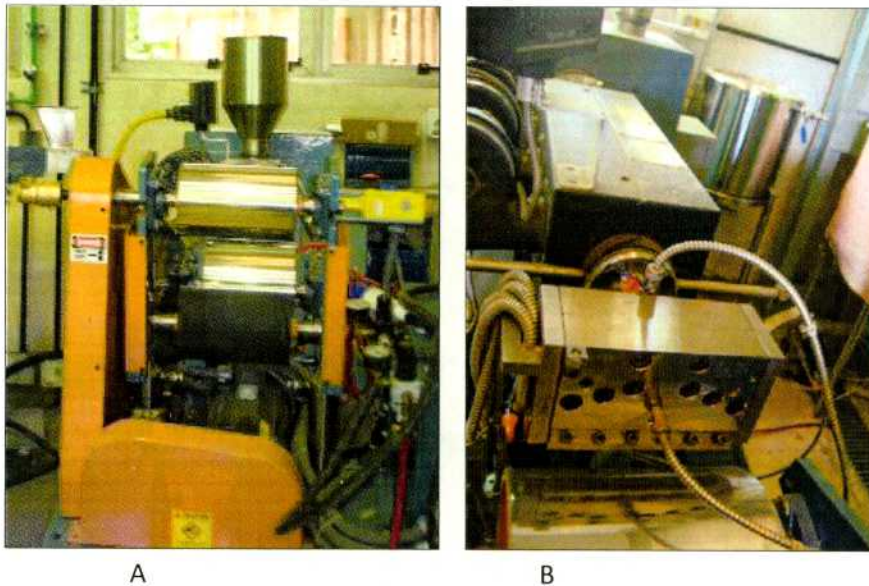


Figura 3.1.: Línea de extrusión plana. (A) Vista frente, (B) Detalle de la zona del cabezal y rodillo de enfriamiento.

Se controlaron las tres zonas de temperatura de la extrusora y la temperatura del cabezal. El tornillo utilizado es estándar de diámetro 25 mm y con una relación entre el largo y el diámetro, L:D, 24:1.

Las condiciones de procesamiento fueron las siguientes:

- Zona 1: 165 °C
- Zona 2: 165 °C
- Zona 3: 165 °C
- Cabezal: 157° °C
- Temperatura de salida: 170 °C
- Velocidad: 60 rpm

En la Figura 3.2. se presenta una foto de una lámina de **PPr**, con un espesor promedio de 0,17 mm.



Figura 3.2. Lámina obtenida por extrusión plana de PPr.

Debido a que durante el proceso de extrusión plana, la lámina puede sufrir cierta orientación molecular, se realizó un análisis térmico por DSC para determinar la temperatura y rango de fusión de dicha lámina, que se utilizará como matriz durante el procesamiento por apilamiento de láminas.

En la Figura 3.3 se presenta el termograma obtenido. La T_f es de 151 °C y su porcentaje de cristalinidad es de 36 % (primera corrida). Los parámetros térmicos observados para esta lámina son similares a los medidos en la placa de **PPr**, por lo que puede suponerse que el material no sufrió orientación molecular.

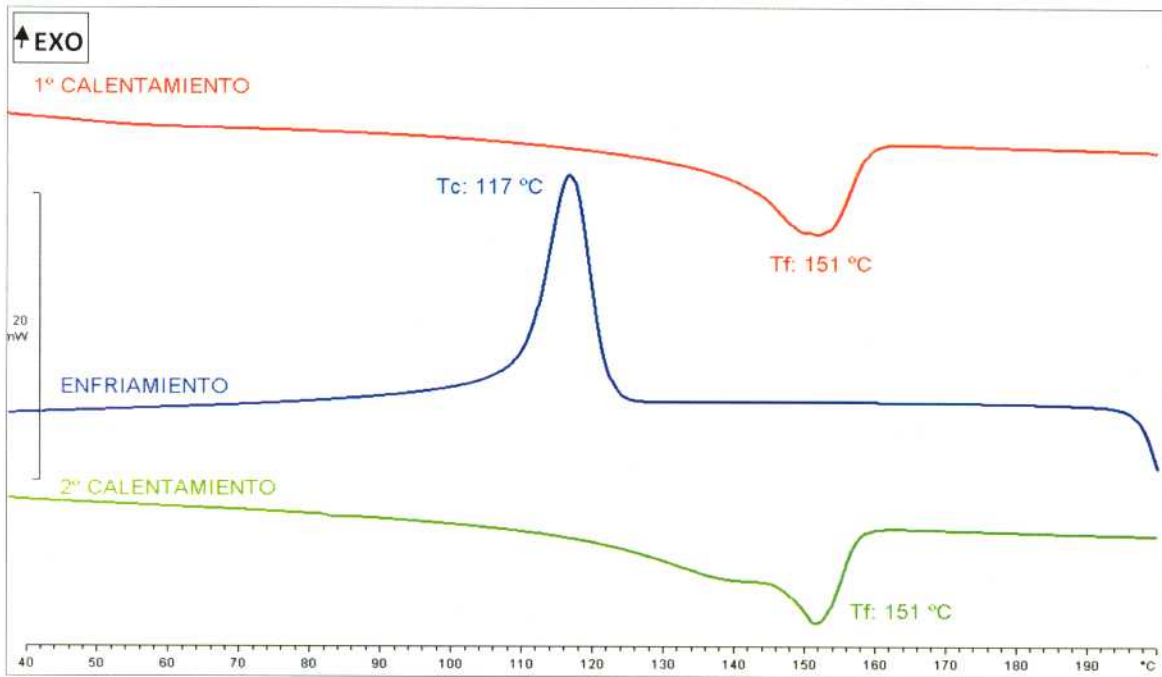


Figura 3.3. Termograma del PPr en lámina.

El moldeo del compuesto auto-reforzado mediante el método de apilamiento de láminas se realizó en una prensa hidráulica calefaccionada Smaniotto, modelo AMS 160/39, con una capacidad máxima de 40 toneladas (Figura 3.4.). La presión de trabajo se fijó en 70 kg/cm^2 , tomando como referencia otros trabajos realizados en compuestos auto-reforzados basados en PP (Bárány y col, 2009; Izer, 2010).



Figura 3.4. Prensa hidráulica

Para determinar la temperatura de proceso, se analizaron los termogramas de DSC correspondientes al **PPr** (matriz) y al **PPnt** (refuerzo). En la Figura 3.5. se presentan ambos termogramas, observándose la T_f del **PPr** a 151 °C, en tanto que el **PPnt** utilizado como refuerzo presentó una T_f de 172 °C. Para lograr una buena adhesión entre matriz y fibra, se debe trabajar a una temperatura tal que permita la fusión de la matriz y una parcial fusión de la capa externa de las fibras, de forma de favorecer la adhesión. El diámetro de las fibras de **PPnt** (Tabla 2.4) es de 21 μm para las fibras largas y 9 μm para las fibras cortas (presentes en menor proporción). Se debe seleccionar una temperatura de trabajo tal que no se llegue a la fusión completa de las fibras.

Se realizaron pruebas a diferentes temperaturas, fijando finalmente la temperatura de moldeo en 155 °C. A esa temperatura se inicia la fusión de las fibras de **PPnt**, en tanto que el **PPr** se encuentra por encima de su T_f . De esta manera, se espera lograr que sólo funda una capa superficial de fibras para favorecer la adhesión con la matriz.

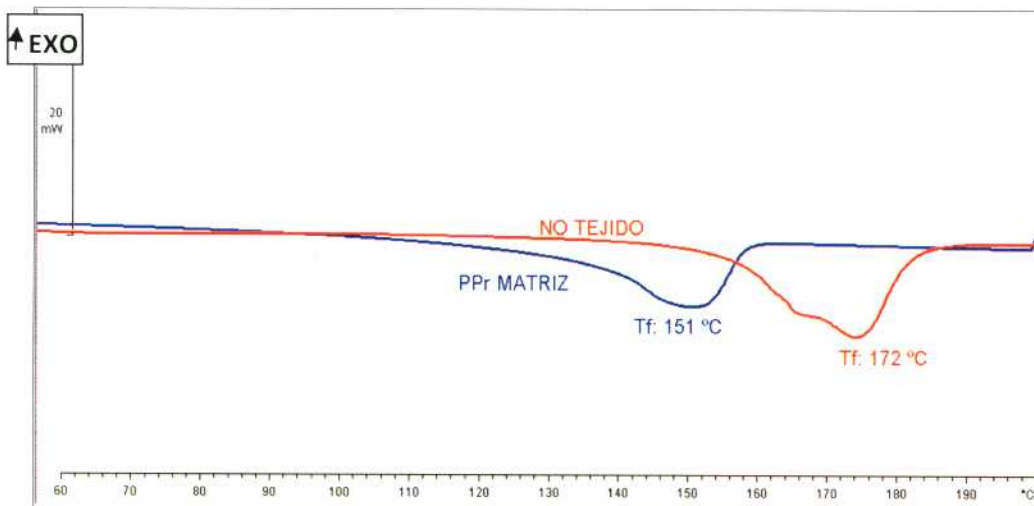


Figura 3.5. Termograma del PPr y el PP no tejido.

El número de capas alternadas de matriz y refuerzo se estableció en 6 y 5 respectivamente. El uso de mayor cantidad de capas condujo a delaminación en el material debido a que no se lograba buena fusión de las capas intermedias (Figura 3.6).

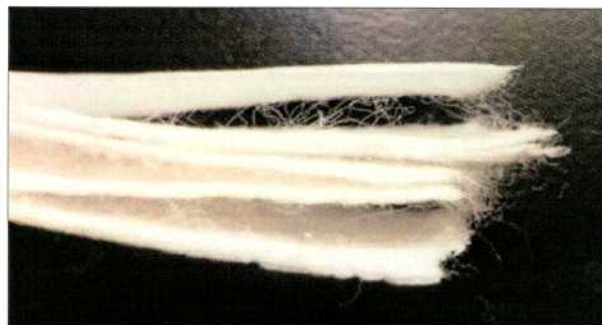


Figura 3.6. Delaminación del material.

Para realizar el moldeo, se fijó la prensa a la temperatura seleccionada. Una vez alcanzada la temperatura de trabajo, se colocó el material con las capas alternadas de **PPr** y **PPnt** en la prensa, entre dos láminas de teflón, que se utilizan como desmoldante (Figura 3.7). Se mantuvo un intervalo de tiempo sin presión (t_1) para favorecer la fusión de la matriz, luego se aplicó presión y se mantuvo durante un segundo intervalo de tiempo (t_2), lo que permitió a la matriz penetrar entre las fibras a fin de lograr una buena adhesión. Luego se enfrió dentro de la prensa por circulación de agua hasta llegar a temperatura ambiente. Los tiempos de moldeo seleccionados fueron t_1 : 30 s y t_2 : 5 y 30 s, tomando como referencia trabajos previos en compuestos basados en PP (Bárány y col., 2009; Izer, 2010). La utilización de un tiempo corto de moldeo de 30 s, apuntó a lograr sólo una pequeña fusión de las capas externas de las fibras. Como blanco de la matriz se utilizó la placa de **PPr** obtenida por moldeo por compresión en la prensa hidráulica calefaccionada, en las mismas condiciones de enfriamiento. Los compuestos obtenidos, se denominaron **r/nt-AL1** y **r/nt-AL2** (random/no tejido – Apilamiento de LáminasX), de acuerdo a sus condiciones de procesamiento, tal como se resume en la Tabla 3.1. De acuerdo a la cantidad y la masa de las láminas de **PPr** y de **PPnt** utilizadas, se calculó el porcentaje en masa de refuerzo inicial colocado al realizar el moldeo, siendo de 16 % m/m para ambos compuestos.

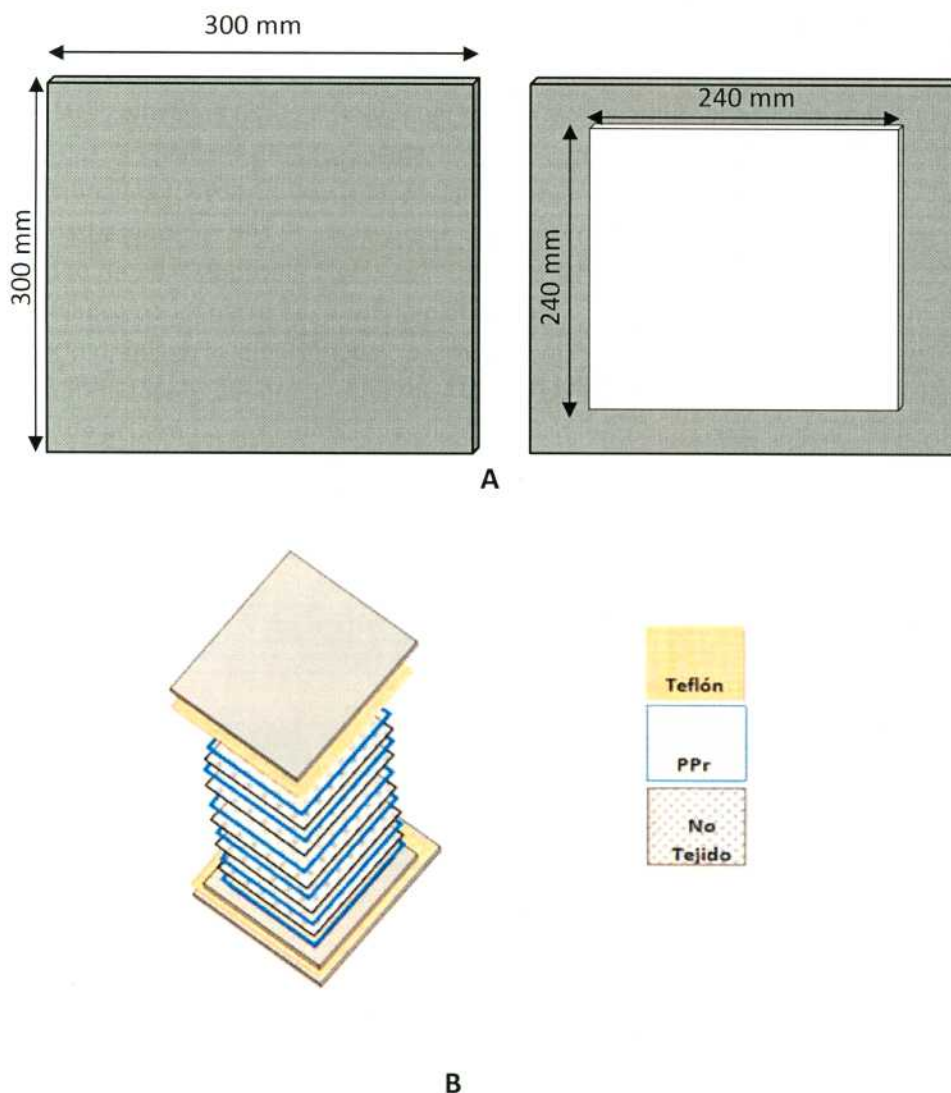


Figura 3.7. (A) Esquema del molde; (B) Esquema de moldeo completo.

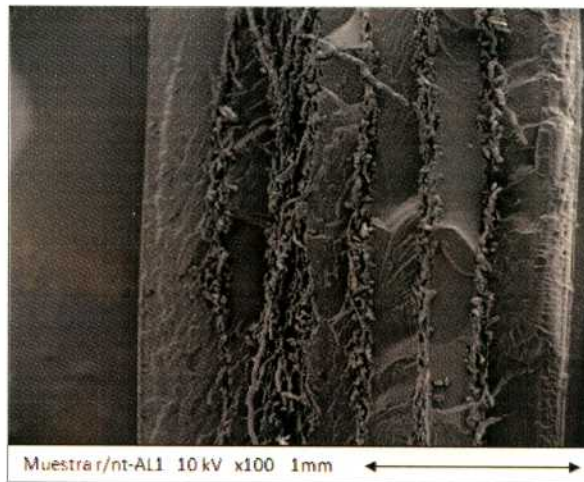
Tabla 3.1. Condiciones de procesamiento

Denominación	Láminas de PPr	Láminas de PPnt	t_1 (s)	t_2 (s)
r/nt-AL1	6	5	30	5
r/nt-AL2	6	5	30	30

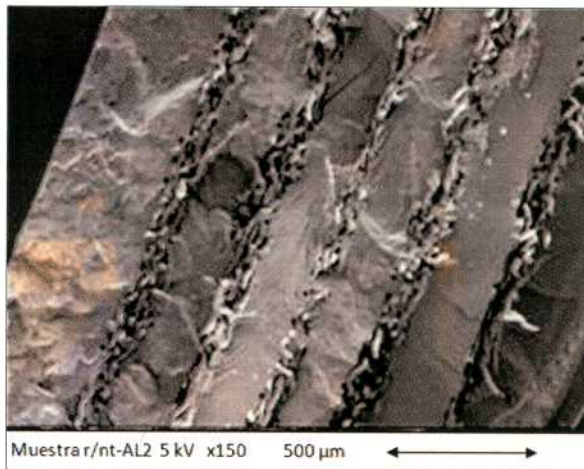
3.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.2.1. Morfología

En las Figuras 3.8. a y b se presentan las micrografías obtenidas por SEM para ambos compuestos. Se observa la presencia de las cinco capas de tela, confirmando la conservación del refuerzo. Esto indica que el mismo no se ha fundido completamente durante el procesamiento.



(a)



(b)

Figura 3.8. Micrografías SEM de los compuestos: (a) r/nt-AL1; (b) r/nt-AL2

3.2.2. Análisis térmico

En la Figura 3.9 se presentan los termogramas obtenidos de la primera corrida de calentamiento de los compuestos **r/nt-AL1** y **r/nt-AL2**. En la Tabla 3.2. se resumen los resultados obtenidos de la primera y segunda corrida de calentamiento.

En los termogramas de la primera corrida de calentamiento (Figura 3.9.) pueden distinguirse tres endotermas de fusión. La primera fusión a T_{f1} , a 158 °C para **r/nt-AL1** y a 154 °C para **r/nt-AL2**, corresponde a la fusión de la matriz de **PPr**. Luego, se observan en ambos compuestos dos endotermas de fusión, a 165 °C (T_{f2}) y 170 °C (T_{f3}). Esta última corresponde a la fusión de las fibras no tejidas de PP. La presencia de una fusión a 165 °C evidencia que una pequeña parte de la superficie externa de las fibras se fundió y cristalizó durante el enfriamiento en el molde, eliminando la orientación y disminuyendo la temperatura de fusión del PP. Esta fusión de la capa externa permitiría una mejor adhesión de la matriz con el refuerzo. La endoterma observada a 170 °C confirma la presencia de las fibras provenientes del **PPnt**, tal como se comprobó por SEM.

Los resultados obtenidos por DSC indican que a la temperatura de moldeo de 155 °C se logró una pequeña fusión de la capa externa de las fibras, conservando el refuerzo de fibra como tal.

En la Figura 3.10 se presenta el termograma correspondiente a la segunda corrida de calentamiento. En la Tabla 3.2. se indican las dos temperaturas de fusión observadas en la segunda corrida de calentamiento. La primera a 153 °C, correspondiente al **PPr**, y una segunda endoterma a 166 °C correspondiente a la fusión de los cristales de PP homopolímero, que se han formado a partir de la fusión de las fibras durante el primer calentamiento y su posterior enfriamiento. Esta misma temperatura de fusión es la que se observa durante la primera corrida de calentamiento (a T_{f2}), como consecuencia de la fusión parcial de la capa externa de las fibras.

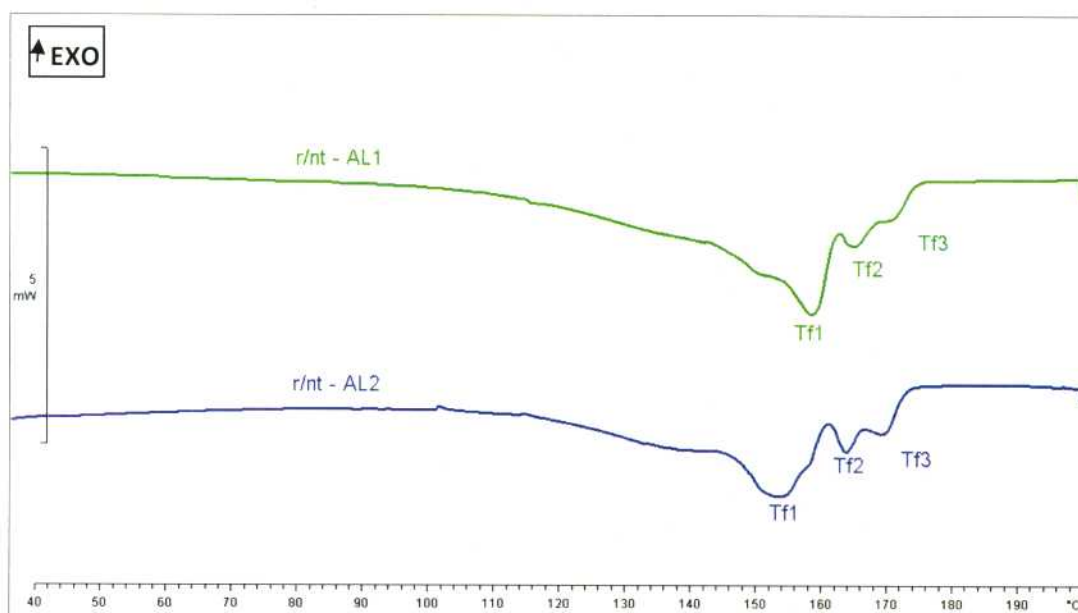


Figura 3.9. Termogramas 1^{ra} corrida de calentamiento en DSC de los compuestos r/nt-AL1 y r/nt-AL2

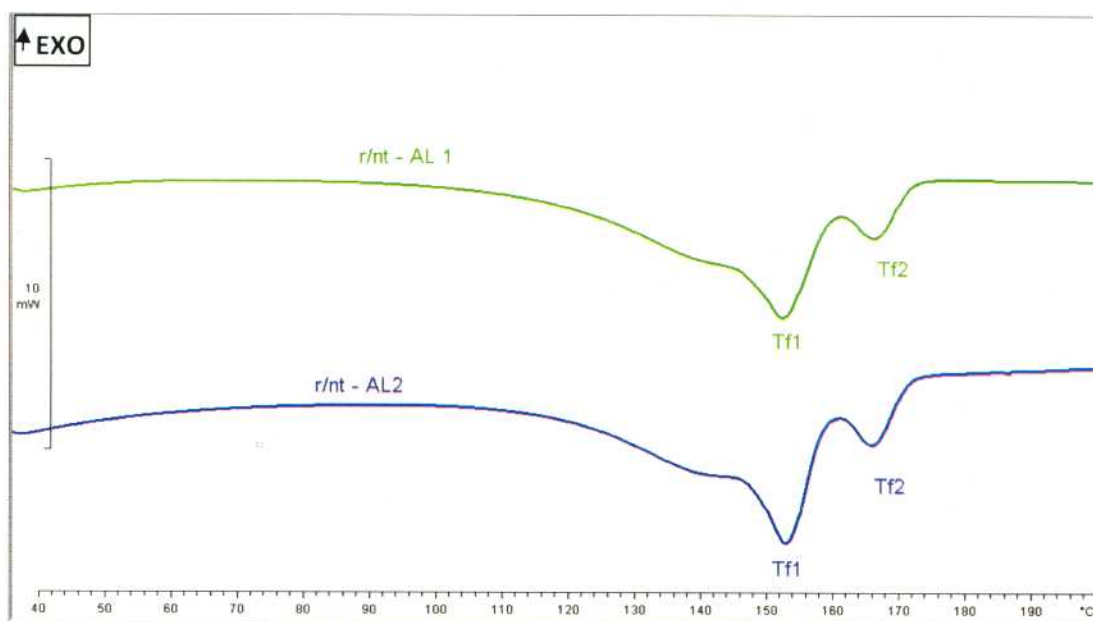


Figura 3.10. Termogramas 2^{da} corrida de calentamiento en DSC de los compuestos r/nt-AL1 y r/nt-AL2

Tabla 3.2. Resultados del análisis térmico por DSC de los compuestos r/nt-AL1 y r/nt-AL2

Muestra	1 ^{er} calent.(°C)			Enfr. (°C)	2 ^{do} calent. (°C)	
	Tf1	Tf2	Tf3		Tc	Tf1
r/nt-AL1	158	165	171	121	153	166
r/nt-AL2	154	164	169	121	153	165

3.2.3. Comportamiento a la tracción

En la Figura 3.11 se presenta la curva tensión vs deformación (σ vs ϵ) de los compuestos **r/nt-AL1** y **r/nt-AL2**, junto a la matriz de **PPr**. En la Tabla 3.3. se listan los resultados obtenidos en los ensayos de tracción realizados a los tres materiales.

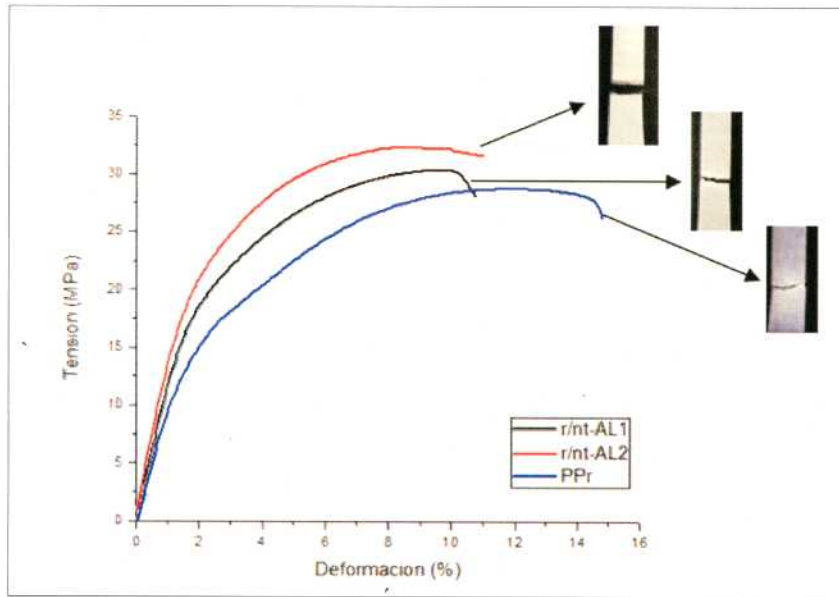


Figura 3.11. Curva tensión-deformación de r/nt-AL1, r/nt-AL2 y PPr

Tabla 3.3. Propiedades de tracción de PPr r/nt-AL1 y r/nt-AL1

Muestra	E(MPa)	σ_{\max} (MPa)	ϵ_{\max} (%)
Matriz PPr	1040 (22)*	27 (1)*	15 (2)*
r/nt-AL1	1269 (22)*	30 (1)*	11 (4)*
r/nt-AL2	1275 (91)*	31 (1)*	11 (5)*

* Desviación estándar

Se observó una mejora en las propiedades de tracción (rigidez y resistencia) para los compuestos respecto de la matriz. Sin embargo, no se observaron diferencias significativas entre las dos placas de los compuestos auto-reforzados.

Las muestras ensayadas en tracción no presentaron emblanquecimiento por tensión significativo ni cuello o estricción, confirmando la limitada ductilidad de los materiales que exhibieron curvas tensión-deformación con cierta no linealidad hasta el máximo seguida de una caída abrupta de la carga hasta cero cerca de este punto.

De los resultados obtenidos en el comportamiento a la tracción, se seleccionó el compuesto **r/nt-AL2** para evaluar tanto resistencia al impacto Izod como el comportamiento a fractura y falla.

3.2.4. Impacto Izod

Se midió la resistencia al impacto Izod para el compuesto **r/nt-AL2**. En la Tabla 3.4 se presentan los resultados obtenidos comparados con el valor correspondiente al **PPr**. No se observaron cambios respecto a los valores obtenidos para la matriz de **PPr**.

Tabla 3.4. Resistencia al impacto de PPr y r/nt-AL2

Muestra	Resistencia al impacto (KJ/m ²)
PPr	12(2) *
r/nt-AL2	13(3) *

* Desviación estándar

3.3. CONCLUSIONES

Se obtuvieron compuestos auto-reforzados utilizando **PPr** como matriz y **PPnt** como refuerzo por la técnica de apilamiento de láminas.

Mediante el análisis de las micrografías obtenidas por SEM, se comprobó que en las condiciones de proceso utilizadas se conservaron las fibras de **PPnt**.

El análisis térmico permitió observar que existe fusión de las capas externas de las fibras, lo que contribuiría a una mejor adhesión matriz/fibra. Esta mejora en la adhesión se evidencia en las mejores propiedades mecánicas obtenidas con el agregado del refuerzo de **PPnt**.

Los materiales compuestos auto-reforzados presentaron ductilidad limitada exhibiendo curvas de tracción con una abrupta caída de la carga en el punto de fractura cerca del máximo

Sin embargo, los cambios observados en las propiedades mecánicas, no muestran un efecto significativo del refuerzo. El **PPnt** está compuesto por fibras que no se encuentran alineadas en la dirección de la tracción, lo que conduce a que no se observen mejoras considerables en sus propiedades respecto a la matriz.

Por ello, en una segunda etapa en la búsqueda de una aplicación del **PPnt** en compuestos auto-reforzados, se incorporó al sistema una tela tejida de polipropileno comercial, específicamente **rafia de PP**, combinada con tela de PP no tejido como refuerzo. Se busca con este cambio estudiar si es posible lograr una mejora considerable en las propiedades del material final.

Capítulo 4

COMPUESTOS AUTO-REFORZADOS BASADOS EN POLIPROPILENO UTILIZANDO TELAS DE POLIPROPILENO NO TEJIDO Y RAFIA DE POLIPROPILENO COMO REFUERZO

4.1. INTRODUCCIÓN

En la segunda etapa de la producción de compuestos auto-reforzados de PP utilizando **PPnt**, se procedió a incorporar al sistema **rafia de PP**, a fin de estudiar si esta incorporación lleva a la obtención de un material compuesto con mejores propiedades mecánicas. Para ello, se plantean dos estrategias de obtención del compuesto auto-reforzado: (a) por la técnica de apilamiento de láminas, y (b) por la técnica de compactación en caliente.

Se han realizado trabajos previos con la utilización de **rafia de PP** como refuerzo por la técnica de apilamiento de láminas (Luccheta, 2013) y por la técnica de compactación en caliente (Méndez, 2013). En los trabajos mencionados, se utilizaron los mismos materiales comerciales que en el presente trabajo: polipropileno copolímero al azar "Cuyolen Copolímero random 3240 NC" y rafia de polipropileno de gramaje 190 g/m², de Politejidos S.R.L.

Lucchetta (2013) obtuvo placas de material compuesto auto-reforzado por la técnica de apilamiento de láminas, a una temperatura de moldeo de 160 °C, trabajando con **PPr** como matriz y **rafia de PP** como refuerzo. El cambio en las propiedades mecánicas más significativo se observó en un aumento de la resistencia a la tracción de 104 %.

Méndez (2013) trabajó con la **rafia de PP**, obteniendo placas de compuesto auto-reforzado por la técnica de compactación en caliente. Observó que existe una temperatura óptima de procesamiento entre 165 y 170°C, donde se conserva una apreciable cantidad de refuerzo y la consolidación es muy buena. Por encima de esta temperatura, las propiedades de los materiales compuestos se deterioran, desaparecen las fibras y el comportamiento se asemeja cada vez más al del PP homopolímero.

4.2. PROCESAMIENTO POR APILAMIENTO DE LÁMINAS

Para la obtención del material compuesto auto-reforzado por apilamiento de láminas, se incorporó como refuerzo **rafia de PP**, alternado capas de **PPnt** y **rafia de PP** intercaladas entre láminas de **PPr**, tal como se esquematiza en la Figura 4.1.

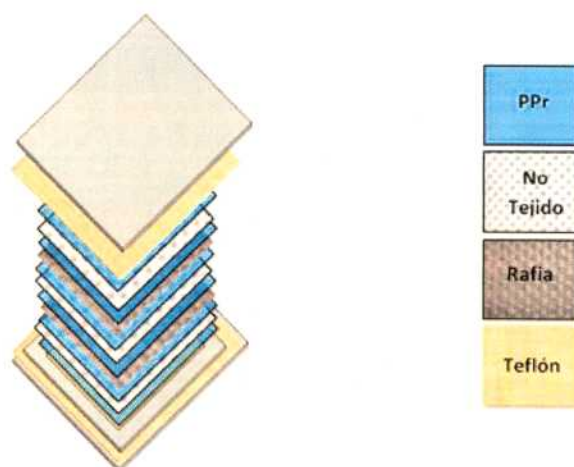


Figura 4.1. Esquema de moldeo por apilamiento de láminas.

Se variaron las condiciones de procesamiento (tiempo y temperatura) a fin de determinar las condiciones óptimas. Se tomaron dos temperaturas de trabajo: 155 °C y 165 °C. La primera temperatura (155 °C) se seleccionó teniendo en cuenta que fue la temperatura de moldeo de los compuestos **r/nt-AL1** y **r/nt-AL2**. Se seleccionó una segunda temperatura de trabajo (165 °C) a fin de determinar las condiciones que lleven a la obtención de mejores propiedades. Los tiempos de moldeo utilizados fueron los mismos que para los compuestos **r/nt-AL1** y **r/nt-AL2**, t_1 : 30s y t_2 : 5 y 30s.

Los materiales así obtenidos se denominan **r/nt/raf-ALX** (random/no tejido/rafia – Apilamiento de Láminas X), de acuerdo a las condiciones de procesamiento utilizadas, tal como se resume en la tabla 4.1.

Tabla 4.1. Condiciones de procesamiento por apilamiento de láminas

Denominación	Temperatura (°C)	Láminas de PPnt	Láminas de rafia de PP	Láminas de PPr	t_1 (s)	t_2 (s)
r/nt/raf-AL1	155	3	2	6	30	30
r/nt/raf-AL2	155	3	2	6	30	5
r/nt/raf-AL3	165	3	2	6	30	30
r/nt/raf-AL4	165	3	2	6	30	5

Para la obtención de las placas de material auto-reforzado se fijó la temperatura de la prensa a la temperatura de moldeo seleccionada. Luego se colocaron las láminas, de acuerdo al esquema presentado en la Figura 4.1, con una presión de 20 kg/cm² (Méndez, 2013). El objetivo de esta presión inicial es evitar la contracción de las fibras de la rafia con la temperatura. Se mantuvo a esa presión durante t_1 , y luego se llevó a 70 kg/cm², tal como se trabajó en el moldeo de los compuestos **r/nt-AL1** y **r/nt-AL2** (Sección 3.1). Se mantuvo a esta presión durante t_2 y luego se enfrió dentro del molde, por circulación de agua.

4.2.1. Resultados y discusión

Análisis térmico

En la Figura 4.2. se presentan los termogramas correspondientes a la primera corrida de calentamiento de los compuestos **r/nt/raf-AL1**, **r/nt/raf-AL2**, **r/nt/raf-AL3** y **r/nt/raf-AL4**. En la Tabla 4.2. se resumen los resultados obtenidos de la primera y segunda corrida de calentamiento.

Durante la primera corrida de calentamiento se observan tres endotermas de fusión. La primera, cuyo máximo se encuentra a T_{f1} , corresponde a la fusión de los cristales de la matriz de **PPr**. La segunda endoterma, a T_{f2} , corresponde a la fusión de los cristales de PP homopolímero que se han formado luego de la fusión de la capa externa de las fibras, que puede provenir del **PPnt** o de la **rafia de PP**. No es posible diferenciar de cuál de estas fibras proviene la recristalización del PP homopolímero no orientado, ya que como pudo observarse en la segunda corrida de calentamiento, la fusión del PP homopolímero del **PPnt** y de la **rafia de PP**, se produce en el mismo rango de temperatura de fusión (Figura 2.15 y Tabla 2.6). La tercera endoterma, a T_{f3} , corresponde a la fusión de las fibras. Aquí tampoco es posible diferenciar la fusión de las fibras provenientes del **PPnt** de aquellas correspondientes a la **rafia de PP**, ya que funden en el mismo rango de temperatura.

Durante el enfriamiento se pueden distinguir dos máximos en la exoterma de cristalización, correspondientes a la cristalización del PP homopolímero, proveniente de las fibras, y del PP copolímero. En el segundo calentamiento, se observan las endotermas de fusión correspondientes, a 152 °C (PPr) y 166 °C (PPh).

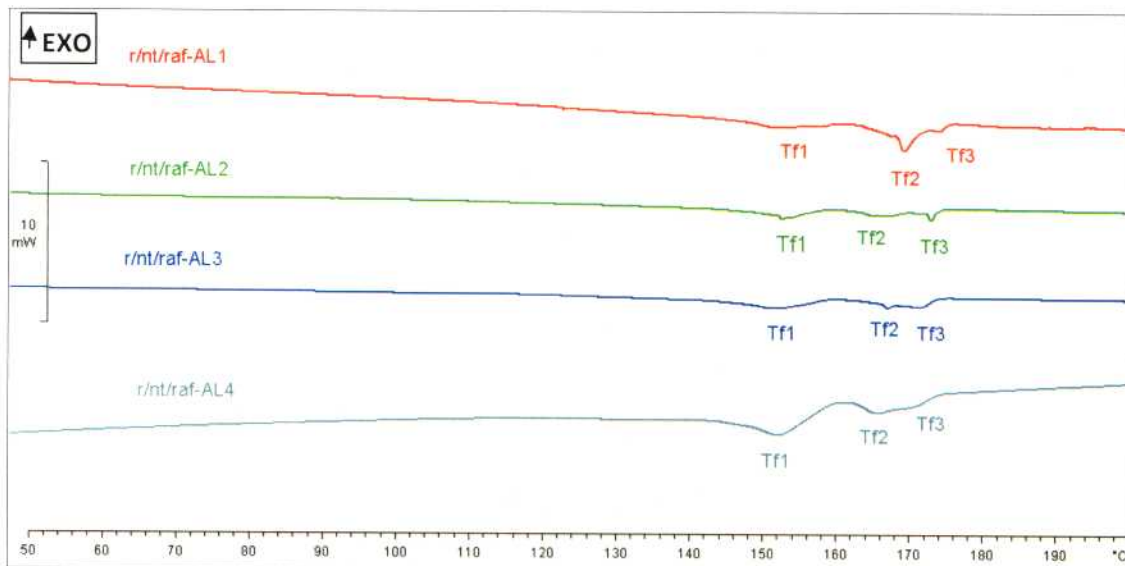


Figura 4.2. Termogramas de DSC de 1^{ra} corrida de calentamiento de los compuestos r/nt/raf-ALX.

Tabla 4.2. Resultados del análisis por DSC de los compuestos r/nt/raf-ALX.

Muestra	1 ^{er} calent. (°C)			Enfr. (°C)		2 ^{do} calent. (°C)	
	T _{f1}	T _{f2}	T _{f3}	T _{c1}	T _{c2}	T _{f1}	T _{f2}
r/nt/raf-AL1	151	168	174	122	125	151	166
r/nt/raf-AL2	152	169	173	120	126	152	167
r/nt/raf-AL3	152	167	171	120	125	152	166
r/nt/raf-AL4	152	166	171	120	126	152	166

Comportamiento a la tracción

En la Figura 4.3. se presentan las curvas tensión-deformación de los compuestos **r/nt/raf-AL1**, **r/nt/raf-AL2**, **r/nt/raf-AL3** y **r/nt/raf-AL4**. En la Tabla 4.3. se listan los resultados obtenidos en los ensayos de tracción para los cuatro compuestos, comparados con la matriz **PPr**. Todos los compuestos exhibieron comportamiento en tracción no lineal con una caída abrupta de la carga en el punto de fractura antes del máximo. No se observaron diferencias significativas entre los cuatro compuestos tanto para los valores de módulo de Young como para la deformación a la rotura. Comparando con la matriz de **PPr**, tampoco se observaron diferencias con el agregado del refuerzo en dichas propiedades. Sin embargo, el compuesto **r/nt/raf-AL1** presentó mejores propiedades de tracción, ya que exhibió un aumento de la resistencia a la tracción de 92 % respecto al valor correspondiente al **PPr**.

Por lo tanto, el compuesto **r/nt/raf-AL1** se seleccionó para estudiar morfología, impacto, comportamiento a la fractura y falla, y reprocesabilidad. Para este compuesto, el porcentaje de refuerzo inicial fue de 8 % m/m de **PPnt** y 22 % m/m de **rafia de PP**.

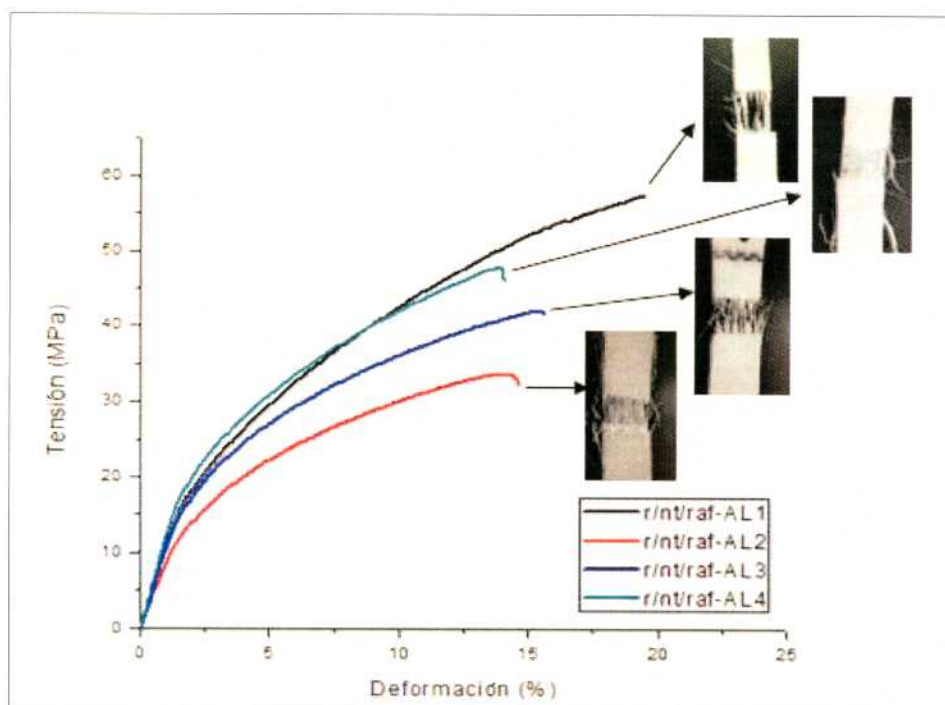


Figura 4.3. Curvas tensión-deformación de los compuestos r/nt/raf-ALX

Tabla 4.3. Propiedades en tracción de los compuestos r/nt/raf-AL

Muestra	E(MPa)	σ_{\max} (MPa)	ϵ_{\max} (%)
Matriz PPr	1040 (22)*	27 (1)*	15 (2)*
r/nt/raf-AL1	1167 (43)*	52 (5)*	20 (1)*
r/nt/raf-AL2	923 (29)*	33 (1)*	13 (3)*
r/nt/raf-AL3	1122 (63)*	39 (5)*	14 (4)*
r/nt/raf-AL4	1104 (178)*	41 (5)*	15 (2)*

*desviación estándar

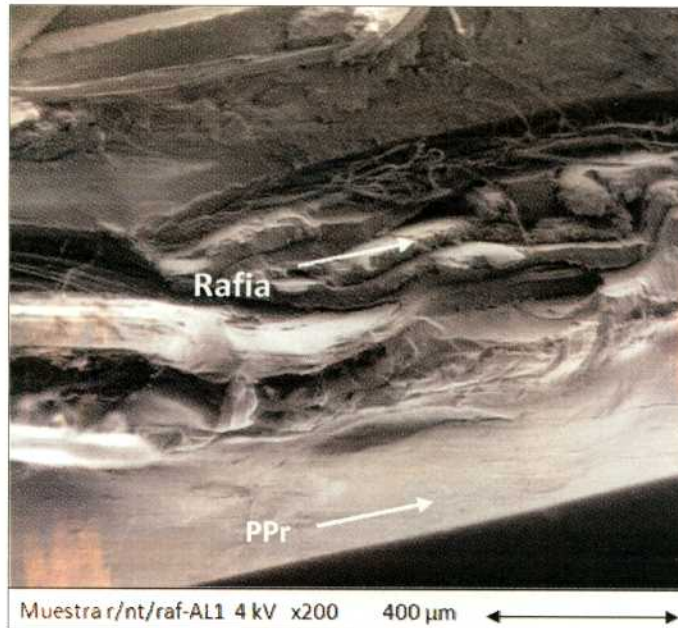
Morfología

Para estudiar la morfología por SEM de una muestra, es necesaria la obtención de una superficie de fractura frágil, que permita obtener una imagen de la misma. Para los materiales constituidos por PP, se realiza por crio-fracturación sumergiendo la muestra en N₂ líquido.

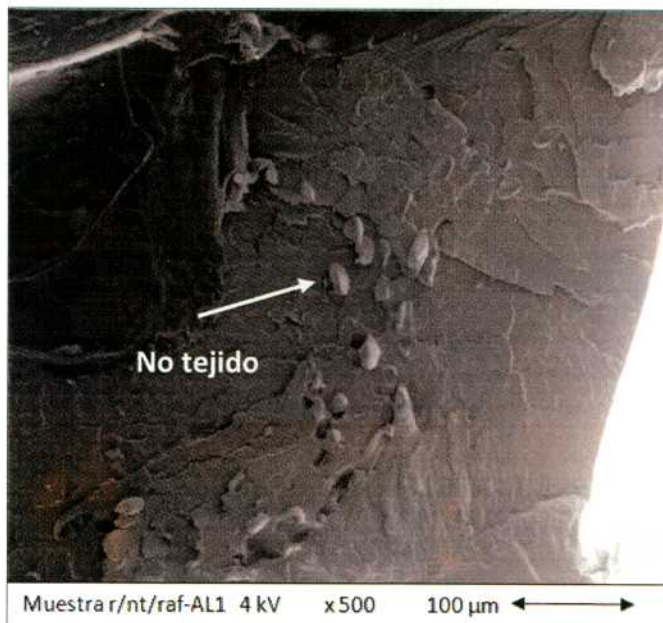
En el caso de la muestra **r/nt/raf-AL1**, el agregado de la rafia al sistema trajo complicaciones al momento de realizar la crio-fracturación con N₂ líquido. Finalmente, pudo obtenerse una probeta crio-fracturada, cuya micrografía se presenta en la Figura 4.4.

En la Figura 4.4.a. puede distinguirse una capa externa que se correspondería con la capa de **PPr**, y luego se observa la rafia presente en el material. Analizando a mayores aumentos (Figura 4.4.b), se pudo observar la presencia de algunas fibras de **PPnt**. El diámetro

promedio de estas fibras es de $17\ \mu\text{m}$, menor que los $21\ \mu\text{m}$ de las fibras originales (Tabla 2.4) debido a la fusión de su capa externa durante el procesamiento. El material que rodea a estas fibras, que presenta un aspecto muy diferente a la rafia, se correspondería con **PPnt** que se ha fundido y con las láminas de **PPr**. Se observaron muy pocas fibras de **PPnt**. Esto puede deberse o bien a que se han fundido en su mayor parte durante el procesamiento, o a los problemas asociados a la crio-fracturación de la muestra que podrían enmascarar la observación de las mismas.



(a)



(b)

Figura 4.4: Micrografías SEM del compuesto r/nt/raf-AL1

Impacto Izod

En la Tabla 4.4. se presenta el resultado obtenido de resistencia al impacto, medido mediante el ensayo de impacto Izod, para el compuesto **r/nt/raf-AL1**. Se observa un aumento significativo (240 %) comparado con el valor del **PPr**.

Tabla 4.4 Resistencia al impacto de r/nt/raf-AL1

Muestra	Resistencia al impacto (KJ/m ²)
r/nt/raf-AL1	41(10)*

* Desviación estándar

4.2.2. Conclusiones

Se obtuvieron compuestos auto-reforzados de PP utilizando como refuerzo telas comerciales de PP no tejido y rafia de PP por la técnica de apilamiento de láminas. De acuerdo a lo observado por calorimetría diferencial de barrido, las cuatro condiciones de moldeo utilizadas llevaron a una fusión parcial de la capa externa de las fibras, lo que contribuye a mejorar la adhesión del refuerzo a la matriz.

Las propiedades de tracción indican que el compuesto **r/nt/raf-AL1** es el que presenta simultáneamente mayor resistencia, rigidez y ductilidad. De ello, es posible inferir que las condiciones utilizadas para su obtención conducen a una mejor adhesión matriz-refuerzo. Por este motivo, se seleccionó este material para los estudios posteriores.

Comparando los resultados obtenidos para las propiedades de tracción de los compuestos con **PPnt (r/nt-AL1 y r/nt-AL2)** respecto a los compuestos con el agregado de la rafia, puede observarse que tanto el módulo elástico como la elongación a la rotura son similares con o sin la presencia de la rafia. Sin embargo, en los materiales con **rafia de PP**, se observó un aumento de la tensión máxima, atribuible a la presencia de la tela tejida.

En las micrografías obtenidas por SEM se observaron pocas fibras de **PPnt**. Esto puede deberse a que las mismas se hayan fundido en su mayor parte durante el moldeo, o bien a que la dificultad para obtener una buena superficie de fractura durante la crio-fracturación haya enmascarado la presencia de las mismas.

El agregado de la rafia aumenta significativamente la resistencia al impacto del compuesto auto-reforzado.

4.3. PROCESAMIENTO POR COMPACTACIÓN EN CALIENTE

En esta parte del trabajo, se obtuvieron compuestos por compactación en caliente, trabajando con capas de **PPnt** y **rafia de PP** alternadamente. Tal como se ha explicado en la Sección 1.1.1, en el procesamiento por compactación en caliente, la matriz del material compuesto auto-reforzado proviene de la fusión de la capa externa de las fibras.

Para determinar las condiciones de procesamiento (temperatura, tiempo y presión) del compuesto auto-reforzado obtenido por este método, se tomó como referencia el trabajo de Méndez (Méndez, 2013) que obtuvo compuestos auto-reforzados de PP por compactación en caliente de la rafia.

Para realizar el moldeo, se fijó la temperatura de la prensa a la temperatura de moldeo seleccionada. Cuando la misma alcanzó los 100 °C se colocó la muestra en la prensa, bajo una presión de 20 kg/cm². Una vez que alcanzó la temperatura de moldeo, se mantuvo a esa temperatura durante 600 s (t₁). Luego se aplicó una presión de 100 kg/cm² durante 30 s (t₂) y se enfrió bajo presión dentro de la prensa. Al llegar a 60°C, se retiró la muestra de la prensa y se dejó enfriar colocando un peso sobre la misma hasta temperatura ambiente.

Méndez (2013) concluye que la temperatura óptima de procesamiento para realizar compactación en caliente de la rafia de PP utilizada se halla entre 165 y 170°C. Por lo tanto, se fijaron dos temperaturas de moldeo para la fabricación de los compuestos por compactación en caliente: 165 y 170 °C. Se trabajó con 5 capas de rafia y 4 de PPnt, a fin de obtener placas de espesores similares a las obtenidas en la Sección 4.2. por apilamiento de láminas. En la Figura 4.5. se muestra el esquema del moldeo empleado. De acuerdo al número y masa de las capas utilizadas, el porcentaje en masa de rafia y PP no tejido inicial fue de 82% m/m y 18% m/m respectivamente.

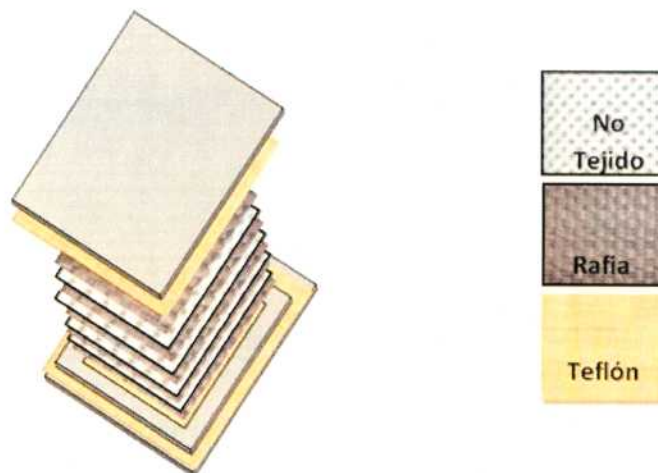


Figura 4.5. Esquema de moldeo por compactación en caliente

Los materiales así obtenidos se denominaron **nt/raf-CCx** (no tejido/rafia – Compactación en Caliente X) de acuerdo a las condiciones de procesamiento, tal como se resume en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5. Parámetros de procesamiento por compactación en caliente

Denominación	Temperatura (°C)	Láminas de PPnt	Láminas de rafia de PP	t ₁ (s)	t ₂ (s)
nt/raf-CC1	165	4	5	600	30
nt/raf-CC2	170	4	5	600	30

4.3.1. Resultados y discusión

Análisis Térmico

En la Figura 4.6. se presenta el termograma correspondiente a la primera corrida de calentamiento de los materiales obtenidos por compactación en caliente. En la Tabla 4.6. se resumen los valores de temperatura de fusión y cristalización, de la primera y segunda corrida de calentamiento y corrida de enfriamiento.

Para ambos compuestos puede observarse en la primera corrida de calentamiento la aparición de dos endotermas de fusión, a 169 °C (T_{f1}) y 176-178 °C (T_{f2}). La segunda endoterma observada corresponde a la fusión de las fibras presentes en el material. La fusión a 169 °C se correspondería con el PP homopolímero fundido proveniente de las capas externas de las fibras que ha cristalizado sin orientación, y que conforma la matriz de estos compuestos.

Al borrar la historia térmica del material, se observan termogramas similares, con la cristalización del PP homopolímero a 124 °C y su fusión durante el segundo calentamiento a 168 °C, que se corresponde con el valor de T_{f1} observada durante la primera corrida de calentamiento.

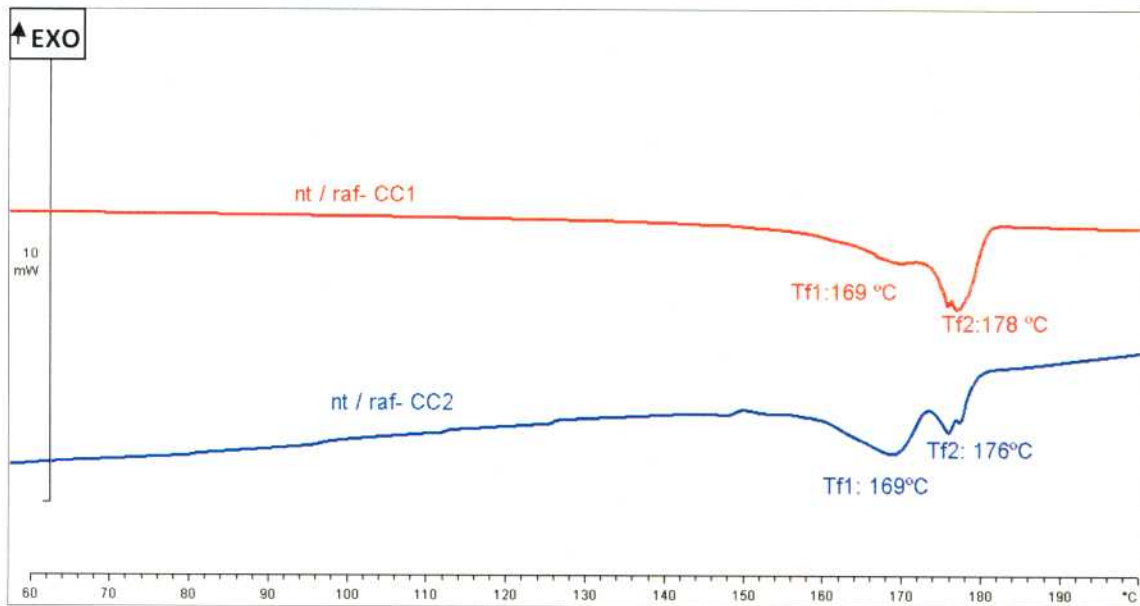


Figura 4.6. Termogramas de la primera corrida de calentamiento para nt/raf-CC1 y nt/raf-CC2.

Tabla 4.6. Propiedades térmicas de los compuestos nt/raf-CC1 y nt/raf-CC2.

Muestra	1 ^{er} calent.(°C)		Enfr. (°C)	2 ^{do} calent. (°C)
	T _{f1}	T _{f2}		
nt/raf-CC1	169	178	124	167
nt/raf-CC2	169	176	124	168

Comportamiento a la tracción

En la Figura 4.7 se presentan las curvas tensión-deformación de los compuestos **nt/raf-CC1** y **nt/raf-CC2** obtenidos por compactación en caliente. En la Tabla 4.7 se muestran los resultados obtenidos para los dos compuestos. Estos valores se comparan con los correspondientes al **PPr**, y a los compuestos procesados por apilamiento de láminas que presentaron las mejores propiedades, **r/nt-AL2** y **r/nt/raf-AL1**.

Las curvas tensión-deformación presentaron características muy disímiles. Mientras el compuesto consolidado a menor temperatura exhibió un comportamiento dúctil con un quiebre en la curva carga-desplazamiento atribuible al inicio de la fluencia seguido por un marcado endurecimiento por deformación, el compuesto procesado a mayor temperatura, presentó mucho menor ductilidad, con el punto de fractura cerca del máximo de carga. La observación macroscópica de las probetas fracturadas confirman tales comportamientos que se corresponden con la presencia de mayor cantidad de fibras en el compuesto consolidado a menor temperatura.

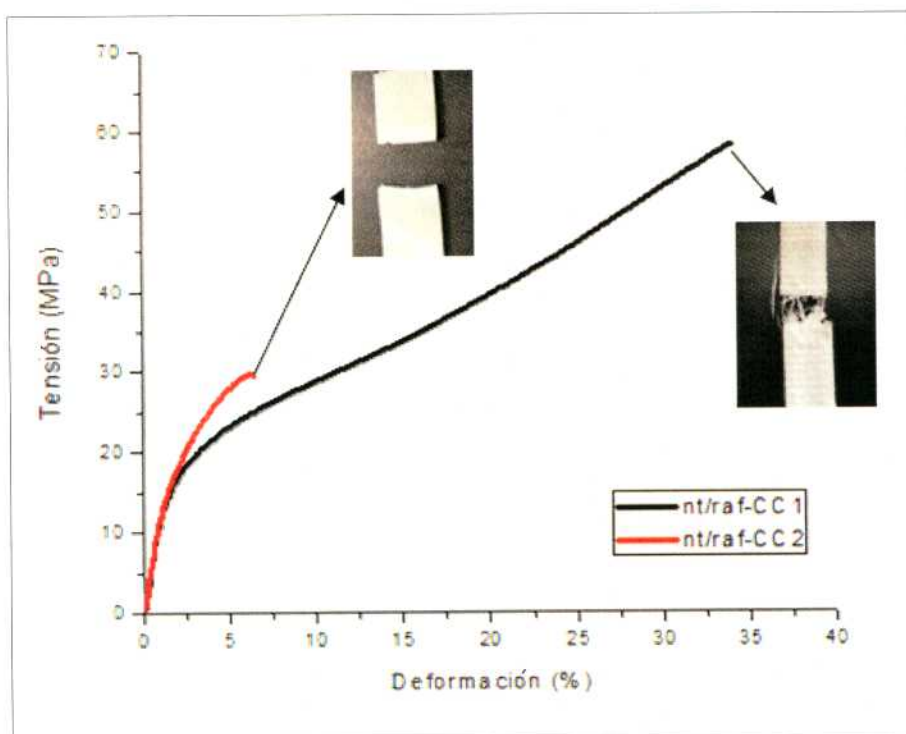


Figura 4.7. Curva de tension-deformacion de nt/raf-CC1 y nt/raf-CC2.

Tabla 4.7. Propiedades mecánicas en tracción de PPr y los compuestos nt/raf-CC1 y nt/raf-CC2.

Denominación	E(MPa)	σ_{max} (MPa)	ϵ_{max} (%)
PPr	1040 (22)*	27 (1)*	15 (2)*
r/nt-AL2	1275 (91)*	31 (1)*	8 (1)*
r/nt/raf-AL1	1167 (43)*	52 (5)*	20 (1)*
nt/raf-CC1	1410 (108)*	54 (13)*	15 (2)*
nt/raf-CC2	1278 (126)*	27 (2)*	6 (2)*

* Desviación estándar

El compuesto **nt/raf-CC1**, consolidado a menor temperatura, es el que presenta las mejores propiedades mecánicas respecto a los demás compuestos. Presenta un módulo elástico mayor que los compuestos obtenidos por apilamiento de láminas, y la mayor tensión máxima, similar a la del compuesto **r/nt/raf-AL1**, obtenido por apilamiento de láminas con refuerzos intercalados de **PPnt** y **rafia de PP**.

Si observamos los termogramas correspondientes a la primera corrida de calentamiento para ambos compuestos obtenidos por compactación en caliente (realizados con masas de aprox. 10 mg), puede verse que el área correspondiente a la endoterma de fusión, cuyo máximo se observa a 169 °C, es mayor para el compuesto **nt/raf-CC2** que en el caso del compuesto **nt/raf-CC1**. Esta diferencia indica una menor cantidad de fibras fundidas

para el compuesto **nt/raf-CC1**, conservando mayor cantidad de refuerzo. Esto se corresponde con el mejor comportamiento a la tracción exhibido por este compuesto.

Se selecciona entonces el compuesto **nt/raf-CC1** para realizar los estudios de fractura y falla y reprocesabilidad, que se presentan en los siguientes capítulos.

Méndez (Méndez, 2013) realizando compactación en caliente de **rafia de PP**, obtuvo las mejores propiedades con el compuesto moldeado a 170 °C, utilizando 8 láminas de rafia. Por otro lado, Lucchetta (Lucchetta, 2013) trabajó con **PPr** y rafia obteniendo el compuesto auto-reforzado por apilamiento de láminas. En la Tabla 4.8 se presentan los valores obtenidos por Méndez y Lucchetta comparados con los valores correspondientes a **nt/raf-CC1**. Puede observarse que los tres compuestos auto-reforzados presentan tensión máxima y elongación a la rotura similares.

Sin embargo, se presentan diferencias en el módulo elástico. El compuesto obtenido sólo con rafia por compactación en caliente, presenta un módulo mayor, de 2600 MPa, respecto a los otros compuestos. El agregado del **PPnt** en la obtención del auto-reforzado por compactación en caliente disminuye el módulo elástico, como consecuencia tanto del agregado de fibras no orientadas como de la presencia de mayor proporción de matriz de PP homopolímero, proveniente de la fusión de las fibras de **PPnt** y de la rafia.

Tabla 4.8.: Propiedades mecánicas en tracción para el compuesto **nt/raf-CC1** comparadas con datos de Lucchetta (2013) y Méndez (2013).

Denominación	E(MPa)	σ_{max} (MPa)	ϵ_{max} (%)
nt/raf-CC1	1410 (108)*	54 (13)*	15 (2)*
Mendez (2013)	2600 (560)*	51 (9)*	24 (4)*
Lucchetta (2013)	1030 (350) *	55 (2)*	35 (3)*

* Desviación estándar

Morfología

La crio-fracturación de la muestra **nt/raf-CC1** presentó los mismos problemas observados en los compuestos obtenidos por apilamiento de láminas que incorporaron **rafia de PP**. No se logró obtener una buena superficie de fractura frágil, por lo que las fotos de SEM se obtuvieron de aquellas probetas en las que se observó la mejor superficie de fractura posible.

En la Figura 4.8 se presenta la micrografía obtenida de la superficie de fractura del compuesto **nt/raf-CC1**. En ella, puede observarse la presencia de la **rafia de PP**. A mayores aumentos (Figura 4.9) se visualizan pequeños huecos alineados que podrían corresponder a fibras de **PPnt** que se han desprendido durante la crio-fracturación. El diámetro de dichos huecos es de 18 μm , coincidente con el valor observado en las fibras de **PPnt** del compuesto **r/nt/raf-AL1** (Figura 4.4.b). Asimismo, la zona donde se observan presenta una apariencia diferente a la **rafia de PP**, ya que estaría constituida por la fusión de las fibras de **PPnt**. Sin embargo, al igual que en el compuesto **r/nt/raf-AL1**, no se logra observar con claridad la

presencia de estas fibras. Como se mencionó para el compuesto obtenido por apilamiento de láminas, esto puede deberse a una fusión de las fibras de **PPnt** durante el procesamiento, pero no puede descartarse que pueda deberse a los problemas presentados durante la criofracturación, que dificultan la observación. Los datos de DSC no permiten identificar si la fusión de las fibras corresponde al **PPnt** o a la **rafia de PP**, ya que las temperaturas de fusión son similares.

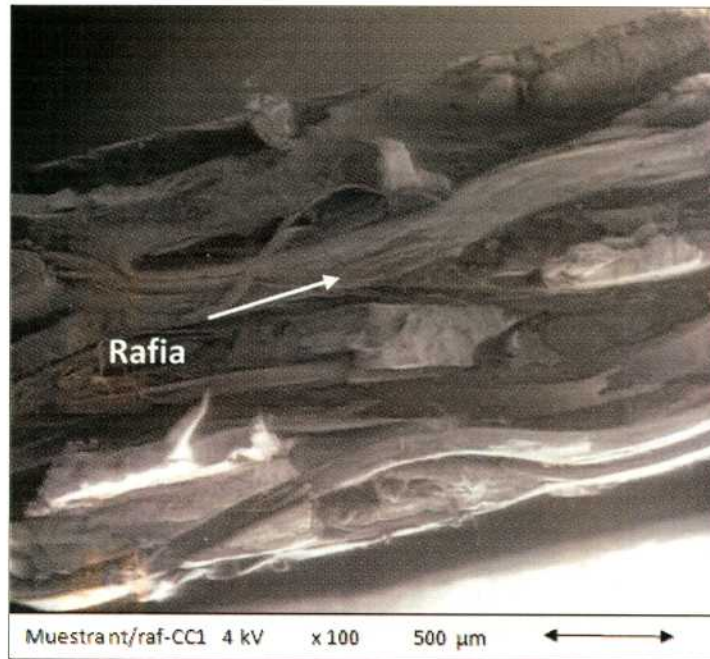


Figura 4.8. Micrografía SEM de nt/raf-CC1.

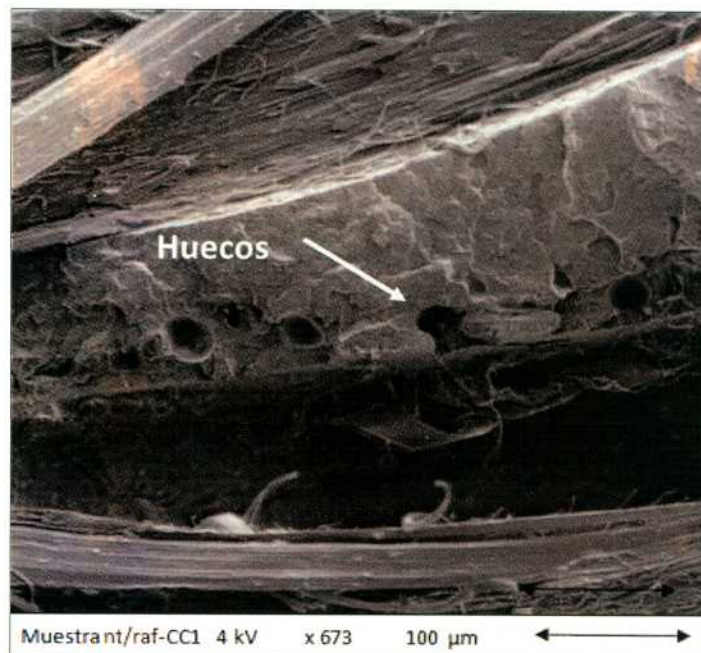


Figura 4.9. Micrografía SEM de nt/raf-CC1

Impacto Izod

Se evaluó la resistencia al impacto Izod del compuesto **nt/raf-CC1**. Se prepararon además compuestos auto-reforzados de **PPr** y **rafia de PP** por apilamiento de láminas, y de **rafia de PP** por compactación en caliente, en las mismas condiciones que las utilizadas por Méndez (2013) y Lucchetta (2013) respectivamente, a fin de comparar su resistencia al impacto. En la Tabla 4.9. se presentan los valores obtenidos para los tres compuestos junto a los valores correspondientes a **r/nt-AL2** y **r/nt/raf-AL1**.

Tabla 4.9. Resistencia al impacto Izod de los compuestos auto-reforzados

Nº de muestra	Resistencia al impacto (KJ/m ²)
r/nt-AL2	13 (3)*
r/nt/raf-AL1	41 (10)*
nt/raf-CC1	59 (19)*
Lucchetta	48 (8)*
Méndez	52 (12)*

*Desviación estándar

Se observa que el compuesto **nt/raf-CC1** presenta una mayor resistencia al impacto respecto a los demás compuestos. Los materiales compuestos cuyo refuerzo sólo está constituido por rafia, obtenidos por apilamiento de láminas (Lucchetta) y compactación en caliente (Méndez) presentan valores similares de resistencia al impacto.

4.3.2. Conclusiones

Se obtuvieron compuestos auto-reforzados obtenidos por compactación en caliente de capas alternadas de PP no tejido y rafia de PP. El análisis térmico indica que parte de la capa externa de las fibras se ha fundido, constituyéndose en la matriz del material compuesto auto-reforzado.

De acuerdo a los resultados obtenidos en tracción, se obtuvieron las mejores propiedades con el compuesto moldeado a 165 °C como resultado de una mayor conservación de la estructura de fibras.

La resistencia al impacto Izod presentó un valor máximo para el compuesto **nt/raf-CC1** comparado con los compuestos obtenidos por apilamiento de láminas con refuerzo de **PPnt** y con otros compuestos auto-reforzados obtenidos con **rafia de PP** como refuerzo.

Puede concluirse que el material que presentó la combinación óptima de propiedades mecánicas entre los compuestos auto-reforzados obtenidos con el empleo de **PPnt** es el compuesto **nt/raf-CC1**, procesado por compactación en caliente a 165 °C.

Capítulo 5

ESTUDIO DE LA FRACTURA Y FALLA DE LOS COMPUESTOS AUTO-REFORZADOS

5.1. COMPORTAMIENTO A LA FRACTURA

5.1.1. Metodologías derivadas de la Mecánica de fractura

La Mecánica de Fractura es una rama de la ciencia de los materiales que se ocupa de estudiar las condiciones en las que un material falla cuando presenta una fisura preexistente. La base de la mecánica de fractura reside en la determinación de ciertos parámetros independientes de la geometría de la probeta y el ensayo. Se han desarrollado tres teorías complementarias (Gámez Pérez, 2006):

- **Mecánica de Fractura Lineal Elástica (LEFM):** cuando la fractura ocurre dentro de un rango de comportamiento elástico, es decir, en ausencia de deformación plástica.
- **Mecánica de Fractura Elasto-Plástica (EPFM):** utilizada para procesos de fractura que provienen de una deformación plástica significativa.
- **Mecánica de Fractura Post-Fluencia (PYFM):** establece como hipótesis que la propagación de la fisura transcurre siempre a través de una zona que sufrió deformación plástica previa.

En Figura 5.1 se muestran los esquemas representando las tres teorías.

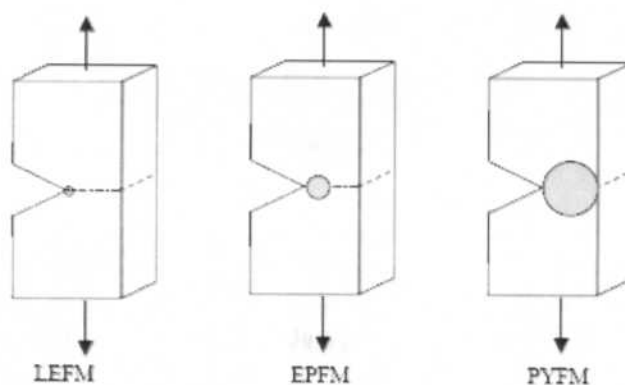


Figura 5.1. Esquemas de las tres aproximaciones de la Mecánica de Fractura.

Inicialmente fue Alan Griffith, en el año 1920, quien demostró que la resistencia a la tracción de los materiales frágiles era significativamente menor que la resistencia teórica. En

su estudio, Griffith propuso que el trabajo aplicado a un material totalmente elástico se almacena como energía potencial, de modo que para que una fisura pueda propagarse, la energía elástica almacenada debe ser superior a la energía necesaria para la creación de nuevas superficies debidas a dicha propagación. Esto se representa algebraicamente en la Ecuación 5.1 como:

$$\sigma > \sqrt{\frac{2\gamma E}{\pi a}}$$

Ecuación 5.1

Donde σ es la tensión aplicada; γ la energía de superficie; E el módulo de Young y a es la mitad de la longitud de la grieta. Esto último, se desarrolló para una placa infinita de espesor unitario con una fisura elíptica pasante en su interior, se conoce como Criterio de Griffith y es la base de la Mecánica de Fractura Lineal Elástica (LEFM).

Por su parte, Irwin dedujo las expresiones del campo elástico de tensiones alrededor de una fisura, en las cuales aparece el factor de intensidad de tensiones K_I , que depende de la geometría de la probeta. Es importante aclarar que el subíndice I corresponde al modo I de sollicitación. Los distintos modos de apertura de una fisura se pueden ver en la Figura 5.2.

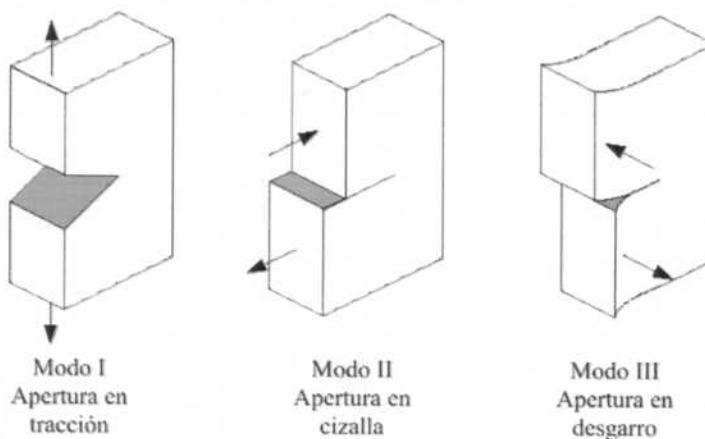


Figura 5.2. Modo de apertura de una fisura.

El modo más común es modo I, donde vale la Ecuación 5.2:

$$K_I = \frac{P}{B\sqrt{W}} f\left(\frac{a}{W}\right)$$

Ecuación 5.2

Siendo P la carga aplicada en el ensayo; B el espesor de la probeta; W , el ancho; a el tamaño de la fisura y $f(a/W)$ una función que depende de la geometría. Cuando K_I alcanza un valor crítico K_{Ic} , la fisura se propaga. Este valor es una propiedad intrínseca del material y se determina mediante ensayos utilizando probetas como las que se presentan en la Figura 5.3.

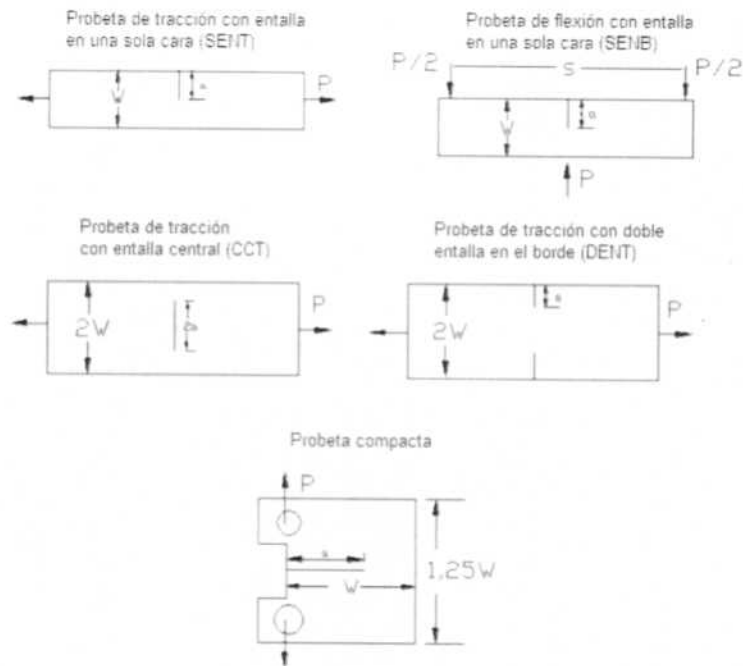


Figura 5.3. Probetas comúnmente utilizadas para determinar K_{Ic}

Cuando los materiales presentan plasticidad significativa en el vértice de la fisura, el análisis por medio de la LFM es insuficiente. Fue James Rice, en 1968, quien proporcionó un parámetro aplicable a materiales elasto-plástico no lineales llamado integral J , que sirve para medir la tenacidad cuando no hay una resistencia importante al crecimiento de una fisura. La misma es una integral de línea independiente del camino Γ que puede escribirse de la siguiente manera (Ecuación 5.3).

$$J = \int_{\Gamma} (w dy - Tt \frac{\delta u_i}{\delta x} ds)$$

Ecuación 5.3.

Donde w es la densidad de energía de deformación, T_i son las componentes del vector tracción T , u_i son las componentes del vector desplazamiento y ds es un diferencial de longitud sobre el contorno Γ .

Este parámetro también es aplicable para caracterizar el comportamiento a la fractura de materiales que presentan un comportamiento con inestabilidad dúctil, caracterizado por una caída abrupta de la carga en algún punto del registro carga-desplazamiento coincidente con el punto de fractura (Norma ASTM E1820-13, *Standard Test Method for Measurement of Fracture Toughness*).

El parámetro que corresponde en este caso, J en la inestabilidad (J_c) representa la resistencia a la propagación inestable de fisura y se calcula de la siguiente forma (ecuación 5.4):

$$J_c = \frac{U \cdot \eta}{B(W - a)}$$

Ecuación 5.4

Siendo U el área bajo la curva carga – desplazamiento y η el factor geométrico. Éste último para la probeta de tracción con doble entalla en el borde (DENT) se muestra en la Ecuación 5.5.

$$\eta = -0.06 + 5.99 \left(\frac{a}{W}\right) - 7.42 \left(\frac{a}{W}\right)^2 + 3.29 \left(\frac{a}{W}\right)^3$$

Ecuación 5.5

La relación de aspecto entre la entalla y el ancho de la probeta debe ser (Ecuación 5.6).

$$0.45 \leq \frac{a}{W} \leq 0.55$$

Ecuación 5.6

Las teorías anteriormente mencionadas no pueden ser utilizadas en materiales que presentan gran ductilidad (Figura 5.4) (Gámez Pérez, 2006) o en aquellos en que la fisura no se propaga, aún superando la tensión de fluencia. Los conceptos que permiten el estudio de este tipo de materiales, engloban la Mecánica de Fractura Post-Fluencia (PYFM), empleando la metodología del “Trabajo Esencial de Fractura”, EWF (*essential work of fracture*) El EWF fue desarrollado por Cotterell y Reddell (Cotterell y Reddell, 1977). Este enfoque se utilizó originalmente en metales dúctiles sometidos a tensiones planas y posteriormente se aplicó a polímeros.

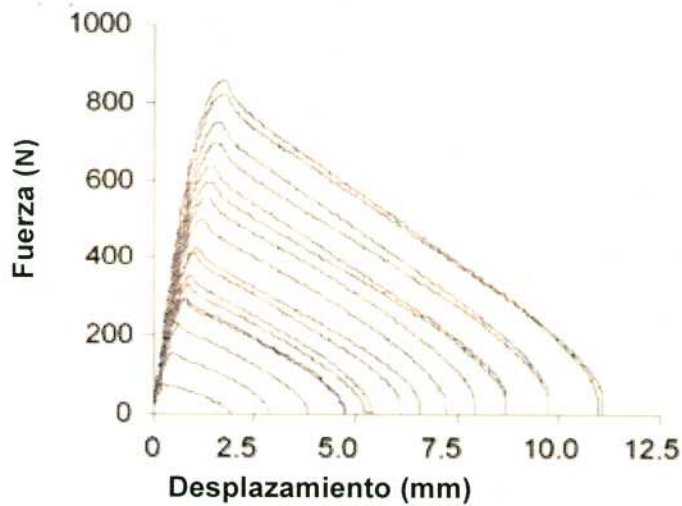


Figura 5.4. Comportamiento dúctil en fractura (Gómez Pérez, 2006).

El Trabajo Esencial de Fractura se basa en la división de la energía involucrada en el proceso de fractura de una probeta entallada (W_f) en dos términos: un término, llamado trabajo esencial (W_e), que involucra la energía necesaria para propagar la fisura (por unidad de área), y un segundo término, denominado parámetro no esencial de fractura (W_p) por unidad de volumen, que agrupa todos los fenómenos de deformación plástica que transcurren durante la fractura (Ecuación 5.7).

$$W_f = W_e + W_p$$

Ecuación 5.7

Como W_e es proporcional a la sección del ligamento $l \cdot B$ y W_p , al volumen de la zona de deformación, entonces la ecuación anterior, se puede escribir como:

$$W_f = w_e \cdot l \cdot B + \beta w_p l^2 B$$

Ecuación 5.8.

donde w_e es el trabajo de fractura específico; w_p , el trabajo plástico de deformación específico; l , la longitud del ligamento; B , el espesor de la probeta y β , el factor de forma de la zona plástica. En la Figura 5.5 (Gamez Pérez, 2006) se muestra la zona interior y la zona plástica en una probeta DENT.

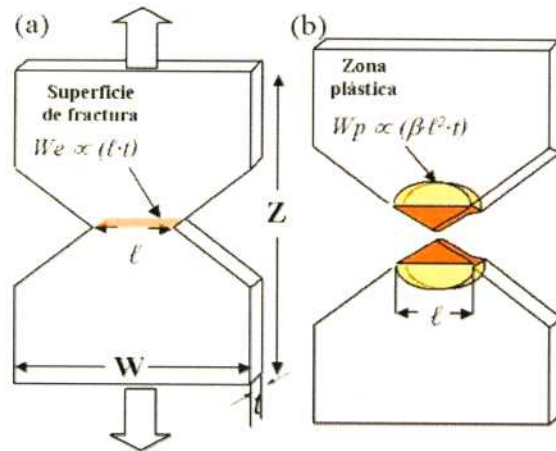


Figura 5.5. a. Zona interior. b. Zona plástica en una probeta DENT (Gamez Pérez, 2006).

Si se divide a ambos lados de la Ecuación 5.8. por la sección del ligamento $l \cdot B$, se obtiene el trabajo específico de fractura (ecuación 5.9).

$$w_f = w_e + \beta w_p l$$

Ecuación 5.9.

Para cada tamaño de ligamento remanente (l) se debe calcular el trabajo específico de fractura, dividiendo el área bajo la curva del gráfico carga-desplazamiento por la sección transversal del ligamento ($l \cdot B$). Luego se grafica en función de la longitud del ligamento y se obtienen rectas como las que se muestran en la Figura 5.6, donde la pendiente es βw_p y la ordenada al origen es w_e , que resulta ser entonces una constante del material que sólo depende del espesor de la probeta.

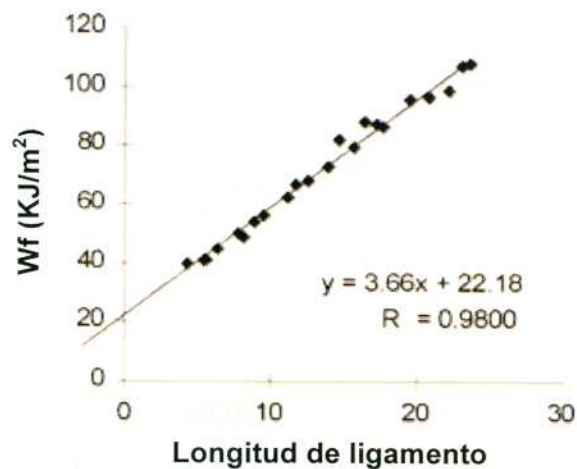


Figura 5.6. Trabajo esencial de fractura específico en función del tamaño del ligamento (Gamez Pérez, 2006).

5.1.2 Experimental

Las probetas utilizadas en este trabajo fueron del tipo DENT, de 50 mm de longitud, cortadas a partir de placas de aproximadamente 2 mm espesor. Las entallas se maquinaron perfectamente alineadas con una entalladora Bausch & Lomb Optical Co. N°9144 (Figura 5.7). En tanto, los ensayos de fractura se realizaron en modo I con un dinamómetro Instron 5985 (Figura 5.8) a una velocidad de 10 mm/min, a temperatura ambiente.



Figura 5.7. Entalladora Bausch & Lomb Optical Co (Mendez, 2013).



Figura 5.8. Dinamómetro Instron 5985 (www.instron.us)

5.1.3. Resultados y discusión

Para este estudio se ensayaron las probetas de los compuestos *r/nt/raf-AL1* y *nt/raf-CC1*, que presentaron las mejores propiedades en tracción. Los materiales ensayados en fractura exhibieron un comportamiento con inestabilidad dúctil caracterizado por una abrupta caída de la carga hasta cero en algún punto del registro carga-desplazamiento (punto de inestabilidad) coincidente con la fractura. En la Figura 5.9 se observan las curvas carga-desplazamiento de ambos compuestos. En base al comportamiento presentado por los materiales, se adoptó el parámetro J_c crítico en la inestabilidad (J_c) para caracterizar su comportamiento a la fractura. Los valores de J_c se muestran en la Tabla 5.1 con la desviación estándar correspondiente.

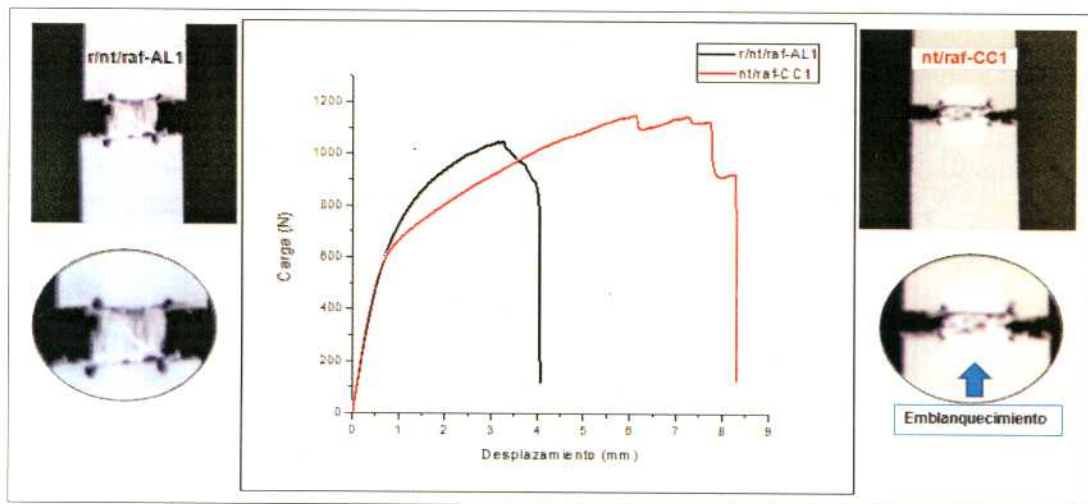


Figura 5.9. Curvas carga-desplazamiento.

Tabla 5.1. Parámetro J en la inestabilidad.

Muestra	J_c (KJ/m ²)
<i>r/nt/raf-AL1</i>	195 (42) *
<i>nt/raf-CC1</i>	309 (169) *

*Desviación estándar.

Se puede observar que ambos compuestos exhiben una caída escalonada de la carga (*pop-ins*) a partir del máximo, antes de la inestabilidad, lo que sugiere la presencia de un mecanismo de propagación donde se producen sucesivos frenados y aceleraciones de la fisura (mecanismo tipo *stick-slip*). En esos casos, la falla ocurre por delaminación y arranque de los refuerzos (*tape pullout*) y la carga cae abruptamente luego de la fractura, quedando una pequeña carga remanente correspondiente a fibras de mayor longitud que han quedado ligadas. Sin embargo, el compuesto obtenido por compactación en caliente (*nt/raf-CC1*)

presenta mayores escalones de carga y un marcado emblanquecimiento lateral de las probetas, que evidencia mayor daño en este caso y en consecuencia, se absorbe más energía lo que conduce a un valor significativamente superior del parámetro J_c .

5.1.4. Conclusiones

Se estudió el comportamiento a la fractura y la falla de los compuestos que exhibieron mejor comportamiento en tracción a través de la aplicación de la Mecánica de Fractura.

Ambos compuestos analizados (**r/nt/raf-AL1** y **nt/raf-CC1**), presentaron un comportamiento a la fractura con inestabilidad dúctil, caracterizado por curvas carga-desplazamiento con una caída abrupta de la carga en algún punto coincidente con el punto de fractura. En consecuencia, se adoptó el parámetro J en la inestabilidad para caracterizar el comportamiento a fractura de estos materiales.

El compuesto obtenido por compactación en caliente, exhibió una resistencia a la propagación inestable de fisura mucho mayor que el compuesto obtenido por apilamiento de láminas y moldeo por compresión.

Ambos compuestos fallaron por delaminación y arranque de los refuerzos como se evidencia en sus registros carga-desplazamiento y en la observación macroscópica de las probetas ensayadas. Además, las muestras del compuesto consolidado por compactación en caliente, exhibieron un marcado emblanquecimiento lateral que indica mayor daño y, en consecuencia, mayor energía absorbida en este caso a través de los mecanismos de daño mencionados.

Finalmente, a partir de los resultados de este capítulo y del comportamiento a la tracción e impacto exhibido por el compuesto **nt/raf-CC1**, se desprende que este material es el más promisorio para aplicaciones estructurales más exigentes.

5.2. ANÁLISIS POR EMISIÓN ACÚSTICA

5.2.1. Introducción

La emisión acústica (EA) es un fenómeno que tiene lugar cuando un material es sometido a por ejemplo solicitaciones térmicas o mecánicas. Un área con defectos es un área con concentración de tensiones en la que, una vez estimulada, se produce una redistribución de estas tensiones con liberación de energía en forma de ondas mecánicas transitorias. La técnica de EA consiste en detectar estas perturbaciones del medio utilizando sensores piezoeléctricos que transforman la energía mecánica en energía eléctrica. Estas señales se digitalizan y almacenan para su posterior análisis a través de sus parámetros característicos. En la Figura 5.10 se esquematiza el proceso de emisión acústica.

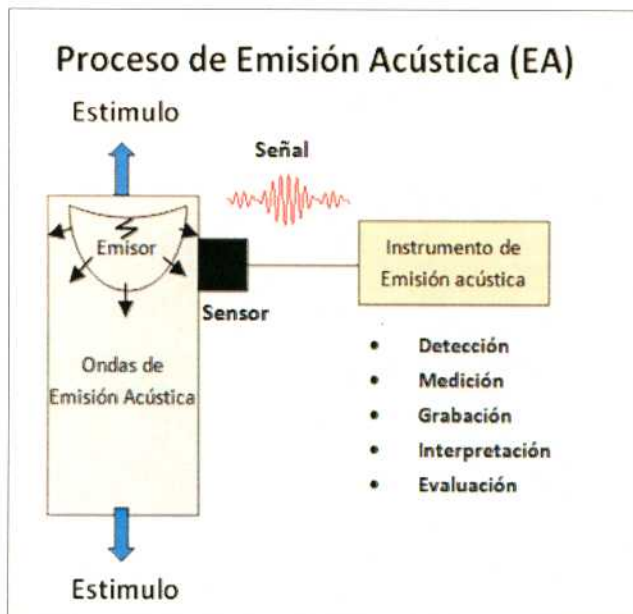


Figura 5.10. Proceso de emisión acústica.

En el caso de materiales compuestos, la emisión acústica acoplada a los ensayos de tracción permite evaluar el nivel de consolidación de material, como así también el modo de falla. Barré y Benzeggagh (Barré y Benzeggagh, 1994) ensayaron PP reforzado con fibra de vidrio, y observaron que la amplitud de la señal acústica variaba con los diferentes modos de falla. Por otro lado Kumosa y col. (Kumosa y col 1987), también utilizaron este material y mediante la amplitud de los eventos acústicos, discriminaron los distintos tipos de falla, e indicaron que los eventos de baja amplitud estaban asociados con la fisuración de la matriz, mientras que los eventos de alta amplitud se relacionaban con la fractura de las fibras.

En cuanto a los materiales auto-reforzados se utilizó la técnica de EA para estudiar las fallas (Romhány y col., 2007), registrando los eventos emitidos por el material a través del ensayo de tracción. Mediante este método se estudió la consolidación de materiales compuestos, analizando la cantidad de eventos acumulativos y la forma de las curvas. Se concluyó que cuanto mejor sea la consolidación del compuesto, menos eventos se registrarán.

Izer y col. (Izer y col, 2010) estudiaron los mecanismos de falla en diferentes compuestos de PP auto-reforzados mediante emisión acústica. Utilizaron distintas matrices de PP y tela tejida como refuerzo procesados con la técnica de apilamiento de láminas o *film stacking*. Emplearon distintas temperaturas para obtener diferentes consolidaciones entre matriz y refuerzo. En la Figura 5.11 se muestran los resultados obtenidos por Izer y col (2010). Sobre la base de los resultados de esta investigación, se concluyó que el número de eventos depende de la adhesión entre las fases. A medida que mejora la adherencia matriz -refuerzo, el número de eventos disminuye. Además, la forma de los eventos acumulados de EA frente a la curva de deformación también depende de la adhesión entre las fases. Para materiales compuestos bien consolidados, los eventos asociados con rotura de la fibra sólo aparecieron cerca de fractura final. Por otro lado los resultados revelaron que los eventos de baja amplitud (40-50 dB) son generados por delaminación y despegue de las fibras de la matriz, mientras que los eventos de gran amplitud (más de 65 dB) están asociados con la fractura de las fibras.

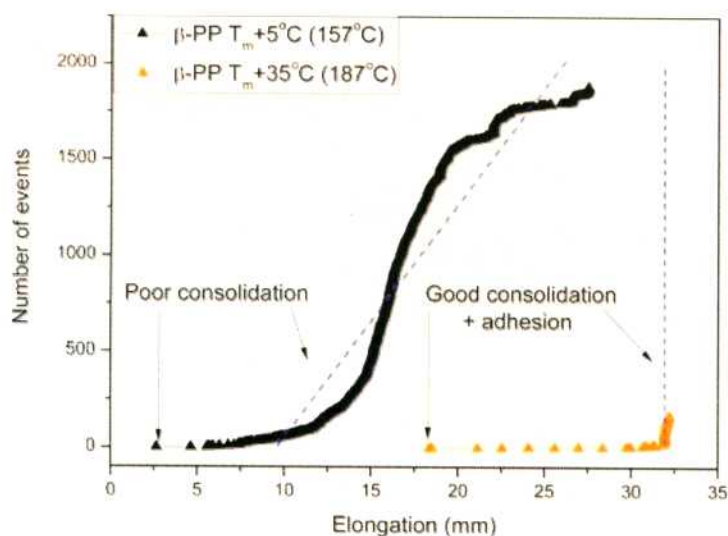


Figura 5.11 Número de eventos en función del desplazamiento (Izer y col, 2010)

5.2.2. Experimental

Con el fin de obtener información sobre el modo de falla y la calidad de consolidación, se utilizó la técnica de emisión acústica durante los ensayos de tracción con un equipo VN525 de la empresa VN Ensayos No Destructivos. El umbral se fijó en 40 dB para filtrar ruidos de ambiente, y la amplitud de referencia del dispositivo fue entre 4-5 V. El sensor piezoeléctrico se colocó en la zona central de la muestra. Se colocó grasa siliconada para proveer un medio de transmisión del sonido entre la superficie de la muestra y el sensor, ya que el aire atenúa fuertemente las vibraciones sonoras. Se registraron las amplitudes y eventos acumulados. La configuración del ensayo se presenta en la Figura 5.12 (Méndez, 2013).

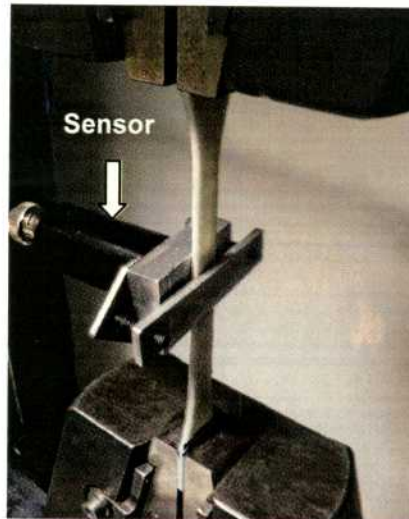


Figura 5.12 Configuración de los ensayos de emisión acústica.

5.2.3. Resultados y discusión

Para la caracterización por emisión acústica sólo se seleccionaron las muestras que mejores propiedades mecánicas presentaron para cada tipo de procesamiento y de refuerzo utilizado, que corresponden a los compuestos **r/nt-AL2**, **r/nt/raf-AL1** y **nt/raf-CC1**.

Como se mencionó anteriormente se realizaron ensayos de tracción para poder generar emisiones acústicas que nos permitan identificar los mecanismos de falla de los materiales compuestos. Se analizaron los eventos acumulados en función de la deformación y por otro lado, se estudió la amplitud de las emisiones. En las Figuras 5.13 a 5.18 se presentan los resultados obtenidos.

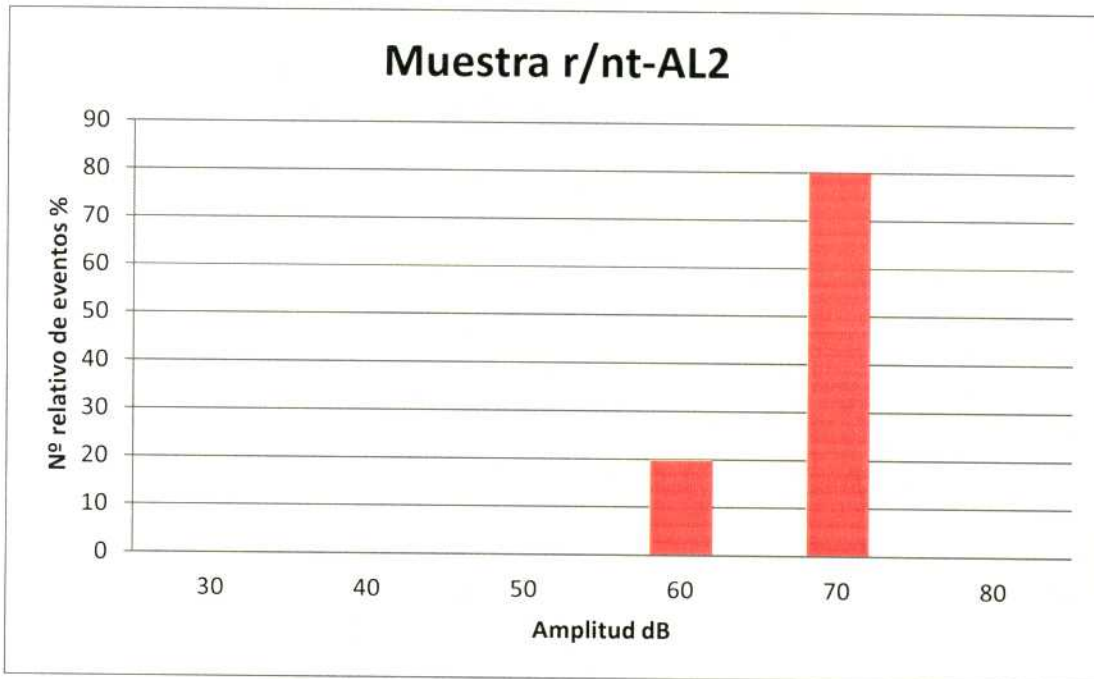


Figura 5.13. Número relativo de eventos en función de la amplitud (r/nt-AL2)

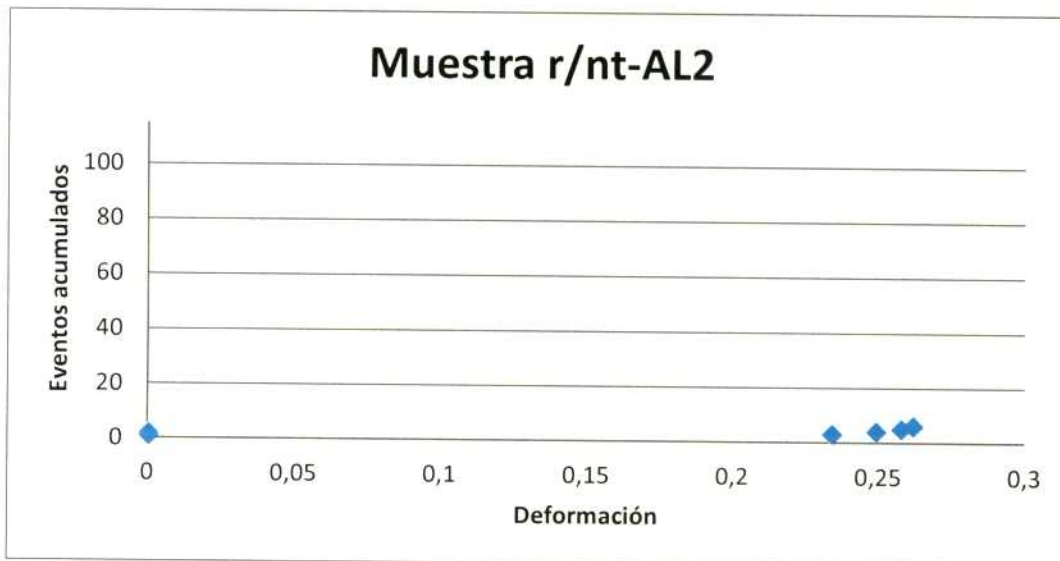


Figura 5.14 Eventos acumulados en función de la deformación de la muestra r/nt-AL2.

A pesar de que durante el ensayo de la muestra **r/nt-AL2** la mayoría de las emisiones (80%) presentan amplitudes de 70 db (Figura 5.13), lo que puede asociarse con la fractura del refuerzo, el número total de emisiones es muy bajo (Figura 5.14). Esto indica que existen muy pocas fibras en este material y que la adhesión entre refuerzo y matriz es elevada.

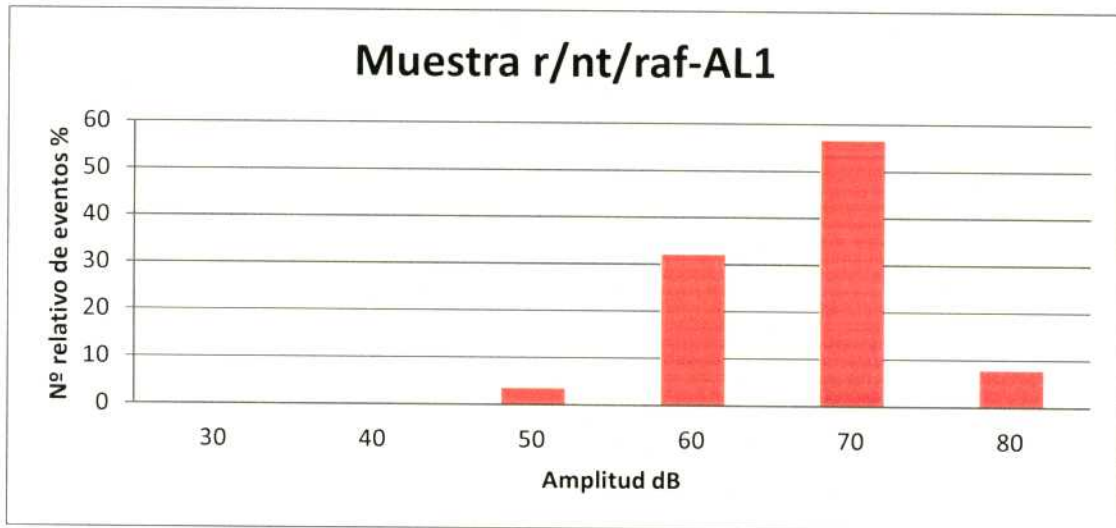


Figura 5.15 Número relativo de eventos en función de la amplitud (r/nt/raf-AL1).

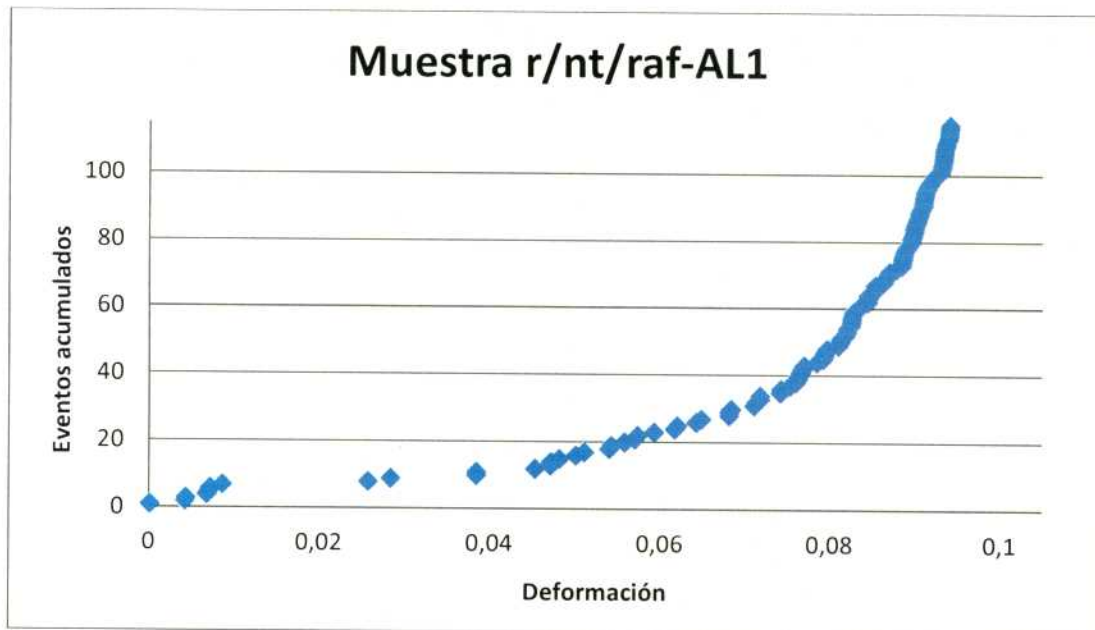


Figura 5.16. Eventos acumulados en función de la deformación de la muestra r/nt/raf-AL1

En la Figura 5.15 se observa que la muestra **r/nt/raf-AL1** presentó emisiones de gran amplitud (60% de 70 db), llegando incluso algunas emisiones a alcanzar 80 db, lo que indicaría que uno de los principales mecanismos de falla presentes en este material es la fractura de las fibras. Sin embargo, también se observan emisiones de menor amplitud que se corresponderían con el fenómeno de delaminación y despegue de fibras. Además, en la Figura 5.16, se puede apreciar que un gran número de emisiones se presentan cerca del final del ensayo lo que indica una adhesión relativamente buena entre el refuerzo y la matriz.

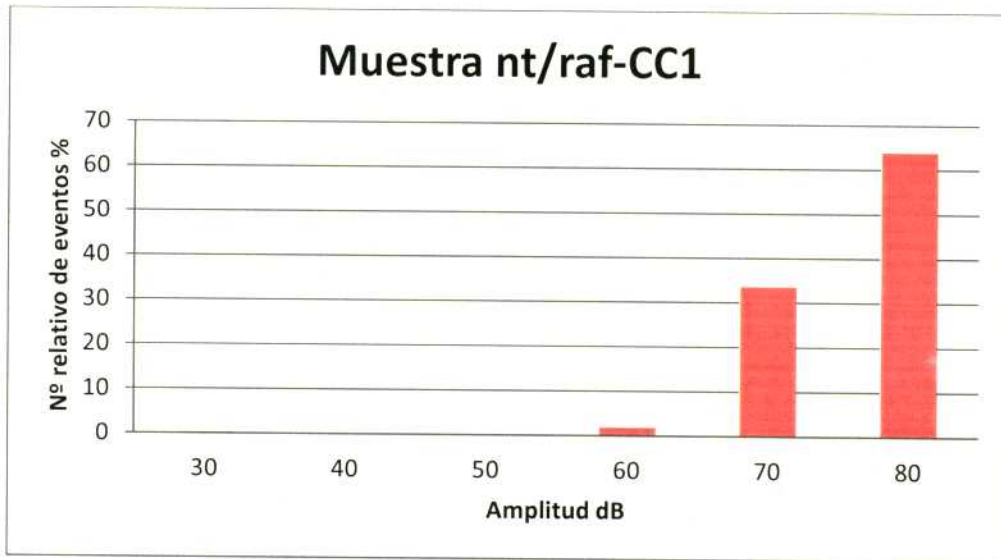


Figura 5.17. Número relativo de eventos en función de la amplitud (nt/raf-CC1)

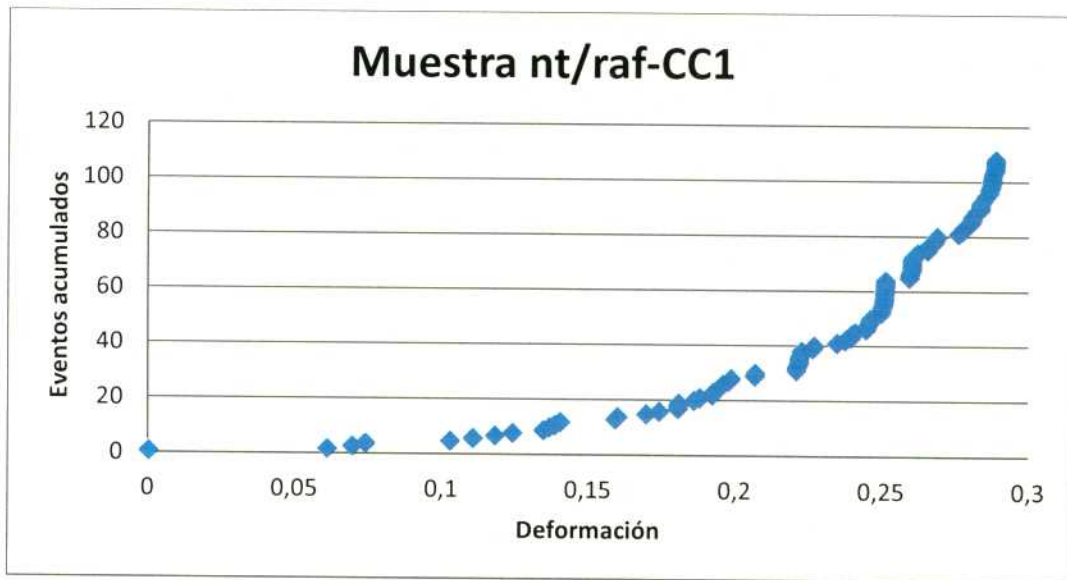


Figura 5.18 Eventos acumulados en función de la deformación de muestra nt/raf-CC1.

En la Figura 5.17 se observa que en la muestra **nt/raf-CC1** la amplitud alcanzada por la mayoría de las emisiones fue de 70-80 dB lo que indica que el mecanismo principal de falla es la fractura de fibras. Sin embargo, si bien el número relativo de eventos de baja amplitud es despreciable, la presencia de daño en la probetas durante el ensayo y los escalones de carga en los registros carga-desplazamiento, sugieren que no sólo existe fractura de fibras en este material, sino que también ocurre delaminación y despegue del refuerzo de la matriz. Además, el número de eventos acumulados aumenta gradualmente con la deformación (Figura 5.18), lo que indica que la adhesión entre las fases es menor que en el caso anterior en correspondencia con los mecanismos de daño presentes en el material y su comportamiento a la fractura.

5.2.3. Conclusiones

Se analizaron los mecanismos de falla y la adhesión interfacial por emisión acústica en el caso de los compuestos seleccionados en función de su comportamiento en tracción dentro de cada grupo de materiales estudiados en esta tesis. Se correlacionaron los resultados de emisión acústica con la respuesta de los materiales en los ensayos de fractura.

Se observó que el material sin rafia obtenido por apilamiento de láminas **r/nt-AL2**, presentó muy pocos eventos de gran amplitud en su mayoría, lo que indica que la consolidación es buena y que el número de fibras presentes en el material es muy reducido.

El material con rafia y no tejido obtenido por apilamiento de láminas (**r/nt/raf-AL1**), en cambio, presentó eventos de gran amplitud y otros menos de menor amplitud, que se corresponden con la fractura de fibras y la delaminación y el despegue del refuerzo, respectivamente. En este material, además, la consolidación es relativamente buena.

Por último, en el material compactado en caliente (**nt/raf-CC1**), el mecanismo de daño dominante es la fractura de fibras, aunque existen también otros mecanismos tales como delaminación y despegue del refuerzo que contribuyen en gran medida a la mayor resistencia a la propagación inestable de fisuras en el material. La adhesión interfacial en este caso es menor.

ESTUDIO DE LA RECICLABILIDAD DE LOS COMPUESTOS AUTO-REFORZADOS

6.1. INTRODUCCIÓN

Como se ha mencionado, una de las ventajas que presentan los materiales compuestos auto-reforzados respecto a los compuestos tradicionales es su reciclabilidad. Al estar constituidas tanto matriz como fibras de materiales termoplásticos, esto permite su reprocesamiento en los equipos tradicionales de transformación de plásticos.

Izer (Izer, 2010) estudió la reprocesabilidad de compuestos auto-reforzados de PP, utilizando como refuerzo **rafia de PP**. Realizó un reprocesamiento del material utilizando una extrusora doble tornillo, sometiendo al mismo a cinco ciclos de procesado, estudiando la influencia del reprocesamiento sobre las propiedades del material final. Observó que el material compuesto auto-reforzado de PP puede ser total y fácilmente reprocesado. Las propiedades mecánicas no se vieron modificadas incluso luego de los 5 ciclos de reprocesamiento

En el presente trabajo, el estudio de la reciclabilidad se realizó con los compuestos reforzados simultáneamente con **PPnt** y **rafia de PP** obtenidos por los dos procesos utilizados: apilamiento de láminas (**r/nt/raf-AL1**) y compactación en caliente (**nt/raf-CC1**).

El estudio se enfocó en dos partes:

- Reprocesamiento de los compuestos **r/nt/raf-AL1** y **nt/raf-CC1** en cámara de mezclado, y el estudio de las propiedades mecánicas y térmicas del material reciclado comparadas con la matriz de **PPr**.
- Obtención de nuevas placas de material compuesto auto-reforzado por la técnica de apilamiento de láminas utilizando como matriz películas obtenidas de los materiales reciclados, y como refuerzo telas comerciales de PP tejidas y no tejidas. Comparación de las propiedades térmicas y mecánicas con los compuestos **r/nt/raf-AL1** y **nt/raf-CC1**.

El primer punto está orientado a estudiar el comportamiento del material compuesto auto-reforzado reciclado, que podrá utilizarse en otras aplicaciones.

En el segundo punto se enfoca a encontrar una aplicación al material reciclado, utilizándolo como matriz en un material compuesto auto-reforzado.

6.2. REPROCESAMIENTO DE LOS COMPUESTOS AUTO-REFORZADOS

6.2.1. Reprocesamiento en cámara de mezclado

Para el reprocesamiento de los compuestos auto-reforzados **r/nt/raf.AL1** y **nt/raf-CC1**, se trabajó con un mezclador discontinuo Brabender Plasticorder, con una cámara de mezclado de 30 cm³ de capacidad y muelas contrarrotantes (Figura 6.1.).

El principio de funcionamiento de un mezclador discontinuo como el equipo Brabender utilizado, implica la generación de un alto esfuerzo de corte entre los elementos de mezclado – las muelas – y las paredes de la cámara. El alto esfuerzo de corte al que se somete el material, produce la plastificación del mismo, y logra una excelente dispersión de los polímeros a mezclar.

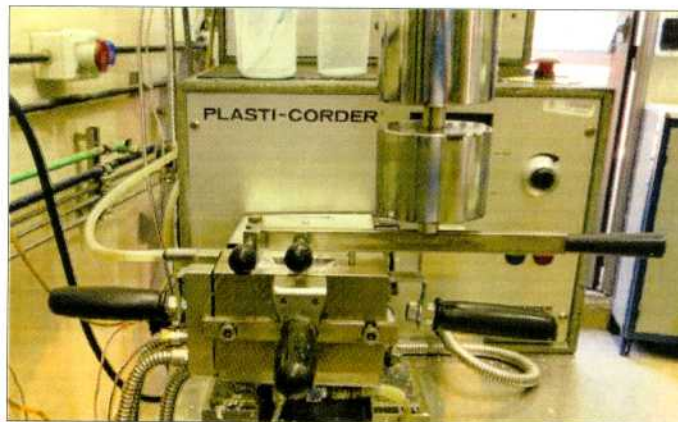


Figura 6.1.: Cámara de mezclado Brabender.

Las placas de los compuestos auto-reforzados se trozaron de un tamaño tal que fuera posible alimentar a la cámara de mezclado. Para el reprocesamiento se trabajó a 190 °C, fijando la velocidad de rotación de las muelas a 60 rpm, y el tiempo de mezclado a torque constante de 5 minutos. Con el material obtenido se prepararon películas por moldeo por compresión en una prensa hidráulica calefaccionada, trabajando a 180 °C durante 5 minutos.

Las películas moldeadas se identificaron como:

- **PR1**, Película obtenida a partir del Reciclado del compuesto **r/nt/raf-AL1**
- **PR2**, Película obtenida a partir del Reciclado del compuesto **nt/raf-CC1**

6.2.2. Resultados y discusión

Análisis térmico

En la Figura 6.2 se presentan los termogramas correspondientes a la primera y segunda corrida de calentamiento y al enfriamiento de la película obtenida del material reciclado **PR1**.

En esta figura se observa durante la primera corrida de calentamiento una endoterma de fusión, cuyo máximo (T_f) se encuentra a 165 °C, y se corresponde con el valor de temperatura de fusión del PP homopolímero proveniente del **PPnt** y de la **rafia de PP**. La endoterma presenta además un pequeño hombro a 155 °C, que se asocia con la temperatura de fusión de los cristales del copolímero al azar **PPr**. El porcentaje de cristalinidad calculado para esta primera endoterma fue del 42 %. Al realizar el enfriamiento a 5°C/min, se observa una única exoterma de cristalización, y durante el segundo calentamiento la temperatura de fusión observada es de 160 °C, con un porcentaje de cristales de 47 %. Esto estaría indicando miscibilidad de los componentes PP homopolímero y copolímero en estado fundido, que, al enfriarse a una velocidad de 5 °C/min co-cristalizan, observando durante el calentamiento una única endoterma de fusión a una temperatura intermedia entre las temperaturas de fusión del PP homopolímero y copolímero.

La diferencia en la temperatura de fusión observada entre la primera y la segunda corrida de calentamiento se debe a la velocidad de enfriamiento a la que fue sometido el material. En el caso de la lámina analizada en la primera corrida, la velocidad de enfriamiento por circulación de agua al obtener la película en la prensa hidráulica calefaccionada, es mayor (aproximadamente 20 °C/min) que en el caso del enfriamiento realizado dentro del DSC, a 5 °C/min. En el primer caso, la velocidad de enfriamiento no permite a las cadenas de homo y copolímero co-cristalizar, por lo que se producen dos poblaciones de cristales correspondientes al homo y al copolímero. La co-cristalización de α -PP y PP copolímero al azar es reportada por otros autores (Kim y col., 1999; Izer, 2010). La co-cristalización lleva a la formación de cristales con menor espesor lamelar respecto al componente de mayor temperatura de fusión, por lo que lleva a una fusión a una temperatura intermedia entre la de los componentes de la mezcla, que dependerá de la composición de la mezcla. El porcentaje en masa de cada uno de los componentes para el caso de la muestra **PR1** fue de 70 % m/m de **PPr**, 8 %m/m de **PPnt** y 22 % m/m de **rafia de PP**, por lo que la relación entre PP copolímero y PP homopolímero sería 70 / 30 en masa respectivamente.

•

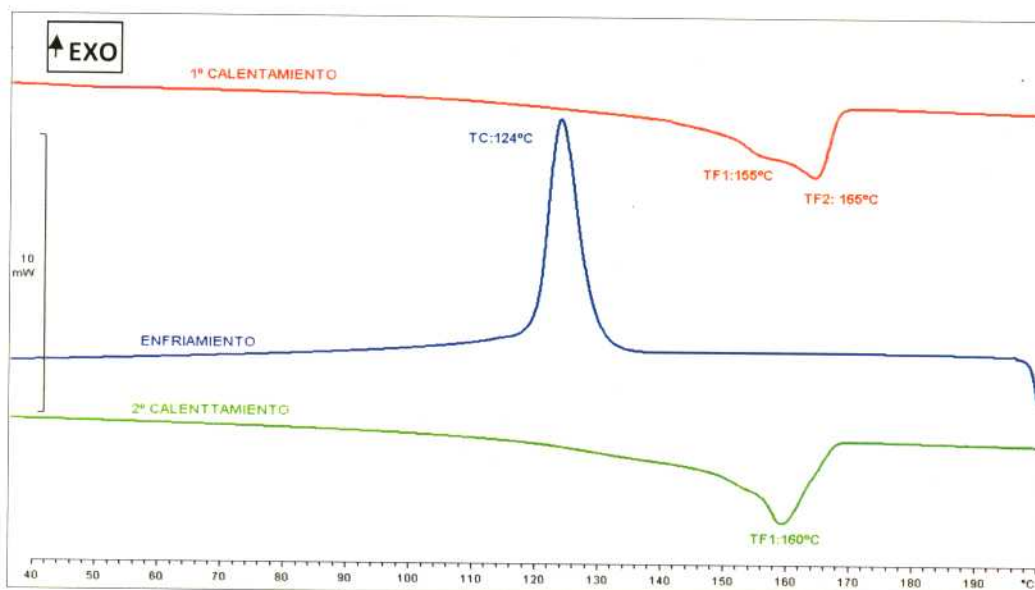


Figura 6.2. Termogramas de PR1

En la Figura 6.3 se presentan los termogramas de las tres corridas de DSC correspondientes a la película obtenida del material reciclado **PR2**. Se observa la endoterma de fusión, a 164 °C, que se corresponde con la temperatura de fusión del PP homopolímero proveniente de ambos refuerzos.

En el caso de la muestra **PR2**, el porcentaje de cada material constituyente fue de 18% m/m de PPnt y 82% m/m de rafia de PP. El porcentaje de cristalinidad en el primer calentamiento fue de 37% para **PR2**.

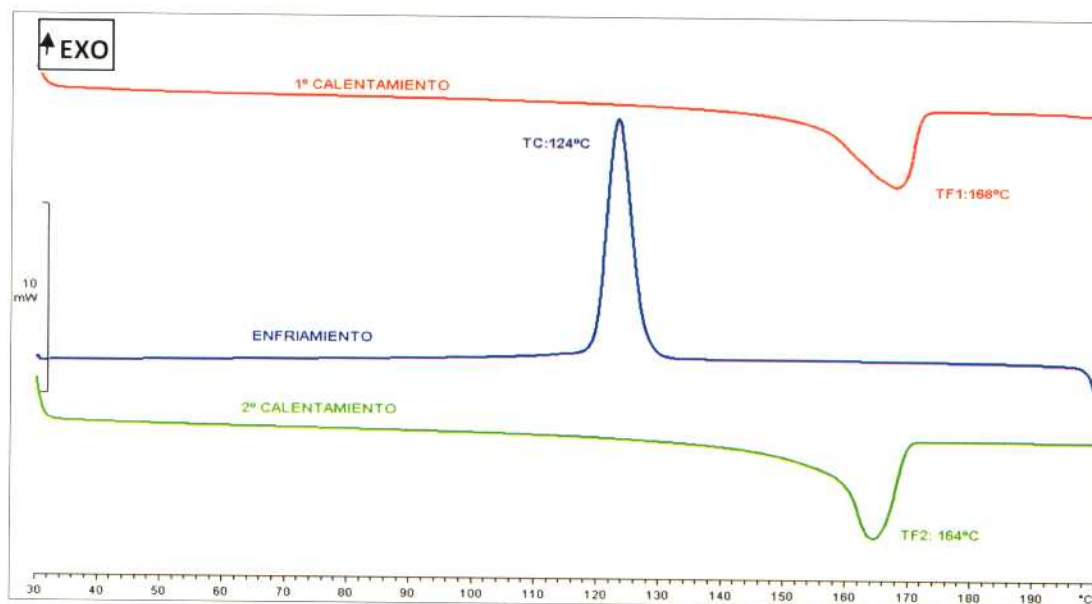


Figura 6.3. Termogramas de PR2

Comportamiento a la tracción

En la Figura 6.4 se presentan las curvas tensión-deformación (σ vs ϵ) de las muestras PR1, PR2 y PPr. Los resultados obtenidos de módulo elástico (E), tensión máxima (σ_{max}) y deformación a la rotura (ϵ_r) se listan en la Tabla 6.1.

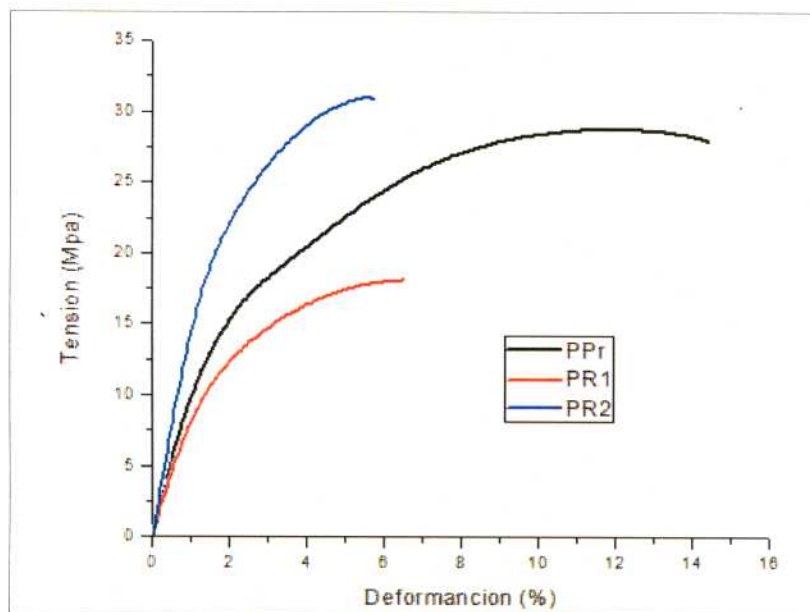


Figura 6.4. Curva tensión-deformación de PR1, PR2 y PPr

Tabla 6.1. Propiedades mecánicas en tracción de PR1, PR2 y PPr.

Muestra	E(MPa)	σ_{max} (MPa)	ϵ_{max} (%)
PR1	917 (152)*	19 (4)*	6 (1)*
PR2	1614 (89)*	31 (1)*	5 (1)*
PPr	1040 (22)*	27 (1)*	15 (2)*

* Desviación estándar

Para la película PR1, se observa una disminución tanto del módulo como de la resistencia a la tracción. La disminución observada podría ser consecuencia de cierto grado de degradación durante el proceso de reciclado.

La película PR2 presentó una tensión mayor que el PPr y un módulo de 1600 MPa, que es consistente con el valor de módulo de un PP homopolímero (Pasquini, 2005).

El PP es susceptible a sufrir tanto degradación mecánica como degradación térmica oxidativa (Mark y col., 1986) La reacción de iniciación de la degradación lleva a la formación de un radical alquilo, ya sea por efecto de la energía mecánica a la que es sometido por ejemplo

durante un procesamiento, o por reacción con oxígeno, tal como se especifica en las ecuaciones 6.1 y 6.2. respectivamente (Pasquini, 2005).



En la degradación térmica oxidativa, la exposición del material a altas temperaturas y una atmósfera de oxígeno llevan a rotura de cadena con formación de carbonilos terminales (Pasquini, 2005), que no se forman cuando ocurre degradación mecánica (Martini y col, 2006). Por lo tanto, la aparición de carbonilos en el material estaría indicando que el mismo sufrió degradación térmica oxidativa.

Para analizar si existió degradación oxidativa con rotura de cadena, se realizó un espectrograma por FTIR a la película **PR1** para comprobar la presencia de carbonilos. En la Figura 6.5. se presenta el espectrograma obtenido. Se pueden observar las bandas de absorción correspondientes al PP, así como las bandas correspondientes al carbonato, proveniente de la rafia. Se observa además la presencia de una banda a 1722 cm^{-1} , que no proviene del PP ni de la rafia de PP, asignable a la presencia de grupos carbonilos. Esto estaría indicando que hubo cierto grado de degradación en el material, que llevó a una escisión de cadena con formación de grupos carbonilos terminales.

Como ambos materiales fueron procesados en las mismas condiciones de tiempo y temperatura, se realizó también un espectrograma de FTIR a la película **PR2**, observándose también la banda asignable a carbonilos, aunque de menor intensidad (Figura 6.6). La presencia de carbonilos en ambas muestras estaría indicado que en las condiciones de procesamiento utilizadas, ambos materiales sufrieron degradación térmica oxidativa. Sin embargo, en el caso de la película **PR2** no se evidencian efectos significativos de la degradación en sus propiedades mecánicas.

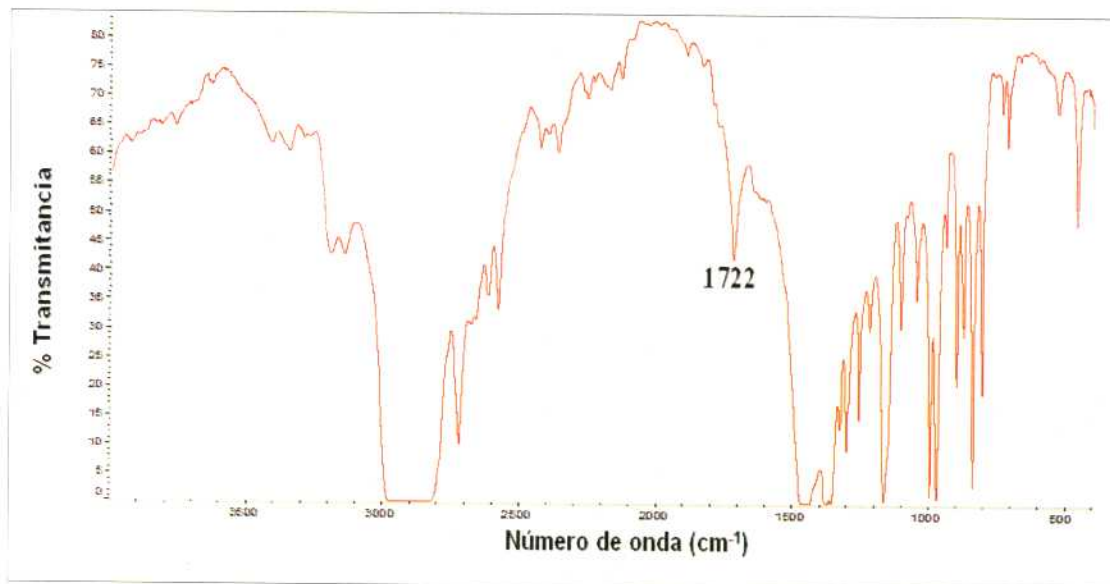


Figura 6.5. Espectrograma de la película PR1

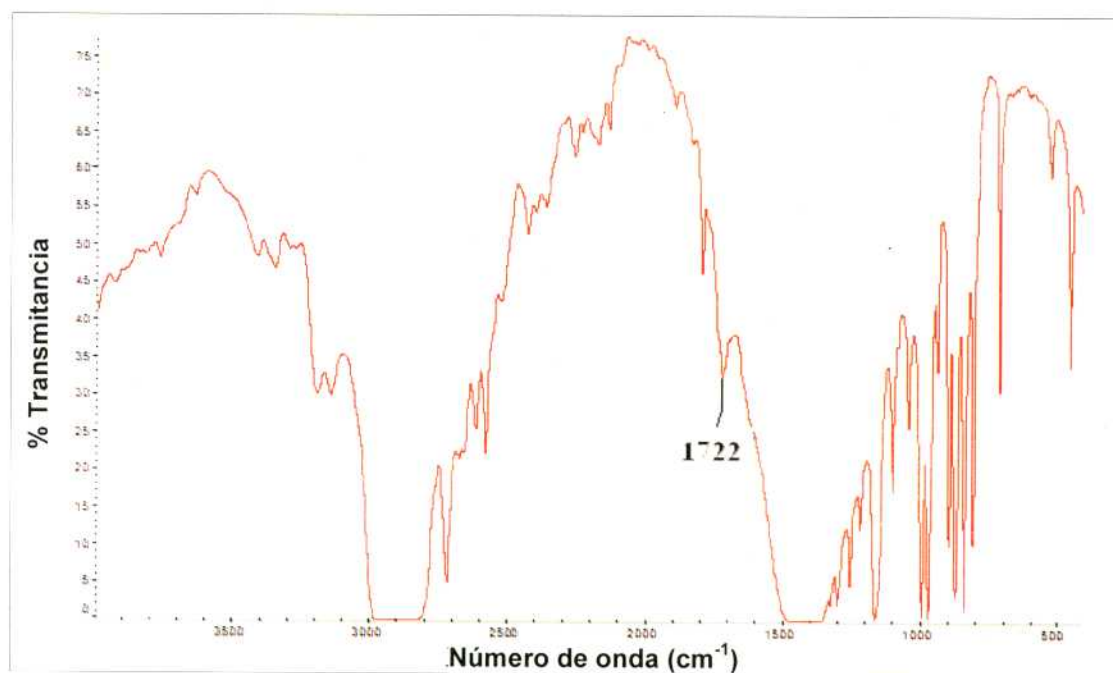


Figura 6.6 Espectrograma de la PR2

El PP es muy susceptible a la degradación térmica oxidativa por lo que siempre debe ser utilizado con el agregado de antioxidantes adecuados (Mark y col., 1986). En el estudio de reciclabilidad realizado por extrusión por Izer (Izer, 2010) no se observaron cambios en las propiedades mecánicas, aún luego de 5 ciclos de reprocesamiento. En nuestro caso, a pesar de que sólo han sido sometidos a un ciclo de reprocesamiento, el hecho de no haber agregado antioxidantes para realizar el reciclado a 190 °C en la cámara de mezclado Brabender, llevó a tener cierto grado de degradación en el material. Al trabajar en cámara de mezclado, es más factible la presencia de oxígeno en contacto con el material fundido que en el estudio presentado por Izer, en el que los reprocesamientos fueron realizados en una extrusora Brabender Plasti-Corder PL 2100 de doble tornillo.

6.3. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS AUTO-REFORZADOS UTILIZANDO MATERIAL RECICLADO COMO MATRIZ

6.3.1. Obtención de placas

A pesar del efecto de degradación observado en las películas recicladas, las mismas se utilizaron para la producción de nuevo compuesto auto-reforzado. Se busca evaluar si aún en estas condiciones, menos favorables para el caso de la película **PR1** en la que han disminuido sus propiedades mecánicas, las mismas son factibles de tener una aplicación como la producción de compuestos auto-reforzados.

A partir de las películas obtenidas **PR1** y **PR2** se procedió a moldear placas de material compuesto auto-reforzado, trabajando con dos sistemas:

(i) Moldeo por apilamiento de láminas, utilizando como matriz la película **PR1**, y como refuerzo **PPnt** y **rafia de PP**, a fin de compararlo con el compuesto **r/nt/raf-AL1**. Al material así obtenido se lo denominó **CR1**.

(ii) Moldeo por apilamiento de láminas utilizando como matriz la película **PR2** y como refuerzo rafia, a fin de compararlo con el compuesto **nt/raf-CC1**. Al material así obtenido se lo denominó **CR2**.

La composición del compuesto **CR1**, puede describirse en forma similar a los compuestos previamente desarrollados como **PR1/nt/raf-AL**. En el caso del compuesto cuya matriz estaba constituida por **PPr (r/nt/raf-AL1)**, el moldeo se realizó a 155 °C, ya que se necesitaba fundir la matriz de copolímero. En el caso del compuesto **CR1**, es necesario fundir la matriz constituida por láminas de **PR1**. Para asegurar la fusión completa de las láminas intercaladas de **PR1**, cuya temperatura de fusión se observó a 165 °C, se fijó la temperatura de moldeo del compuesto **CR1** en 170 °C.

La composición del compuesto **CR2** puede describirse como **PR2/raf-AL**. En este caso, queremos comparar sus propiedades con el compuesto **nt/raf-CC1**. El cambio en el proceso de obtención, de compactación en caliente (CC) a apilamiento de láminas (AL), radica en que este último compuesto (**nt/raf-CC1**) es una compactación en caliente de fibras tejidas y no tejidas. En tanto, el compuesto **CR2** está constituido por láminas de **PR2** intercaladas con un refuerzo de fibras tejidas. En este caso, se decidió trabajar en las mismas condiciones de procesamiento que las utilizadas en el compuesto **nt/raf-CC1**, es decir a una temperatura de consolidación de 165 °C.

En la tabla 6.2 se resumen las condiciones de procesamiento.

Tabla 6.2.: Condiciones de procesamiento de los compuestos CR1 y CR2

Denominación	Temperatura (°C)	Láminas de PPnt	Láminas de rafia de PP	Láminas de PR	t ₁ (s)	t ₂ (s)
CR1	170	3	2	6	30	30
CR2	165		5	4	600	30

6.3.2. Resultados y discusión

Morfología

La crio-fracturación de estos compuestos presentó las mismas dificultades que en los anteriores compuestos con **rafia de PP** como refuerzo. Las micrografías presentadas corresponden a las mejores superficies de fractura frágil que se lograron obtener.

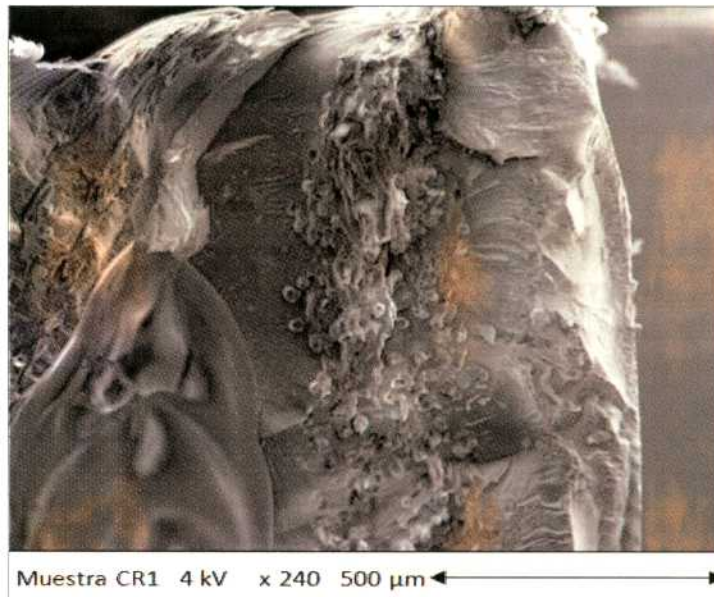
En la Figura 6.7. se presentan micrografías obtenidas del compuesto **CR1**. A diferencia de las micrografías obtenidas para el compuesto **r/nt/raf-AL1**, aquí se observan claramente las fibras correspondientes al **PPnt**. A pesar de que la temperatura de moldeo del compuesto **CR1** fue más alta que para **r/nt/raf-AL1** (170 °C y 155 °C respectivamente) en este caso las fibras de **PPnt** se conservan en mayor proporción. Una diferencia entre ambos compuestos radica en el material constituyente de la matriz, que en el caso del compuesto **CR1** presenta un 70% m/m de PPr y 30% m/m de PP homopolímero, contra la matriz 100% PPr del compuesto **r/nt/raf-AL1**.

La observación nítida de las fibras de **PPnt** en el compuesto **CR1** indica que las fibras de **PPnt** no permanecieron el tiempo suficiente a la temperatura necesaria para llegar a su fusión completa. La diferencia de temperatura de moldeo utilizada entre ambos compuestos llevaría a suponer el comportamiento inverso, es decir que las fibras de **PPnt** deberían haberse conservado más efectivamente para el caso del compuesto **r/nt/raf-AL1**, moldeado a menor temperatura.

Este comportamiento podría deberse a que la temperatura (170 °C) y el tiempo de moldeo (60 s en total) utilizado para **CR1** no haya sido suficiente para fundir completamente el PP homopolímero presente en la matriz de **PR1**, y que esto haya evitado la transmisión de calor hacia las fibras de **PPnt** presentes en el material. En el caso del compuesto **r/nt/raf-AL1** se señaló además que las dificultades en obtener una superficie de fractura frágil por crio-fracturación habrían impedido una correcta observación de las fibras de **PPnt**. Sin embargo, el compuesto **CR1** presentó los mismos inconvenientes en la crio-fracturación, pero pudieron observarse sin dificultad las fibras de PP no tejido. Esto lleva a suponer que la no observación de fibras de **PPnt** en el compuesto **r/nt/raf-AL1** se debe a que dichas fibras se han fundido en gran proporción.



a



b

Figura 6.7. Micrografías SEM del compuesto CR1

En la Figura 6.8. se presenta la micrografía obtenida de la superficie de fractura del compuesto **CR2**. La imagen presenta un aspecto similar a lo observado en el compuesto **nt/raf-CC1** (Figura 4.8).

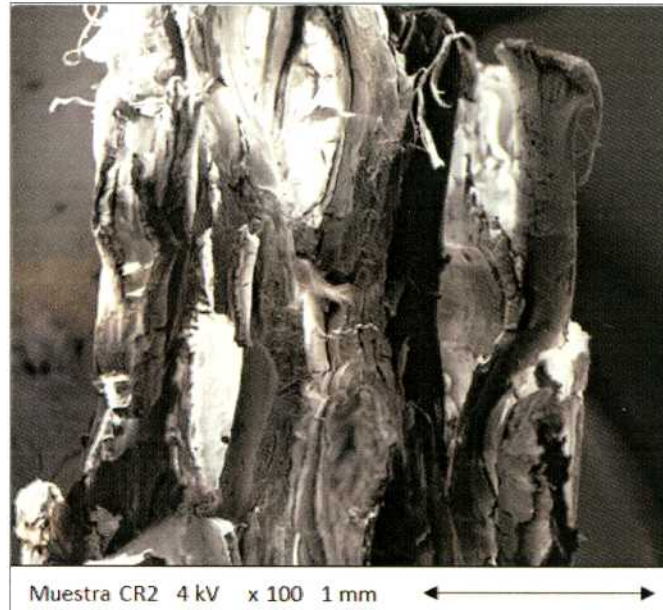


Figura 6.8.: Micrografía SEM del compuesto CR2

Análisis térmico

En las Figura 6.9 y 6.10 se presentan los termogramas correspondientes a los compuestos obtenidos **CR1** y **CR2**.

En el caso del compuesto **CR1** se observa una fusión a 170 °C que se correspondería con la fusión de las fibras presentes en el material. No se distingue ningún pico u hombro alrededor de 155 °C, correspondiente a la fusión del **PPr** presente en la película de **PR1**. Durante el enfriamiento se observó una exoterma de cristalización a 125 °C. En la segunda corrida de calentamiento, la endoterma de fusión presenta un desdoblamiento en dos picos. El primero a 158 °C que se correspondería con la co-cristalización observada en la película **PR1** entre el **PPr** y el **PP** homopolímero, y otra fusión a 164 °C del **PP** homopolímero proveniente de las fibras fundidas de rafia y **PPnt**.

En el caso del compuesto **CR2**, constituido por **PR2** y **rafia de PP**, en la primera corrida de calentamiento se observa el pico a 175 °C concordante con la fusión de la **rafia de PP**. Durante el enfriamiento, la temperatura de cristalización es de 123 °C y en el segundo calentamiento la endoterma de fusión se observa a 165 °C, correspondiente al **PP** homopolímero.

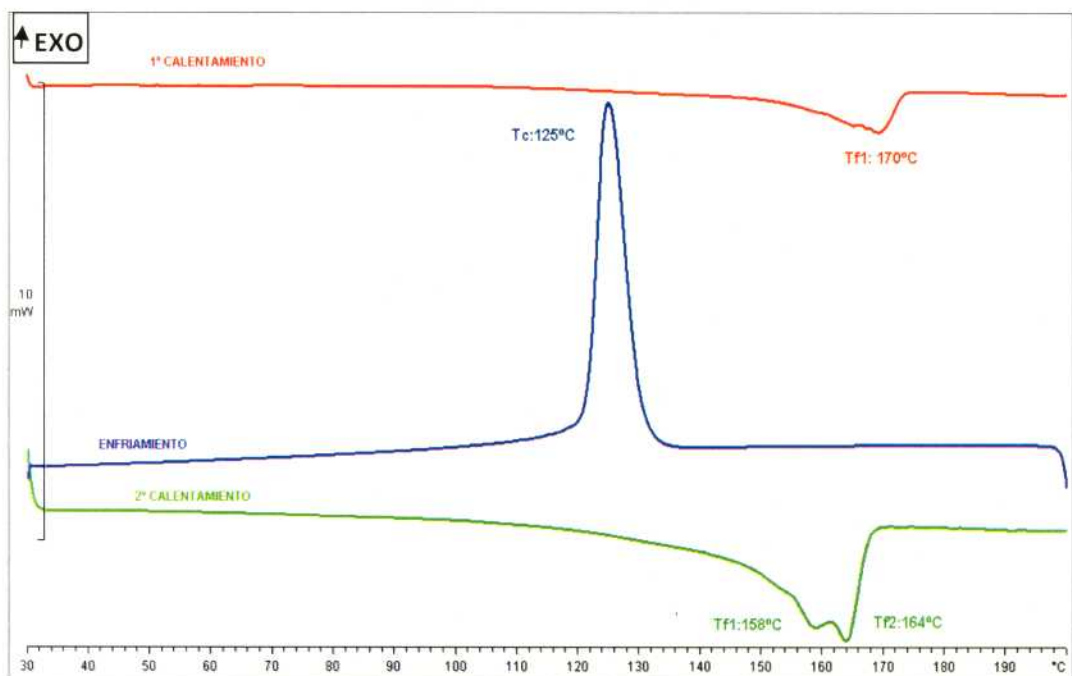


Figura 6.9.: Termogramas del compuesto CR1.

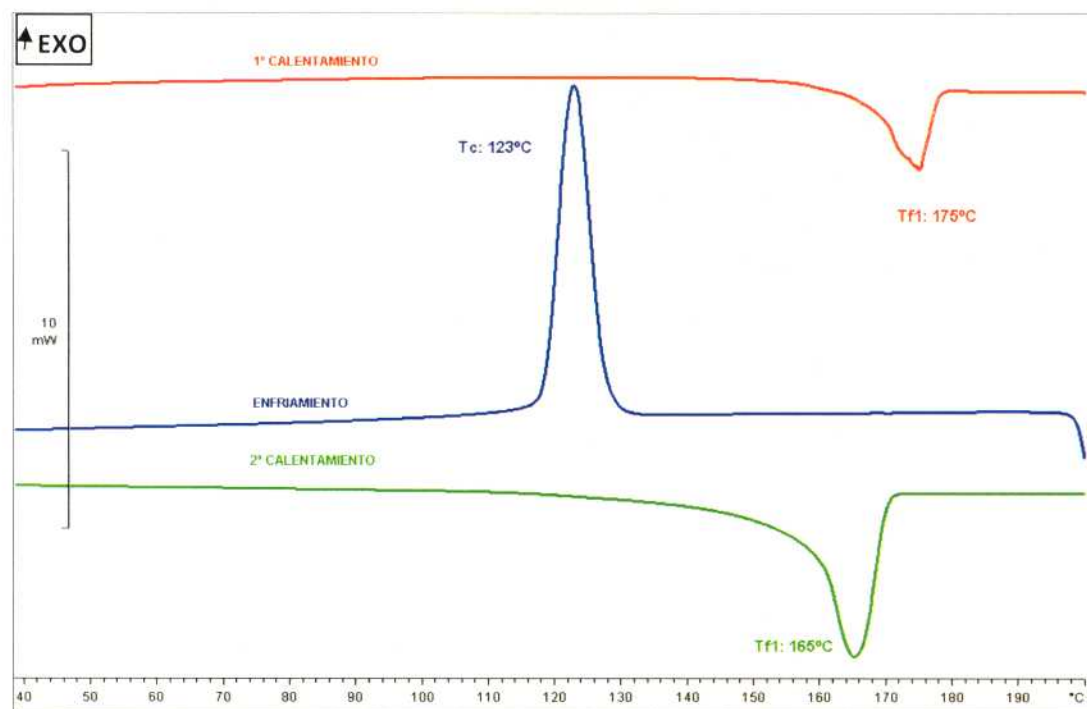


Figura 6.10.: Termogramas del compuesto CR2.

Comportamiento a la tracción

En la Figura 6.11 se presentan las curvas tensión-deformación (σ vs ϵ) de los compuestos **CR1** y **CR2**. En la Tabla 6.3 se muestran los resultados obtenidos de los ensayos de tracción tanto de los compuestos **CR1** y **CR2** como de los compuestos **r/nt/raf-AL1** y **nt/raf-CC1**.

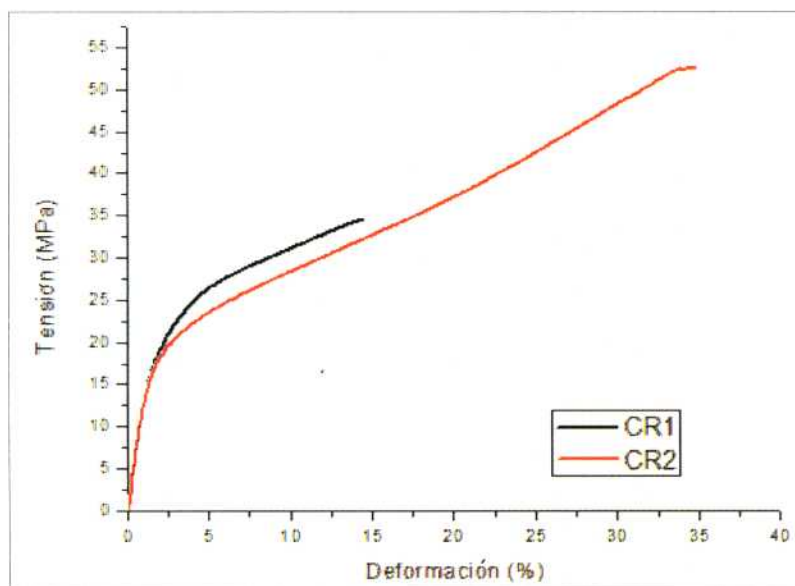


Figura 6.11. Curva tensión-deformación de CR1 y CR2.

Tabla 6.3. Propiedades mecánicas en tracción de CR1 y CR2.

Muestra	E(MPa)	σ_{\max} (MPa)	ϵ_{\max} (%)
CR1	1414 (99)*	34 (3)*	14 (2)*
r/nt/raf-AL1	1167 (43)*	52 (5)*	20 (1)*
CR2	1451 (169)*	56 (7)*	36 (4)*
nt/raf-CC1	1410 (108)*	54 (13)*	15 (2)*

* Desviación estándar

Para el compuesto **CR1** se observa un aumento del módulo respecto al compuesto **r/nt/raf-AL1**. En el caso del compuesto **r/nt/raf-AL1** la matriz está constituida únicamente por **PPr**, en cambio en el compuesto **CR1**, la matriz está constituida por 70% m/m de **PPr** más 30 % m/m de homopolímero, proveniente del **PPnt** y la **rafia de PP**, que se ha fundido y mezclado con el **PPr** durante el reprocesamiento. Por otro lado, en **CR1** se observa una disminución en la resistencia máxima. Esto podría deberse, como se mencionó anteriormente en el análisis morfológico, a que las condiciones de moldeo no hayan sido las óptimas para fundir todo el **PP** homopolímero presente en el material constituyente de la matriz y permitir que fluya entre las

fibras, influenciando entonces negativamente en la adhesión entre matriz y fibra. Debido a que las tensiones y deformaciones que sufre un material se transmiten de una a otra fase a través de la interfase, una adhesión más deficiente puede llevar a la disminución de su resistencia mecánica.

En el caso del compuesto **CR2** los valores obtenidos de sus propiedades mecánicas son similares al compuesto **nt/raf-CC1**. La diferencia entre uno y otro compuesto radica en que las capas alternadas con la rafia son de **PPnt** para el compuesto **nt/raf-CC1** y de PP homopolímero (proveniente del reprocesamiento del compuesto **nt/raf-CC1**) para el compuesto **CR2**. Esto indicaría que no hay influencia de las fibras provenientes del no tejido sobre las propiedades mecánicas en el caso del compuesto **nt/raf-CC1**. Esto puede deberse o bien al hecho de que estas fibras no tejidas no están orientadas, por lo que no producen un efecto de refuerzo (como se ha visto en el Capítulo 3 para los compuestos **r/nt-AL1** y **r/nt-AL2**), o bien a que el no tejido de PP se ha fundido completamente durante el moldeo del compuesto **nt/raf-CC1**. En las imágenes obtenidas por SEM de este último, no pudieron observarse claramente las fibras de PPnt, probablemente debido a su fusión excesiva.

Resistencia al impacto Izod

En la tabla 6.4 se presentan los valores comparativos de resistencia al impacto Izod de los materiales compuestos auto-reforzados obtenidos.

Tabla 6.4. Resistencia al impacto Izod.

Muestra	Resistencia al impacto (KJ/m ²)
r/nt/raf-AL1	41 (10) [*]
CR1	38 (8) [*]
nt/raf-CC1	59 (19) [*]
CR2	53 (14) [*]

^{*} Desviación estándar.

Se observa que el compuesto **CR1** presenta una resistencia al impacto similar (con una leve disminución) comparado con el compuesto **r/nt/raf-AL1**. Similar comportamiento puede señalarse entre **CR2** y el compuesto **nt/raf-CC1**. Estos resultados indican que reemplazando el **PPr** con el material reciclado **PR1** en el primer compuesto, y el **PPnt** con el material reciclado **PR2**, se mantienen las propiedades de impacto de los materiales compuestos desarrollados. La conservación del valor de resistencia al impacto al utilizar material reciclado es un resultado a destacar, ya que esta propiedad es de relevancia para la utilización de estos materiales en aplicaciones más exigentes.

6.4. CONCLUSIONES

La reprocesabilidad de los materiales plásticos es un tópico de enorme interés en la actualidad, en virtud del cuidado respecto al impacto de los plásticos en el ambiente. Esta es una de las ventajas competitivas que presentan los materiales compuestos auto-reforzados respecto a los materiales compuestos tradicionales.

Se realizó el reprocesamiento en cámara de mezclado Brabender de los materiales compuestos auto-reforzados obtenidos por apilamiento de láminas y compactación en caliente, cuyo refuerzo está constituido por telas comerciales de PP no tejido y rafia de PP conjuntamente.

Se observó cierto grado de degradación térmica oxidativa en el reprocesamiento de los materiales compuestos, tanto del obtenido por apilamiento de láminas cuya composición incluye PP copolímero al azar, PP no tejido y rafia de PP, como también en el compuesto obtenido por compactación en caliente de PP no tejido y rafia de PP.

Se recomienda para el reciclado de los materiales compuestos auto-reforzados basados en PP el agregado de aditivos antioxidantes para realizar su reprocesamiento, a fin de evitar problemas de degradación térmica oxidativa y/o mecánica.

Si el reprocesamiento se lleva a cabo en cámara de mezclado, es recomendable realizarlo en atmósfera de nitrógeno a fin de evitar la presencia de oxígeno en contacto con el material a altas temperaturas.

Se obtuvieron películas por moldeo por compresión de los materiales reprocesados, estudiando su comportamiento térmico y mecánico.

Durante el enfriamiento en DSC, realizado a una velocidad de 5 °C/min, se observó co-cristalización del PP copolímero al azar y del PP homopolímero, proveniente de las fibras de no tejido y de rafia. Sin embargo, este comportamiento no fue observado en el compuesto **r/nt/raf-AL1**. Esto puede deberse a una posible disminución del peso molecular del **PPr**, efecto de la degradación, que permite la co-cristalización con el PP homopolímero.

En el caso de la película **PR1**, obtenida del reprocesamiento del compuesto **r/nt/raf-AL1**, se observó una disminución de propiedades mecánicas como consecuencia de la degradación del material.

Las propiedades mecánicas de la película obtenida a partir del reciclado del compuesto **nt/rf-CC1**, constituido por polipropileno homopolímero, son superiores a las de la película obtenida del compuesto cuya composición incluye PP copolímero al azar.

Como posible aplicación del material reprocesado, se obtuvieron nuevos compuestos auto-reforzados, utilizando como matriz las películas recicladas.

Se obtuvo una placa de compuesto auto-reforzado (**CR1**), utilizando como matriz la película **PR1** y como refuerzo **PPnt** y **rafia de PP**, por la técnica de apilamiento de láminas. Se observó una disminución de su resistencia máxima a la tracción, que puede deberse a una

adhesión deficiente, consecuencia de no haber trabajado en las condiciones óptimas (temperatura y tiempo) durante el procesamiento.

Se obtuvo una placa de compuesto auto-reforzado (**CR2**), utilizando como matriz la película **PR2** y como refuerzo **rafia de PP**, por la técnica de apilamiento de láminas. El compuesto **CR2** mantiene las propiedades mecánicas observadas en el compuesto **nt/raf-CC1**.

Tanto el compuesto **CR1** como el **CR2** conservan sus propiedades de impacto, propiedad importante para la utilización de estos materiales en aplicaciones más exigentes.

Puede considerarse entonces que se encuentra una aplicación para la película **PR2** como matriz en este tipo de material compuesto auto-reforzado.

Capítulo 7

CONCLUSIONES

El objetivo general del trabajo de tesis se focalizó en encontrar una nueva aplicación para las fibras de polipropileno no tejido comercial. Para ello, se propuso estudiar la factibilidad del uso de dicho material como refuerzo para la obtención de materiales compuestos auto-reforzados basados en polipropileno.

En las estrategias de trabajo planteadas, se obtuvieron y estudiaron compuestos auto-reforzados con las siguientes composiciones y procesamientos:

- Matriz de PP copolímero al azar y refuerzo de PP no tejido por la técnica de apilamiento de láminas
- Matriz de PP copolímero al azar y refuerzo combinado de PP no tejido y rafia de PP por la técnica de apilamiento de láminas
- Combinación de PP no tejido y rafia de PP por la técnica de compactación en caliente.

Se evaluaron la morfología y las propiedades térmicas y mecánicas, Se evaluó su comportamiento a fractura y falla, y se trabajó sobre su reciclabilidad.

En base a estos objetivos generales y de la evaluación de los resultados obtenidos para los compuestos estudiados, podemos concluir:

- El agregado de fibras de PP no tejido como refuerzo en el compuesto de matriz PPr no presentó una mejora apreciable en sus propiedades mecánicas en tracción e impacto, en las condiciones de procesamiento utilizadas. Se observó fusión de la capa externa de las fibras, lo que contribuye a una mejor adhesión fibra-matriz. Sin embargo, al no estar el refuerzo alineado en la dirección del esfuerzo, no contribuye a una mejora en sus propiedades globales. A pesar de ello, es importante destacar que el aumento en el módulo elástico del 23 %, indica que el agregado de PPnt puede actuar aumentando la rigidez del material final.
- Se obtuvieron materiales compuestos con matriz de PPr combinando telas comerciales de PP no tejido y rafia de PP como refuerzo por la técnica de apilamiento de láminas. Para las distintas condiciones de procesamiento utilizadas, se observó fusión de la capa externa de las fibras, que contribuye a una mejor adhesión entre fibra y matriz.
- El agregado de la rafia de PP en conjunto con el PP no tejido como refuerzos del material compuesto procesado por apilamiento de láminas, lleva a obtener mejores propiedades en tracción e impacto, para el material obtenido a a 155 °C. El mayor efecto del agregado de la rafia de PP se observa en el aumento de la resistencia al impacto Izod.
- El agregado de la rafia complica considerablemente la obtención de superficies frágiles por crio-fracturación para su observación por SEM.

-
- Para estos compuestos, se visualizaron poca cantidad de fibras de PP no tejido por SEM. Esto puede deberse a que las mismas se han fundido en exceso durante el procesamiento. Sin embargo, no puede descartarse que pueda deberse a un problema de observación en SEM, consecuencia de una deficiente crio-fracturación.
 - El compuesto auto-reforzado obtenido por compactación en caliente de láminas de PP no tejido y rafia de PP es el que presentó las mejores propiedades mecánicas y de impacto. Se observó por calorimetría diferencial de barrido la fusión de la capa externa de las fibras, material que constituye la matriz del compuesto auto-reforzado. El compuesto procesado a 165 °C presentó la combinación óptima de propiedades.
 - Se estudió el comportamiento a fractura de los materiales que presentaron mejor respuesta en tracción, analizando los mecanismos de falla responsables de dicho comportamiento a partir de la observación macroscópica de las probetas ensayadas, las curvas carga-desplazamiento y el análisis por emisión acústica.
 - Los estudios realizados del comportamiento a la tracción, impacto y fractura indican que el compuesto procesado por compactación en caliente de PP no tejido y rafia de PP a 165 °C, denominado **nt/raf-CC1**, es el más promisorio para aplicaciones estructurales.
 - Se reprocesaron los compuestos auto-reforzados obtenidos con PP no tejido y rafia de PP como refuerzo. Se observó cierto grado de degradación en las condiciones de procesamiento utilizadas. Debido a que el PP es muy susceptible a la degradación, se recomienda para su reprocesamiento el agregado de antioxidante en cada ciclo. Asimismo, si el reprocesamiento se realiza en cámara de mezclado, se recomienda trabajar en atmósfera de nitrógeno.
 - La película obtenida con el compuesto que no contiene copolímero al azar de PP no vio afectada sus propiedades mecánicas, a pesar de observarse la presencia de grupos carbonilos, efecto de la degradación, en el espectrograma de FTIR.
 - Es factible la utilización de películas recicladas de material compuesto auto-reforzado como matriz en la obtención de nuevos compuestos auto-reforzados con rafia de PP como refuerzo.
 - El material obtenido utilizando como matriz la película de material reciclado PR2 (obtenida del reciclado del compuesto procesado por compactación en caliente), y como refuerzo rafia de PP conservó las propiedades observadas para el compuesto **nt/raf-CC1**, que presentó la mejor combinación de propiedades a la tracción, fractura e impacto. Es importante destacar el comportamiento al impacto, aún con la utilización de material reciclado, propiedad fundamental en este tipo de materiales para su utilización en aplicaciones más exigentes.

Conclusión general

Como conclusión general del presente trabajo de tesis, puede afirmarse que el PP no tejido por sí solo no es un refuerzo efectivo para la obtención de materiales compuestos auto-reforzados basados en polipropileno.

Sin embargo, su combinación con una tela tejida de polipropileno, como la rafia, brinda resultados alentadores respecto a sus propiedades mecánicas, particularmente en lo que respecta a su resistencia a la tracción, tenacidad al impacto y comportamiento a la fractura.

Para definir si la combinación con la rafia puede conducir a una nueva aplicación del PP no tejido, es necesario realizar un estudio económico para comprobar la factibilidad del proyecto.

Como ejemplo, la comparación de la relación propiedades vs costo entre un material compuesto auto-reforzado constituido solamente por rafia de PP respecto a otro constituido por rafia de PP y PP no tejido brindaría información importante para la evaluación de la comercialización de una nueva aplicación del PP no tejido.

TRABAJO FUTURO

El estudio de materiales compuestos auto-reforzados es un área promisorio de trabajo particularmente en su enfoque respecto al cuidado ambiental en el uso de materiales compuestos.

El trabajo realizado en la presente tesis plantea el interés de continuar tanto con nuevas líneas como con algunos aspectos del trabajo que son de interés para la profundización de su estudio.

Entre las líneas de trabajo nuevas puede mencionarse el estudio de materiales compuestos auto-reforzados trabajando con otros materiales termoplásticos tales como PET o poliamida.

Respecto a las líneas a continuar, pueden mencionarse:

- Estudiar el efecto de diferentes condiciones de procesamiento sobre las propiedades de los materiales compuestos auto-reforzados utilizando telas tejidas y no tejidas de PP.
- Realizar ensayos de *peeling*, que permiten evaluar la adhesión entre las capas de matriz y refuerzo.
- Estudiar la reciclabilidad con el agregado de antioxidantes apropiados para el polipropileno.
- Evaluar la utilización de PP reciclado como matriz en la obtención de materiales compuestos auto-reforzados.

REFERENCIAS

- Abraham, T., Wanjale, S., Siengchin, S., Karger-Kocsis, J.; *Dynamic mechanical and perforation impact behavior of all-PP composites containing beta-nucleated random PP copolymer as matrix and stretched PP homopolymer tape as reinforcement: effect of draw ratio of the tape*; Journal of Thermoplastic Composite Materials, Vol. 24, 377-388 (2011).
- Alcock, B., Cabrera, N.O., Barkoula, N. M., Loos, J., Peijs, T.; *The mechanical properties of unidirectional all-polypropylene composites*; Composites: Part A, 37, 716-726 (2006).
- Alcock, B., Cabrera, N. O., Barkoula, N. M., Spoelstra, A. B., Loos, J., Peijs, T.; *The mechanical properties of woven tape all-polypropylene composites*; Composites Part A: Applied Science and Manufacturing; 38, 147-161 (2007).
- Alcock, B., Cabrera, N.O., Barkoula, N.M., Peijs, T.; *The effect of processing conditions on the mechanical properties and thermal stability of highly oriented PP tapes*; European Polymer Journal, 45, 2878-2894 (2009).
- Bárány, T., Izer, A., Karger-Kocsis, J.; *Impact resistance of all-polypropylene composites composed of alpha and beta modifications*; Polymer Testing, 28, 176-182 (2009).
- Barkoula, N. M., Schimanski, T., Loos, J., Peijs, T.; *Processing of single polymer composites using the concept of constrained fibers*; Polymer Composites, 26(1), 114-120 (2004).
- Barre, S., Benzeggagh, M.L.; *On the use of acoustic emission to investigate damage mechanisms in glass-fibre-reinforced polypropylene*; Composites Science and Technology, 52, 369-376 (1994).
- Billmeyer, F.; *Ciencia de los polímeros*; Editorial Reverté; 523-531 (2004).
- Capiati, N. J., Porter, R. S.; *Concept of one polymer composites modeled with highdensity polyethylene*; Journal of Materials Science, 10, 1671-1677 (1975).
- Cotterell, B., Reddel, J.; *The essential work of plane stress ductile fracture*; International Journal of Fracture, 13, 267-277 (1977).

-
- Deng, M., Shalaby, W.; *Properties of self-reinforced ultra-high-molecular-weight polyethylene composites*; *Biomaterials*, 18, 645-655 (1997).
 - Gao, C., Yu, L., Liu, H., Chen, L.; *Development of self-reinforced polymer composites*; *Progress in Polymer Science*, 37, 767–780 (2012).
 - Gámez Pérez, J.; *Relación estructura-propiedades en placas y láminas de polipropileno y copolímeros en bloque etileno-propileno obtenidas por diferentes procesos de transformación*; Tesis Doctoral en Ciencia, Universidad Politécnica de Cataluña (2006).
 - Gilbert, J., Ney, D., Lautenschlager E.; *Self-reinforced composite poly(methyl methacrylate): static and fatigue properties*; *Biomaterials*, 16, 1043–1055 (1995).
 - Hine, P. J., Ward, I. M.; *The hot compaction of woven polypropylene tapes*; *Journal of Materials Science*, 33, 2725-2733 (1998).
 - Hine, P. J., Ward, I. M.; *Hot compaction of woven nylon 6,6 multifilaments*; *Journal of Applied Polymer Science*, 101, 991-997 (2006).
 - Hine, P., Olley, P, Ward, I.; *The use of interleaved films for optimising the production and properties of hot compacted, self reinforced polymer composites*; *Composites Science and Technology*, 68, 1413–1421(2008).
 - Hine, P.J, Unwin, A.P., Ward, I.M.; *The use of an interleaved film for optimising the properties of hot compacted polyethylene single polymer composites*; *Polymer*, 52, 2891-2898 (2011).
 - Houshyar, S., Shanks, R., Hodzic, A.; *Tensile creep behaviour of polypropylene fibre reinforced polypropylene composites*; *Polymer Testing*, 24, 257–264 (2005).
 - Hummel, D.O.; *Atlas of Polymer and Plastics Analysis*; Hanser Publishers (Munich – Vienna), Weinheim (New York) (1991).
 - Izer, A., Bárány, T., Varga, J.; *Development of woven fabric reinforced all-polypropylene composites with beta nucleated homo- and copolymer matrices*; *Composites Science and Technology*, 69, 2185–2192. (2009).
 - Izer, A.; *Development and investigation of self-reinforced PP composites based on the polymorphism of PP*; PhD Thesis, Budapest University of Technology and Economics (2010).

-
- Izer, A., Stocchi, A., Bárány, T., Pettarin, V., Bernal, C., Czigány, T.; *Effect of the consolidation degree on the fracture and failure behavior of self-reinforced polypropylene composites as assessed by acoustic emission*; Polymer Engineering and Science, 2106-2113 (2010).
 - Karger-Kocsis, J.; *Propylene. Structure, blends and composites*; Vol. 2, Ed. Chapman & Hall (1995).
 - Kim, M., Alamo, R., Lin, J.; *The cocrystallization behavior of binary blends of isotactic polypropylene and propylene-ethylene random copolymers*; Polymer, 39, 2117-2131 (1999).
 - Kmetty, A., Barany, T., Karger-Kocsis, J.; *Self-reinforced polymeric materials: A review*; Progress in Polymer Science, 35, 1288– 1310 (2010).
 - Kmetty, Á., Tábi, T., Kovács, J.G., Bárány, T.; *Development and characterization of injection moulded, all-polypropylene composites*; Express Polymer Letters, 7(2), 134– 145 (2013).
 - Kumosa, M., Hull, D., Price, J.N.; *Acoustic emission from stress corrosion cracks in aligned GRP*; Journal of Materials, 22, 331-336 (1987).
 - Le Bozec, Y., Kaang, S., Hine, P. J., Ward, I.M.; *The thermal-expansion behaviour of hot-compacted polypropylene and polyethylene composites*; Composites Science and Technology, 60(3), 333-344, (1998).
 - Lucchetta, M. C.; *Fractura y falla de compuestos poliméricos auto-reforzados*; Tesis de Ingeniería Mecánica; Universidad de Buenos Aires (2013).
 - Mark, H.F., Bikales, N.M., Overberger, C.G., Menges, G.; *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*; John Wiley & Sons; Vol 4 (1986).
 - Mark, H.F., Bikales, N.M., Overberger, C.G., Menges, G.; *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*; John Wiley & Sons; Vol 13 (1988).
 - Martini, R., Barbosa, S., Brignole, E.; *Degradación mecánica de polipropileno durante un proceso cuasi-crítico de separación de mezclas de polímeros*; XXII Congreso Interamericano de Ingeniería Química y V Congreso Argentino de Ingeniería Química (XXII CIIQ / V CAIQ) (2006)

-
- Mckown, S., Cantwell, W. J.; *Investigation of strain-rate effects in self-reinforced polypropylene composites*; Journal of Composite Materials 41, 2457- 2470 (2007).
 - Méndez, R.; *Influencia de las condiciones de procesamiento sobre el comportamiento mecánico de compuestos auto-reforzados basados en polipropileno*; Tesis de Ingeniería Mecánica, Universidad de Buenos Aires (2013).
 - Mettler Toledo; *Collected applications; Thermal analysis thermoplastics*, Mettler (1997)
 - Nanthagopal, V., Senthilram, T., Giri Dev, V.; *Flexural and impact studies on stitched self-reinforced polypropylene composites*; Journal of Thermoplastic Composite Materials (online), DOI: 10.1177/0892705712474977 (2013).
 - Parisi, M. L.; *Desarrollo de mallado de ácido poliláctico (PLA) usando la técnica de electro-estirado*; Tesis de Licenciatura en Ciencias Físicas, Universidad de Buenos Aires (2013).
 - Pasquini, N.; *Polypropylene Handbook*; Hanser Publishers (Munich); Hanser Gardner Publications (Cincinnati) (2005).
 - Peijs, T.; *Composites for recyclability*; Materials Today, 6, 30-35 (2003).
 - Rojanapitayakorn, P, Mather, PT, Goldberg, AJ, Weiss, R.A.; *Optically transparent self-reinforced poly(ethylene terephthalate) composites: molecular orientation and mechanical properties*; Polymer; 46, 761–773. (2005).
 - Romhány, G., Bárány, T., Czigány, T., Karger-Kocsis, J.; *Fracture and failure behavior of fabric-reinforced all-poly(propylene) composite (Curv(R))*; Polymers for Advanced Technologies,18, 90-96 (2007).
 - Schneider, C., Kazemahvazi, S., Åkermo, M., Zenkert, D.; *Compression and tensile properties of self-reinforced poly(ethylene terephthalate)-composite*; Polymer Testing, 32, 221–230 (2013).
 - Stocchi, A., Pettarin, V., Izer, A., Bárány, T., Czigány, T., Bernal, C.; *Fracture behavior of recyclable all-polypropylene composites composed of α - and β -modifications*; Journal of Thermoplastic Composite Materials, 24, 805-818 (2011).

-
- Swolfs, Y., Crauwels, L., Gorbatikh, L., Verpoest, I., *The influence of weave architecture on the mechanical properties of self-reinforced polypropylene*; Composites Part A, 53, 129–136 (2013).
 - Ward, I. M., Hine, P.; *Novel composites by hot compaction of fibers*; Polymer Engineering and Science, 37, 1809-1814 (1997).
 - Yu, L., Dean, K., Li, L.; *Polymer blends and composites from renewable resources*; Progress in Polymer Science, 31, 576–602 (2006).
 - Zhang, J., Peijs, T.; *Self-reinforced poly(ethylene terephthalate) composites by hot consolidation of bi-component PET yarns*; Composites Part A, 41, 964–972 (2010).
 - Zhang, J., Reynolds, C., Peijs, T.; *All-poly(ethylene terephthalate) composites by film stacking of oriented tapes*; Composites Part A, 40, 1747–1755 (2009).
 - Zhuang, X., Yan, X.; *Investigation of damage mechanisms in self-reinforced polyethylene composites by acoustic emission*; Composites Science and Technology, 66, 444–449 (2006).



PRESENTACIONES A CONGRESOS

31st Danubia-Adria Symposium on Advances in Experimental Mechanics

Fracture and failure behaviour of different self-reinforced Polypropylene (PP) composites based on commercial woven and non-woven fabrics

Celina Bernal, María C. Lucchetta, Ramiro Méndez, José Luis Mijares, Mariana Mollo

24 al 27 de setiembre de 2014, Kempten (Allgäu), Alemania.

X Simposio Argentino de Polímeros SAP 2013

Polímeros auto-reforzados de polipropileno utilizando PP no tejido como refuerzo.

José Luis Mijares, Alejandro Sovic, Celina Bernal, Mariana Mollo

28 al 30 de agosto de 2013, Buenos Aires, Argentina.