Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en Materiales Poliméricos

EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA INTERFACIAL AL CORTANTE EN MATERIALES COMPUESTOS CON RESIDUOS DE MADERA DE PINO Y HDPE EXPUESTOS A ABSORCIÓN-DESORCIÓN DE HUMEDAD

Tesis que presenta:

I.Q.I. Soledad Cecilia Pech Cohuo

En opción al título de

MAESTRO EN CIENCIAS
MATERIALES POLIMÉRICOS

Mérida, Yucatán, México
Septiembre de 2013

CICY

Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en Materiales Poliméricos

EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA INTERFACIAL AL CORTANTE EN MATERIALES COMPUESTOS CON INSERTOS DE MADERA DE PINO Y NORE SOMETIDOS A ABSORCIÓN-DESORCIÓN DE HUMEDAD

Tesis que presenta:

L.C.I. Soledad Cecilia Pech Cohuo

En opción al título de

MAESTRO EN CIENCIAS
MATERIALES POLIMÉRICOS

Mérida, Yucatán, México
Septiembre de 2013

Mérida, Yucatán, México; a 19 de Septiembre de 2013

DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en la sección de Materiales y Métodos Experimentales, los Resultados y Discusión de este documento proviene de las actividades de experimentación realizadas durante el período que se me asignó para desarrollar mi trabajo de tesis, en las Unidades y Laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y que a razón de lo anterior y en contraprestación de los servicios educativos o de apoyo que me fueron brindados, dicha información, en términos de la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, le pertenece patrimonialmente a dicho Centro de Investigación. Por otra parte, en virtud de lo ya manifestado, reconozco que de igual manera los productos intelectuales o desarrollos tecnológicos que deriven o pudieran derivar de lo correspondiente a dicha información, le pertenecen patrimonialmente al Centro de Investigación Científica, A.C., y en el mismo tenor, reconozco que si derivaren de este trabajo productos intelectuales o desarrollos tecnológicos, en lo especial, estos se regirán en todo caso por lo dispuesto por la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, en el tenor de lo expuesto en la presente Declaración.

Soledad Cecilia Pech Cohuo

CICY

Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

POSGRADO EN CIENCIAS EN MATERIALES POLIMÉRICOS

RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis titulado EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA INTERFACIAL AL CORTANTE EN MATERIALES COMPUESTOS CON RESIDUOS DE MADERA DE PINO Y HDPE EXPUESTOS A ABSORCIÓN-DESORCIÓN DE HUMEDAD perteneciente al Programa de Maestría en Ciencias en Materiales Poliméricos fue realizado en los laboratorios de la Unidad de Materiales Poliméricos del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., bajo la dirección del Dr. Ricardo Herbé Cruz Estrada.

Mérida, Yucatán, a 19 de septiembre de 2013

Atentamente,

Dr. Felipe Augusto Vázquez Flota
Coordinador de Docencia
Centro de Investigación Científica de Yucatán, AC.

DEDICATORIA

Dedico este trabajo a Dios, a mis padres Miguel Pech Vargas y Cecilia Cohuo Lavadores, a mis hermanos Maritza y Miguel, a mi familia, pero sobre todo al amor de mi vida Didier por que estuvo conmigo en aquellos momentos en el que el estudio y el trabajo ocuparon mi tiempo y esfuerzo. Gracias por tu amor, ayuda y compresión.

AGRADECIMIENTOS

- A Dios Padre, por otorgarme la fortaleza, salud y paciencia para lograr mis objetivos, y por bendecirme con su infinita bondad y amor.
- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la Beca otorgada para realizar mis estudios.
- Al Fondo Mixto CONACYT-Gobierno del Estado de Yucatán, a través del proyecto YUC-2008-C06-107327, "Desarrollo de una vivienda ecológica autosustentable", por el financiamiento otorgado para realizar el presente trabajo.
- Al Centro de Investigación en Corrosión de la Universidad Autónoma de Campeche por las facilidades brindadas para el uso de sus instalaciones.
- Al Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. por el uso de su infraestructura, así como a su personal técnico de la Unidad de Materiales, en especial a: Santiago Duarte por su colaboración en las micrografías SEM, Carlos Cupul por su apoyo en procesamiento, María Isabel Loría, Hugo Carrillo por aclarar mis dudas con el DMA, Verónica Moreno por facilitar el uso del equipo de recirculación y Javier Cauich por su apoyo durante las pruebas de Iosipescu.
- Al comité tutorial, Dr. Ricardo Cruz, Dr. Alex Valadez y Dr. Fernando Navarro por sus contribuciones a ésta tesis, así como su apoyo y colaboración para la realización de la misma.
- A los Doctores pertenecientes a la Unidad de Materiales que compartieron sus conocimientos y experiencia.
- Una mención especial para los compañeros Edgar López, Genaro Soberanis, Ricardo Gamboa y Alejandra Gutiérrez, quienes con su valiosa ayuda contribuyeron a la realización de esta tesis.

- Agradezco todo el apoyo y cariño brindado por parte de mis padres, hermanos y esposo que siempre me alentaron a continuar con mis estudios y a superarme.
- A mis amigos: Lizie, Nancy, Leticia, Joel, Jazmín, Jhonny, Obed, Omar, Dalay y Rodrigo, por su incondicional apoyo además de tener siempre la fórmula para arrancarme una carcajada y hacer mucho más ameno el trabajo. Gracias Totales Amigos.
- Y a todas las personas que de una forma u otra colaboraron en la realización de ésta tesis.

PRODUCTOS ACADÉMICOS Y PRESENTACIONES

- **S.C. Pech-Cohuo,** R.H. Cruz-Estrada, A. Valadez-Gonzalez, F. Navarro-Arzate. **"Effect of Moisture Absorption on the Interfacial Shear Strength of a Composite Base on Pine Residues and HDPE"**, Abstract Book of the XXII International Materials Research Congress (Advanced Structural Materials Symposium). Trabajo S4A-P030, Cancun, Mexico, **August, 11th to 15th, 2013** (presentación de cartel).

- **Pech-Cohuo Soledad Cecilia**, Cruz-Estrada Ricardo Herbé, Valadez-Gonzalez Alex, Navarro-Arzate Fernando. "**Resistencia Interfacial al Cortante en Materiales con Residuos de Madera de Pino y HDPE expuestos a la Absorción y Desorción de Humedad"**, Memorias del XV Congreso de estudiantes del Centro de Investigación Científica de Yucatán, Competencia de carteles organizada por el posgrado de Materiales Poliméricos, Mérida, Yucatán, **22 y 23 de agosto, 2013** (Primer lugar en la categoría de cartel de la Maestría en Materiales Poliméricos).

- **Soledad Pech-Cohuo**, Ricardo Cruz-Estrada, Carlos Cupul-Manzano, Alex Valadez-González, Fernando Navarro-Arzate, "**Evaluación de la Resistencia Interfacial al Cortante en Materiales Compuestos con Residuos de Madera de Pino y HDPE expuestos a ciclos de Absorción y Desorción de Humedad",** Memorias del X Simposio Argentino de Polímeros (SAP 2013), **28-30 de Agosto de 2013**, Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina, pp. 1-4 (presentación en cartel).

CONTENIDO

LISTADO DE TABLAS 12
LISTADO DE FIGURAS 13
RESUMEN 17
ABSTRACT 18
CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN 19
1.1 Alcance y estructura del proyecto de investigación 20
1.2 Perspectiva Técnica 20
1.3 Objetivos 25
CAPÍTULO 2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS 26
2.1- Materiales compuestos (MC's) 27
2.2- Componentes en un Material Compuesto y sus Tipos 28
2.2.1- Fase Continua 28
2.2.2- Fase dispersa 30
2.2.3- Región Interfacial 31
2.3- Materiales compuestos con matriz termoplástica y madera (WPC's). ... 32
2.4- Componentes de los Materiales Compuestos Madera-Polímero WPC's. 33
2.4.1 - La Madera como Refuerzo. 33
2.4.2- Matriz polimérica. 37
2.4.2.1- Polietileno 38
2.4.3- Región Interfacial Madera-Termoplástico 39
2.4.3.1- Agentes acoplantes 40
2.5- Aplicaciones de los WPC's 41
2.6- Durabilidad de los WPC's 42
2.7- Degradación de polímeros 42
2.7.1- Modos de degradación polimérica 43
2.8- Agentes de daño a los WPC's. 47
2.9- Tipos de envejecimiento 51
2.9.1- Envejecimiento acelerado 52
2.10- Métodos para evaluar la región interfacial matriz-refuerzo 53
2.10.1- Análisis de superficie 53
2.10.2- Mediciones de los niveles de adhesión fase dispersa-matriz. 55
CAPÍTULO 3 MATERIALES Y MÉTODOS 62
3.2- Tratamiento de los desechos de madera de pino. 64
3.3- Reducción del tamaño de partícula. 64

3.4- Preparación de la Mezcla. 65
3.5- Procesamiento por Extrusión. 66
3.6- Pruebas Preliminares. Determinación de la resistencia a tensión y del módulo elástico de HDPE con y sin irradiación. 66
3.6.1- Elaboración de probetas a tensión 67
3.6.2- Ciclos de irradiación UV 67
3.6.3- Determinación del peso molecular. 68
3.6.4- Prueba a tensión. 69
3.7- Determinación del número de probetas a elaborar 70
3.8- Elaboración de Probetas Iosipescu 71
3.9- Elaboración de Muestras para Análisis Mecánico Dinámico 72
3.10- Pesado de probetas 73
3.11- Experimentos de Envejecimiento Acelerado 73
3.12- Exposición a Ciclos de humedad (Absorción-Desorción) 74
3.13- Determinación de la Absorción y Desorción de Humedad por Gravimetría. 77
3.14- Ensayos a cortante (Método de Iosipescu) 77
3.15- Análisis Mecánico Dinámico (DMA). 78
3.16- Análisis por Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR). 79
3.17- Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) 81
CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIONES 82
4.1- Pruebas Preliminares. 83
4.2- Determinación de la Absorción y Desorción de Humedad por Gravimetría. 86
4.3- Ensayos a cortante (Método Iosipescu) para material compuesto. 93
4.4- Análisis Mecánico Dinámico (DMA). 99
4.5- Análisis por Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR). 103
4.5- Análisis por Microscopia óptica y Electrónica de Barrido (MEB). 109
CONCLUSIONES 117
RECOMENDACIONES 121
Referencias 124
APÉNDICE A 134
APÉNDICE B 137

LISTADO DE TABLAS

Tabla 2.1. Clasificación de los materiales compuestos

Tabla 2.2. Composición típica de la madera.

Tabla 2.3. Métodos para medir la adhesión fibra-matriz.

Tabla 2.4. Resistencia cortante obtenida por el método de Iosipescu de WPC's y materiales compuestos con fibras naturales.

Tabla 3.1. Formulaciones de las mezclas con desechos de madera.

Tabla 3.2. Número de probetas elaboradas para la prueba Iosipescu.

Tabla 3.3. Muestras para pruebas de DMA.

Tabla 4.2. Propiedades mecánicas a tensión y cortante del HDPE virgen e irradiado.

Tabla 4.1. Promedios de peso molecular de las muestras determinadas por GPC.

Tabla 4.3. Resistencia al cortante para cada proceso degradativo.

Tabla 4.4.Porcentajes de pérdida de resistencia a cortante.

Tabla 4.5. Tabla de resultados del análisis estadístico.

LISTADO DE FIGURAS

Figura 2.1. Representación de la región interfacial de un material compuesto

Figura 2.2. Clasificación de los materiales compuestos

Figura 2.3. Madera suave y dura.

Figura 2.4. A) Sección longitudinal de fosas punteadas en XanthocyparisVietnamensis. B) Mitad de fosas punteadas en PseudtsugaMensiezii. C) Fosas simples en una pared final en Pseudotsugamensiezii. D), E), F) Bocetos de las fosas mostradas en A-C respectivamente.

Figura 2.5. a) Representación de la unión del anhídrido maleico con las partículas de madera y b) unión de la cadena de PE del MAPE con la matriz polimérica.

Figura 2.6. Reacciones que producen: a) Peróxidos, b) grupo cetona

Figura 2.7. Degradación fotooxidativa de polímeros

Figura 2.8. Fotólisis de la cetona

Figura 2.9. Dispositivo Wyoming.

Figura 2.10. Probeta Iosipescu

Figura 3.1 Desechos de madera de pino.

Figura 3.2. Pellets del material compuesto obtenido.

Figura 3.3. Probetas a tensión de HDPE tipo V.

Figura 3.4. Cámara de intemperismo acelerado

Figura 3.5. Máquina de pruebas universales Shimadzu con mordazas para prueba a tensión.

Figura 3.6. Elaboración de probetas de Iosipescu.

Figura 3.7. Elaboración de probetas para DMA.

Figura 3.8.Probetas colocadas en las rejillas de la cámara.

Figura 3.9. a) Probetas en proceso de absorción, y b) probetas en proceso de desorción de humedad.

Figura 3.10. Diagrama de los procesos de absorción-desorción de humedad.

Figura 3.12. Dispositivo para determinación de resistencia al cortante.

Figura 3.13.Analizador mecánico dinámico.

Figura 3.14. Procedimiento de preparación de muestras para FTIR.

Figura 3.15.Esquema de elaboración de pastillas.

Figura 3.16. Equipo utilizado para el análisis FTIR.

Figura 4.1 Curva esfuerzo-deformación para el HDPE con y sin irradiación.

Figura 4.2. Probetas Iosipescu con 0% de AA No Irradidas (0% AANI).

Figura 4.3. Probetas Iosipescu con 5% de AA No Irradiada (5% AANI).

Figura 4.4. Probetas Iosipescu con 0% de A.A. Irradidas (0% AAI).

Figura 4.5. Probetas Iosipescu con 5% de A.A. Irradidas (5% AAI).

Figura 4.6. Material con 0% de AA No Irradiadas (0% AANI.

Figura 4.7. Material con 5% de AA No Irradiadas (5% AANI).

Figura 4.8. Material con 0% de AA Irradiadas (0% AAI).

Figura 4.9. Material con 5% de AA Irradiadas (5% AAI).

Figura 4.10. Diferencia entre los porcentajes de absorción-desorción de humedad para cada material por ciclo de humedad.

Figura 4.11. Resistencia al cortante.

Figura 4.12. Efectos principales en la resistencia a cortante.

Figura 4.13. Interacciones para resistencia a cortante.

Figura 4.14. Módulos de almacenamiento para materiales con 0 y 5% de A.A.

Figura 4.15. Módulos de pérdida para materiales con 0 y 5% de A.A.

Figura 4.16. Tan δ para material con 0 y 5% de A.A.

Figura 4.17.Espectros FTIR de los componentes del WPC.

Figura 4.18. Espectros FTIR de los WPC's con 0 y 5% de agente acoplante, irradiados y no irradiados.

Figura 4.19. Espectros FTIR para los materiales con 0 y 5% de agente acoplante sin irradiación UV.

Figura 4.20. Espectros FTIR para los materiales con 0 y 5% de agente acoplante con irradiación UV.

Figura 4.21. Mecanismo de hidrólisis para enlaces ésteres.

Figura 4.22. Acercamiento con el microscopio óptico a la superficie de las probetas Iosipescu.

Figura 4.23. Microscopía óptica de la superficie en muestras con 0% de A.A.
Figura 4.24. Microscopía óptica de la superficie en muestras con 5% de A.A.
Figura 4.25. Microscopía electrónica de barrido de la superficie de fractura en

muestras con: 0% de A.A. a) No Irradiada (acercamiento en b), c) No irradiada con 4 ciclos de humedad (acercamiento en d). 5% de A.A. e) No Irradiada (acercamiento en f), g) No irradiada con 4 ciclos de humedad (acercamiento en h).

Figura 4.26. Microscopía electrónica de barrido de la superficie de fractura en muestras con: 0% de A.A. a) Irradiada (acercamiento en b), c) Irradiada con 4 ciclos de humedad (acercamiento en d). 5% de A.A. e) Irradiada (acercamiento en f), g) Irradiada con 4 ciclos de humedad (acercamiento en h).

Figura 4.27. Micrografías SEM de: a) Partículas de madera previas a la formulación (previo al procesamiento por extrusión), b) partícula de madera en WPC después de 4 ciclos de humedad.

RESUMEN

Los materiales compuestos de madera y matriz termoplástica (WPC's por sus siglas en inglés) pueden ser una alternativa para reemplazar materiales convencionales como madera, utilizada en construcción y fabricación de muebles, debido a los beneficios que la fase dispersa provee, como menor peso, bajo costo, resistencia mecánica, etc. Sin embargo el desempeño de un WPC puede ser afectado al exponerlo a radiación ultravioleta (UV), puesto que la matriz polimérica se degrada y facilita que la humedad en el medio alcance las partículas de madera. Como resultado, la región interfacial polímero-madera puede ser afectada, reduciendo las propiedades mecánicas del WPC. Debido a lo anterior, este trabajo evalúa el efecto de ciclos de absorción-desorción de humedad (CADH) sobre la resistencia cortante interfacial (RCI) de un WPC, mediante el método Iosipescu. Se elaboraron compuestos con 40% en peso de desechos de madera en polietileno de alta densidad (HDPE), usando 5% con respecto al contenido de madera de un agente acoplante (AA, HDPE injertado con anhídrido maleíco), y un WPC sin AA como material de referencia. Probetas Iosipescu fueron expuestas a radiación UV en una cámara de intemperismo acelerado, y posteriormente sujetas a 4 CADH. La superficie de fractura de los materiales irradiados y sometidos a los CADH fue observada usando Microscopia Electrónica de Barrido (MEB). Los WPC's con AA tuvieron un mejor desempeño durante las pruebas a cortante que el material de referencia. Al cuarto CADH ambos WPC's con y sin AA tuvieron valores similares de RCI. También se realizó Análisis Mecánico Dinámico (DMA), en el que se observó que los módulos de almacenamiento y pérdida disminuyeron para todos los WPC's sometidos a 4 CADH; lo cual sugiere que la interfase fue dañada por efecto de la humedad en las partículas de madera y la posible hidrolisis del AA. Con la intención de confirmar lo anterior se llevó a cabo análisis de Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).

ABSTRACT

Wood polymer composites (WPCs) can be used as an alternative to replace conventional materials such as wood, used in the construction and furniture industry. This is due to the benefits that the lignocellulosic dispersed phase of the composite provides such as lightness, low-cost, mechanical resistance, etc. However, the performance of a WPC is affected when is exposed to ultraviolet (UV) radiation, because the polymer matrix is degraded, making easier that the moisture of the environment reach the wood particles. As a result, the polymer-wood interfacial region can be affected, resulting in a reduction of the mechanical properties of the composite. In this work the effect of moisture absorption and desorption (MAD) cycles on the interfacial shear strength (IFSS) of a WPC is evaluated by following the Iosipescu test method. High density polyethylene (HDPE)-based composites were prepared by extrusion with 40 % by weight (wt%) of pinewood residues, using 5 wt% with respect to wood content of a maleic anhydride grafted HDPE as coupling agent (CA). A WPC without CA was used as reference material. Iosipescu specimens were exposed to UV radiation in an accelerated weathering test device, and subsequently subjected to four MAD cycles. The fracture surfaces of irradiated WPC's and subject to MAD were observed using Scanning Electronic Microscopy (SEM). WPC's with CA performed better during the shear tests than the reference material. At the fourth MAD cycle both WPCs with and without CA had similar interfacial shear strength. A Dynamic Mechanical Analysis (DMA) was also performed. It was observed that the storage and loss modules decreased for all WPC's, which were subject to four MAD. This suggested that the interphase was damaged due to the absorption of water by the wood particles and hydrolysis of the CA. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) was conducted with the purpose to confirm the mentioned previously.

CAPÍTULO 1
INTRODUCCIÓN

1.1 Alcance y estructura del proyecto de investigación.

En la actualidad los investigadores han centrado su atención en desarrollar materiales a base de madera y plásticos (WPC, por sus siglas en inglés, "Wood Polymer Composites") debido a sus ventajas en costo, durabilidad y para fomentar el uso de productos ecoamigables con el ambiente. Los WPC's cuentan con diversas aplicaciones, entre ellas como elementos constructivos en viviendas, los cuales al ser expuestos al medio ambiente son susceptibles a la pérdida de sus características originales. La absorción de humedad es uno de los factores que representa un mayor riesgo para las propiedades mecánicas de los WPC's, pues se ha sugerido que daña la unión madera-polímero, y por lo tanto tiene un efecto negativo sobre la resistencia mecánica del compuesto. Por lo tanto este trabajo tiene como objeto de estudio el efecto de la humedad sobre la interfase madera-polímero, en específico un material compuesto de desechos de madera de pino y polietileno de alta densidad (HDPE), después de ser sometido a ciclos de absorción y desorción de humedad, en función del contenido de agente acoplante y de radiación UV.

La estructura de esta tesis se divide de la siguiente forma: en el capítulo 1 se describe la situación actual del tema de estudio, así como la hipótesis planteada y los objetivos propuestos. En el capítulo 2 se da una revisión de los antecedentes relacionados con el presente trabajo. En el capítulo 3 se presentan los resultados encontrados y su discusión. Para finalizar, en el capítulo 4 se mencionan las principales contribuciones de este trabajo y sus perspectivas.

1.2 Perspectiva Técnica

La generación de residuos sólidos urbanos (RSU) se considera una fuente de contaminación de impacto negativo hacia el medio ambiente, afectando principalmente las zonas urbanas de México. Este problema se acrecienta debido a la industrialización, cambios en los patrones de consumo, deficientes sistemas de recolección, tratamiento y disposición final, propiciando de esta forma el crecimiento

del volumen y diversificación del tipo de desechos. Por lo que la clasificación y minimización de los RSU se hace cada vez más necesaria en el país[1].

La situación que prevalece en el Estado de Yucatán refleja lo que ocurre a nivel nacional. Reportes de Junio 2011 indican que cada habitante del Estado producía 0.98 kg de RSU, de los cuales el 5% correspondía a diferentes tipos de productos plásticos desechados. Si se considera que en Junio de 2010 se reportó que el número de habitantes en el Estado era 1'955,577, se puede entonces estimar que se estarían generando aproximadamente 95,823.273 kg/día de residuos plásticos[2]. Lo cual representa un grave problema ambiental pues se están acumulando en los rellenos sanitarios y basureros del Estado[3].

Otro recurso parcialmente desaprovechado en Yucatán, que se acumula en el relleno sanitario son los residuos de la poda de árboles de parques y jardines. Una parte de estos residuos se usa se usa en los zoológicos de Mérida para acondicionar las superficies sobre las que transitan o reposan los animales, mientras que el resto se desecha en el Relleno Sanitario. Los residuos de parques y jardines junto con los desechos de carpinterías y aserraderos, pueden usarse como materia prima en la elaboración de materiales alternativos con aplicaciones diversas. En el estado la madera que más se emplea en las empresas del ramo carpintero es la madera de Pino [3, 4].

La demanda creciente de recursos naturales renovables está obligando a que sean utilizados de forma racional y sostenida para evitar su agotamiento. De igual forma, se requiere que la minimización, el reúso y el reciclaje sean las actividades estratégicas para reducir el volumen de basura que se encuentra en los sitios de disposición final. Una opción factible para desechos de plástico y de madera es obtener a partir de ellos nuevos materiales que combinen las buenas propiedades de ambos para aplicaciones adecuadas [5].

En los últimos años, los investigadores han dirigido su atención a la explotación de fibras naturales como refuerzo en materiales poliméricos, para reemplazar fibras de vidrio y otros materiales sintéticos. Esto ocurre no solo para contribuir al cuidado del medio ambiente sino también para producir una combinación única de alta

funcionalidad, gran versatilidad y ventajas de procesamiento a un costo favorable, utilizando materias primas que podrían terminar en los basureros. De igual forma, los materiales compuestos principalmente de madera y polímeros termoplásticos han sido introducidos en algunas industrias como la construcción, transportación, muebles, automotriz y bienes de consumo. Los productos para la construcción constituyen actualmente la más grande porción del mercado de los compuestos de madera-plástico en Estados Unidos y Europa, a diferencia de México donde este mercado está en vías de consolidación. Los materiales compuestos de madera y polímeros termoplásticos se conocen comúnmente como *madera plástica*, cuyos productos comerciales suponen requerir mantenimiento mínimo y poseer alta durabilidad. Sin embargo, investigaciones recientes que involucran exposición a rayos UV y humedad, simulando las condiciones ambientales en cámaras de intemperismo acelerado o por inmersión del material en agua, han demostrado que el material sufre cambios en la apariencia física y pérdida de propiedades mecánicas [6-10]. La madera plástica está compuesta generalmente por una poliolefina como por ejemplo polietileno de alta densidad, que tiene carácter hidrofóbico, pues no absorbe una cantidad considerable de agua en ambientes húmedos. Sin embargo, la madera es altamente higroscópica y dimensionalmente no es estable. Por lo tanto el material compuesto resultante cuando es expuesto al medio ambiente es susceptible de absorber humedad, debido a la naturaleza hidrofílica del relleno usado. Esta cantidad de agua absorbida resulta perjudicial, puesto que las propiedades mecánicas del material disminuyen[6, 7]. La absorción de humedad en un WPC también depende de la naturaleza química del polímero, las dimensiones, la morfología del relleno y la adhesión en la región interfacial entre el polímero y la madera[8, 9]. Está documentado que durante la exposición a la intemperie, la matriz polimérica es degradada por acción de los rayos UV, propiciando que el agua en el medio tenga acceso a las partículas de madera[8]. Al respecto, ocurre en el material un fenómeno conocido como "mecano-sorción", que consiste en cambios simultáneos de humedad y esfuerzos que inducen una aceleración de la reducción de la resistencia mecánica con el tiempo[10]. Este fenómeno puede provocar tres situaciones en los WPC: (1) la región interfacial se

rompe debido al hinchamiento y encogimiento repetido de la madera, (2) se producen microgrietas en el plástico y (3) las partículas de madera se fracturan internamente debido al grado de hinchamiento.

Para evitar las situaciones anteriormente descritas es indispensable mejorar la adhesión entre las partículas de madera y el termoplástico, y por ende las propiedades en general de los compuestos. Esto se puede lograr con tratamientos a la fibra como por ejemplo utilizar plasma frío para modificar las propiedades superficiales de las partículas de madera y así mejorar las interacciones ácido-base en el compuesto final, otra opción es adicionar a la mezcla un agente acoplante. Para compuestos constituidos por madera y polietileno de baja y alta densidad, Yan et al[11] estudiaron el efecto en las propiedades mecánicas a tensión e impacto al añadir polietileno injertado con anhídrido maléico como agente acoplante, encontrando una mejora en estas propiedades lo que se lo atribuyó a una región interfacial más fuerte entre la matriz y el refuerzo. En otro trabajo, Yan et al[12] trabajaron con materiales compuestos con madera, polipropileno y un agente acoplante, relacionando la disminución de absorción de agua con el uso de éste último.

Es conveniente analizar entonces como influye la presencia de un agente acoplante en la absorción de humedad, con respecto a la resistencia que provee a la región interfacial polímero-fase dispersa y los cambios que genera en las propiedades físico-químicas y mecánicas. En este sentido, el Análisis Mecánico Dinámico (DMA) es un método indirecto para medir la adhesión fase dispersa-matriz, y el efecto último sobre las propiedades de los compuestos. Es una técnica que caracteriza la respuesta mecánica de los materiales, monitoreando los cambios de las propiedades con respecto a la temperatura y/o frecuencia de oscilación. El DMA separa las respuestas dinámicas en una parte elástica y viscosa o componente de amortiguamiento. El proceso elástico describe la energía almacenada en el sistema, mientras que la componente viscosa describe la energía disipada durante el proceso[13, 14]. Existen trabajos que indican que el DMA puede detectar la mecánica de las interacciones interfaciales, tal como señalan J. Son, A. Shirp y su grupo de investigación[15, 16], quienes utilizaron resultados experimentales obtenidos al utilizar esta técnica para

observar cambios en las energías de activación de compuestos de madera con diferentes polímeros después de agregar diferentes aditivos o de inducir degradación microbiológica. En otras palabras, cuando existe una región interfacial fuerte entre refuerzo y matriz se requiere de mayor energía para mover una molécula dentro de dos materiales, lo que significa que estos compuestos tienen altas energías de activación. Los investigadores antes señalados observaron que estos valores indirectamente representan el reforzamiento fibra-matriz.

En años recientes también se han caracterizado mecánicamente los compuestos a través de la resistencia cortante interfacial (IFSS, Interfacial Shear Strengh en inglés) por medio de la técnica Iosipescu. Esta prueba se ha utilizado en conjunto con técnicas micromecánicas, como la de extracción de una sola fibra, con el objetivo de observar la correspondencia cualitativa del desempeño micromecánico de un material compuesto con el rendimiento en términos macroscópicos. Es importante considerar que la respuesta a esfuerzos mecánicos en los materiales compuestos depende del tamaño, la fracción en volumen o peso de las partículas de madera, el tipo de arreglo y la distribución de ellas en la matriz[17]. El grupo de investigación de Khan [18] empleó la técnica Iosipescu en conjunto con el DMA para comparar el cambio en la región interfacial utilizando agentes acoplantes y diferentes tratamientos a fibras de yute utilizadas para reforzar policarbonato. En los resultados se pueden apreciar una relación entre los datos obtenidos en ambas pruebas.

En el presente trabajo se plantea como hipótesis que un material compuesto de desechos de madera de Pino y HDPE expuesto a ciclos de humedad (absorción-desorción) disminuye sus propiedades mecánicas debido a que el material tiene menor resistencia a esfuerzos cortantes generados en la región Interfacial. Para demostrar esta suposición, el material compuesto se someterá a ciclos de humedad y se evaluaran los efectos utilizando la técnica Iosipescu para esfuerzos cortantes, con la finalidad de entender la variación de las propiedades interfaciales del material. Así mismo se pretende contribuir con propuestas que mejoren la durabilidad del material en aplicaciones diversas.

1.3 Objetivos

Objetivo General

Evaluar el efecto de la absorción y desorción de humedad sobre la resistencia interfacial al cortante de un material compuesto a base de desechos de madera de Pino y polietileno de alta densidad.

Objetivos Específicos

1. Obtener un material compuesto a base de desechos de madera de pino y HDPE virgen utilizando el proceso de extrusión.

2. Exponer los materiales compuestos obtenidos a radiación UV en una cámara de intemperismo acelerado.

3. Someter muestras irradiadas y no irradiadas de los materiales a ciclos de humedad (absorción-desorción), mediante inmersión en agua destilada y un posterior secado.

4. Evaluar el efecto de los ciclos de humedad sobre la resistencia al cortante mediante el método Iosipescu.

5. Estudiar el comportamiento mecánico dinámico del material sometido a ciclos de humedad.

6. Caracterizar por medio de MEB los materiales después de haberlos sometidos a radiación UV y absorción-desorción de humedad.

7. Proponer el posible mecanismo responsable del efecto en el desempeño mecánico del material compuesto.

CAPÍTULO 2
FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1- Materiales compuestos (MC's)

Un material compuesto consta de dos o más materiales físicamente distintos y separables mecánicamente; puede fabricarse mezclando los distintos materiales de tal forma que la dispersión de un material en el otro pueda hacerse de manera controlada para alcanzar propiedades optimas; las propiedades finales son superiores y posiblemente únicas en algún aspecto especifico, a las propiedades de los componentes por separado[19].

Entre las propiedades que pueden mejorarse al fabricar un material compuesto con respecto a sus componentes originales son dureza, resistencia al desgaste y la fatiga, que se considere atractivo, reducción en el peso, aislamiento térmico, conductividad térmica y/o aislamiento acústico.

Los materiales compuestos se pueden clasificar de muchas formas, por ejemplo de acuerdo a su naturaleza como se muestra en la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Clasificación de los materiales compuestos

Materiales compuestos naturales	Madera Hueso Bambú Músculos y otros tejidos
Materiales microcompuestos	Aleaciones metálicas (aceros) Termoplásticos endurecidos (poliestireno de impacto, ABS) Hojas para moldeo continuo (SMC) Termoplásticos reforzados
Macrocompositos (productos ingenieriles)	Acero galvanizado Vigas de hormigón armado Palas de helicópteros Esquís

2.2- Componentes en un Material Compuesto y sus Tipos

En un material compuesto se pueden distinguir tres fases: continúa o matriz, dispersa e interfase. Un ejemplo se presenta en la Figura 2. 1.

A continuación se enuncian las principales características de cada uno de los componentes principales de la interfase.

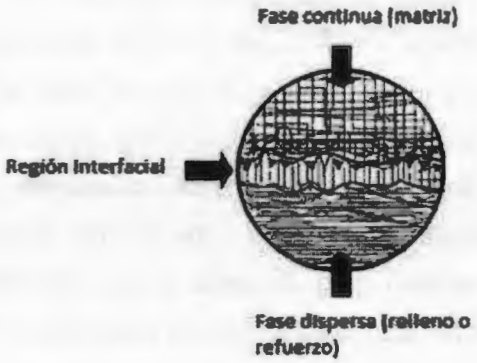


Figura 2.1. Representación de la región interfacial de un material compuesto [20].

2.2.1- Fase Continua

La fase continua en un material compuesto también se denomina matriz y cumple varias funciones, muchas de las cuales son importantes para el desempeño satisfactorio del material. Las funciones de una matriz son:

- Aglutinar a las fase dispersa y transferir la carga a ésta, lo que provee rigidez y forma a la estructura. La matriz aísla la fase dispersa, así que ésta puede actuar por separado. Esto detiene o disminuye la propagación de una fractura. El modo de falla puede ser afectado de forma importante por el tipo de matriz usada en el compuesto, dependiendo de qué tan compatible sea con la fase dispersa.
- La matriz provee una buena calidad de superficie final y proporciona protección y protege la fase dispersa contra ataques químicos y daño mecánico (desgaste).

De la correcta selección de la matriz pueden depender las propiedades finales del material compuesto como ductilidad, resistencia al impacto, etc. En general los compuestos también se pueden clasificar por el tipo de matriz, por ejemplo: los de matriz polimérica, metálica, de carbono y cerámica [14, 21]. Para este trabajo solo se presentan la clasificación de las matrices poliméricas.

- Termoplásticos (TPs). Es un material de alto peso molecular que no se entrecruza y puede existir como una estructura lineal o ramificada. Los polímeros termoplásticos exhiben morfologías amorfa y semicristalina. Los amorfos consisten de cadenas moleculares configuradas al azar como el poliestireno (PS) y policloruro de vinilo (PVC). Los polímeros semicristalinos tienen secciones de cadenas ordenadas y al azar que exhiben diferentes grados de cristalinidad, lo cual determina las propiedades físicas y mecánicas, ejemplo de esto son el polietileno (PE) y el polipropileno (PP). Durante el procesamiento de los termoplásticos se debe evitar alcanzar las temperaturas de degradación o descomposición.
- Termofijos (TSs). Los polímeros termofijos están conformados por cadenas unidas con enlaces covalentes en una red tridimensional (entrecruzados). Los materiales termofijos no fluyen una vez entrecruzados, a diferencia de un termoplástico que puede ser reprocesado al calentarlo a la temperatura apropiada. Adquieren su estructura de reacciones químicas de entrecruzamiento por la acción del calor y la presión (reacción exotérmica), oxidación, radiación y otros medios en la presencia de agentes de curado y catalizadores. A altas temperaturas solidifican y llegan a ser infusibles e insolubles, además de incrementar su rigidez, que comparada con los TPs es mayor. La estructura entrecruzada de los TSs tiende a aumentar su estabilidad térmica y dimensional a largo plazo, por lo que este tipo de polímeros se utilizan para fabricar piezas grandes y complejas donde la estabilidad térmica es importante. Ejemplo de ellos son las resinas fenólicas y de vinil éster.
- Elastómeros. Son polímeros amorfos, y sus temperaturas de uso están por encima de su temperatura de transición vítrea. Esto considerando que es posible el movimiento de los segmentos moleculares, puesto que a temperatura ambiente son blandos y deformables. Tienen excelentes propiedades físicas (flexibilidad,

extensibilidad, resilencia y durabilidad), además de su resistencia a la abrasión, a fluidos acuosos y polares, a la intemperie, y tienen altos coeficientes de fricción a la tracción. Los materiales elastoméricos son fabricados para aplicaciones específicas dependiendo de la propiedad que se desee aprovechar [22-25].

2.2.2- Fase dispersa

A este componente se le conoce también como refuerzo, sus principales funciones son:

- Soportar la carga. En un compuesto estructural, 70 a 90% de la carga es soportada por la fase dispersa.
- Proveer dureza, resistencia, estabilidad térmica y otras propiedades estructurales en los compuestos.
- Proveer conductividad o aislamiento eléctrico, dependiendo de sus propiedades.

Los materiales compuestos de acuerdo a la forma y configuración de la fase dispersa se pueden clasificar en (Figura 2.2):

Figura 2.2. Clasificación de los materiales compuestos.

- Compuestos fibrosos, consisten de fibras como refuerzo, por definición una fibra es una partícula más larga que 100 µm con una razón de longitud/diámetro de 10:1.
- Compuestos de hojuela, las hojuelas son partículas planas como pequeñas láminas.
- Compuestos particulados. Las partículas son casi esféricas en comparación a las fibras u hojuelas.
- Los compuestos laminados están conformados de distintas capas. Las capas pueden ser de diferentes materiales, o el mismo con diferente orientación [19, 21, 22].

Para la industria de los materiales compuestos de matriz polimérica se puede utilizar una gran cantidad de fibras para modificar características de desempeño y mejorar costos, mejorando las propiedades de un polímero TP o TS si se utilizaran solas. Las fibras se pueden clasificar según su origen en sintéticas o artificiales y naturales[24, 25]. Debido a que en este trabajo se utiliza fibras naturales solo se describirán estas últimas.

➢ Fibras naturales

Después de décadas de desarrollo de fibras artificiales de alta funcionalidad, las fibras naturales han adquirido un renovado interés, especialmente como sustituto de fibra de vidrio en diversas industrias. Las ventajas de las fibras naturales sobre las sintéticas son: bajo costo y densidad, buenas propiedades de resistencia, facilidad de separación y biodegradabilidad. Son fibras consideradas ecoamigables, representando una solución parcial a muchos problemas ambientales. Fibras de madera, cáñamo, lino, henequén, césped, cáscaras de arroz, bagazo de caña de azúcar, bonote de coco, trigo u hojas de maíz son las más usadas en combinación con polímeros [26].

2.2.3- Región Interfacial

La estructura y propiedades de la región interfacial entre la fase dispersa y la matriz juegan un papel importante en las propiedades físicas y mecánicas de los

materiales compuestos, los esfuerzos que actúan sobre la matriz se transmiten a la fase dispersa a través de la interfase. Hay una serie de suposiciones sobre las propiedades de la región interfacial:

a) La matriz y la fase dispersa se comportan como materiales elásticos.

b) La interfase es infinitamente delgada.

c) La unión entre la fase dispersa y la matriz es perfecta, lo cual implica que no hay discontinuidad en la deformación a través de la interfase.

d) El material cercano a la fase dispersa tiene las mismas propiedades que en el resto de éste.

e) La fase dispersa está ordenada en una disposición repetitiva o regular.

La interfase es un factor determinante en las propiedades mecánicas de resistencia a la ruptura de los materiales compuestos y en su respuesta a los ambientes húmedos y corrosivos. Los materiales compuestos con interfases débiles tienen una resistencia y rigidez relativamente bajas pero una alta resistencia a la ruptura, mientras que los materiales con interfases fuertes tienen una resistencia y rigidez altas pero son muy frágiles. El efecto está relacionado con la facilidad de desprendimiento de la fase dispersa de la matriz durante la propagación de la fractura[27].

2.3- Materiales compuestos con matriz termoplástica y madera (WPC's).

En años recientes, ha aumentado el uso de fibras naturales como refuerzos para materiales poliméricos, reemplazando fibras de vidrio y otros materiales sintéticos. En países latinoamericanos como Brasil se ha comenzado a explotar las fibras naturales como hojas de plátano, bonote de coco, henequén, algodón y curaua (planta endémica semejante al agave), para aplicaciones que van desde muebles, adornos arquitectónicos y más recientemente en la industria automotriz[28-30]. En la actualidad los WPC's se pueden fabricar de desechos de madera y plásticos, continuando con la tendencia de la conservación del medio ambiente mediante el reciclaje, la protección de los recursos naturales y la biodegradabilidad[31]. Las

resinas más utilizadas en la manufactura de los WPC's incluyen polietileno (PE), polipropileno (PP), policloruro de vinilo (PVC), Fluoruro de polivilideno (PVdF) oxido de polifenileno (PPO), polibutilentereftalato (PBT), Acrilonitrilo-Estireno-Acrilato (ASA), acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), policarbonato (PC) y otros. La correcta elección del polímero en los WPC's depende de la temperatura de fusión o reblandecimiento, puesto que esta debe ser menor a la temperatura de degradación de la madera (≈210°C), por esta condición el polietileno es de los más empleados en estos compuestos. Las fibras naturales proveen un refuerzo suficiente a mucho menor costo que las fibras sintéticas y la densidad de los productos es mucho más baja. Entre las ventajas de los WPC's está su procesamiento comparado con termoplásticos con rellenos sintéticos y minerales, ya que el uso de la maquinaria y el daño al equipo durante el procesamiento es mucho menor. Así mismo el daño a las fibras de madera durante el proceso de producción no es considerable permitiendo reciclar los desechos sin comprometer la calidad. Entre las desventajas están la absorción de humedad y el aumento del espesor, lo cual no es común en algunos polímeros como el polietileno. Otra cuestión es que la adhesión interfacial no es buena por la naturaleza polar de la madera y no polar del termoplástico, por lo que se necesita de agentes acoplantes o tratamientos superficiales en las fibras como la mercerización, plasma frío, esterificación o tratamiento con isocianato[32]. De igual forma la dispersión de las fibras en la matriz puede ser difícil no solo con la madera, sino también con otros tipos de rellenos [24-26].

2.4- Componentes de los Materiales Compuestos Madera-Polímero WPC's.

2.4.1 - La Madera como Refuerzo.

La madera es un material complejo compuesto de polímeros naturales como celulosa, hemicelulosa, lignina y extractivos, el tipo y cantidad le confieren las propiedades a cada de una de las especies de árboles. En la tabla 2.2 se muestra la composición típica de la madera.

Tabla 2.2. Composición típica de la madera.

Componente	% de Composición	Naturaleza polimérica	Afinidad con el agua	Degradación	Función
Celulosa	44-50	Lineal, cristalina	Más Hidrofílica	>200°C	Resistencia
Hemicelulosa	20-25	Ramificada, amorfa	Más Hidrofílica	160°C	Unión de microfibrillas, reforzamiento estructural
Lignina	20-30	Amorfo	Más Hidrofóbica	110°C	Rigidez
Extractivos	0-10	Polimérico	Más Hidrofóbica	100-200°C	Incrustante

La celulosa es el componente estructural primario de las fibras de la pared celular que provee de estabilidad estructural y fuerza a la madera, es una larga cadena no ramificada de unidades de β-glucosa y tiene fuerte tendencia a formar enlaces de hidrogeno intra e intermoleculares. Estos enlaces forman paquetes de estructuras cristalinas llamadas microfibrillas, que son las que construyen las fibras de celulosa. La hemicelulosa es un polímero de cadena corta y de bajo peso molecular que sirve como agente conector, pues enlaza las microfibrillas proporcionando reforzamiento estructural a la pared celular de la madera. La lignina es un material amorfo que actúa como cemento entre los filamentos de celulosa. Los extractivos incluyen grasas, ceras, resinas, proteínas, gomas, terpenos y azucares simples, que pueden ser removidos con solventes orgánicos o agua, y funcionan como reservas de energía o ayudan contra ataques microbianos. Los extractivos tienen grandes influencias sobre las propiedades físicas como color, olor y resistencia a la pudrición[26, 33, 34]. En cuanto a la absorción de humedad, la celulosa, hemicelulosa y lignina son higroscópicas, el orden de absorción de humedad es hemicelulosa > celulosa> lignina, de mayor a menor respectivamente. La absorción de humedad

de cada componente depende de su naturaleza hidrofílica y de la accesibilidad del agua a los grupos hidroxilos del polímero. La mayoría o todos los grupos hidroxilos en la hemicelulosa son accesibles a la humedad. En la celulosa la porción no cristalina (aproximadamente 40%) y la superficie de los cristalitos son accesibles a la humedad, pero en la parte cristalina no sucede lo mismo (aproximadamente 60%)[33, 34].

La madera se clasifica por sus características botánicas y anatómicas en maderas suaves y duras, en la figura 2.3 se muestra la forma y sección transversal de cada una. Las maderas suaves se derivan de las gimnospermas (en su mayoría coníferas, como pinos, abetos y cedros) y las maderas duras pertenecen a las angiospermas (plantas con flores, por ejemplo robles, fresnos y arces). Una diferencia importante entre ellas es que las maderas duras tienen células conocidas como elemento de vaso (o poro) y las maderas suaves carecen de éstas. El trabajo de Bledzki A.[35] muestra que los compuestos con matriz de polipropileno reforzados con fibras de maderas duras muestran un mejor desempeño mecánico comparado con las fibras de maderas suaves sin el uso de agente acoplante.

Otra característica importante en la estructura anatómica de la madera son las fosas (Figura 2.4), en las cuales las paredes celulares se modifican para permitir la comunicación entre las células para el transporte de nutrientes. Las fosas son áreas delgadas en las paredes celulares entre dos células, se divide en tres partes: la membrana, la apertura y la cámara de la fosa. La membrana es de carbohidrato, delgada y semiporosa. La apertura es el orificio o hueco en el área abierta de la fosa, que se conoce como la cámara de la fosa. Las fosas pueden afectar el comportamiento de la madera en especial su interacción con otras superficies [33, 34]. Fabiyi y McDonald encontraron que las fosas abiertas del Álamo hibrido permiten la percolación del polietileno de alta densidad fundido dentro de la red celular de la madera, lo cual mejora las propiedades mecánicas en compuestos usando esta especie[36].

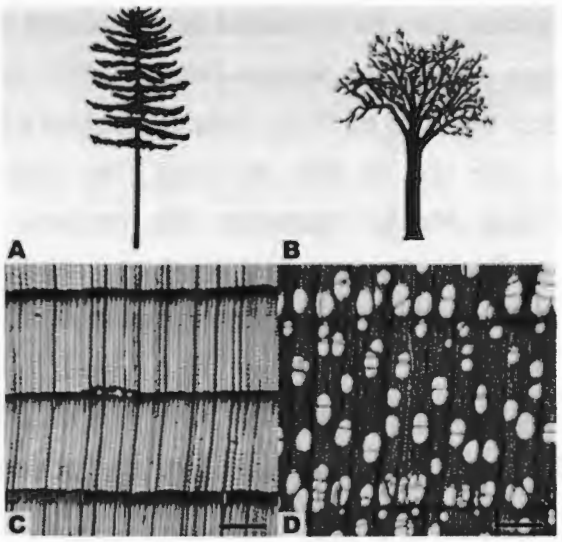


Figura 2.3. Madera suave y dura. A) Forma general de un árbol de madera suave. B) Forma general de un árbol de madera dura. C) Sección transversal de la madera suave. D) Sección transversal de la madera dura.

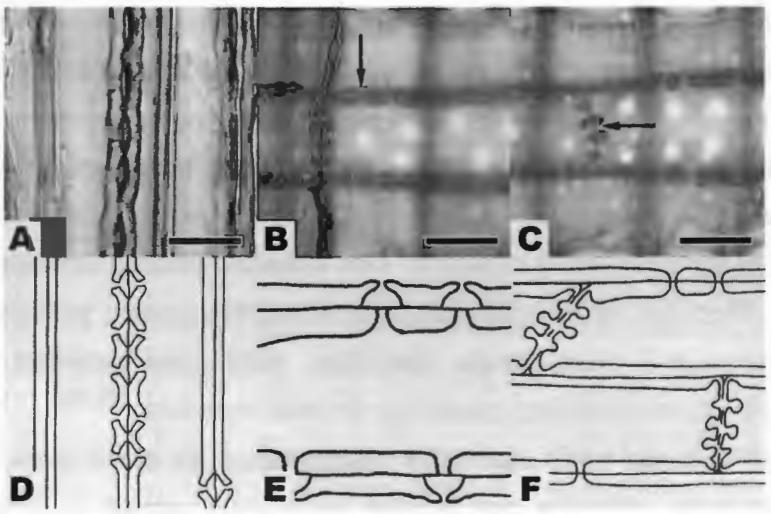


Figura 2.4. A) Sección longitudinal de fosas punteadas en XanthocyparisVietnamensis. B) Mitad de fosas punteadas en PseudtsugaMensiezii. C) Fosas simples en una pared final en Pseudotsugamensiezii. D), E), F) Bocetos de las fosas mostradas en A-C respectivamente.

Uno de los mayores usos de la madera como material de ingeniería se encuentra en los materiales compuestos Madera-Plástico (WPC's). La madera se usa como relleno o refuerzo en forma de fibras cortas, partículas o harina. Las especies como pino, maple y roble son las más utilizadas y su selección depende más de su disponibilidad que por la ingeniería. Sin embargo Fabiyi y McDonald [36] recomiendan el Álamo hibrido y el Pino Ponderosa sobre otras especies, para aplicaciones donde las propiedades de estabilidad de color y mecánicas sean importantes. Los WPC's hechos con Pino comienzan a degradarse a 259°C mientras que los elaborados con álamo, roble, abeto y algarrobo, a partir de 240°C. Así, los WPC's hechos con madera de pino son térmicamente más estables que éstos.

2.4.2- Matriz polimérica.

Los polímeros son macromoléculas formadas por la unión repetida de una o varias moléculas mucho más pequeñas unidas por enlaces covalentes. Las pequeñas moléculas que se combinan para formar moléculas de polímero se denominan monómeros, y la reacción por la que se combinan se denomina polimerización. Puede haber cientos, miles, decenas de miles, o más moléculas de monómero unidos en una molécula de polímero. Dependiendo de su origen, los polímeros pueden ser naturales o sintéticos. Los sintéticos pueden contener entre uno y tres tipos diferentes de unidades que se repiten (polipropileno, polietileno), mientras que los naturales o biopolímeros (celulosa, ADN o las proteínas como colágeno y queratina) presentan estructuras mucho más complejas [37, 38].

Un WPC puede tener una matriz termoplástica, así como termofija. Los termofijos comúnmente utilizados son fenoles, melaminas, epoxis, y ureas. Los polímeros termofijos ofrecen la ventaja de una menor absorción de agua y mayor estabilidad térmica a bajo costo en comparación con los termoplásticos. Sin embargo debido a las características de los termofijos (comentadas en la sección 2.2.1), el reciclaje y el uso de procesos de producción como extrusión, inyección, etc., su elección

puede ser limitada en comparación a los termoplásticos. Éstos últimos se emplean con mayor regularidad en la producción de WPC's, reduciendo la selección a las poliolefinas al tomar en cuenta la baja estabilidad térmica de la madera, puesto que el polímero tiene que ser procesado a temperaturas menores de 200°C[39]. Los más empleados son el polietileno, polipropileno (PP), policloruro de vinilo (PVC), poliestireno(PS) y el nylon[26, 33, 34, 40], este último con un gran potencial para aplicaciones estructurales, debido en parte a su reducida absorción de humedad y superior resistencia y rigidez comparada con los tradicionales compuestos de PE, pero aún tiene dificultades en su procesamiento por las altas temperaturas requeridas. El polipropileno es otra poliolefina comúnmente elegida para la fabricación de WPC's, pues representa el 10% del consumo total. Sin embargo, estudios de intemperismo acelerado muestran que los WPC's de matriz de HDPE exhiben menos cambios de color cuando se comparan con compuestos de PP. Los WPC's con matriz de PVC son más pesados en comparación con PE's y PP's, tiene baja estabilidad térmica y alta fragilidad. Cuando el PVC se procesa libera ácido clorhídrico gaseoso que es tóxico y corrosivo; por lo que es considerado como dañino al medio ambiente además de que provoca corrosión en los equipos de procesamiento [41, 42].

2.4.2.1- Polietileno

Es un polímero termoplástico que pertenece a la familia de las poliolefinas y es el de mayor importancia comercial por su bajo costo y alto nivel de producción, su baja polaridad, facilidad de procesamiento, aceptables propiedades mecánicas y su baja absorción de humedad [43]. En general el polietileno se clasifica en tres grupos por su densidad: baja, media y alta. Los intervalos de estas densidades están generalmente entre 0.910-0.925, 0.925-0.940 y 0.940-0.965 g/cm^3 respectivamente. Comercialmente se conocen los siguientes:

PE de muy baja densidad (VLDPE).

PE de baja densidad (LDPE).

PE de baja densidad lineal (LLDPE).

PE de alta densidad (HDPE).

PE de ultra alto peso molecular (UHMWPE) [44].

Para fines prácticos de este trabajo solo se definirán dos tipos de polietilenos, el de alta y baja densidad.

- Polietileno de alta densidad: Es un material de alta cristalinidad, temperatura de fusión de 135°C y su densidad está en el intervalo de 0.94 a 0.97 g/cm^3. La alta cristalinidad se debe a que sus cadenas tienen muy pocas ramificaciones, por lo que pueden acomodarse bien en la red cristalina, a lo cual contribuye también la flexibilidad de las cadenas. La resistencia al deslizamiento (creep) es una propiedad que depende de la cristalinidad y el peso molecular, los mejores están entre 0.945 y 0.950 g/cm^3 de densidad y de peso molecular de 250,000 a 300,000 g/mol, que se usan para hacer monofilamentos para cuerdas y tejidos, así como tubería de alta presión [43].
- Polietileno de baja densidad: Tiene densidades entre 0.91 a 0.93 g/cm^3, es un material semicristalino y tiene temperaturas de fusión entre 100 y 110°C. Son ramificados porque se fabrican en condiciones de 1500 a 3000 atm, temperaturas de 200 a 250°C y se utilizan peróxidos como iniciadores de la reacción. Los peróxidos generan radicales libres que por su enorme reactividad producen las ramificaciones. Se procesa principalmente en forma de películas para bolsas y para usos agrícolas, cubiertas para invernaderos y túneles [43].

2.4.3- Región Interfacial Madera-Termoplástico

En la región interfacial de un material compuesto madera-termoplástico existe una pobre adhesión entre la fase dispersa y matriz, debido a la naturaleza polar de las fibras de celulosa y no polar de los polímeros [26, 33]. La transferencia de esfuerzo en la región interfacial entre las dos fases se determina por el grado de adhesión. Es por lo anterior que es importante desarrollar estrategias para incrementar la interacción fase dispersa-matriz y mejorar las propiedades mecánicas de los

compuestos. En la actualidad existen diferentes tratamientos para mejorar la adhesión de las fibras de madera y los polímeros, entre ellos el uso de agentes acoplantes[32, 45].

2.4.3.1- Agentes acoplantes.

Los agentes acoplantes o compatibilizantes son sustancias que se usan para generar un enlace entre materiales que por su naturaleza son incompatibles. Además contribuye a la transferencia de esfuerzos entre las dos fases, mejorando sus propiedades en general porque el material se homogeniza [11]. Los agentes acoplantes se clasifican en orgánicos, inorgánicos y orgánicos-inorgánicos. Los orgánicos tienen grupos bi o monofuncionales en su estructura molecular. Los agentes inorgánicos neutralizan la polaridad superficial de las fibras naturales y mejoran la compatibilidad entre éstas y el polímero. Los agentes orgánicos-inorgánicos son compuestos híbridos ya que contienen un centro inorgánico rodeado por una parte orgánico.

En el caso de los WPC's las superficies de la madera son electrostáticas, mientras que las resinas de poliolefina son no polares, haciendo que la adhesión entre ellas no sea la mejor. Al respecto de los WPC's el agente acoplante más utilizado es el anhídrido maleico injertado a polietileno (MAPE) o polipropileno (patentado desde 1972 por Gaylord[32]). El anhídrido reacciona con la pared celular del grupo hidroxilo para formar un enlace éster y la parte polimérica es compatible con la matriz. Se recomienda que antes de usar el anhídrido maleico injertado a una poliolefina sea secado, puesto que durante su almacenamiento puede reaccionar lentamente con la humedad del aire reduciendo su efectividad en los WPC's[41].

Una de las ventajas que ofrece el uso de agentes acoplantes es la reducción de absorción de agua por parte de la madera, debido a que mejora el encapsulamiento del polímero hacia ésta [12]. Al respecto se minimiza el hinchamiento de las fibras que tiende a restar estabilidad dimensional al producto final. En general se emplea del 2 al 8% en peso del agente acoplante con respecto al contenido de madera

para los procesos de extrusión, y de 1 a 3% del peso total de los WPC's. La concentración del agente acoplante determina su efectividad en el material compuesto. Las propiedades mecánicas incrementan al aumentar la concentración. Esto ocurre hasta un valor límite donde comienzan a disminuir sus propiedades; pues un exceso de agente acoplante es perjudicial, ya que actúa más como inhibidor que como promotor de la adhesión[32]. En la figura 2.5 se representa como se realiza la unión entre la madera y el MAPE.

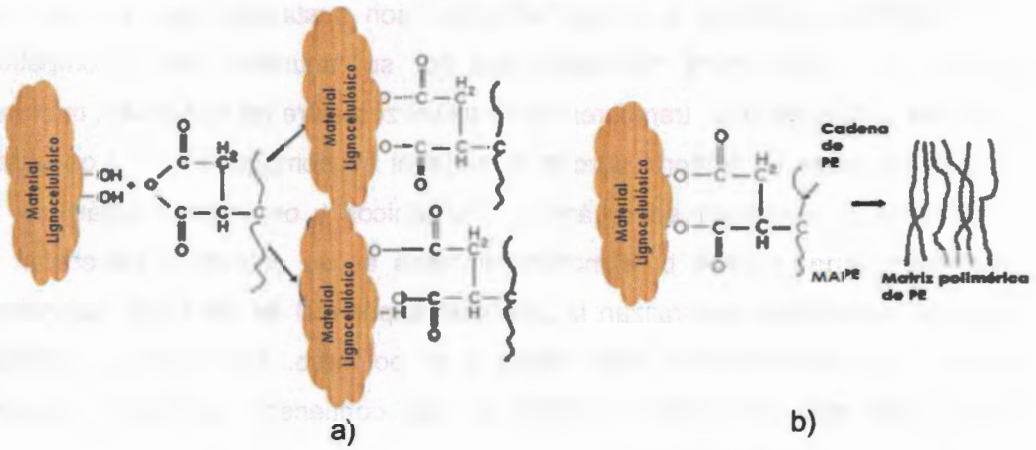


Figura 2.5.a) Representación de la unión del anhídrido maleico con las partículas de madera y b) unión de la cadena de PE del MAPE con la matriz polimérica [46].

2.5- Aplicaciones de los WPC's

Desde principios de 1990 la industria de los compuestos madera-plástico ha crecido significativamente debido a la tendencia a sustituir materiales tradicionales como acero y fibras de vidrio[47]. En las industrias de la construcción, automotriz [48], de muebles y bienes de consumo en donde los WPC's han encontrado su principal nicho de mercado. Los mayores productores y consumidores están en Estados Unidos y Europa, sus productos se diferencian debido a la matriz polimérica y el porcentaje de madera que utilizan. En Europa se utiliza polipropileno virgen y porcentajes de madera aproximadamente del 70%, y en Estados Unidos la relación

es de 50/50 usando principalmente polietileno reciclado [33]. La industria de los WPC's ha crecido debido al mejoramiento continuo en su procesamiento, formulación y diseño, lo que los ha hecho aptos para diversas aplicaciones[40].

2.6- Durabilidad de los WPC's

Los productos elaborados con WPC's tienen gran aceptación debido a su excelente reputación de materiales durables, ecoamigables y de cero mantenimiento, tal como fueron promovidos desde su introducción al mercado. La explicación a esto fue la idea de que el plástico encapsulaba perfectamente a las fibras de madera, aislándolas de los microorganismos y la humedad[49]. Sin embargo hay estudios que demuestran que los WPC's son susceptibles a la degradación polimérica, pudrición de la madera y crecimiento de moho en la superficie [49, 50], lo cual a primera instancia impacta las cualidades estéticas del producto final.
Investigadores e industriales han trabajado juntos para aumentar la durabilidad de los WPC's. Los primeros mejorando las formulaciones y los segundos educando a los clientes sobre el cuidado y correcto mantenimiento de los productos, pero es claro que estos materiales no son completamente inmunes a la deterioración. Definiendo la deterioración como algún efecto negativo sobre las propiedades del material, estos pueden ser por ataque biológico o agentes abióticos (luz solar, humedad, temperatura) o a menudo una combinación de varios factores[49].

2.7- Degradación de polímeros

El termino degradación polimérica se refiere a la pérdida gradual de la funcionalidad debido a que ocurren reacciones que modifican la estructura de las cadenas moleculares. Estas cadenas pueden romperse, entrecruzarse, modificarse químicamente en la estructura principal, en las cadenas o una combinación de las anteriores. Esto ocurre tanto en polímeros sintéticos como en naturales, en lo segundos se llama desnaturalización. Generalmente estas reacciones suceden

cuando los polímeros son expuestos al medio ambiente, a agentes químicos o son sometidos a esfuerzos mecánicos. La degradación de los materiales expuestos al medio ambiente es acelerada por el calor y la radiación UV, pero también intervienen otros factores como la humedad, ozono o la contaminación ambiental, que pueden aumentar la velocidad de degradación. La degradación resulta en una reducción del peso molecular y de la longitud de cadena, físicamente se manifiesta con cambios o pérdida de color, en la apariencia superficial (grietas, manchas, pérdida de brillo), modificación de las propiedades mecánicas (resistencia a la tensión o al impacto) o ruptura completa de la estructura[51, 52].

2.7.1- Modos de degradación polimérica

Existen diferentes maneras de clasificar los tipos de degradación de acuerdo con los factores que intervienen:

- Degradación ambiental. Considera al polímero sometido a la influencia de los elementos naturales o bien toma en cuenta los efectos del uso o las condiciones de aplicación sobre su vida útil. Todos los polímeros expuestos al ambiente se degradan de forma diferente, dependiendo de su composición.
- Degradación acelerada. Consiste en someter al polímero a condiciones climatológicas que aceleren su degradación, repercutiendo en su tiempo de vida útil.
- Degradación física. Engloba a todos los fenómenos que interaccionan con los polímeros sin modificar la estructura química de los mismos. En este tipo de degradación se consideran dos fenómenos: uno que implica transferencia de masa y otro en el que no la hay.
- Degradación química. Implica la modificación estructural del material polimérico expuesto a determinadas condiciones como puede ser la luz, la temperatura en presencia o ausencia de oxígeno, los disolventes, los diferentes tipos de radiación y diversos microorganismos.

- Degradación térmica. Se refiere al caso donde los polímeros a elevadas temperaturas comienzan a tener cambios químicos sin la intromisión de otro compuesto. La atención a este tipo de degradación es de suma importancia cuando se procesa el polímero, puesto que al no hacer la elección correcta de temperaturas se puede deteriorar las propiedades del material. La degradación térmica involucra ruptura de cadenas y entrecruzamiento con la formación de productos volátiles y residuos de carbón[53].
- Degradación mecánica. comprende los fenómenos de fractura así como los cambios químicos inducidos por esfuerzos mecánicos. Generalmente se refiere a efectos macroscópicos debidos a la influencia de esfuerzos cortantes, además de las rupturas de las cadenas del polímero.
- Degradación biológica. Es un tipo de degradación química fuertemente relacionada con un ataque microbiano debido a que los microorganismos producen una gran variedad de enzimas capaces de reaccionar con polímeros naturales y sintéticos. La biodegradación de polímeros naturales es común en forma de degradaciones incompletas, tales como la degradación de combustibles provenientes del petróleo y las degradaciones completas de proteínas y lípidos para propósitos nutritivos.
- Fotodegradación. Se refiere a cambios físicos y químicos producidos por irradiación con luz UV o visible[51]. Cuando un material polimérico se expone al exterior, el daño puede ser severo a causa de la combinación de radiación UV con los efectos oxidativos del oxígeno atmosférico. Debido a la capa de ozono en la atmosfera superior, la mayor parte de la radiación UV de onda corta se filtra, y la luz UV que llega a la superficie terrestre tiene longitudes de onda mayores a 290 nm. Comúnmente existen dos grupos químicos presentes en los polímeros que absorben en esta región, el carbonilo cetónico o aldehídico y el grupo hidroperóxido. Ambos pueden producirse por la oxidación del polímero, ya sea térmica o fotoquímicamente durante el procesamiento o cuando se expone a oxígeno atmosférico a temperatura ambiente, respectivamente[54]. La formación de

estos dos grupos se representa a continuación (Figura 2.6), donde (a) corresponde a la formación de peróxidos y (b) a la del grupo cetona:

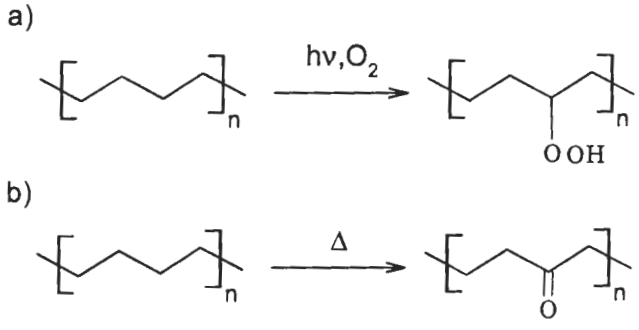


Figura 2.6. Reacciones que producen: a) Peróxidos, b) grupo cetona

La fotooxidación es uno de los dos mayores mecanismos involucrados en la fotodegradación de polímeros, se compone de tres pasos principales: iniciación, donde se da la oxidación por fotolisis de hidroperóxidos; propagación, ocurre la oxidación por reacciones en cadena; y terminación, con la reacción de radicales alquil peróxidos (Figura 2.7)[55]. Los pasos principales se representan a continuación:

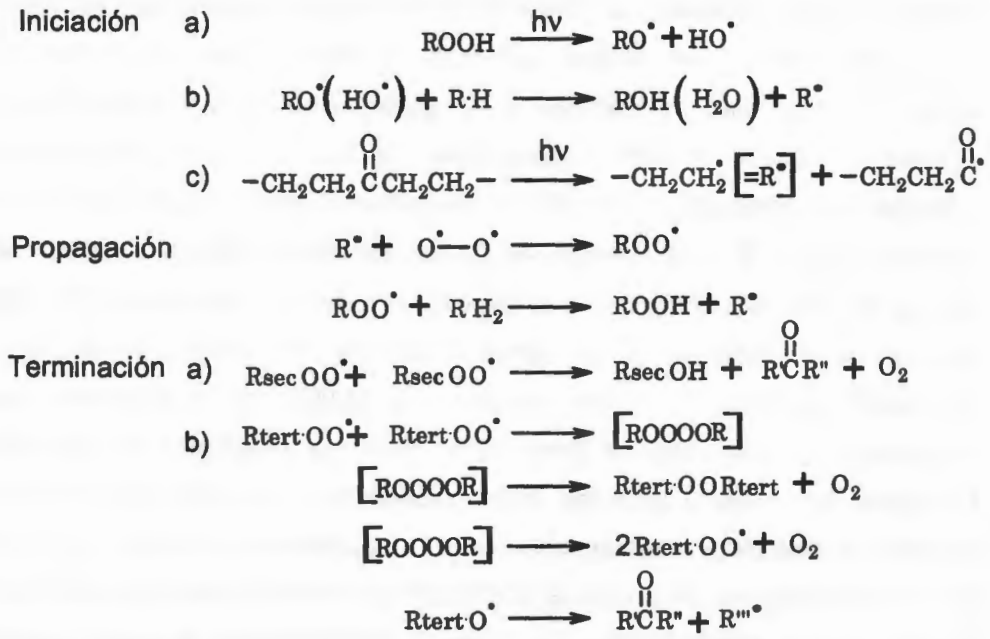


Figura 2.7. Degradación fotooxidativa de polímeros.

El otro mayor contribuyente de la fotodegradación polimérica es la fotolisis de la cetona, la cual ocurre en dos tipos de reacciones, Norrish I y Norrish II (Figura 2.8):

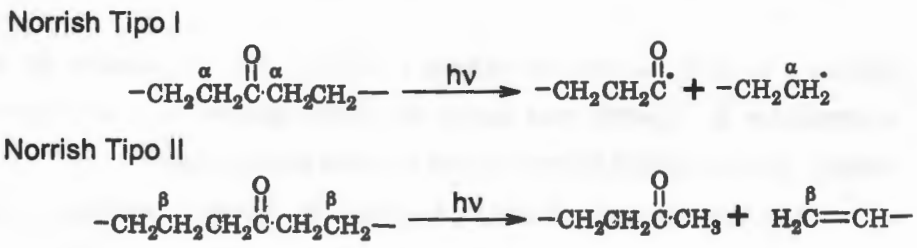


Figura 2.8. Fotólisis de la cetona.

Los grupos funcionales cetónicos se introducen a las estructuras poliméricas durante la fotooxidación, éstos absorben fotones de energía y al romper enlaces carbono-carbono acortan la estructura polimérica. En las reacciones Norrish I, un

enlace α carbono-carbono se rompe para formar dos especies de radicales libres: un radical alquilo y un radical carbonilo. A menudo del radical carbonilo se desprende monóxido de carbono y se genera otro radical alquilo libre. Estos reaccionan fácilmente con oxígeno para producir radicales alquilperóxidos y propagar la fotooxidación. Durante las reacciones Norrish II se rompen los enlaces carbono-carbono β para las cetonas. La ruptura de los enlaces carbono-carbono por las reacciones Norrish I y II son importantes, debido a que cuando las cadenas poliméricas se rompen, las pequeñas moléculas resultantes contribuyen a una reducción del peso molecular, ocasionando perdida de propiedades físicas y mecánicas de una manera irreversible. Esto se manifiesta en decoloración, formación de grietas y ampollas sobre la superficie, fragilidad, disminución de la resistencia mecánica e incremento de la conductividad eléctrica, por mencionar sólo algunos efectos. En cuanto a la fotooxidación del PE, esta sigue el mecanismo descrito y es el resultado de la competencia de reacciones de entrecruzamiento y ruptura de cadenas[56]. En general, los polímeros ramificados, como el LDPE, son más susceptibles al entrecruzamiento comparado a los polímeros lineales, como el HDPE.

2.8- Agentes de daño a los WPC's.

Debido a la composición de madera y plástico, los compuestos de este tipo son susceptibles a agentes que dañan la matriz polimérica y las fibras naturales o ambos. A continuación se mencionan los más importantes:

- Agentes de daño biológicos. Insectos, hongos, termitas y perforadores marinos se asocian comúnmente a estos compuestos por el daño que causan, ya que atacan los WPC's buscando alimento en la madera o refugio. Sin embargo también se consideran los líquenes y algas, que no necesariamente degradan el material pero reducen la calidad superficial de los WPC's.
- Agentes físicos. Ellos contribuyen en mayor grado al daño superficial, lo que resulta de suma importancia en la estética del producto y su funcionalidad, además

de permitir la introducción de agentes biológicos y por ende el deterioro de las propiedades del WPC. A continuación se describen los agentes físicos que dañan este tipo de compuestos:

- Decoloración química. Muchas especies de madera son susceptibles a presentar manchas químicas, y aun en los WPC's estas permanecen. Estas manchas son el resultado de las reacciones de los extractivos con metales, termodegradación o inducidos por enzimas bacterianas. Estas manchas tienen bajo impacto cuando los WPC's son producidos en colores obscuros, pero cuando son fabricados con la finalidad de lucir como madera es cuando representa un problema. La cuidadosa selección de las maderas reduce el potencial de manchas. Estudios recomiendan a las especies Pino ponderosa y Álamo hibrido por su estabilidad en los cambios de color [36].
- Congelamiento-descongelamiento. Esta actividad física puede reducir el enlace entre las fibras de madera y el polímero. Este agente es perjudicial en zonas frías como Norte América. Las pruebas muestran algunas pérdidas en propiedades después de los ciclos de congelamiento-descongelamiento, sin embargo no afectan significativamente las propiedades de flexión de muestras comerciales. Otras han mostrado perdidas en resistencia a la flexión y rigidez de 5 y 15% respectivamente, después de 5 ciclos de inmersión en hielo y luego en deshielo. Con lo que se concluye que la pérdida de propiedades mecánicas se debe más a la absorción de humedad.
- Degradación Ultravioleta. Tanto la madera como el polímero en los WPC's experimentan fotodegradación debido a la exposición a la luz ultravioleta (UV). A pesar de que todos los componentes de la madera son susceptibles a la fotodegradación, la lignina es quien recibe de 80 a 95% del total de la luz UV absorbida por la madera, constituyendo solo el 25-30% en peso de la madera. Al oxidarse la lignina la superficie de la madera se degrada por lo tanto aumenta la concentración de celulosa [8, 36, 57, 58]. Debido a la presencia de impurezas en la matriz polimérica (como grupos carbonilo e hidroperóxidos) formados durante el procesamiento, puede inducir a la fotodegradación del material compuesto[59]. Las

reacciones de fotodegradación se propagan por el mecanismo de radicales libres y causan la oxidación de la cadena polimérica, ruptura de cadena y/o entrecruzamiento. Como consecuencias físicas se dan cambios de color, de composición superficial y en las propiedades mecánicas. Las condiciones medioambientales involucran la combinación de fotodegradación en la presencia de agua/humedad y calor. Se han realizado varios estudios para conocer los daños provocados de estos factores por separado y en conjunto. Un WPC expuesto solamente a radiación ultravioleta no sufre cambios significativos en sus propiedades mecánicas como en flexión, mientras que combinándolo con humedad el deterioro aumenta. Esto se debe a que las reacciones de oxidación se aceleran en la presencia de agua, hinchan las partículas de madera, facilitan la penetración de luz UV que degrada la madera y entonces aumenta la absorción de agua. Es evidente que la luz UV solo penetra una corta distancia en el material, y su efecto en las propiedades globales deberían ser pequeñas [42, 60, 61]. Sin embargo los efectos sobre las características superficiales no deben pasar desapercibidos, particularmente para un producto que es comercializado con base en su apariencia.

- Ciclos de humedad. La absorción de humedad puede afectar negativamente las propiedades mecánicas de los WPC's. Esto se debe principalmente al fenómeno de mecanosorción de la madera, definido como la deformación adicional desarrollada durante los cambios simultáneos de esfuerzo y de contenido de humedad[10]. Esto se debe a que la humedad provoca que las fibras se hinchen y se generen esfuerzos en la matriz debido a la diferencia de expansiones entre el polímero y el refuerzo. Algunos investigadores sugieren que la deformación causada por la mecanosorción es debida a que en la región amorfa de la madera, los enlaces de hidrogeno entre los grupos hidroxilo de las moléculas de agua y las cadenas de celulosa, se rompen y se forman de nuevo continuamente durante todo el proceso como consecuencia de los esfuerzos aplicados[60].

Al respecto de esto pueden darse tres situaciones en los compuestos: la región interfacial se rompe debido al hinchamiento y encogimiento repetido de la madera,

se producen microgrietas en el plástico y las partículas de madera se fracturan internamente debido al grado de hinchamiento.

En un estudio donde un WPC moldeado por inyección conteniendo 40% de harina de madera fue sumergido por 2000 horas, la cantidad de humedad incremento a 9%, mientras que el módulo y resistencia a flexión disminuyo en un 39% y 22%, respectivamente[62]. Investigaciones previas muestran que la madera puede actuar más como una fase elastomérica, incrementando los mecanismos de deformación en la matriz y los esfuerzos que induzcan la falla[12, 61, 62].

El método de procesamiento puede influenciar la calidad superficial de los WPC's y la capacidad de absorción de humedad. Se ha demostrado que los compuestos fabricados por extrusión absorben mucha más humedad que los elaborados por inyección. Las superficies de los moldeados por inyección son más lisas que los extruidos y tienen una capa más rica en plástico, lo cual inhibe la penetración de humedad [8].

Otro factor que tiene un efecto significativo sobre la absorción de agua es el contenido de fibra. Esto se debe al hecho de que la fracción lignocelulósica hidrofílica en los compuestos incrementa con el contenido de fibra[62]. También se puede relacionar la fracción total de celulosa y hemicelulosa en los compuestos y la absorción de agua, siendo útil sobre todo al elegir la especie de madera como refuerzo [63].

Para contrarrestar todos las posibles causas de absorción de humedad se puede hacer uso de agentes acoplantes para mejorar el enlace madera-polímero. Otro método es la acetilización de las fibras, que ha demostrado reducir más la capacidad higroscópica de la madera que un agente acoplante. En cuanto al procesamiento se pueden alterar las condiciones como cantidad de calor o velocidad en línea, para producir superficies más lisas que reduzcan la absorción de humedad. También se puede cubrir los WPC por coextrusión con una capa de termoplástico puro [53].

Los agentes de daño producen en los WPc's envejecimiento, este término involucra diferentes procesos de deterioro que pueden o no actuar sinérgicamente,

causando cambios perjudiciales en las propiedades del material. El envejecimiento se evalúa tomando en cuenta el número de horas o días de exposición, hasta que el polímero resulta inutilizable o hasta que pierda determinado porcentaje de alguna propiedad. En el estudio de materiales existen dos tipos de envejecimiento acorde al tiempo en el que se logra el deterioro de las propiedades, en un tiempo menor un envejecimiento acelerado y en uno mayor, un envejecimiento natural[52, 53]. En la siguiente sección se describirá con mayor detalle el envejecimiento acelerado, el cual fue utilizado en este trabajo.

2.9- Tipos de envejecimiento

La radiación solar que llega a la tierra posee un bajo porcentaje de rayos UV, pero causa daños significativos en materiales poliméricos. Por lo que los materiales plásticos presentan una gran limitación al ser utilizados en exteriores puesto que la radiación ultravioleta los deteriora en todas sus propiedades. Para estudiar el cambio de las propiedades de un material polimérico en función del tiempo de exposición a la intemperie, es útil comparar el deterioro progresivo con condiciones naturales de trabajo (envejecimiento natural) o bien en equipos diseñados para acelerar su envejecimiento (cámaras de envejecimiento acelerado). Para efectos de este trabajo solo se describirá con mayor detalle el segundo, puesto que el envejecimiento natural presenta el inconveniente de que requiere períodos prolongados de exposición de hasta 5 años para finalizar el estudio. Esto es debido a que el envejecimiento natural involucra efectos degradativos por los componentes del medio ambiente que actúan simultáneamente; tales como la radiación solar, humedad, oxígeno y otros componentes dañinos presentes en la atmósfera a causa de las emisiones contaminantes (SO2, O3, smog)[42, 53, 64].

2.9.1- Envejecimiento acelerado

Los análisis de envejecimiento acelerado se usan como medio para comparar formulaciones o bien como un control de calidad, más que para estimar el tiempo de vida útil de un material, puesto que los equipos para ello no reproducen con exactitud las condiciones ambientales. Tienen la ventaja de realizar los estudios en tiempos cortos de exposición. La desventaja es lograr reproducir las condiciones naturales a las que está sometido el material a la intemperie[53, 64].

Tres conceptos determinan la base para la realización de este tipo de pruebas en el laboratorio:

a) Para simular los efectos de la luz solar se utiliza la longitud de onda UV de la luz solar (280-400 nm), utilizando diferentes fuentes de luz que simulan este efecto.

b) Simular el ataque de la humedad del ambiente, por medio de condensación a elevadas temperaturas.

c) Se puede acelerar los efectos de la luz UV y de la condensación por elevación de la temperatura en la prueba.

Durante el envejecimiento acelerado las muestras se exponen a luz artificial en una cámara en la cual la temperatura y humedad son controladas. El parámetro clave en un aparato de intemperismo acelerado (como también se conoce), es la fuente de luz, la cual debe simular la radiación solar. Entre los principales tipos empleados se encuentran:

- Arco de carbón. El espectro que proporciona no representa la radiación solar por completo, particularmente a bajas longitudes de onda (<350 nm). Estas altas energías de las longitudes de onda corta ocasionan un daño intenso a los polímeros, que tiene poca relación con algún proceso de envejecimiento natural. A pesar de su deficiencia, continúan en uso hasta el día de hoy con restricciones para ciertos polímeros.
- Lámparas de xenón. Las lámparas con arco de xenón simulan mejor el espectro de luz solar natural comparada con otras fuentes artificiales, sin embargo

son considerablemente más costosas en su adquisición y mantenimiento. El espectro del arco xenón tiene longitudes de onda UV más cortas que las de la radiación solar, pero el uso de filtros auxiliares puede fácilmente removerlas. Las lámparas de xenón también emiten altos niveles de radiación infrarroja, la cual debe ser retirada para prevenir sobrecalentamiento de las muestras. Actualmente esta fuente de luz es la preferida al simular el espectro solar [8, 36, 53].

- Lámparas de tubo fluorescentes. Es la alternativa más económica a las lámparas de arco de xenón, capaz de simular el espectro solar en la región critica UV. La radiación de una lámpara fluorescente, se produce por reemisiones del espectro de longitud de onda larga, originadas de una fuente a baja presión de vapor de mercurio. La distribución de la luz irradiada puede variar dependiendo del tipo de lámpara utilizada, por lo que es conveniente al elegir alguna de ellas, revisar las longitudes de onda que causan daño al polímero a estudiar [65].

2.10- Métodos para evaluar la región interfacial matriz-refuerzo

Para estudiar las propiedades de la región interfacial en materiales compuestos, existen algunos métodos de caracterización física, química y mecánica. Algunos métodos pueden describir la naturaleza química, proporcionar información acerca de las características superficiales de la muestra o comparar diferentes regiones interfaciales, cuando se evalúan agentes acoplantes o tratamientos para mejorar la adhesión matriz-fase dispersa.

2.10.1- Análisis de superficie

La superficie de un material compuesto representa solo una pequeña porción del volumen total de éste. La estructura y composición de la superficie ocasionalmente difieren del resto del material, pero al conocer el comportamiento de ésta se pueden predecir propiedades globales. La información que se puede obtener en el análisis físico-químico superficial es la composición química, profundidad, pureza y distribución de constituyentes específicos y así como sus estructuras

atómicas/microscópicas, lo cual constituye la región interfacial. Muchos factores como las variables de proceso, contaminantes, tratamientos superficiales y condiciones de exposición ambiental pueden considerarse en el análisis. Entre las técnicas de caracterización de la región interfacial, las más utilizadas en la actualidad para materiales compuestos son la Espectroscopia de infrarrojo(IR) e Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia Laser Raman, Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), Espectroscopia de Electrón Auger (AES), Espectroscopia de Masa de Iones Secundarios (SIMS), Espectroscopia de Dispersión de Iones (ISS), Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de Estado Sólido (NMR), Amplio Ángulo de Dispersión de Rayos X (WAXS), de Ángulo Pequeño de Dispersión de Rayos X (SAXS) y Medición del Ángulo de Contacto. A continuación se describen las que se consideran para este trabajo.

- Microscopia Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés de "Scanning Electron Microscopy"). Emplea un instrumento óptico electrónico para obtener fotografías tridimensionales debido a que tiene una alta resolución y trabaja en ambientes de alto vacío. Funciona dirigiendo un haz de electrones primarios a la muestra y una porción de éstos se retrodispersa desde la superficie superior de la muestra. Los electrones en la muestra también pueden excitarse y emitirse de la superficie, estos se conocen como electrones secundarios. El microscopio colecta los electrones retrodispersados y secundarios, que llevan información de la morfología de la superficie. Se transmiten las señales a un tubo de rayos catódicos donde son escaneadas de forma sincrónica, y se obtienen las fotografías de la superficie. El SEM es ampliamente usado para observar la fractura en los compuestos, también brinda una idea sobre la calidad de la adhesión fibra matriz y el tipo de falla en la región interfacial.
- Espectroscopia de Infrarrojo (IR) y de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR). La espectroscopia IR es una técnica que proporciona información sobre la estructura molecular y enlaces químicos de los componentes del material compuesto. Los espectros de infrarrojo se obtienen cuando un haz de radiación

infrarroja se dirige a la muestra, es entonces cuando el IR se absorbe pues el dipolo vibra naturalmente a la misma frecuencia que el haz que incide. Con esto se obtiene un patrón de vibración único para cada molécula, lo que permite la identificación de la estructura molecular. La técnica FTIR recoge el espectro de infrarrojo en un amplio intervalo de frecuencias simultáneas. Usando el método matemático de la transformada de Fourier las señales resultan en un espectro idéntico al IR convencional, aunque mucho más rápido. Para esto se emplea un espejo móvil para realizar una transformación de la señal IR, con el haz intensificado. El FTIR se usa para estudiar la adsorción de las superficies poliméricas, modificación química y la adhesión de polímeros sobre la superficie de las fibras [27, 33].

2.10.2- Mediciones de los niveles de adhesión fase dispersa-matriz.

Es bien conocido que el nivel de adhesión entre la fase dispersa y matriz afecta las propiedades mecánicas globales de un material compuesto. El nivel de adhesión se considera una medida de la resistencia cortante interfacial ("Interfacial Shear Strength, IFSS). Esta información se puede usar para evaluar el desempeño de los materiales compuestos al exponerlos a diferentes ambientes, durante la manufactura o el uso. Actualmente existen varios métodos que miden la adhesión fibra matriz y su efecto en las propiedades del compuesto. Estos pueden clasificarse en tres categorías: Métodos directos, indirectos y métodos de compuestos laminados. En la tabla 2.3 se muestra la clasificación y las técnicas que corresponden a cada una.

Los métodos indirectos proveen información cualitativa de la adhesión fibra-matriz y los métodos de compuestos laminados, se utilizan para describir el comportamiento de la interfase en términos de las propiedades mecánicas globales. Los métodos directos, además de medir la adhesión fibra-matriz, también proveen información acerca del modo de falla, y son capaces de cuantificar la energía necesaria para la fractura [14]. A continuación se describen los métodos aplicados a este estudio.

Tabla 2.3. Métodos para medir la adhesión fibra-matriz.

Métodos directos	Métodos Indirectos	"Composite lamina methods" o métodos para compuestos laminados
Pullout o extracción de una fibra	Curvatura variable	Resistencia a la flexión 90°
Fragmentación de una fibra	Compresión al corte	Resistencia transversal 90°
Microindentación de una fibra.	Ballcompression o compresión esférica	Corte a 4 puntos
Compresión de una fibra	PullOut o extracción de un haz de fibras	Corte a 3 puntos
	Análisis Mecánico Dinámico (DMA, por sus siglas en inglés)	+/-45° Edge Delamination o delaminación de borde
Microgota	Voltage Contrast XPS o Diferencia de Voltaje XPS	Corte en viga corta
		Fractura Modo I
		Fractura Modo II

- Análisis Dinámico Mecánico (DMA). Caracteriza la respuesta mecánica de los materiales, monitoreando el cambio de las propiedades con respecto a la temperatura y/o frecuencia de oscilación. La técnica separa en dos partes la respuesta dinámica de los materiales, una parte elástica (E') y una componente viscosa o de amortiguamiento (E"). El proceso elástico describe la energía almacenada en el sistema, mientras que la componente viscosa describe la energía disipada durante el proceso. El factor de perdida mecánica (tan δ) es otro parámetro útil, para comparar la respuesta viscoelástica de diferentes materiales [13].

Cuando se realizan modificaciones entre la superficie de la fibra y el polímero por ejemplo en el enlace químico, esto resulta en cambios de la movilidad molecular polimérica en la región interfacial. El intervalo de la temperatura de transición vítrea

(Tg) se puede ampliar y se observa en la tan δ o el espectro E". Esta técnica se utiliza para evaluar el efecto del agente acoplante o tratamientos aplicados a las fibras para mejorar el enlace [20, 66]. Otra aplicación es para conocer los efectos de la humedad en materiales, pues los niveles de ésta causan cambios en la Tg y los módulos de almacenamiento y de perdida. Se sabe que el agua tiende a actuar como un plastificante en polímeros, por lo que se realizan estudios en cámaras de humedad o se sumerge el material en agua[33, 67, 68]. Se ha sugerido que con la información obtenida del DMA es posible interrelacionar la temperatura con la frecuencia de excitación (f) en los cuales los procesos de relajación molecular son observados, esto se realiza mediante la ecuación de Arrhenius:

$$f = f_0 \exp(-E_a/RT)$$

Donde f_0 es una constante; f es la frecuencia de la prueba; R, la constante de los gases (8.314 $Jg^{-1}mol^{-1}K^{-1}$) y E_a la energía de activación para los procesos de relajación. La energía de activación para los propósitos de este trabajo se define como la energía requerida para lograr que una molécula de un líquido o segmento de cadena polimérica se mueva de su posición actual a un sitio cercano, que es, un volumen libre de un segmento molecular o de cadena en el líquido. Dado que las fuertes interacciones entre la fibra y el polímero pueden alterar la movilidad de las cadenas poliméricas dentro de la interfase, esta técnica puede proporcionar información sobre la mecánica de las interacciones interfaciales[69]. Por lo tanto altas energías de activación en materiales compuestos representa indirectamente una buena adhesión entre la interfase matriz-refuerzo [15, 16].

- Determinación de esfuerzos cortantes mediante el método Iosipescu. Este método fue desarrollado para determinar esfuerzos cortantes en metales por Nicolas Iosipescu a principios de 1960. Años después se extendió su uso a materiales compuestos por Adams y sus colegas en la Universidad de Wyoming, diseñando el dispositivo para aplicar la carga (Dispositivo Wyoming, Figura 2.9).

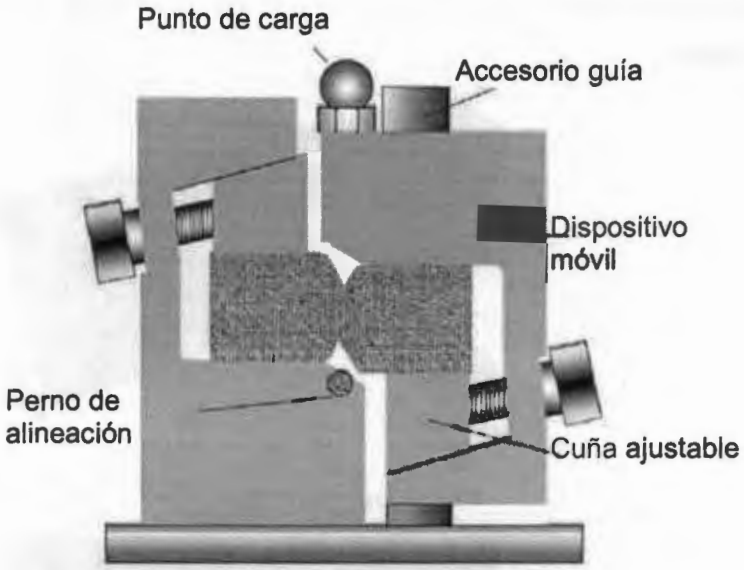


Figura 2.9. Dispositivo Wyoming.

La probeta Iosipescu es una viga rectangular pequeña con muescas en forma de V para concentrar el corte en la sección de prueba (el volumen entre las muescas) como se ve en la figura 2.10. Las muescas tienen dos propósitos: reducir el área de sección transversal permitiendo a la falla confinarse en una sección y producir un estado más uniforme de corte, así como reducir los esfuerzos normales (esfuerzos no cortantes) [70]. El método consiste en colocar la probeta con la muesca a lo largo de la línea de acción de la carga en un soporte. Las dos mitades del soporte se comprimen por una máquina de pruebas Universales, que monitorea la carga así como la respuesta al corte[71]. Los esfuerzos promedio de corte en la sección media se calculan con la ecuación:

$$\tau = \frac{P}{bh}$$

Donde la carga es P, bh es el área neta de la sección transversal (h es el espesor de la probeta). Con la prueba se obtiene la curva de la resistencia cortante vs desplazamiento. Se puede evaluar la distribución de esfuerzos de corte como una función de la profundidad de la muesca, ángulo y radio de la muesca. Sin embargo,

hay otros factores que deben considerarse en la práctica como las condiciones ambientales.

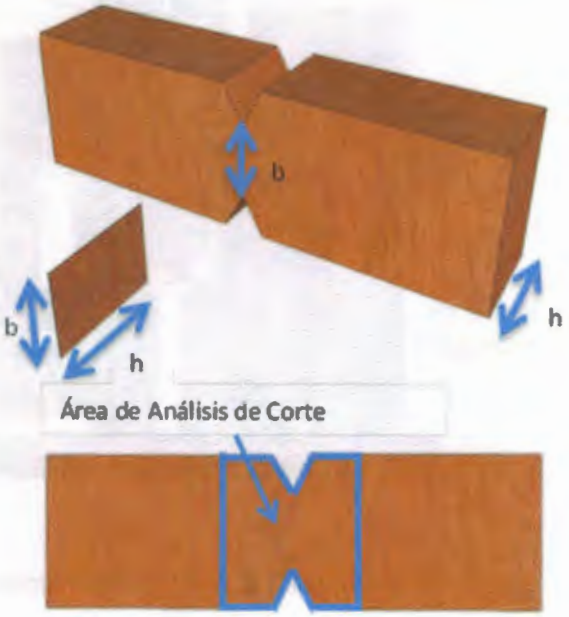


Figura 2.10. Probeta Iosipescu

La ventaja principal de esta prueba, es que proporciona una gran región de corte uniforme en condiciones idealizadas comparada con otras técnicas. Se puede medir la resistencia cortante en el plano y el módulo en dirección paralela a las fibras con alta precisión y reproductibilidad. La desventaja es el sumo cuidado en conservar el estado de corte puro. Este puede ser fácilmente distorsionado por factores como el giro y el momento de flexión originado por la desalineación [73].

El Iosipescu es aplicable a materiales isotrópicos y anisotrópicos, incluyendo metales, polímeros, laminados unidireccionales y orientados a diferentes ángulos, así como compuestos fibrorreforzados orientados al azar[72]. Esta técnica se utiliza para proporcionar datos a los investigadores para usarse en simuladores de elementos finitos y otros programas de modelado[73, 74]. Una de las ventajas que ofrece la técnica Iosipescu comparada con otras pruebas similares, es la variación casi constante de esfuerzos cortantes interfaciales. Así mismo, se utiliza para

estudiar cómo se afectan las propiedades de la interfase en materiales compuestos, durante la exposición a condiciones ambientales o aceleradas[74, 75].

El comportamiento de los datos obtenidos de esta prueba puede relacionarse de forma cualitativa con los proporcionados con técnicas como extracción de una sola fibra, relacionando el desempeño macro al micromecánico en términos de IFSS [17].

En lo que se refiere a los WPC's, la técnica de Iosipescu se ha utilizado para evaluar el efecto de diferentes tratamientos y/o modos de procesamiento sobre la región interfacial[18, 76-79]. Janowiak y Pellerin[76] se aseguraron de la aplicabilidad del método Iosipescu para compuestos madera-polímero, al evaluar la resistencia cortante como lo demuestra la tabla 2.4. Esto lo lograron comparando los resultados con las normas hasta ese momento aplicadas para la determinación de esfuerzos cortantes en WPC's.

Tabla 2.4. Resistencia cortante obtenida por el método de Iosipescu de WPC's y materiales compuestos con fibras naturales.

Tipo	Resistencia Cortante (MPa)	Imagen
Chapado de madera (Particleboard)[78]	10.45	
Tablero aglomerado (Waferboard)[78]	9.97	
Tablero de viruta orientada (OSB, OrientedStrandBoard) [78]	16.35	
Compuesto policarbonato (PC) con fibras de yute [18]	5.26	NP
Compuesto policarbonato (PC) con fibras de yute tratadas con HEMA[18]	6.56	NP
Fibras de bagazo de caña tratadas con NaOH y Poliestireno[17]	20	NP
HDPE y fibras de henequén (Agave fourcroydes) [81]	17.17	NP

NP: Imagen No Proporcionada

Khan y colaboradores [18] utilizaron los datos de esta técnica en combinación con la información proporcionada por el DMA, para conocer el comportamiento de la región interfacial al utilizar 2-hydroxietil metacrilato (HEMA) en un material compuesto de tela de yute y policarbonato. Ambas técnicas mostraron tendencias similares en cuanto a la mejora al utilizar las fibras tratadas con HEMA.

CAPÍTULO 3

MATERIALES Y MÉTODOS

3.1- Materiales

A) **Desechos de Madera de Pino (DM-P).** La materia prima consiste en desechos viruta de madera de pino (Fig. 3.1) adquiridos proporcionados por la empresa Maderas Oriente de Grupo Bajce, Col. Miraflores, Mérida, Yucatán.

Figura 3.1 Desechos de madera de pino.

B) **Polietileno de alta densidad virgen (HDPE).** Se empleó polietileno de alta densidad virgen grado 56035, cuyo índice de fluidez es de 0.3133 g/10 min, el cual se determinó en un equipo Kayeness Inc., Modelo 7053, conforme a la norma ASTM D1238-04 a una temperatura de 180°C [80]. El material se adquirió de Petroquímica Morelos, ubicada en el Ejido de Pajaritos Allende en la ciudad de Coatzacoalcos, Veracruz.

C) **Agente de Acoplamiento (AA).** Se utilizó Polybond 3009 como agente acoplante, adquirido de Brenntag, México S.A. de C.V. El agente de acoplamiento, "pelletizado" es polietileno de alta densidad injertado con anhídrido maleico (MAPE), recomendado para compatibilizar las fibras de madera en materiales compuestos a base de polietileno. El material se encuentra en forma de pellets, y su índice de fluidez y su densidad a 23°C son 5 g/10 min y 0.95 g/cm^3; respectivamente. El nivel de anhídrido maléico es de 1 % en peso, mientras que su temperatura de fusión es de 127°C. La cantidad a emplear en un WPC se define como el porcentaje en peso con respecto al contenido de residuos de madera.

D) **Ayuda de proceso (AP).** Para facilitar el procesamiento de las mezclas DM-P/HDPE, se les añadió un aditivo especial (Struktol TPW 113), el cual es una mezcla de esteres de ácidos grasos que se emplea como lubricante funcional para proveer una alta humectación de las cargas y excelentes características de dispersión en una amplia variedad de sistemas poliméricos. Este aditivo es recomendado para materiales a base de madera y poliolefinas para los que se requiera mejor procesabilidad. La cantidad a emplear en un WPC se define como él % en peso con respecto al contenido de residuos de madera.

3.2- Tratamiento de los desechos de madera de pino.

El procesar materiales compuestos con fibras vegetales se dificulta debido a la cantidad de humedad que presentan, ya que ésta puede causar la aglomeración del material y por lo tanto afectar el proceso. Se determinó el contenido de humedad en los desechos de madera de pino tal como fueron adquiridos, este valor fue de 10.47% de acuerdo a la norma ASTM-D4442-92 [81].

3.3- Reducción del tamaño de partícula.

A) **Desechos de Madera de Pino (DM-P).** Para reducir el tamaño de partícula se utilizó un molino de cuchillas marca Pagani (modelo 1520). El material se molió una sola vez empleando una criba de 1 mm de diámetro. Posteriormente el material se depositó en un Tamizador, marca Rotap (W.S. TYLER, INCORPORATED), modelo RX-29 con mallas 30, 40 y 50, cada lote de DM-P fue tamizado durante 5 minutos. El material utilizado fue el que pasó la malla 30 y quedó retenido en la malla 40. Para estimar la longitud (L) y diámetro (D), una muestra tomada al azar de las partículas de madera fue fotografiada en un estereoscopio marca Motic (modelo DM 143), y utilizando un programa comercial de análisis de imágenes, se midieron estos parámetros. El promedio de la relación L/D obtenida fue de 4.29.

B) **Polietileno de Alta Densidad (HDPE), Agente de Acoplamiento (AA) y Ayuda de Proceso (AP).** Todos estos materiales se procesaron por separado en un molino marca Brabender (Tipo 880804 de cuchillas rotacionales), empleando una criba de 1 mm.

3.4- Preparación de la Mezcla.

Acorde a trabajos previos se decidió utilizar dos formulaciones, una con 0% de AA como referencia y otra con 5% de AA, puesto con esta última se obtuvieron resultados satisfactorios en cuanto a propiedades mecánicas de tensión y flexión, además de ser lo recomendado en la literatura[3, 6, 33, 41, 82, 83]. En cuanto al porcentaje de AP se utilizó 3% para ambas formulaciones con base en trabajos anteriores[6, 82, 83]. En la tabla 3.1 se presenta la composición porcentual de cada una de las mezclas.

Tabla 3.1. Formulaciones de las mezclas con desechos de madera.

Formulación	Compuesto	DM-P	HDPE	AA	AP
1	0%AA	40	60	0	3*
2	5%AA	40	60	5*	3*

*Porcentaje en peso con respecto a los desechos de madera.

Previo a la extrusión (formulación del material compuesto) se mezclaron los desechos de madera de pino y la ayuda de proceso en una mezcladora de cintas marca Intertécnica con capacidad de 5 litros durante 5 minutos. Posteriormente, se agregó a la mezcladora el agente de acoplamiento para continuar el mezclado por 5 minutos. Finalmente se añadió el polietileno y se continuó mezclando por 5 minutos. La mezcla obtenida se secó posteriormente en una estufa de convección forzada durante 24 horas a una temperatura que osciló entre 80 y 85 °C.

3.5- Procesamiento por Extrusión.

Las mezclas se procesaron térmicamente en un extrusor cónico doble-husillo de laboratorio marca Brabender (modelo CTSE-V/MARK II). Las temperaturas de procesamiento fueron de 180°C en todas las zonas del extrusor. La velocidad de rotación de los husillos de extrusión utilizada fue de 50 rpm. Para obtener los materiales en forma de varilla se empleó un dado de extrusión de 4 cm de largo y 5 mm de diámetro interno, a una temperatura de 180 °C, acoplado a la salida del extrusor. El material compuesto resultante se "pelletizó" empleando un equipo marca CW-Brabender (tipo 12-72-000). La apariencia de los pellets formados de material compuesto se presenta en la figura 3.2.

Figura 3.2. Pellets del material compuesto obtenido.

3.6- Pruebas Preliminares. Determinación de la resistencia a tensión y del módulo elástico de HDPE con y sin irradiación.

Se elaboraron probetas para tensión tipo V de HDPE conforme a la norma ASTM D-638[84], para determinar la variación de la resistencia a la tensión y del módulo elástico cuando la matriz ha sido sometida continuamente a 16 días de radiación UV. Esto se hizo con la finalidad de cuantificar el daño provocado por la radiación UV hacia la matriz de HDPE, ya que este recurso se empleó para acelerar el

proceso de absorción-desorción de agua. Así mismo con lo observado se utilizó para decidir exponer a inmersión en agua probetas sin irradiación, y poder separar el efecto de la radiación UV y los ciclos de humedad sobre las propiedades mecánicas a cortante del material compuesto.

3.6.1- Elaboración de probetas a tensión

Para la elaboración de estas probetas se utilizó un molde con las dimensiones correspondientes para una probeta tipo V (figura 3.3). El moldeo se hizo en una Prensa Manual marca Carver de 12 toneladas. Para las probetas de HDPE se utilizaron 2.5 gramos del material en pellets para cada probeta. Se llevó la temperatura de ambos platos de la prensa a 160°C, posteriormente se introdujo el molde con el material entre los platos de la prensa, permaneciendo por un tiempo de 18 minutos. Al finalizar este tiempo se empezó a aplicar una fuerza de compresión hasta llegar a 44,482 N (10,000 lbf), este proceso fue de 5 minutos. Posteriormente se enfrió el molde hasta temperatura ambiente manteniendo la fuerza de compresión de 44,482 (10,000 lbf).

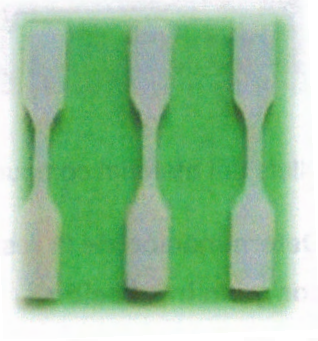


Figura 3.3. Probetas a tensión de HDPE tipo V.

3.6.2- Ciclos de irradiación UV

La irradiación se llevó a cabo siguiendo las normas ASTM-D618 y ASTM-G147-02[85, 86] utilizando ciclos de 24 hrs de radiación continua durante 16 días (384 hrs) en una cámara de intemperismo acelerado (Atlas/UVCON) (Figura 3.4), ubicada en

el Centro de Investigación de Corrosión de la Universidad Autónoma de Campeche (CICORR). Como fuente de radiación se usaron lámparas fluorescentes UVB-313, las cuales tienen una región de longitudes de onda de 275 nm a 315 nm en el ultravioleta y un pico de emisión máxima de 313 nm. Estas lámparas se eligieron tomando en cuenta que la radiación UVB es la responsable principal del mayor daño causado a los polímeros y que el HDPE presenta un daño máximo a una longitud de onda de 300 nm. Los períodos de exposición a radiación, así como el uso de lámparas UVB-313 se establecieron de acuerdo a las norma ASTM-G151[87] y ASTM-G154[88], donde se indica que el tiempo de exposición necesario para un material se define a partir de los cambios que se deseen producir en el mismo. Se marcaron y acomodaron las probetas en las rejillas de la cámara para posteriormente colocarse en la cámara de intemperismo siguiendo los lineamientos de la norma ASTM-G147-02[86]. La cámara operó a 60°C de temperatura de acuerdo a la norma ASTM-G154[88], por lo que se registró la variación de la temperatura a lo largo del proceso de radiación, para obtener reproducibilidad de la exposición de acuerdo a la norma ASTM-D4329-99 [89].

Figura 3.4. Cámara de intemperismo acelerado

3.6.3- Determinación del peso molecular.

Se determinó el peso molecular del HDPE antes y después de los 16 días de irradiación, para cuantificar el cambio de este parámetro y su influencia sobre las propiedades mecánicas finales. Debido a que el HDPE no se puede disolver a

temperatura ambiente, esta prueba se llevó a cabo en un Cromatógrafo de Permeación en Gel Alliance GPCV-2000, ubicado en el Centro de Investigación de Química Aplicada (CIQA) en la ciudad de Saltillo, Coahuila. A continuación se detalla el procedimiento que se siguió.

A) **Preparación de las muestras**. Se pesaron 15 mg del HDPE con y sin irradiación UV, se disolvieron 10 mL de 1, 2,4-triclorobenceno por 1 hora a 170°C. Después, la solución se vertió en filtros de acero inoxidable (0.5 µm) para eliminar material insoluble.

B) **Condiciones de la determinación**. Las soluciones fueron inyectadas al equipo de cromatografía bajo las siguientes condiciones:

- Temperatura: 140°C,
- Fase móvil de 1, 2, 4-Triclorobenceno,
- Volumen de inyección: 219.5 µL
- Columnas: 1 lineal y una de 10^3A
- Detectores: Índice de refracción (I.R.) y viscosímetro.

C) **Curva de calibración**. Fue construida con base en 10 estándares de poliestireno (PS), cuyos pesos moleculares varían desde 1950 hasta 3'250,000 Da los cuales fueron preparados bajo las mismas condiciones que las muestras.

La determinación de los diferentes promedios de peso molecular fue en base a la curva de calibración universal, así como también las constantes de calibración utilizadas para PS y PE en 1, 2,4-Triclorobenceno a 140°C.

3.6.4- Prueba a tensión.

Previo a las pruebas mecánicas, las probetas se acondicionaron a una temperatura de 23 °C (± 2 °C) y en un ambiente de humedad relativa de 50 % (± 5%) de acuerdo a las normas ASTM D-618 y ASTM D-638[84, 85], por un tiempo mínimo de 40 horas. La prueba a tensión se llevó a cabo en una máquina de pruebas universales Shimadzu (modelo AG-I/100 kN) (figura 3.5), a una velocidad de

cabezal de 1 mm/min y con una celda de carga de 500 N, para probetas con y sin irradiación UV.

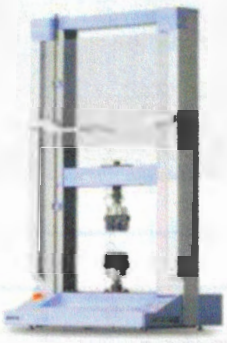


Figura 3.5. Máquina de pruebas universales Shimadzu con mordazas para prueba a tensión.

3.7- Determinación del número de probetas a elaborar

Se eligieron 4 ciclos de humedad teniendo en cuenta que es en este punto donde se alcanza el equilibrio [6] tanto para materiales irradiados con luz UV, como para los materiales de referencia (blancos). En la Tabla 3.2 se muestra el número de probetas necesarias para la prueba de Iosipescu, las cuales fueron 120, pero se eligió una repetición para proporcionar una varianza razonable de la respuesta, por lo que en total se elaboraron 240 probetas.

Las muestras para análisis DMA se obtuvieron de rectángulos con las dimensiones que se especifican en la sección 3.8. En la Tabla 3.3 está especificada la cantidad de rectángulos a elaborar, en total fueron 8, ya que se consideró una repetición como en el caso anterior. Para esta prueba se decidió elaborar probetas solo para evaluar las condiciones iniciales y finales (después de los 4 ciclos de humedad).

Tabla 3.2. Número de probetas elaboradas para la prueba losipescu.

Ciclos de Humedad	Material compuesto			
	No Irradiado (blancos)		Irradiado	
	0%AA	5%AA	0%A.A.	5%AA
0	6	6	6	6
1	6	6	6	6
2	6	6	6	6
3	6	6	6	6
4	6	6	6	6
Total	30	30	30	30

Tabla 3.3. Muestras para pruebas de DMA.

Ciclos de Humedad	Material compuesto			
	No Irradiado (blancos)		Irradiado	
	0% AA	5% AA	0% AA	5% AA
0	1	1	1	1
4	1	1	1	1
Total	2	2	2	2

3.8- Elaboración de Probetas losipescu

De acuerdo a la norma ASTM D 5379/D 5379 M[71], se hicieron placas de 15 cm x 15 cm y 3 mm de espesor mediante moldeo por compresión utilizando entre 80 y 85 g de pellets del material compuesto y HDPE, en una Prensa automática Carver modelo 3891. Se llevó la temperatura de ambos platos de la prensa a 160°C, se

introdujo el molde con el material entre los platos de la prensa por un tiempo de 15 minutos. Al finalizar este tiempo se aplicó una fuerza de compresión hasta llegar a 26,689 N (6000 lbf), la cual se mantuvo por 5 minutos, luego se enfrió el molde hasta temperatura ambiente a presión constante de 26,689 N (6000 lbf). Después se cortaron rectángulos con ayuda de una sierra de disco de diamante marca Truper (modelo CAZ-EL-7) para un mejor acabado. Las dimensiones de cada rectángulo fueron 76 mm de largo (L), 20 mm de ancho (d) y 3 mm de espesor (h). La realización de las muescas con un radio (r) de 1.3 mm, con separación entre ellas (w) de 12 mm y con ángulo de 90° se hicieron acorde a la norma ASTM D 5379/D 5379 M. Esto se llevó a cabo en una máquina de Control Numérico Computarizado (CNC) Chevalier 2040 (VMC control Fanuc OIMB-B), propiedad de Talleres Polanco, ubicado en la Col. Dolores Otero, Mérida, Yucatán. Este proceso se muestra en la figura 3.6.

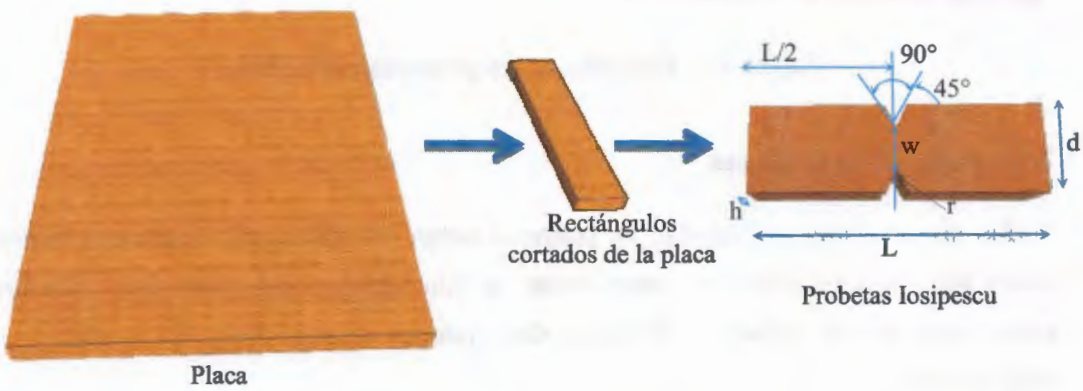


Figura 3.6. Elaboración de probetas de Iosipescu.

3.9- Elaboración de Muestras para Análisis Mecánico Dinámico

Se siguió el procedimiento de prensado para las probetas Iosipescu, con la modificación del espesor de 1 mm (Figura 3.7), puesto que el Analizador Mecánico Dinámico requiere medidas específicas para el equipo. Para su elaboración se

utilizaron entre 40 y 45 g de pellets del material compuesto. Utilizando el procedimiento anterior se cortaron rectángulos con dimensiones de 76 mm de largo por 30 mm de ancho, esto para su fácil colocación en la cámara de envejecimiento acelerado. Posteriormente se cortaron las muestras con una segueta marca Truper modelo AJ-6 y se lijaron para adquirir las dimensiones especificadas en la figura 3.7 con una lija número 40 para madera.

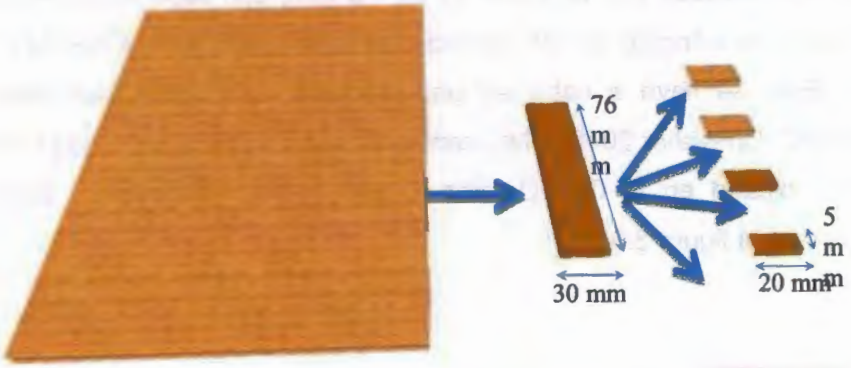


Figura 3.7. Elaboración de probetas para DMA.

3.10- Pesado de probetas

Todas las probetas elaboradas se pesaron antes de someterse a envejecimiento acelerado para registrar su peso inicial, el cual sirvió como dato para cálculos posteriores en la variación de peso del material cuando éste ha sufrido una degradación.

3.11- Experimentos de Envejecimiento Acelerado

Las probetas de Iosipescu y de DMA del material compuesto fueron sometidas a las mismas condiciones señaladas en la sección 3.6.2 (Figura 3.8). Esto se realizó con la finalidad de aumentar la velocidad para alcanzar el equilibrio de humedad

absorbida y desorbida, pues esta es más lenta en materiales no irradiados y que no tienen agente acoplante[6].

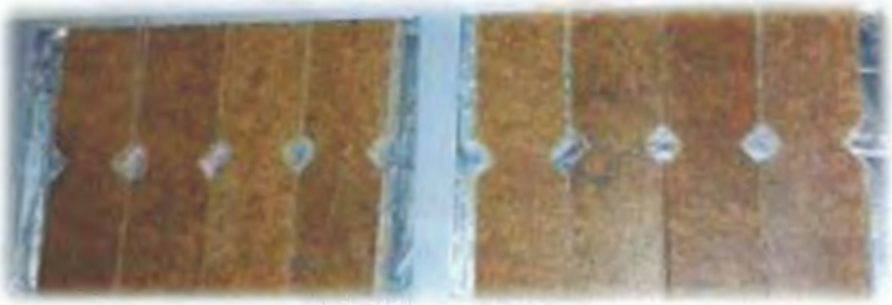


Figura 3.8.Probetas colocadas en las rejillas de la cámara.

3.12- Exposición a Ciclos de humedad (Absorción-Desorción)

Para observar los efectos del fenómeno de mecanosorción, se sometieron las probetas a 4 ciclos de absorción y desorción de humedad. Cada ciclo consistió en inmersión en agua por 10 días y un posterior secado de 5 días, ambos procesos a 60°C (Figura 3.9). Se eligió esta temperatura puesto que existe evidencia de que a temperaturas mayores de 25°C se acelera el proceso de absorción de humedad en un WPC[6, 90], otra razón es que el fenómeno de mecanosorción no depende de la temperatura cuando esta se encuentra por debajo de los 60°C[91].

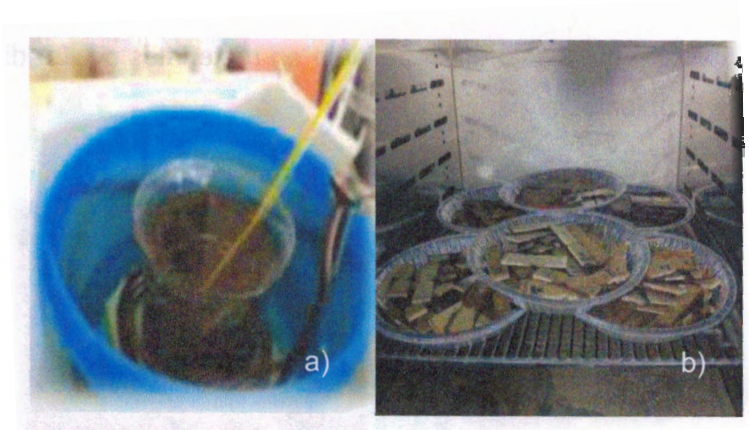


Figura 3.9. a) Probetas en proceso de absorción, y b) probetas en proceso de desorción de humedad.

Las probetas con y sin irradiación se acondicionaron acorde a la norma ASTM-D570 [92] antes de iniciar con los ciclos de humedad (norma ASTM-D5229[93]). Se presenta un diagrama de flujo para esquematizar en qué consiste un ciclo de humedad[6] (Figura 3.10). Para el proceso de absorción se usó un baño recirculador en conjunto con un controlador de temperatura programable marca Polyscience modelo 1156D. Se realizó el número de pesadas de acuerdo a la norma ASTM-D5229, cada registro de peso se hizo las primeras 4 horas cada 24 horas durante los 10 días que duró el ciclo. Al finalizar este periodo, las probetas se pesaron de nuevo, y se llevaron a una estufa con control de temperatura para su secado e inició del proceso de desorción. Las probetas se secaron por un tiempo neto de 5 días según la norma ASTM-D5229 [93], las pesadas se realizaron de igual forma que en el proceso de absorción. La conclusión de un período de secado indica que se ha terminado un ciclo de absorción y desorción de humedad. Las muestras de material compuesto se pesaron en una balanza analítica marca Voyager Pro (modelo VP214CN) durante las pruebas de absorción y desorción de humedad.

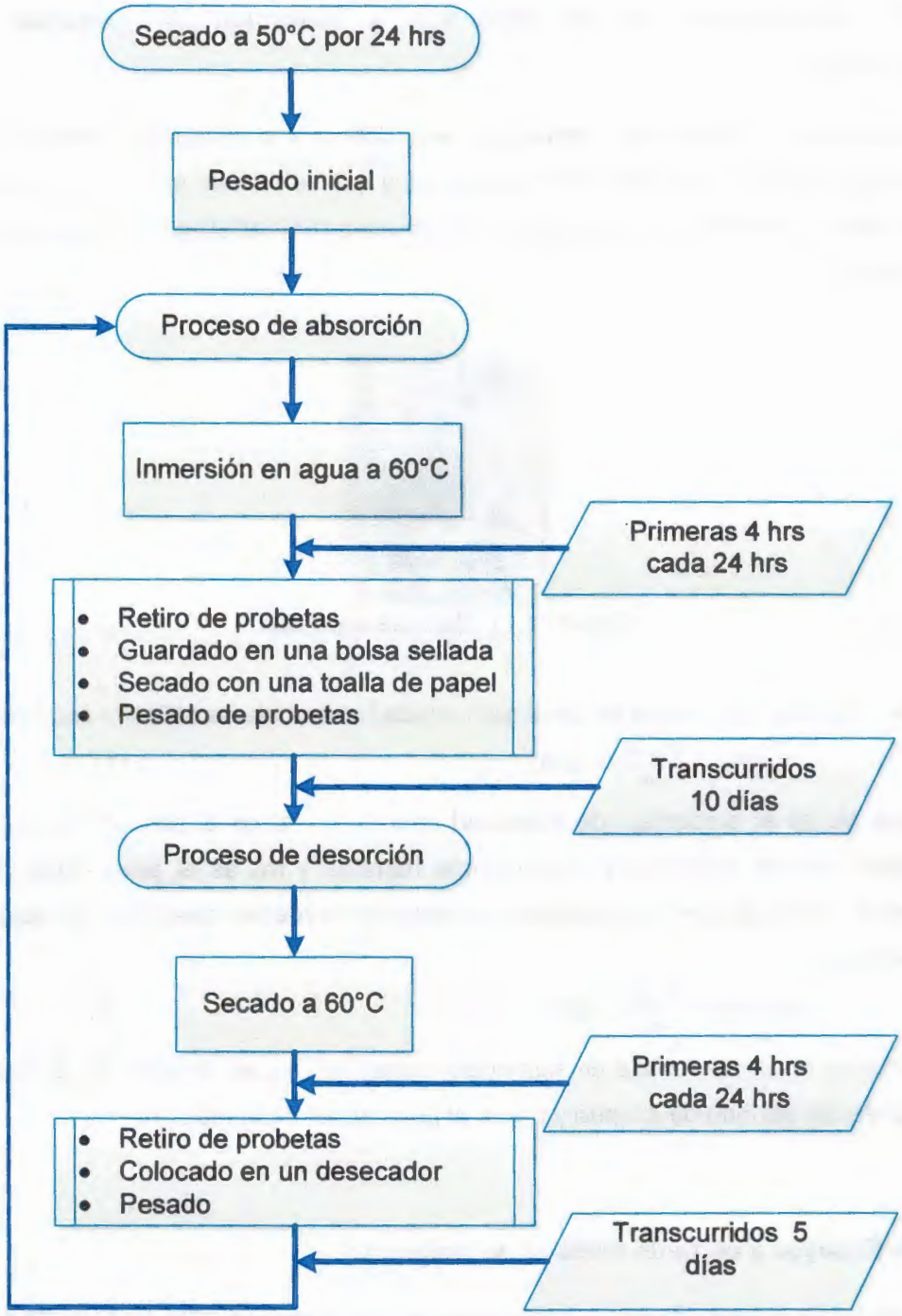


Figura 3.10. Diagrama de los procesos de absorción-desorción de humedad.

3.13- Determinación de la Absorción y Desorción de Humedad por Gravimetría.

Para registrar la ganancia y pérdida de peso debida a la absorción y desorción de humedad debido a los ciclos de humedad a los que se somete el material, se utilizó una balanza analítica marca Voyager Pro (modelo VP214CN) como se muestra en la Figura 3.11.

Figura 3.11. Balanza analítica

Para calcular el porcentaje en peso de humedad absorbida se utilizó la ecuación 1:

$$M_A(\%) = \frac{m_H - m_0}{m_0} * 100 \qquad (1)$$

Donde M_A es el porcentaje de humedad absorbida, m_H es el peso de la muestra después de ser sometida a un ambiente húmedo y m_0 es el peso inicial de la muestra. Para obtener el porcentaje en peso de humedad desorbida se aplicó la ecuación 2:

$$M_D(\%) = \frac{m_S - m_0}{m_0} * 100 \qquad (2)$$

Donde M_D es el porcentaje de humedad desorbida, m_S es el peso de la muestra después del período de secado y m_0 es el peso inicial de la muestra.

3.14- Ensayos a cortante (Método de Iosipescu).

Se siguió el método Iosipescu de acuerdo a la norma ASTM D 5379/5379 M, utilizando un dispositivo "Wyoming" (Wyoming Test Fixture, Figura 3.12) acoplado

a una máquina de pruebas universales Shimadzu (modelo AGS-X), con celda de carga de 1000 N, conectada a una computadora para la captura de datos. La velocidad de cabezal fue de 1 mm/min.

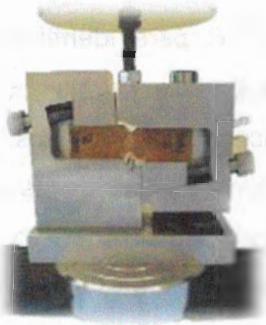


Figura 3.12. Dispositivo para determinación de resistencia al cortante.

3.15- Análisis Mecánico Dinámico (DMA).

El número de muestras para esta prueba se especifican en la tabla 3.3 y las dimensiones se muestran en la figura 3.7. Estas fueron acondicionadas de acuerdo a la norma ASTM D-618 [85]. Se utilizó un analizador dinámico mecánico marca Perkin Elmer (DMA-7), en modo flexión a tres puntos (Figura 3.13). Se realizó un barrido de temperaturas de -80 a 100°C, frecuencia de 1Hz y velocidad de calentamiento de 3°C/min.

Figura 3.13.Analizador mecánico dinámico.

3.16- Análisis por Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR).

Se llevaron a cabo análisis FTIR para identificar la evolución de los grupos funcionales presentes en la superficie de las muestras, como resultado de la exposición a los diferentes procesos degradativos. A continuación se describe el procedimiento para la preparación y análisis de las muestras:

A) **Preparación de muestras**. En un mortero de ágata se homogeneizaron 135 mg de KBr (grado FTIR, marca Sigma-Aldrich) con 2 mg de la muestra. En la figura 3.14 se muestra el esquema de la preparación. Este material se secó en una estufa por 24 horas a 105°C.

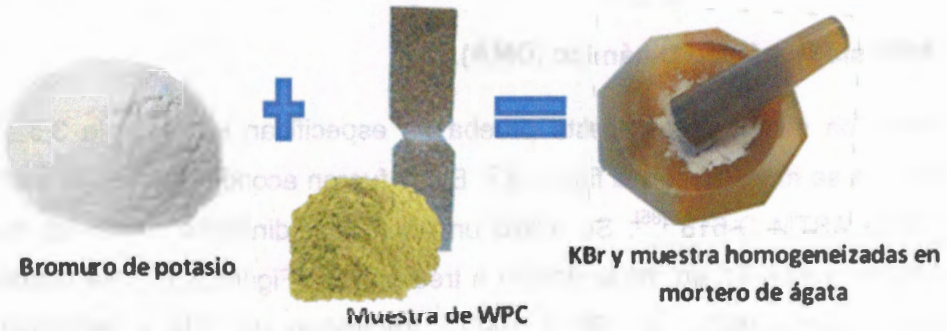


Figura 3.14. Procedimiento de preparación de muestras para FTIR.

B) **Elaboración de pastillas**. El material seco se colocó en un dispositivo especial ("pastillador"), posteriormente se aplicó una fuerza de compresión de 29,420 N (6614 lbf), durante 15 minutos usando una prensa manual Carver. Las pastillas se secaron nuevamente de la forma anteriormente descrita.

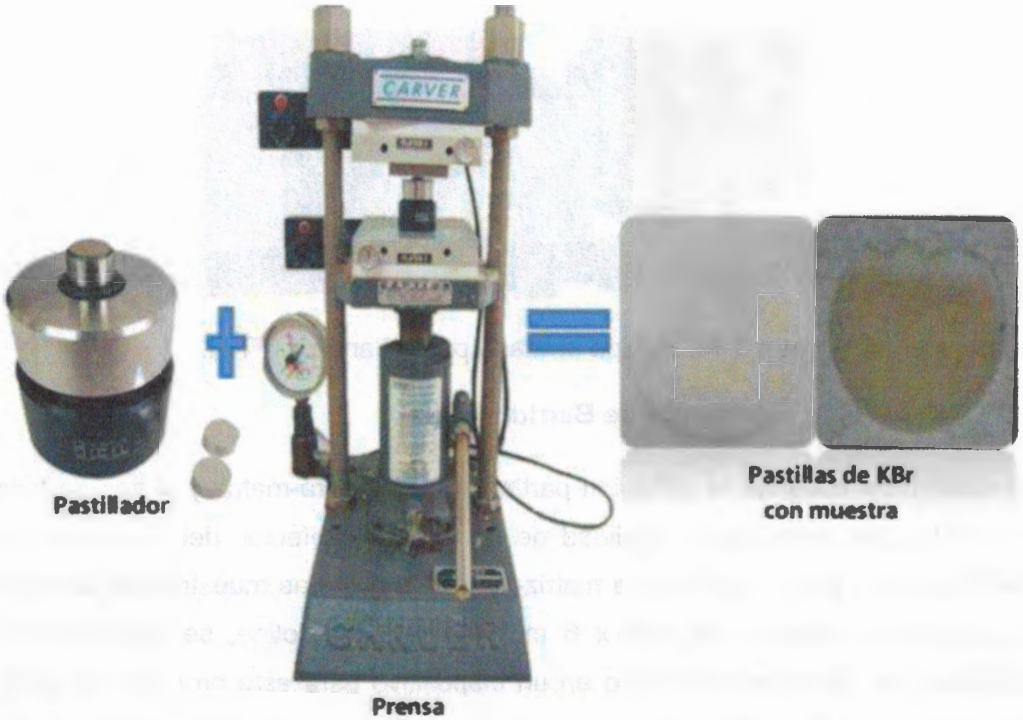


Figura 3.15.Esquema de elaboración de pastillas.

C) **Análisis de muestras**. Se utilizó un espectrofotómetro NicoletProtégé 460 (Figura 3.16) acoplado a una computadora, con el modo de Reflectancia Atenuada Total (ATR). Las condiciones de operación del espectrofotómetro fueron las siguientes: número de barridos 100, resolución 4 cm^{-1}, intervalo de longitud de onda de 4000 a 500 cm^{-1}. Los picos fueron normalizados con el pico de 2917cm^{-1}, el cual corresponde a las vibraciones de estiramiento del alcano CH de los grupos metileno. Este se eligió como referencia debido a que es el pico que cambia menos durante las etapas de intemperismo [61, 83].

Figura 3.16. Equipo utilizado para el análisis FTIR.

3.17- Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Se utilizó para observar la adhesión partículas de madera-matriz y el tipo de falla en la interfase, esto con la finalidad de observar los efectos del fenómeno de mecanosorción en la región de la matriz-fase dispersa. Las muestras se cortaron en pequeñas secciones (6 mm x 6 mm) con una guillotina, se colocaron en soportes y se recubrieron con oro en un dispositivo para este propósito (Denton VacuumDesk II). Posteriormente se examinaron en un microscopio electrónico de bajo vacío JEOL JSM-6360 (Tokio, Japón) a una distancia de trabajo de aproximadamente 10 mm, con un voltaje de 10 kV y una magnificación de 30, 50 y 100x.

CAPÍTULO 4
RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1- Pruebas Preliminares.

En la tabla 4.1 se presentan los pesos moleculares de las muestras de HDPE con y sin irradiación UV. Para las muestras irradiadas se observa una disminución del 61% en el peso molecular promedio en peso, 65% en el peso molecular promedio en número y un aumento del índice de polidispersidad del 12%. Teniendo en cuenta que el índice de polidispersidad es una medida de la amplitud en la distribución del peso molecular de las cadenas poliméricas, cuando los valores se aproximan a la unidad significa que todas las moléculas son del mismo tamaño.[38, 44]. Por lo tanto los valores obtenidos en este estudio confirman que la matriz ha sido dañada, puesto que al aumentar el I.P. sugiere que hay mayor número de cadenas pequeñas debido a la ruptura de enlaces por reacciones de fotooxidación.

Tabla 4.1. Promedios de peso molecular de las muestras determinadas por GPC.

Material	Peso molecular promedio en peso (Mw [=] Daltons)	Peso molecular promedio en número (Mn [=] Daltons)	Índice de polidispersidad (I.P.)
HDPE virgen	84,948	17,371	4.9
HDPE irradiado	33,153	6007	5.5

Valadez et al[56] reportó que para el HDPE durante las primeras 300 horas de exposición a intemperismo acelerado (ciclos de 4 horas de irradiación de luz UV a 50 °C, seguidas de 4 horas de condensación a 60°C, lámparas fluorescentes UVB-313) el Mw disminuye ligeramente y después cae abruptamente en el intervalo de irradiación entre 300 y 800 horas. Esto se atribuye a las reacciones de ruptura de cadena por fotooxidación que ocurren durante la degradación del polímero. Tambien observaron la presencia de material insoluble (contenido de gel) después de las 600 horas de exposición a luz UV, consecuencia de las reacciones de entrecruzamiento del HDPE. Para comparar los tiempos de exposición del estudio

de Valadez et al con este trabajo, sólo se tomaron en cuenta las horas de irradiación de luz UV (12 horas al día) es decir que 768 horas de exposición de su estudio pueden corresponder a 384 horas de radiación continua de este trabajo, con lo que se puede suponer que se estan dando tanto reacciones de ruptura de cadenas y de entrecruzamiento.

Otro efecto de la degradación fotooxidativa, además de la reducción del peso molecular, es la disminución de las propiedades mecánicas [53, 64]. La tabla 4.2 muestra los resultados para el HDPE de la evaluación de la resistencia a tensión, modulo elástico a tensión y la resistencia a cortante. En cuanto al primero existe una disminución del 47%, para el modulo no hay cambio significativo, y para la resistencia a cortante existe una pérdida del 31.36% sobre esta propiedad.

Tabla 4.2. Propiedades mecánicas a tensión y cortante del HDPE virgen e irradiado.

Material	Resistencia a la tensión (MPa)	Modulo elástico (GPa)	Resistencia a cortante (MPa)
HDPE virgen	24.53 (±0.77)	0.25 (±0.05)	13.84 (±0.30)
HDPE irradiado	12.98 (±0.77)	0.24 (±0.01)	9.50(±0.86)

Acorde a la curva esfuerzo-deformación de la prueba a tensión (Figura 4.1) para el HDPE con y sin irradiación se puede observar que el modulo elástico no varió significativamente, mientras que la resistencia a la tensión si se ve afectada. Se observa en las curvas que el HDPE virgen es dúctil, mientras que al ser irradiado durante 16 días esta propiedad disminuye. Las probetas de HDPE sin irradiación no se fracturaron durante la prueba, mientras que las irradiadas se fracturaban alrededor del 20 % de deformación, con lo que disminuyen su elongación a la ruptura. El trabajo de Kazemi y Englund[94] reportan una disminución del 55.7% de resistencia a tensión, después de 400 horas de exposición a envejecimiento

acelerado para el HDPE (ciclos de 20 horas de irradiación UV a 80°C, seguidas de 4 horas de condensación de humedad a 50°C, lámparas fluorescentes UVB-313), así como gráficas de esfuerzo-deformación similares a este estudio. Ellos atribuyen la disminución de la elongación a la ruptura, a las reacciones de entrecruzamiento pues propician la restricción del deslizamiento de las cadenas en el polímero.

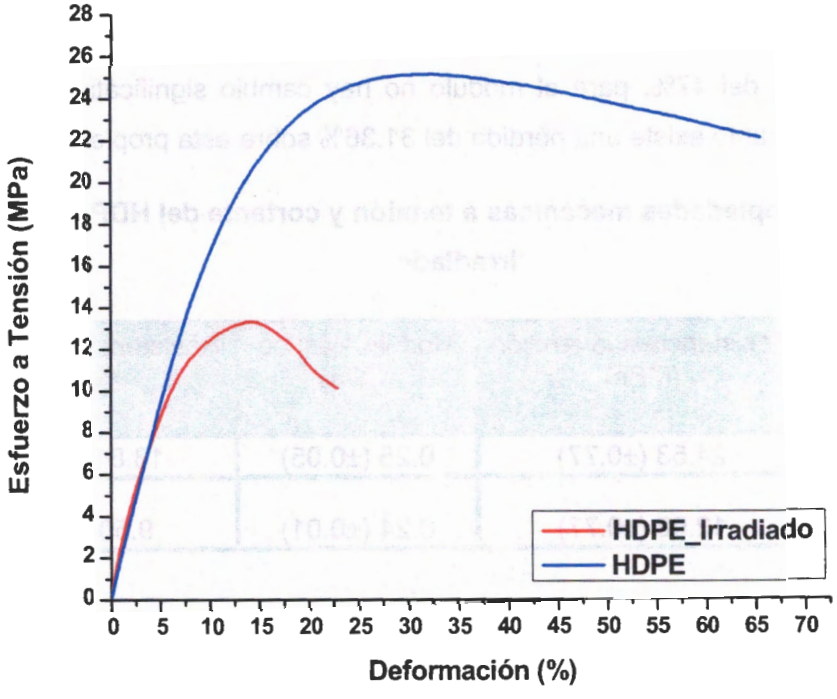


Figura 4.1 Curva esfuerzo-deformación para el HDPE con y sin irradiación.

En cuanto a la resistencia a cortante del HDPE sin irradiación UV, este valor es consistente con lo reportado por Herrera-Valadez [79]. Como en la resistencia a tensión, también se observa una disminución de esta propiedad, atribuible de igual forma a la degradación fotooxidativa del polietileno [33].

Dado los cambios en la resistencia a tensión y cortante del HDPE, se decidió someter materiales compuestos con y sin irradiación UV a los ciclos de humedad para comparar su comportamiento; puesto que este proceso se realiza solo con la finalidad de acelerar el proceso de absorción-desorción de humedad.

4.2- Determinación de la Absorción y Desorción de Humedad por Gravimetría.

Las probetas Iosipescu mostraron un comportamiento similar durante los procesos de absorción y desorción de humedad, independientemente si fueron irradiadas o no. En las figuras 4.2 a la 4.5 se ilustra lo anterior, en probetas con 0 y 5% de agente acoplante para cada ciclo de humedad. Se observa en las figuras 4.4 y 4.5 que las muestras irradiadas absorben-desorben una mayor cantidad de humedad que las no irradiadas de las correspondientes a las figuras 4.2 y 4.3. Lo anterior, sugiere que la radiación UV propicia el ingreso de agua al material compuesto, puesto que la superficie de un WPC se daña, dejándolo que deja expuestas a las partículas de madera, permitiendo que estas absorban mayor cantidad de humedad[8, 33].

Al comparar con respecto al uso de agente acoplante, las probetas con 5% (Figuras 4.3 y 4.5) absorben-desorben menor cantidad de humedad que las que no tienen (Figuras 4.2 y 4.4), esto se ve con mayor claridad en las probetas con radiación UV. Esto puede deberse a que un mejor enlace interfacial propiciado por el MAPE, limita la absorción de agua de los materiales compuestos, al bloquear los grupos hidrofílicos de la madera[12, 95].

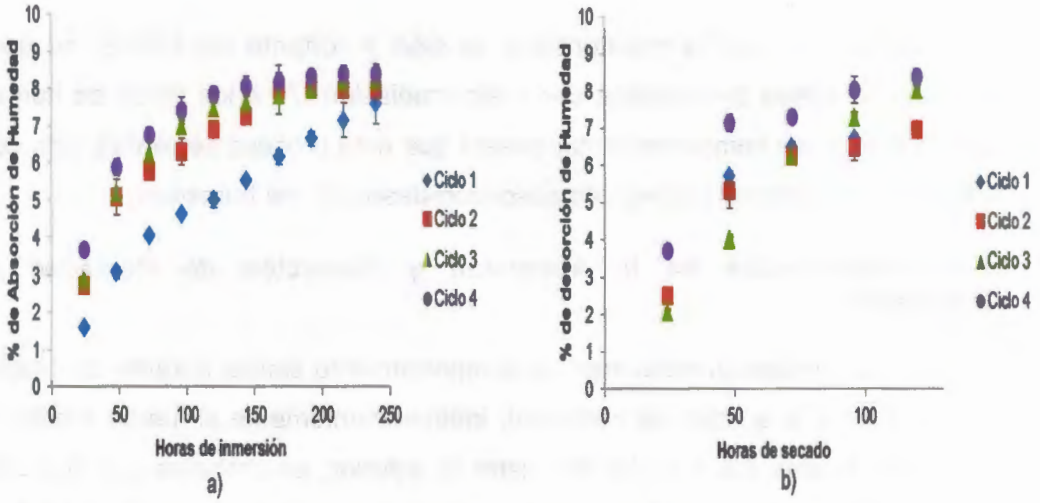


Figura 4.2. Probetas Iosipescu con 0% de AA No Irradidas (0% AANI) a) Porcentaje de absorción y b) de desorción de humedad.

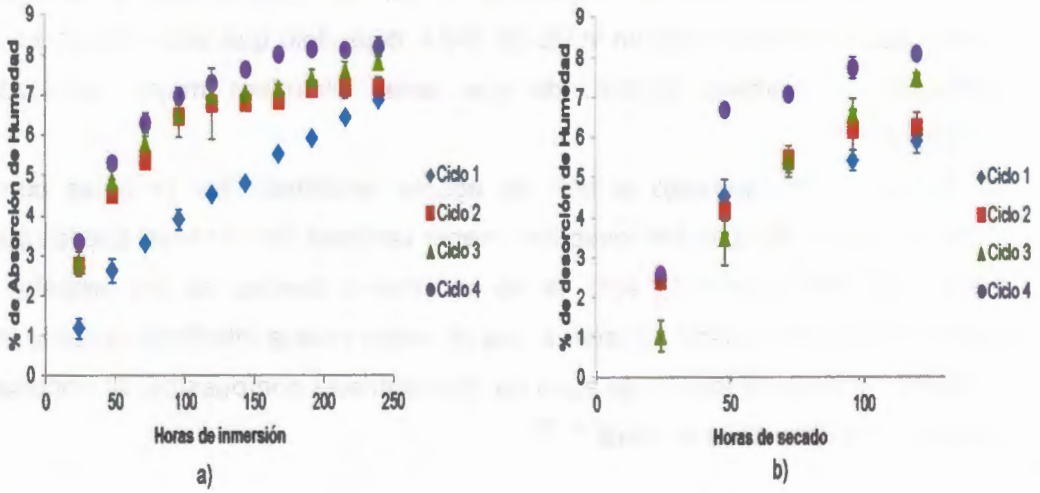


Figura 4.3. Probetas Iosipescu con 5% de AA No Irradiada (5% AANI) a) Porcentaje de absorción y b) de desorción de humedad.

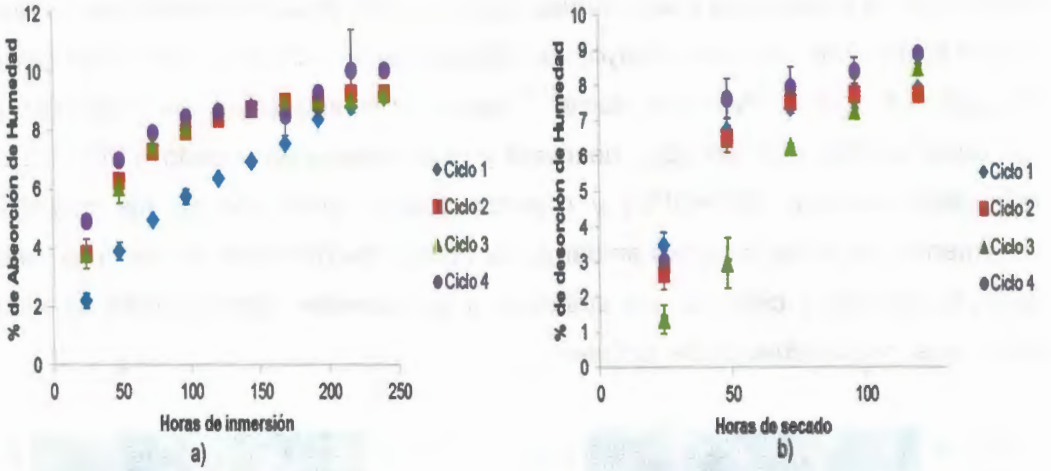


Figura 4.4. Probetas Iosipescu con 0% de A.A. Irradidas (0% AAI) a) Porcentaje de absorción y b) de desorción de humedad.

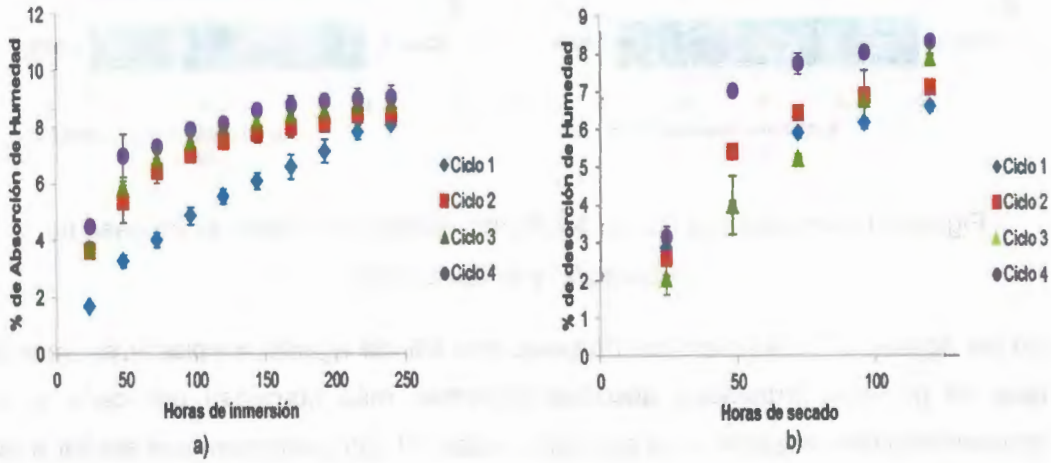


Figura 4.5. Probetas Iosipescu con 5% de A.A. Irradidas (5% AAI) a) Porcentaje de absorción y b) de desorción de humedad.

En las figuras 4.6 a la 4.9 se muestra la cantidad máxima de humedad absorbida-desorbida en cada ciclo de humedad, la cual se estimó con los valores máximos del porcentaje de humedad.

En general se observa para los cuatros ciclos, que las probetas irradiadas (Figuras 4.8 y 4.9) absorben-desorben mayor cantidad de humedad que las que no lo fueron (Figuras 4.6 y 4.7). Wang y Morrel[96] aplicaron cuatro ciclos de humedad (2 semanas en inmersión en agua destilada y una semana en secado a 60°C) a un WPC(60% madera, 40%HDPE) y reportan que la absorción de las muestras incrementó con cada ciclo, sin embargo los niveles de humedad fueron muy bajos después del tercer ciclo, lo que atribuyen a la inherente hidrofobicidad de estos materiales, principalmente del polímero.

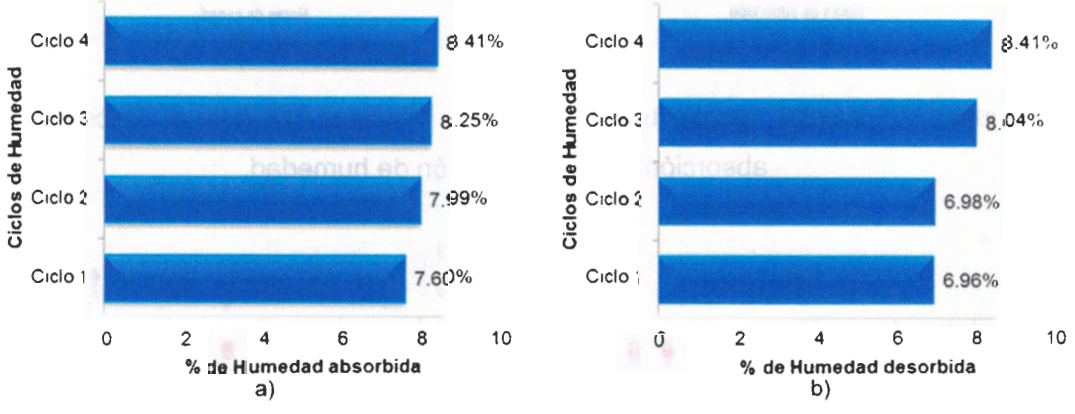


Figura 4.6. Material con 0% de AA No Irradiadas (0% AANI) a) Proceso de absorción y b) desorción.

En las figuras 4.7 y 4.9 para las probetas con 5% de agente acoplante se aprecia que las probetas irradiadas absorben-desorben más humedad por cada ciclo, comparando con respecto a las que no lo están. El comportamiento es similar a las probetas con 0% de agente acoplante. Al comparar las muestras con respecto al contenido de compatibilizante, se observa que las muestras con 5% de agente acoplante absorben y desorben menor cantidad de humedad, comparadas con las que no tienen. Lin et al y Gauthier et al [95, 97], mencionan que el uso de agente acoplante disminuye los defectos y espacios vacíos entre la madera y el polímero, lo cual reduce las posibilidades de que el agua se introduzca a los WPC's.

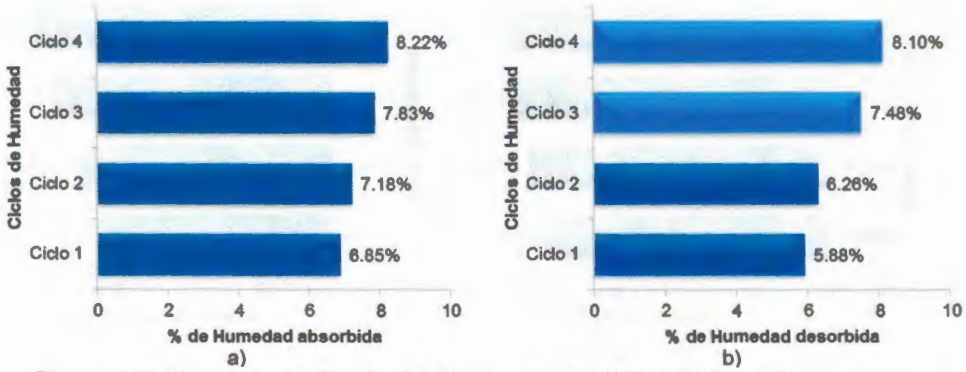


Figura 4.7. Material con 5% de AA No Irradiadas (5% AANI) a) Proceso de absorción y b) desorción.

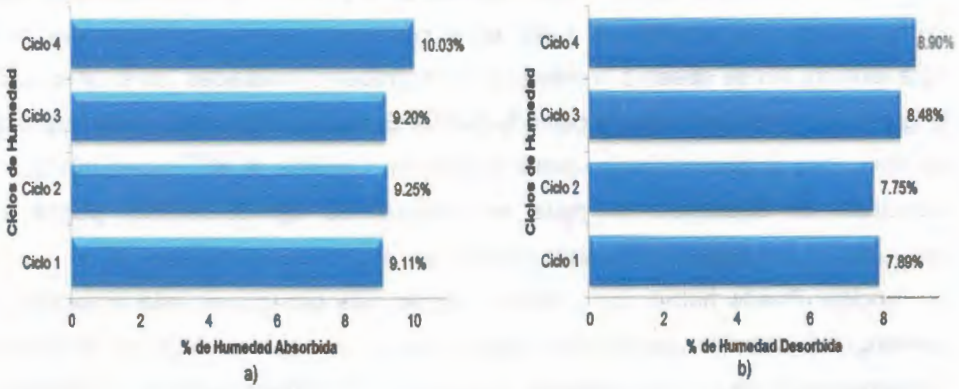


Figura 4.8. Material con 0% de AA Irradiadas (0% AAI) a) Proceso de absorción y b) desorción.

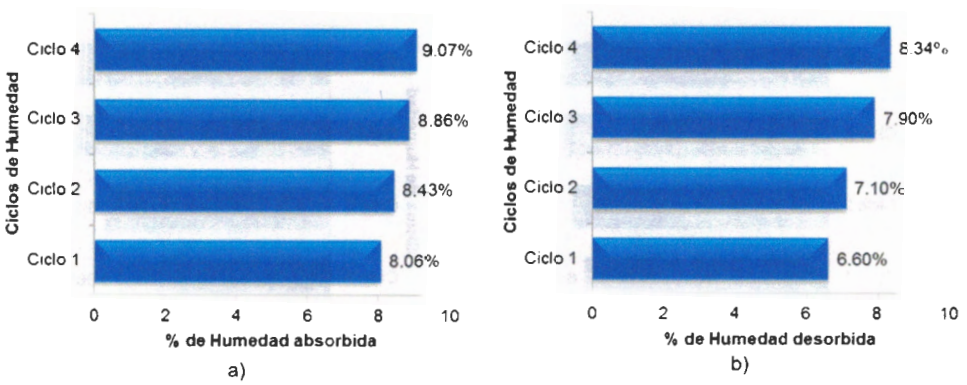


Figura 4.9. Material con 5% de AA Irradiadas (5% AAI) a) Proceso de absorción y b) desorción.

Para las probetas no irradiadas con 0 y 5% de MAPE (Figuras 4.6 y 4.7), se observan valores similares de absorción-desorción al alcanzar el cuarto ciclo. Por lo tanto se infiere que el agente acoplante retarda el proceso de absorción-desorción de humedad, pero alcanza un punto en el cual ya no puede continuar realizando esta función. No se observó lo mismo con las probetas irradiadas en el último ciclo (Figuras 4.8 y 4.9), el material con 5% de MAPE absorbió-desorbió menor cantidad de agua que el que no tiene agente acoplante. Caufield et al[98] menciona que la velocidad de absorción de agua en compuestos lignocelulósicos puede ser retardado por el agente acoplante, pero alcanza un punto en el cual ya no cumple su función. Puede haber dos posibles causas que provoquen esta situación. La primera, el uso de lubricantes como ayudas de proceso pueden interferir en el buen funcionamiento del agente acoplante. Al respecto, Phanthapulakkal et al[99] sugieren que la presencia de ayuda de proceso en los compuestos plastifican la matriz y disminuyen la interacción entre las partículas lignocelulósicas y el HDPE, lo que puede reducir la posibilidad de que el MAPE una correctamente la fase continua y la dispersa. Esto puede acelerar el consumo de agua en los WPC's y ocasionar cambios dimensionales. La segunda posibilidad es que el anhídrido maléico es susceptible a hidrólisis y se degrada. Desde un punto de vista químico, no existe

información contundente acerca de cambios químicos como consecuencia de la absorción de agua en WPC's, en particular de la hidrólisis de grupos funcionales éster o de anhídridos que no reaccionaron. En cuanto a la hidrólisis de los grupos funcionales éster que unen la celulosa y el anhídrido maléico, es importante considerar que el agua absorbida por el material lignocelulósico se localiza en el grupo hidroxilo. Esta unión se lleva a cabo por enlaces de hidrógeno y no es probable que hidrolice. Por otra parte, no hay exceso de agua (volumen de agua) que favorezca la reversibilidad del equilibrio en la reacción de esterificación[97]. Sin embargo más adelante se discutirán los resultados de los análisis FTIR, para corroborar si ocurre una hidrolisis del agente acoplante.

En la figura 4.10 se observa la reducción de la diferencia entre el porcentaje de absorción y desorción en cada ciclo para las probetas Iosipescu.

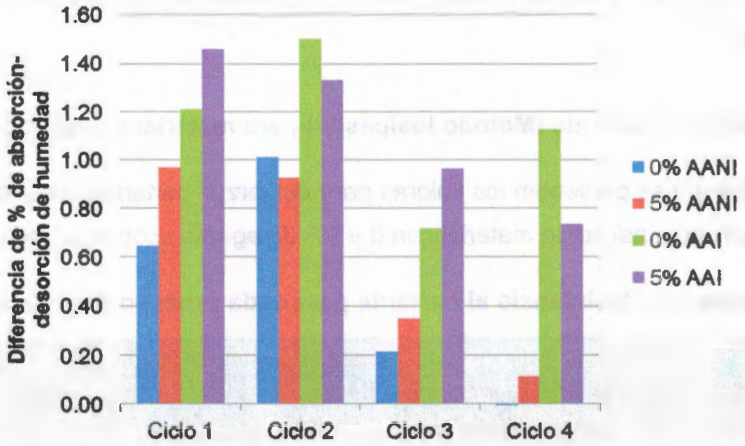


Figura 4.10. Diferencia entre los porcentajes de absorción-desorción de humedad para cada material por ciclo de humedad.

Para los materiales no irradiados se observa que en el cuarto ciclo esta diferencia es casi nula, al parecer toda la humedad que se absorbe se está desorbiendo. Para los materiales irradiados se nota una tendencia a reducir esa diferencia, pero los valores son mayores que los no irradiados, es decir no toda la humedad absorbida se desorbe. Esto puede explicarse ya que todos los componentes de la madera son

susceptibles a la fotodegradación, sin embargo las zonas ricas en lignina son las primeras en degradarse. Lo anterior es debido a que la lignina es un componente polimérico de naturaleza amorfa, menos hidrofílico que la celulosa, con una alta capacidad de absorber luz UV (80-95% del total absorbido por la madera) y oxidarse. La luz UV degrada a la lignina en componentes solubles en agua, dejando una superficie rica en celulosa con una apariencia fibrosa[34, 100]. Como la celulosa es de mayor naturaleza hidrofílica que la lignina, posiblemente no permita que se desorba toda la humedad consumida. Najafi et al [63] encontró una fuerte correlación entre la fracción total de celulosa y hemicelulosa en partículas de madera y la cantidad de agua absorbida. De continuar la tendencia a reducir la diferencia de porcentaje de absorción-desorción, debe llegar a un punto donde será nula para los materiales irradiados[6] al igual que para los no irradiados, por lo que se concluye que la radiación solo acelera el proceso de absorción-desorción de humedad.

4.3- Ensayos a cortante (Método Iosipescu) para material compuesto.

En la tabla 4.3 se presentan los valores para esfuerzos cortantes para material con y sin irradiación, así como material con 0 y 5% de agente acoplante por cada ciclo.

Tabla 4.3. Resistencia al cortante para cada proceso degradativo.

Ciclos de humedad	Resistencia al cortante (MPa)			
	No Irradiadas (blancos)		Irradiadas	
	0% AA	5%AA	0% AA	5%AA
Ciclo 0	9.33 (±0.32)	10.23 (±0.38)	9.49 (±0.51)	10.02 (±0.45)
Ciclo 1	9.21 (±0.49)	9.37 (±0.59)	8.63 (±0.43)	9.17 (±0.37)
Ciclo 2	9.04 (±0.59)	9.56 (±0.50)	9.49 (±0.62)	9.66 (±0.19)
Ciclo 3	9.02 (±0.33)	9.53 (±0.48)	9.30 (±0.45)	9.96 (±0.64)
Ciclo 4	8.86 (±0.28)	8.78 (±0.38)	8.99 (±0.11)	9.35 (±0.37)

Nota: los valores en paréntesis corresponden a la desviación estándar.

En la figura 4.11 se encuentran los datos de la tabla 4.3 donde se aprecia que entre cada ciclo de humedad no existe diferencia significativa, sin embargo cuando

comparamos los valores del ciclo 0 y el 4, podemos notar una tendencia a la baja para los 4 materiales evaluados. Durante las condiciones iniciales se aprecia que para los materiales no irradiados el compuesto con agente acoplante presenta un valor mayor de resistencia al cortante, con lo que se puede inferir que está ejerciendo un efecto favorable en la región interfacial madera-polietileno. Para los materiales irradiados no se presenta diferencia significativa en cuanto al uso de agente acoplante, con respecto al número de ciclos de absorción-desorción.

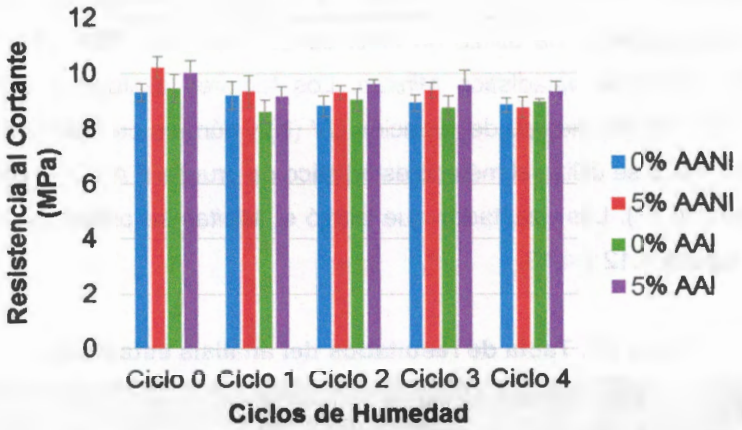


Figura 4.11. Resistencia al cortante.

Los porcentajes de pérdida de resistencia a cortante entre las condiciones iniciales y los 4 ciclos de humedad, se encuentran reportados en la tabla 4.4. Los valores son similares a excepción del material no irradiado y con agente acoplante, donde se observa una pérdida mayor de esta propiedad. Se considera como ya se discutió en la sección 4.2, que el agente acoplante a las condiciones iniciales cumple la función de mejorar la compatibilidad entre las partículas de madera y el polímero, que se refleja en un valor mayor de resistencia al cortante. Sin embargo, al alcanzar el cuarto ciclo de humedad, este material tiene un valor similar de resistencia al cortante del que no tiene compatibilizante.

Tabla 4.4.Porcentajes de pérdida de resistencia a cortante.

No Irradiadas		Irradiadas	
0% A.A.	5% A.A.	0% A.A.	5% A.A.
5.04	14.19	5.24	6.68

Para conocer los factores significativos que influyen en la tendencia a la disminución de la resistencia a cortante, se realizó un análisis de varianza con modelo lineal general. Se utilizó un nivel de confianza del 95% ($P < 0.05$) con ayuda del programa estadístico *Minitab*. Los factores evaluados son cantidad agente acoplante (A), tiempo de radiación UV (B) y número de ciclos de absorción de humedad (C), se utilizó el método estadístico de prueba F ANOVA para obtener la probabilidad (P). Los resultados que arrojó el *Minitab* se presentan en la tabla 4.5 y las figuras 4.12 y 4.13.

Tabla 4.5. Tabla de resultados del análisis estadístico.

Factor	Grados de libertad	Suma de cuadrado	Cuadrado Medio	F_0	P
A	1	1.5566	1.5686	12.92	0.001*
B	1	0.0713	0.2264	1.87	0.183
C	1	5.5774	5.1022	42.04	0.000*
AB	1	0.0009	0.0038	0.03	0.861
AC	1	0.8863	0.7171	5.91	0.022*
BC	1	0.3028	0.3028	2.49	0.125
ABC	1	0.3537	0.3537	2.91	0.099
Error	28	3.3985	0.1214		
Total	35	12.1475			

*Valores que cumplen con $P < 0.05$ y por lo tanto son significativos.

Los factores significativos son la cantidad de agente acoplante, número de ciclos de humedad y la combinación de ambos. En cuanto al factor agente acoplante se observó una tendencia a aumentar la resistencia al cortante mientras ocurre lo contrario con respecto al factor ciclos de humedad. La radiación como ya se había

discutido, no es un factor significativo y por lo tanto no afectó la resistencia a cortante.

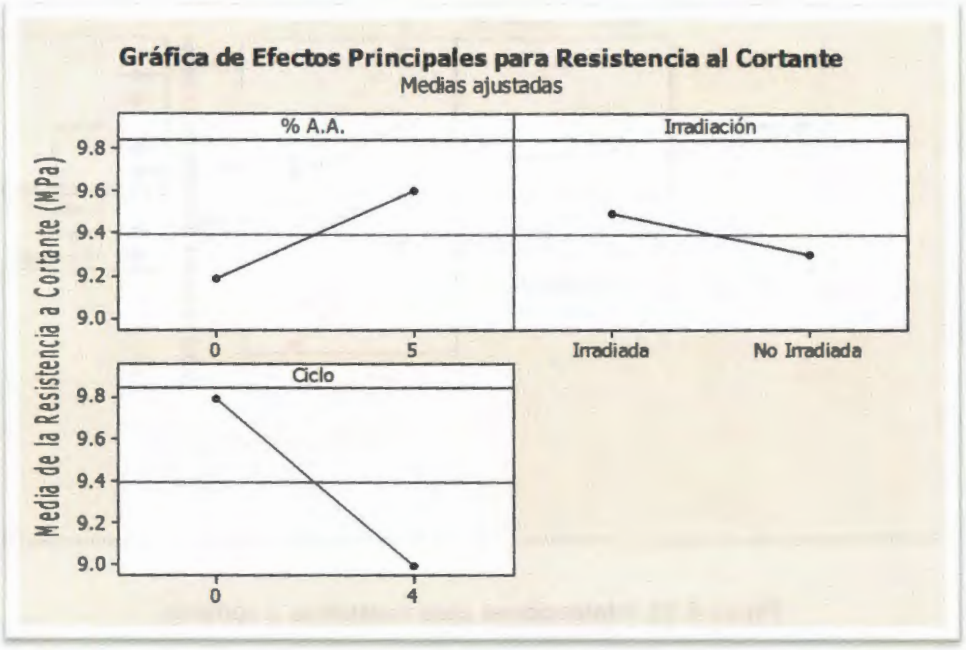


Figura 4.12. Efectos principales en la resistencia a cortante.

En la figura 4.13 se corroboran los resultados presentados en la tabla 4.5. Es decir, se observa que la combinación de agente acoplante y ciclos de humedad es un factor importante, puesto que como se ha comentado en párrafos anteriores, a condiciones iniciales (sin ciclos de humedad o radiación UV) se observa una mejora en la resistencia a cortante del material con MAPE, al alcanzar el último ciclo de humedad los valores de material con y sin compatibilizante son similares.

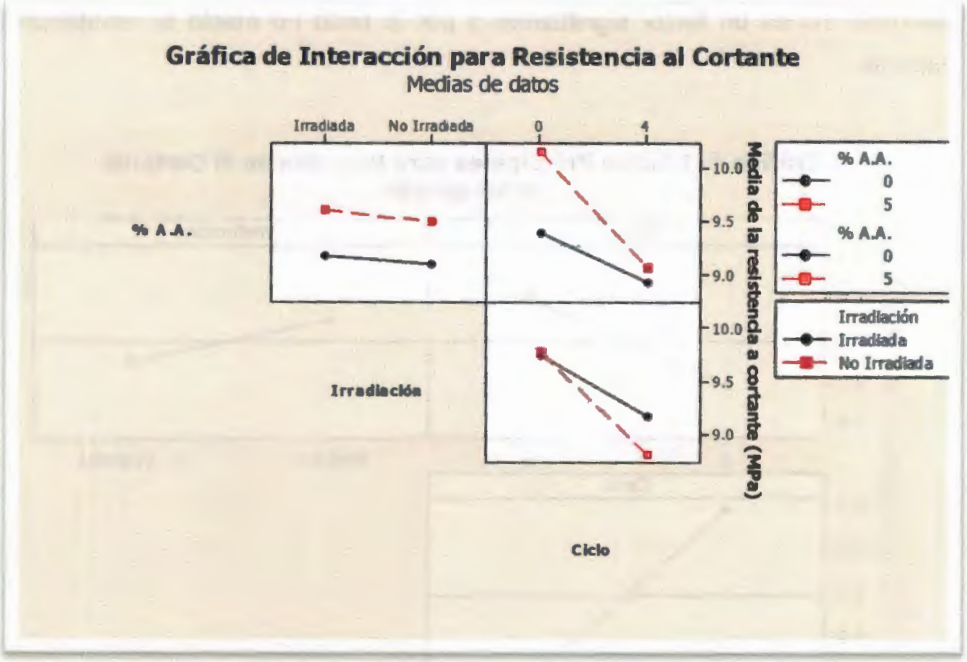


Figura 4.13. Interacciones para resistencia a cortante.

En referencia a que el factor radiación UV no afecta de forma significativa la resistencia a cortante, Costa et al[75] evaluaron el efecto por separado de la radiación UV y la inmersión en agua sobre esta propiedad en un material compuesto de matriz termoplástica de Polisulfuro de Fenileno y fase dispersa de fibra de vidrio, empleando la técnica Iosipescu. Los autores antes señalados concluyen que a 300 y 600 horas de exposición UV el material solo perdía el 1 y 2%, respectivamente de su resistencia a cortante, lo cual sugiere que es resultado de fenómenos superficiales. Durante las pruebas de inmersión en agua por 8 semanas este material perdió 24% de su resistencia a cortante, lo que corrobora que el mayor daño es debido a la humedad.

Para un WPC la situación no es diferente a lo anteriormente descrito en cuanto al daño por humedad. Se han realizado diversos estudios de intemperismo acelerado donde se exponen compuestos de madera-HDPE a ciclos de radiación continua y

otros a ciclos que combinan radiación UV y condensación de agua. En esos estudios se reporta que la perdida de propiedades mecánicas se debe a los efectos de la humedad que daña la región interfacial, y que la radiación UV es un fenómeno superficial que propicia el ingreso de agua al material[8, 61, 101]. Lo anterior sucede porque la exposición que combina luz UV y condensación de agua, cambia el mecanismo de absorción de humedad. Al degradarse la lignina por fotooxidación, deja expuesta a la celulosa que incrementa la humectación superficial en el material. Esto resulta perjudicial por dos razones: la primera es que la presencia de agua en la madera acelera las reacciones de oxidación que son un resultado directo de la fotodegradación. La segunda razón es que las paredes celulares de la madera se hinchan cuando el agua penetra, comprometiendo la región interfacial. Las grietas interfaciales que se forman contribuyen a una eficiencia menor de transferencia de esfuerzos entre las partículas de madera y la matriz, ocasionando una disminución en la resistencia mecánica. Esto pudo observarse en este trabajo, puesto que estadísticamente el factor de radiación UV no contribuye a la perdida de resistencia al cortante, pero acelera la absorción de humedad. Por lo tanto al ser significativo el factor ciclos de humedad, se sugiere que la región interfacial es la que está siendo afectada por el agua.

En cuanto al porcentaje de agente acoplante, se observa que al alcanzar el cuarto ciclo de humedad se obtienen valores similares a cortante para materiales con y sin MAPE. Caulfield et al[98] encontraron que para un material compuesto con 50% de fibras de henequén y polipropileno después de inmersión en agua, no existe una diferencia importante entre muestras que contenían anhídrido maléico y las que no. Durante los primeros días de la prueba, el efecto del A.A. fue positivo en cuanto a la baja absorción de humedad y mayores propiedades mecánicas del material, posteriormente disminuyo gradualmente hasta no haber diferencia después de 30 días de inmersión. Lo anterior lo atribuyen a la degradación de las fibras debido principalmente al agua [98]. Para este trabajo se sugiere la

degradación hidrolítica del MAPE por acción del agua, la que permite el ingreso de ésta a las partículas de madera.

4.4- Análisis Mecánico Dinámico (DMA).

La figura 4.14 presenta los módulos de almacenamiento (E) del material con y sin agente acoplante, con y sin irradiación y después de haber sido sometido a los 4 ciclos de humedad.

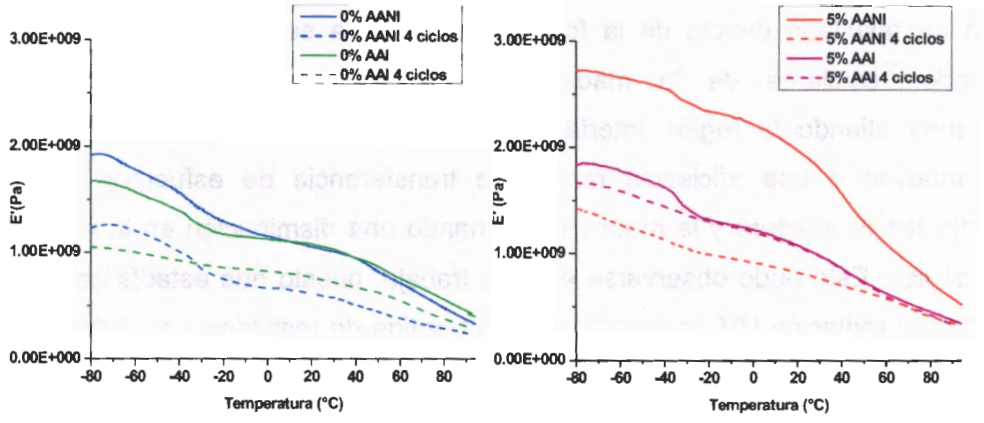


Figura 4.14. Módulos de almacenamiento para materiales con 0 y 5% de A.A.

Se observa quepara todas las muestras se presenta una disminución del módulo conforme la temperatura se incrementa. De igual forma, el material con agente acoplante tiene módulos mayores que el material sin A.A. Es probable que este incremento se deba al efecto impartido por el MAPE que permite un mayor grado de transferencia de esfuerzos en la región interfacial madera-polímero. Tendencias similares encontraron Behzad[13] y Mohanty[67], al evaluar la mejora interfacial agregando MAPE a materiales compuestos HDPE-fibras naturales. Comparando los materiales con sus similares irradiados, se puede notar que estos últimos presentan módulos menores, este comportamiento es similar a lo

observado por Flores[6] durante pruebas a flexión utilizando la norma ASTM-D790. Se sugiere que esta variación puede deberse a la calidad superficial de cada material, puesto que en la superficie están presentes en mayor o menor grado, grietas y partículas desprotegidas que pueden absorber la humedad del ambiente. En cuanto a la exposición a 4 ciclos de humedad, es notoria una disminución importante para todos los materiales comparados con sus contrapartes a condiciones iniciales. Lo que sugiere un daño interfacial por acción del agua. Es decir, se observa nuevamente una caída importante de las propiedades en cuanto al material con agente acoplante después de los 4 ciclos de humedad.

Los módulos de pérdida se presentan en la figura 4.15, en la que se observa un comportamiento similar a lo ocurrido con los módulos de almacenamiento.

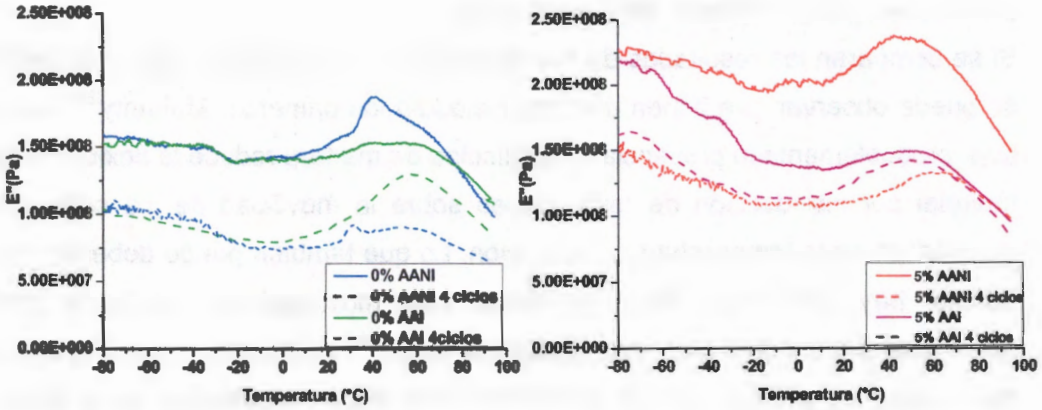


Figura 4.15. Módulos de pérdida para materiales con 0 y 5% de A.A.

Es importante mencionar que las transiciones de fase en un termoplástico como el HDPE se reflejan mejor con el cambio significativo (aumento) del módulo de pérdida. Para el HDPE se presentan transiciones α y γ, sin embargo en la figura 4.15 sólo es posible observar la que ocurre en el intervalo de 20 a 80°C, la cual se atribuye a la transición α del HDPE. Es generalmente aceptado que el pico α es representativo de la fase cristalina y se origina de algún tipo de movimiento en los

cristales. Khana et al [102] concluyeron en su trabajo que la relajación α del HDPE, es el resultado de movimientos o deformaciones dentro de las regiones interfaciales (pliegues, lazos, uniones intermoleculares, etc) las cuales son activadas como consecuencia de la movilidad de las cadenas en los cristales. Ahora es importante mencionar que el HDPE sufre además transiciones γ, sin embargo estas no se observan en la figura anterior porque ocurren en intervalo más amplio de temperatura (-150 a -80°C) del que se utilizó en este estudio. Para esta transición Khana et al [102] sugieren que es un fenómeno principalmente pero no estrictamente amorfo, e implica el movimiento de un segmento de cadena corta (por ejemplo tres a cuatro CH); éste último no solo pertenece principalmente a la fase amorfa sino también a la cadena terminal en la fase cristalina. Behzad[13] concluye que esta transición en compuestos madera-HDPE no tiene importancia en el desempeño mecánico del producto final.

Si se comparan los resultacos de los materiales de este trabajo con y sin MAPE se puede observar que tienen un mayor modulo los primeros. Mohanty[67] explica que probablemente la presencia de partículas de madera reduce la flexibilidad del material por introducción de restricciones sobre la movilidad de los segmentos poliméricos en la temperatura de relajación. Lo que también puede deberse a que cuando hay una mejor unión interfacial esta movilidad es en mayor grado restringida y el modulo aumenta. Balasurya et al [103] menciona que el incremento del modulo de pérdida provee evidencia de la mayor interacción física entre el MAPE y la madera en la fase cristalina. Para todos los materiales también se observó una disminución del módulo de perdida desde las condiciones iniciales hasta los 4 ciclos de humedad. Por lo que se puede inferir que el tener bajos módulos después de exposición a los ciclos de humedad se atribuye a que han disminuido las interacciones entre la matriz y la madera, y éstas se originan en la interfase, deduciendo que puede haber una mala calidad de la región interfacial.

La razón entre el módulo de perdida y almacenamiento se mide como el factor de pérdida mecánica o tan δ. Las propiedades de amortiguamiento del material dan un balance entre la fase elástica y la viscosa en una estructura polimérica. En esta

investigación la variación de la tan δ en función de la temperatura se describe en la figura 4.16 para materiales con y sin agente acoplante.

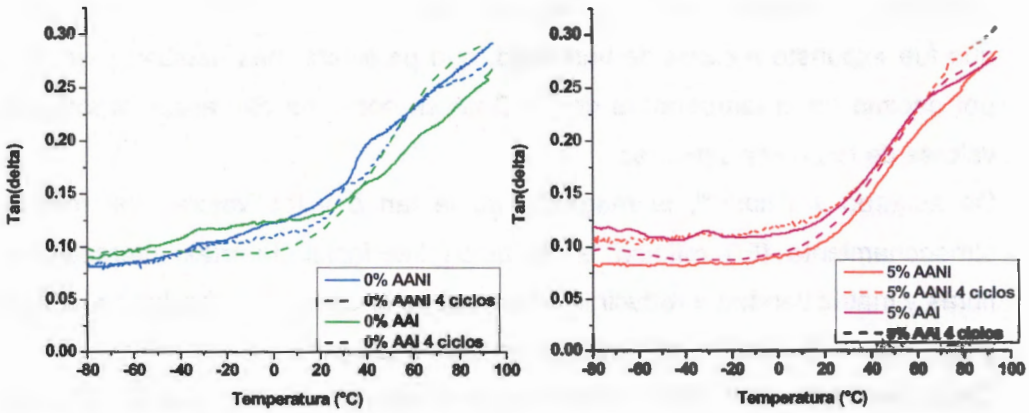


Figura 4.16. Tan δ para material con 0 y 5% de A.A.

Comparando las figuras se observa que a los materiales con MAPE les corresponden magnitudes menores de tan δ para todos los casos, en contraste con lo que ocurre para los que no tienen. Esto sugiere que el agente acoplante podría estar mejorando la región interfacial, puesto que se ha reportado que una menor disipación de energía corresponde a una fuerte adherencia fase dispersa-matriz[13, 18, 67]. Al analizar el material sin agente acoplante y sin irradiar se observa que en el intervalo de -20 a 25°C tiene valores menores comparado con el material con 4 ciclos de humedad. Al alcanzar aproximadamente los 25°C (la cual es una temperatura promedio ambiente a la cual se usaran los WPC's) ambos materiales cuentan con valores similares. En cuanto al material sin MAPE, irradiado y con cero ciclos, a temperaturas mayores de 25°C posee valores menores de tan δ que su par con 4 ciclos de humedad. En cuanto al material con agente acoplante sin irradiación es posible observar que existe una diferencia entre el material con y sin ciclos de humedad en el intervalo de -80 a 100°C. En este caso sí se puede enfatizar que la interfase formada entre las partículas de madera y el HDPE

debida al MAPE se está degradando por acción del agua, puesto que un material con una pobre adhesión interfacial tenderá a disipar mayor cantidad de energía en comparación con un material con una mejor interfase[67]. En cuanto al material irradiado, se observó que en el intervalo -80 a 25°C existe una diferencia con el que fue expuesto a ciclos de humedad, que pareciera más estable, pero al llegar por encima de la temperatura de 25°C no se nota una diferencia importante, los valores de tan δ son similares.

De acuerdo a Khan[18], la magnitud de la tan δ y los valores del módulo de almacenamiento (E') reflejan la adhesión interfacial. Fuertes interacciones de fibras y matriz tienden a reducir la movilidad de la cadena molecular en la interfase y así, reducir los valores de amortiguamiento o tan δ.

Cabe mencionar que existe evidencia de la disminución del módulo a flexión en modo estático (norma ASTM-D790) para estudios de absorción de humedad de WPC's[7-9, 12, 62, 95, 101]. Huang et al [7] explicaron que esto se debe a la plastificación de la matriz asociada a la ruptura de las uniones moleculares producidas por fuerzas de Van Der Waals entre las cadenas del HDPE. Así mismo lo atribuyeron a la ruptura de los enlaces de hidrógeno altamente ordenados en la estructura de la madera, debilitando su resistencia a esfuerzos lo que resulta en la perdida de rigidez. Stark y Matuana[101], atribuyeron la disminución del módulo a la formación de grietas interfaciales y por lo tanto a una menor transferencia de esfuerzos entre las partículas de madera y el polímero. Lin et al[95] mencionó que se debe a una excesiva absorción de humedad, ya que los enlaces intermoleculares de hidrógeno en la celulosa de la madera se reducen por la formación de puentes de hidrogeno entre las moléculas de celulosa y las de agua.

4.5- Análisis por Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR).

En la figura 4.17 se presentan los espectros de cada uno de los componentes que se utilizaron para elaborar el material compuesto.

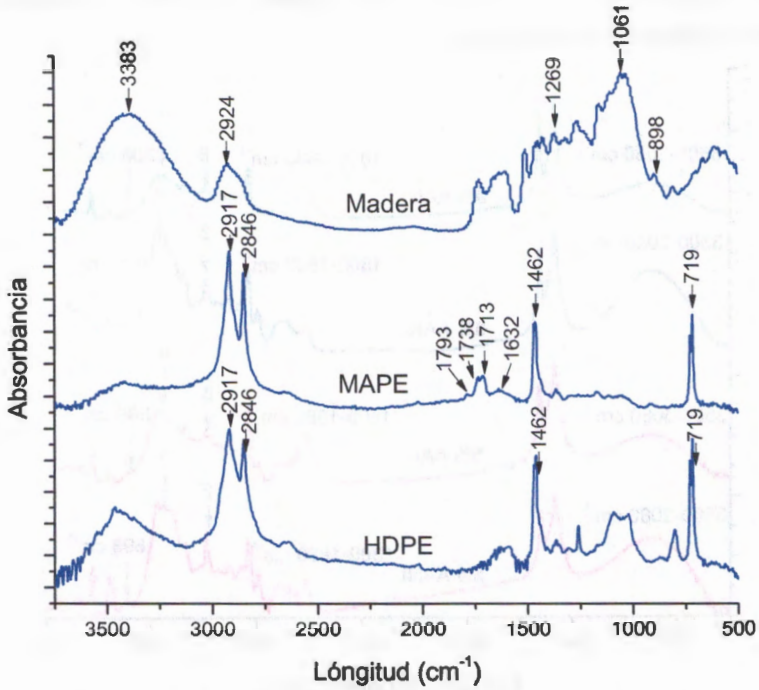


Figura 4.17.Espectros FTIR de los componentes del WPC.

La estructura molecular del HDPE tiene picos característicos de (-C-H) alrededor de 2917 y 1462 cm^{-1}, respectivamente y otro de ($-CH_2-$) alrededor de los 719 cm^{-1}. Los grupos metileno ($C-CH_3$) también muestran un pico alrededor de los 2846 cm^{-1}[104]. Para el espectro del MAPE se reporta que los picos característicos aparecen en el intervalo de 1800 y 1600 cm^{-1}[33, 46, 103, 104]. Se encontraron cuatro picos, en 1793 y 1738 cm^{-1} característicos de los anhídridos de ácido, 1713 y 1632 cm^{-1} atribuibles a las vibraciones de estiramiento del anillo aromático y carbonilos ácidos del maleico. En cuanto a la madera, el pico en 898 cm^{-1} es característico de la celulosa y la hemicelulosa, 1061 cm^{-1} del (C-O) en celulosa y hemicelulosa, 1269 cm^{-1} (C-O) en los alcoholes primarios de la lignina, 2924 cm^{-1} se asigna al estiramiento del grupo (C-H) en grupos (-CH2-) y 3383 cm^{-1} para los grupos (O-H) originados principalmente en la celulosa[34, 36, 42, 58, 100].Los espectros de los

materiales compuestos con 0 y 5% de agente acoplante, irradiados y no irradiados, se presentan en la figura 4.18.

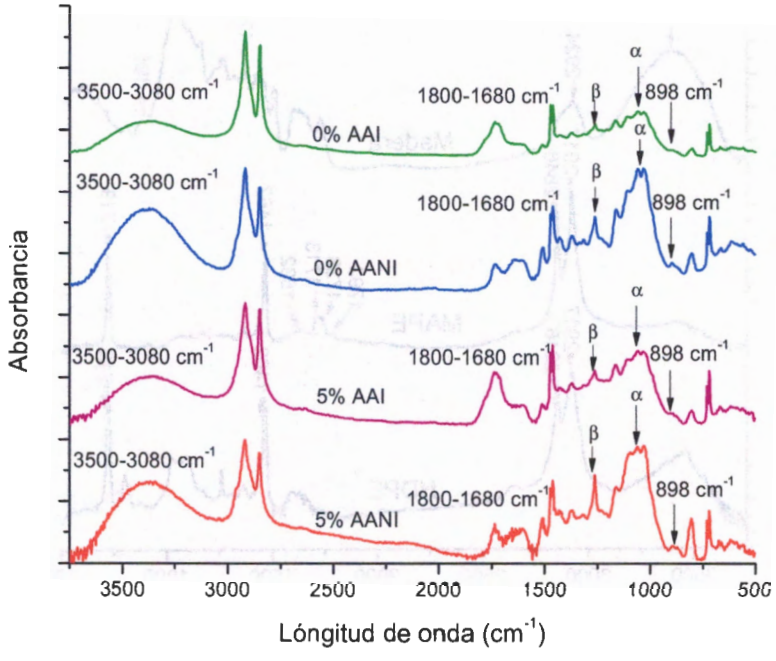


Figura 4.18. Espectros FTIR de los WPC's con 0 y 5% de agente acoplante, irradiados y no irradiados (α = 1061 cm^{-1}, β =1269 cm^{-1}).

Es posible observar los picos característicos de la madera y el HDPE, los del MAPE pueden confundirse con los grupos carbonilos formados durante las reacciones de oxidación por degradación térmica del HDPE durante la extrusión y prensado del material compuesto[61], puesto que los grupo carbonilo son absorbidos entre 1800 a 1680 cm^{-1}. Los grupos carbonilos que se forman debido a la degradación termica o fotooxidativa del HDPE son: cetonas conjugadas (1700-1685 cm^{-1}), ácidos carboxilicos con enlaces de hidrógeno (1725-1715cm-1), ésteres (1745-1730 cm^{-1}) y γ-lactona (1800-1765 cm^{-1}). La concentración de carbonilos (ácidos carboxilicos a 1715 cm^{-1} y esteres a 1735 cm^{-1}) y viniles C=C a 1635 cm^{-1}) puede variar con el tiempo de exposición termica o de radiación UV[42].

En cuanto a los cambios asociados con la radiación UV, el análisis FTIR reveló que algunas bandas aparecen o desaparecen, mientras que la intensidad de otras se incrementa levemente. Líneas arriba se mencionó la asignación de una región a los grupos carbonilo, el incremento de la intensidad de estos grupos funcionales sugiere que las reacciones de oxidación aumentaron debido a la radiación UV. La degradación de la madera sobre la superficie del WPC irradiado puede asociarse con la disminución de la intensidad del grupo hidroxilo (3080-3050 cm^{-1}), así como de los otros grupos característicos mencionados anteriormente (898, 1061 Y 1269 cm^{-1}). Resultados como estos han sido observados por otros autores[8, 36, 42, 61, 83].

En cuanto a los ciclos de humedad y su afectación en el material compuesto, los espectros FTIR se presentan en las figuras 4.19 y 4.20. Se observa para los 4 materiales evaluados, que al transcurrir los ciclos de humedad, la intensidad de algunos picos que corresponden al espectro de la madera han disminuido (898, 1061 y 1269 cm^{-1}). Esta reducción es más evidente para los WPC's que fueron irradiados, lo que sugiere que los componentes de la madera que se fotooxidaron posiblemente fueron solubilizados por el agua.

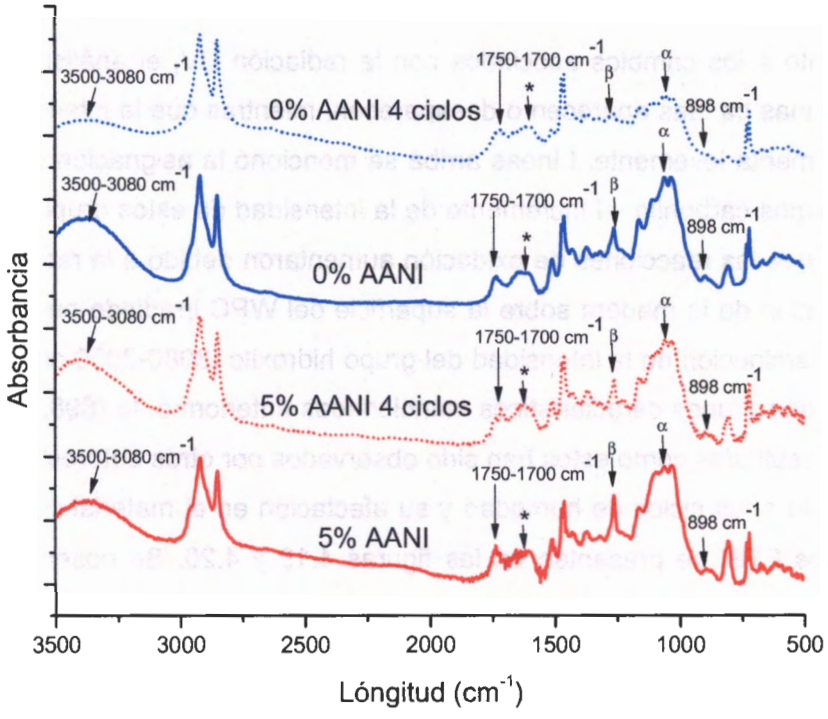


Figura 4.19. Espectros FTIR para los materiales con 0 y 5% de agente acoplante sin irradiación UV (* intervalo entre 1650-1580 cm^{-1}, α = 1061 cm^{-1}, β = 1269cm^{-1}).

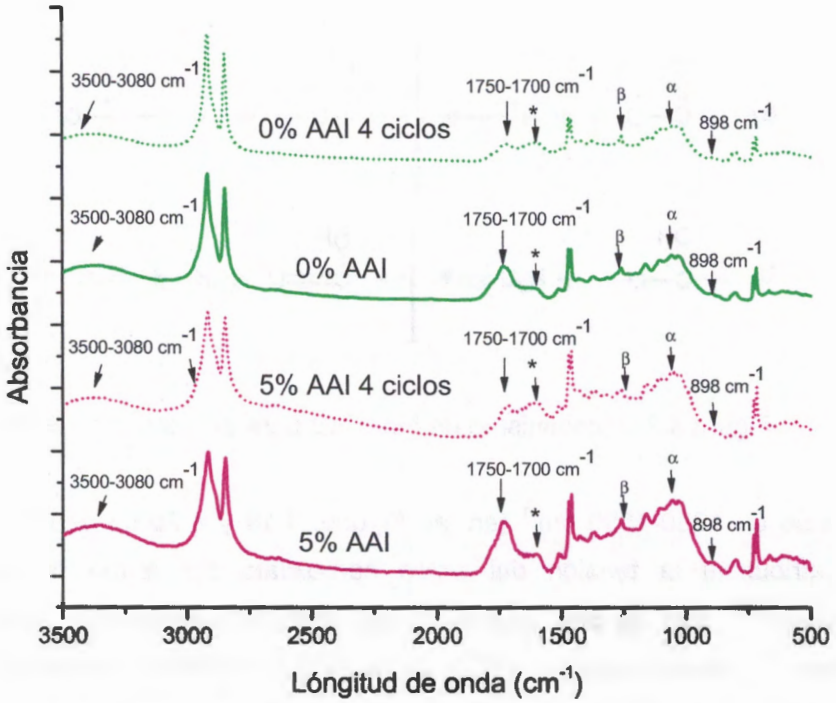


Figura 4.20. Espectros FTIR para los materiales con 0 y 5% de agente acoplante con irradiación UV (* intervalo entre 1650-1580 cm^{-1}, α = 1061 cm^{-1}, β = 1269cm^{-1}).

Otro efecto observado en todos los materiales compuestos, es la reducción del pico encontrado entre 1750-1700 cm^{-1} en los WPC's que fueron irradiados con luz UV, puesto que este es uno de los picos característicos del grupo carbonilo que se forma por reacciones de fotooxidación. Así mismo se observó un ligero aumento de los picos encontrados en el intervalo de 1650-1580 cm^{-1}. Una de las explicaciones a esto, puede ser que los grupos funcionales que corresponden al intervalo 1750-1700 cm^{-1} (esteres y ácidos carboxílicos), pueden reaccionar o solubilizar con el agua [104]. El mecanismo de hidrólisis en uniones ésteres en un medio de pH ≤ 7, se inicia por un proceso de protonación, posteriormente se adiciona el H_2O y se rompe el enlace éster[51]. Esto se ilustra a continuación de una manera simplificada por las reacciones a) y b) en la figura 4.21.

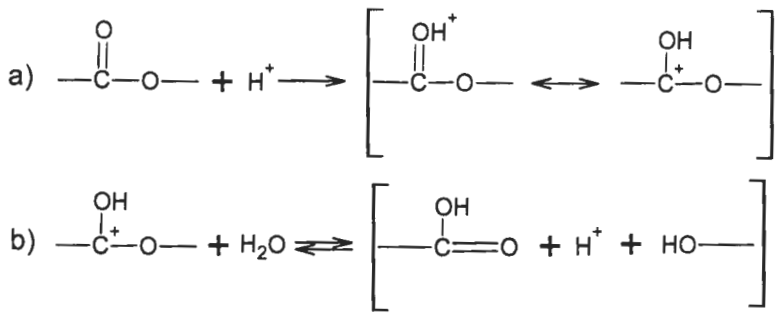


Figura 4.21. Mecanismo de hidrólisis para enlaces ésteres.

El intervalo de 1650-1580 cm^{-1} (en las Figuras 4.19 y 4.20 se denota con *) se puede atribuir a la tensión del anión carboxilato del grupo de los ácidos carboxílicos[104], con lo que se sugiere que está ocurriendo una hidrólisis. Con respecto a lo anterior, para los WPC's con agente acoplante, al contar con uniones ésteres entre el MAPE y las partículas de madera, los hace susceptibles a la hidrólisis. También se observó un ligero aumento en este intervalo para esos materiales, sin embargo debido a que se formaron ésteres durante la extrusión y moldeo de los WPC's, no es posible afirmar que la hidrolisis se deba sólo a los enlaces formados por el MAPE y las partículas de madera y/o a los productos de la termooxidación.

4.5- Análisis por Microscopia óptica y Electrónica de Barrido (MEB).

Como se ha mencionado, para observar las superficies después de su respectivo proceso de degradación se utilizó un microscopio óptico, y para las superficies de fractura se empleó un microscopio electrónico de barrido (MEB). En la figura 4.22 se muestra la zona de las probetas observada con el microscopio óptico.

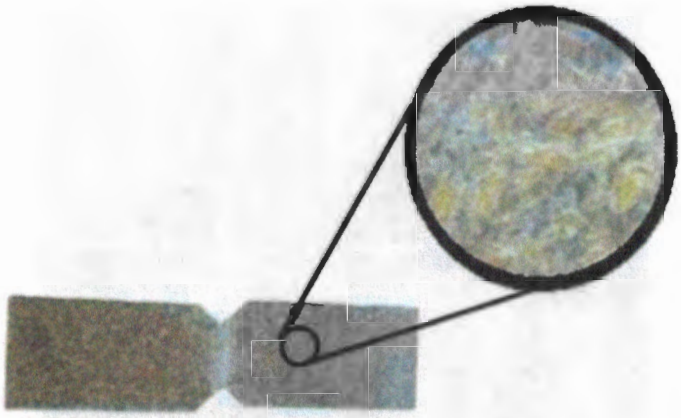


Figura 4.22. Acercamiento con el microscopio óptico a la superficie de las probetas Iosipescu.

En las figuras 4.23 y 4.24 se observa la superficie de los materiales con 0 y 5% de agente acoplante, respectivamente, a cero ciclos (con y sin irradiación) hasta el cuarto ciclo de humedad.

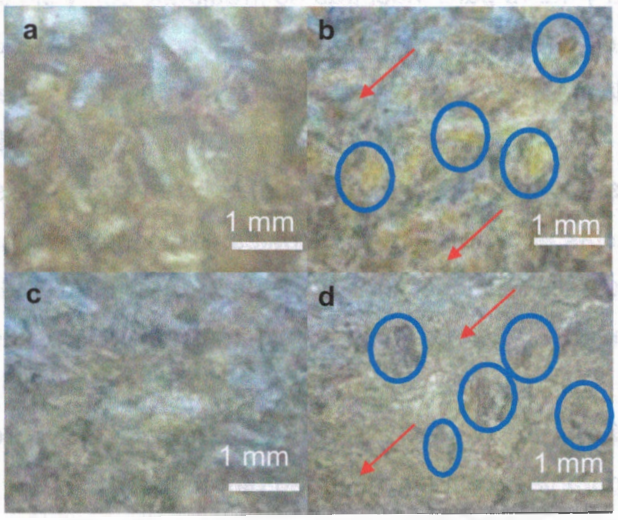


Figura 4.23. Microscopía óptica de la superficie en muestras con 0% de A.A. a) No Irradiada, b) Irradiada 16 días, c) No irradiada con 4 ciclos de humedad, d) Irradiada 16 días con 4 ciclos de humedad.

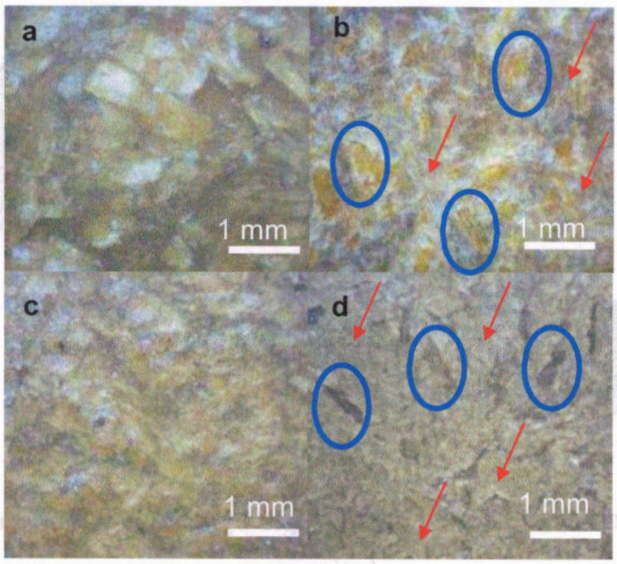


Figura 4.24. Microscopía óptica de la superficie en muestras con 5% de A.A. a) No Irradiada, b) Irradiada 16 días, c) No irradiada con 4 ciclos de humedad, d) Irradiada 16 días con 4 ciclos de humedad.

En la figuras 4.23a y 4.24a para muestras no irradiadas con y sin agente acoplante se observa que el polímero aparentemente encapsuló la madera pues no se observan partículas expuestas. Cuando se comparan las muestras irradiadas (figuras 4.23b y 4.24b) se observan formas morfológicas diferentes a las observadas en las figuras anteriores, las cuales lucen como grietas y partículas de madera expuestas en el material, las cuales parecen estar en mayor cantidad en la superficie del material sin MAPE. El daño causado en la superficie del material, en especial a la matriz debido a la radiación UV, puede propiciar la aceleración de la absorción de humedad al facilitar el paso del agua hacia las partículas de madera, tal como se discutió en la sección 4.2 Lo observado en la superficie es comparable con lo reportado en otros trabajos [6, 42, 58, 83].

Al cuarto ciclo de absorción de humedad se observa en las figuras 4.23c, d y 4.24c y d, que el material irradiado presenta morfologías que lucen como grietas, lo cual hace suponer que el daño fue mayor con que en el material que no fue irradiado

(en las Figuras 4.23 y 4.24 se señala en círculos azules las fibras expuestas y con flechas rojas la matriz). Se observa un cambio de tonalidad tanto en la matriz como en las partículas de madera, y las morfologías en forma de grietas están bien definidas. Este daño puede deberse a que el agua se considera un elemento crítico en la fotodegradación de la madera, sobre todo porque su naturaleza polar le permite ingresar fácilmente e hinchar las paredes celulares de la madera. Las moléculas de agua pueden interactuar con los radicales libres generados por la luz UV y continuar las reacciones de degradación, luego el agua lava la capa degradada de la madera y remueve los extractivos naturales de la madera, lo que se asocia con cambios de tonalidad [100]. Es por eso que Stark[8] concluyó que estos cambios de color son más notorios en WPC's que fueron expuestos a ciclos de radiación UV y condensación de agua comparados a los que solo se expusieron a radiación UV.

Con respecto al contenido de agente acoplante no se aprecian diferencias importantes en la superficie después de los 4 ciclos de humedad. En cuanto a los WPc's no irradiados, estos presentan algunos orificios, posiblemente producto del hinchamiento de las partículas de madera y el encogimiento de estas, también puede observarse un cambio de tonalidad con respecto a las condiciones iniciales tanto de la matriz como de la madera (micrografías similares fueron obtenidas por Flores[6]). Como se mencionó en la sección 4.5 debido al procesamiento de los WPC's, posiblemente existan compuestos, productos de la termooxidación presentes en los materiales no irradiados, que con la presencia del agua continúen la degradación y ocasionen cambios de tonalidad. Para contar con más evidencias del comportamiento en la región interfacial sometida a ciclos de humedad, las probetas Iosipescu se fracturaron y se observaron en el microscopio electrónico de barrido (Figuras 4.25. y 4.26a, b c, d, e, f, g y h). Se presentan también micrografías de probetas no irradiadas (Figura 4.25) e irradiadas (Figura 4.26) donde se observó que son muy similares entre sí, lo que nos corrobora que el fenómeno sólo ocurrió en la superficie como se discutió en la sección 4.3.

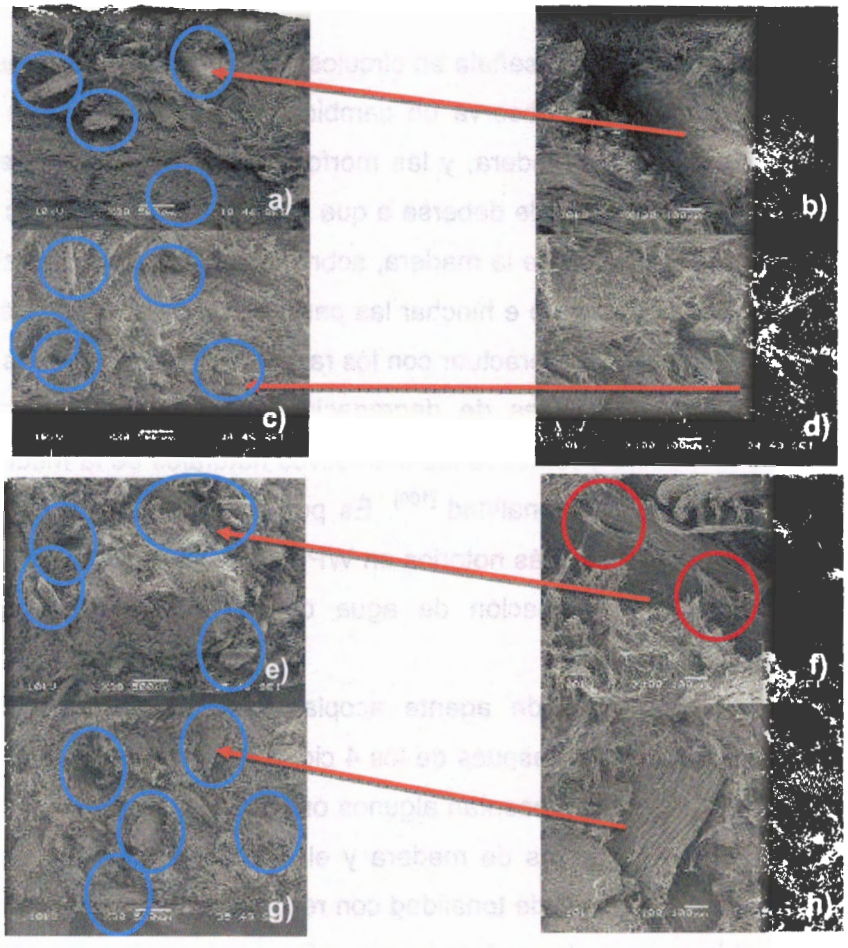


Figura 4.25. Microscopía electrónica de barrido de la superficie de fractura en muestras con:

- 0% de A.A. a) No Irradiada (acercamiento en b), c) No irradiada con 4 ciclos de humedad (acercamiento en d).
- 5% de A.A. e) No Irradiada (acercamiento en f), g) No irradiada con 4 ciclos de humedad (acercamiento en h).

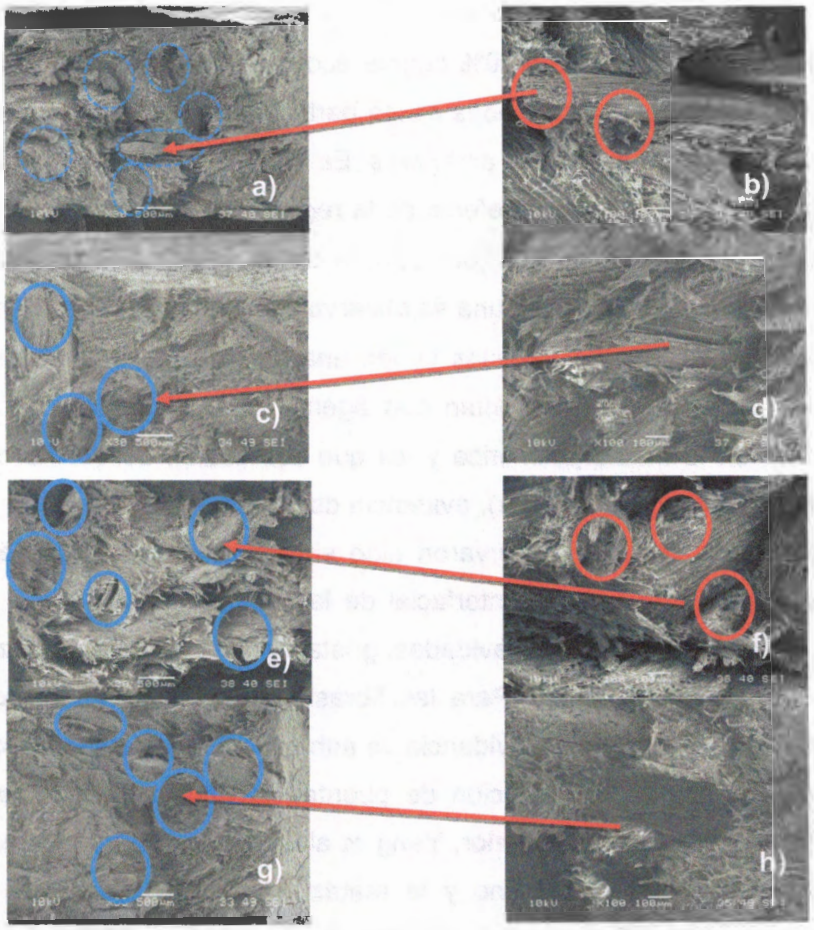


Figura 4.26. Microscopía electrónica de barrido de la superficie de fractura en muestras con:

- 0% de A.A. a) Irradiada (acercamiento en b), c) Irradiada con 4 ciclos de humedad (acercamiento en d).
- 5% de A.A. e) Irradiada (acercamiento en f), g) Irradiada con 4 ciclos de humedad (acercamiento en h).

Al comparar los materiales con respecto a su contenido de agente acoplante (Figuras 4.25a, e y 4.26a, e) es posible identificar, que para las muestras con 5% de compatibilizante se observan menos partículas de madera expuestas (círculos

azules) que en el material con 0% agente acoplante. Al transcurrir los 4 ciclos de humedad se observan para ambos casos partículas expuestas, denotando lo que se ha comentado en secciones anteriores. Es decir, el MAPE fue degradado y por lo tanto ya no ejerce el mismo efecto en la región interfacial madera-polímero. En las figuras 4.25b, d, f, h y 4.26b, d, f, h se muestra un acercamiento a las partículas de madera. En cada una se observa como ellas sobresalen de la matriz. Así mismo es notable como éstas tienen una superficie lisa a diferencia de las partículas de madera que cuentan con agente acoplante, estas se encuentran embebidas en la matriz polimérica y las que sobresalen del HDPE cuentan con costras o fibrillas (círculos rojos), evidencia de la acción de una mejor adherencia a la matriz. Lu et al [46] observaron algo similar al utilizar MAPE en fibras de madera. Atribuyeron la unión interfacial de la fibra sin tratamiento y el polímero debido a que éste penetró en cavidades, grietas u otros orificios de la madera para formar un anclaje mecánico. Para las fibras con tratamiento, debido a que su superficie fue rugosa, denotó evidencia de adhesión con el polímero y concluyeron que fue producto de la formación de puentes químicos por las reacciones de esterificación. Debido a lo anterior, Yang et al [11] mencionó que los esfuerzos se propagan mejor entre el relleno y la matriz en WPC's cuando se incorporan agentes acoplantes. Esto pudo observarse en las secciones 4.3 y 4.4 en las que se presentan los resultados de las pruebas a cortante y del análisis mecánico dinámico.

Al finalizar los 4 ciclos de humedad se notan daños similares para todos los casos en las figuras 4.25c, g y 4.26c, g. Para materiales con 5% de agente acoplante con 4 ciclos de humedad se observó un mayor número de partículas expuestas que para su similar a cero ciclos. Es evidente que las partículas de madera en WPC's con compatiblizante son muy similares a las partículas de compuestos con 0% de AA al concluir los ciclos de humedad (Figuras 4.25d, h y 4.26d, h). Esto puede suceder debido a la hidrólisis de las uniones ésteres formadas entre la madera y el polímero, entonces la partícula de madera queda expuesta al deterioro. En la figura 4.27a y b se muestran las imágenes de partículas de madera previa a la

formulación del WPC (antes del procesamiento por extrusión) y en el material compuesto después de los 4 ciclos de humedad, respectivamente. Se observa la ocurrencia de un daño en éstas después de los procesos de absorción-desorción de agua.

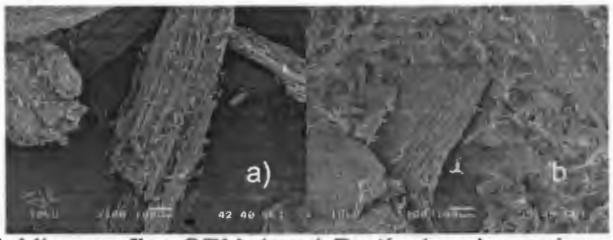


Figura 4.27. Micrografías SEM de: a) Partículas de madera previas a la formulación (previo al procesamiento por extrusión), b) partícula de madera en WPC después de 4 ciclos de humedad.

En cuanto a la matriz Huang et al[7] observaron en WPCs's antes de someterlos a absorción de humedad, una ductilidad limitada y algunas cavidades la matriz. Para los materiales después de absorción de humedad, notaron una aparente ductilidad en la matriz termoplástica, sugiriendo que la humedad absorbida tiene influencia sobre las propiedades mecánicas del material. Lin et al [95]y Gauthier et al[97], con respecto a lo observado en el MEB concluyeron que el incremento en el tamaño promedio de las partículas de madera produce un incremento en la resistencia interfacial al cortante entre la madera y la matriz. Esto es más evidente en el proceso de absorción que durante la desorción, debido a la mayor interacción de las microfibrillas con la matriz, la cual incrementa después de absorber agua. Por lo tanto el hinchamiento de las partículas de madera dificulta la extracción de éstas del HDPE. Sin embargo el daño que ejerce la humedad sobre la región interfacial facilita el despegue madera-matriz. Lo anterior puede notarse en las micrografías presentadas en este trabajo para los materiales expuestos a ciclos de humedad y respaldado con lo discutido en las secciones 4.2 y 4.3.

CONCLUSIONES

La resistencia a la tensión y de corte, y el peso molecular del HDPE disminuyeron al ser irradiados con luz UV, producto de las reacciones de foto-oxidación a las que es susceptible el polímero.

Se observó variación en la velocidad para alcanzar el equilibrio de humedad absorbida-desorbida, ésta es más lenta en materiales no irradiados. Para materiales con agente acoplante se observó que éste componente retarda la absorción-desorción de humedad, pues al llegar a los 4 ciclos de absorción los materiales evaluados alcanzaron valores similares de porcentajes de absorción-desorción. Lo anterior pudo atribuirse a dos razones: la función del agente acoplante pudo ser interferida debida al uso de la ayuda de proceso, o también a una posible hidrólisis de las uniones ésteres entre el anhídrido maleico y las partículas de madera.

La radiación aplicada no afectó significativamente las propiedades mecánicas a cortante, pues el daño causado fue solamente superficial. El análisis estadístico arrojó que los factores significativos en la tendencia a la pérdida de propiedades a cortante son los ciclos de humedad y el contenido de agente acoplante.

De los resultados de las pruebas de DMA se observó que todos los materiales presentaron disminuciones en los módulos de almacenamiento y de pérdida al ser sometidos a los 4 ciclos de humedad. En cuanto a la razón entre el módulo de perdida y almacenamiento, el cual se conoce como factor de pérdida mecánica o tan δ , el material que presento mayor disipación de energía fue el que contiene 5% de A.A. no irradiado, lo que denota que el MAPE se ha degradado como consecuencia de los ciclos de humedad.

Los análisis FTIR mostraron que el grupo carbonilo aumentó con la exposición a luz UV, y que los grupos funcionales característicos de la madera utilizada en este estudio, disminuyeron. Lo anterior sugiere que ocurrió un daño superficial. En cuanto a los ciclos de humedad, se observó la reducción de los picos de grupos carbonilo, producto de la degradación termo y fotooxidativa en el WPC, así como

de algunos grupos característicos de la madera. Respecto a la disminución de los grupos carbonilo se sugiere que fue debida a una hidrólisis, dada la aparición de picos correspondiente a ácidos carboxílicos. No se pudo asegurar un proceso hidrolítico para el MAPE, debido a que el espectro de sus grupos característicos coincide con otros grupos carbonilo.

Acorde a lo observado en el capítulo 4 de resultados y discusiones, el fenómeno de mecanosorción se manifestó en los WPC's. Posiblemente algunos de sus efectos no fueron tan evidentes, porque este fenómeno depende del tiempo y la cantidad de humedad en el medio. Sin embargo puede relacionarse con el daño que ocurre en la región interfacial partícula de madera-matriz del material compuesto. Fundamentado en todo lo discutido en el capítulo 4 se propone el siguiente mecanismo por el cual ocurre lo anterior por acción del agua:

1- A condiciones iniciales se tiene a la partícula de madera, con sus zonas ricas en lignina menos hidrofílicas que la celulosa. Al ocurrir el proceso de extrusión la parte hidrofílica reacciona formando uniones ésteres y puentes de hidrógeno entre la madera y el MAPE. El AA se une a través de enredamiento de cadenas a la matriz. La partícula de madera tiene grietas, fosas u otras cavidades por donde el termoplástico fundido puede anclarse mecánicamente. De este modo, se tienen tres tipos posibles de mecanismos de adherencia fase dispersa-matriz: químico, interdifusión y mecánico. Cabe mencionar que al no utilizar agente acoplante solo se obtendría la adherencia mecánica. En este punto se supone que la partícula está totalmente encapsulada por el polímero.

2- Al iniciar el proceso de absorción de humedad, al considerarse al HDPE un polímero de naturaleza hidrofóbica, el agua penetra a través de grietas (provocadas durante el proceso de moldeo por compresión o la radiación UV), inclusive por zonas expuestas de las partículas de madera que debido a la termo o fotooxidación hayan quedado descubiertas.. Parte de la lignina y la celulosa hidrofílica absorben la humedad, dando como resultado que las

partículas de madera se hinchen. La lignina se degrada aún más por continuación de las reacciones de oxidación, iniciadas durante el procesamiento o la irradiación UV. Los productos de degradación son lavados por el agua. Debido al aumento dimensional de la partícula, la adherencia mecánica (medida por la resistencia cortante interfacial) es mayor debido a la fuerza de empuje que esta ejerce hacia la matriz, lo que también produce grietas en el HDPE. En cuanto a los enlaces ésteres, estos posiblemente se hidrolizen por la acción del agua. La adherencia por interdifusión puede perderse debido a que las moléculas de agua interfieren en las uniones intermoleculares (fuerzas de Van Der Waals) del HDPE, separando las cadenas de la matriz y el injerto de polietileno en el MAPE. Esto puede producir en el polímero una mayor ductilidad y por ende también en el material compuesto.

3- En el proceso de desorción de humedad, las zonas ricas en lignina son menores y las áreas de la celulosa quedan aún más expuestas, estas también fueron degradadas pero en menor medida que la lignina. No toda la humedad se logra desprender de las partículas, debido a que algunas moléculas de agua quedan adheridas a la celulosa. La adherencia mecánica (medida por la resistencia cortante interfacial) se reduce porque las partículas de madera se han encogido al desorber el agua. Se han formado grietas en la matriz a causa del hinchamiento de la madera, lo que facilitará en futuros procesos de absorción, el ingreso de mayor cantidad de humedad. La adherencia química y por interdifusión fueron disminuyeron en la absorción, con lo que se deja desprotegida a la partícula.

RECOMENDACIONES

A partir del trabajo descrito en esta tesis, se proponen una serie de recomendaciones que pueden verse a su vez como mejoras sobre el trabajo presentado, estando algunas de estas ampliaciones dirigidas a subsanar las limitaciones comentadas en capítulos anteriores.

Algunas de estas ampliaciones y mejoras pueden encauzar nuevas líneas de investigación a continuar en el área de aplicación del trabajo.

Con respecto a la similitud en los valores de resistencia al cortante de los WPC's elaborados en este trabajo y los conocidos comercialmente (tablero aglomerado y chapado de madera), los primeros tienen la posibilidad de sustituir a los segundos. Puesto que al ser elaborados con polímeros termoplásticos y no termofijos, contribuyen a facilitar el procesamiento y el reciclaje.

Se recomienda continuar con estudios de absorción-desorción de humedad con un mayor número de ciclos y detectar el punto donde las propiedades mecánicas decaigan aún más que las encontradas en este trabajo. Así mismo se sugiere estudiar con más detalle el efecto de la ayuda de proceso sobre la función del agente acoplante para poder determinar una concentración óptima de ambos.

Para asegurar la mejor adherencia matriz-partícula de madera, hay que considerar añadir al procedimiento un posible tratamiento previo a las partículas para modificar la superficie como por ejemplo: alcalinización, silanización, acetilación, plasma frío, entre otros. Esto para aprovechar los beneficios que brinda el agente de acoplamiento y poder observar mayores mejoras en las propiedades de los WPC's.

Para confirmar si los enlaces ésteres entre la madera y el MAPE son susceptibles a la degradación por acción del agua, se sugiere evaluar únicamente la partícula adherida al agente acoplante, para no tener interferencias como por ejemplo con los productos de termo o fotooxidación del polímero. Alternativamente, se propone utilizar otra técnica fisicoquímica, donde sea más evidente cuantificar los productos de esta reacción. Este punto es sumamente recomendable llevarlo a cabo, pues la

literatura relacionada con las consecuencias químicas de la absorción de agua en WPC's es limitada.

Referencias

1. *Reporte CESOP*, in *Publicación mensual del Centro de Estudios Sociales y de Opinión Pública de la Cámara de Diputados, LXI Legislatura*2012, Cámara de Diputados, LXI Legislatura, México. (Citado el 14 de febrero de 2013). Disponible en internet en: http://www3.diputados.gob.mx/camara/content/download/269703/827425/file/Reporte_50_Perspectiva_opinion_publica.pdf.
2. www.inegi.gob.mx, (citado el 10 de Enero de 2012)
3. Rivero-Be, O.E., *Estudio de la situación actual sobre la disposición de desechos de madera y plásticos reciclados en Yucatán, y obtención de materiales a nivel laboratorio a partir de estos tipos de desechos.*, 2012, Tesis de Licenciatura, Instituto Tecnológico Superior del Sur del Estado de Yucatán.
4. Cristán Frías, A., I. Ize Lema, and A. Gavilán García, *La situación de los envases de plástico en México.* Gaceta ecológica, 2003(69): p. 67-82.
5. Maldonado, L., *Reducción y reciclaje de residuos sólidos urbanos en centros de educación superior: Estudio de caso.* Revista Ingeniería, 2006. **10**: p. 59-68.
6. Flores-Cerón, I., *Efecto de la absorción y desorción de humedad sobre las propiedades mecánicas de un material compuesto a base de residuos de madera de pino y HDPE* in *Unidad de Materiales,* 2012, Tesis de Maestría, Centro de Investigación Científica de Yucatán.
7. Huang, S.-H., P. Cortes, and W. Cantwell, *The influence of moisture on the mechanical properties of wood polymer composites.* Journal of materials science, 2006. **41**(16): p. 5386-5390.
8. Stark, N.M., *Effect of weathering cycle and manufacturing method on performance of wood flour and high-density polyethylene composites.* Journal of applied polymer science, 2006. **100**(4): p. 3131-3140.

9. Jahadi, M., S.N. Khorasani, and M. Palhang, *Wood–high-density polyethylene composites: Water absorption and mechanical properties.* Journal of Applied Polymer Science, 2011. **119**(5): p. 2627-2634.
10. Hanhijärvi, A., *Advances in the knowledge of the influence of moisture changes on the long-term mechanical performance of timber structures.* Materials and structures, 2000. **33**(1): p. 43-49.
11. Yang, H.-S., et al., *Effect of different compatibilizing agents on the mechanical properties of lignocellulosic material filled polyethylene bio-composites.* Composite Structures, 2007. **79**(3): p. 369-375.
12. Yang, H.-S., et al., *Water absorption behavior and mechanical properties of lignocellulosic filler–polyolefin bio-composites.* Composite Structures, 2006. **72**(4): p. 429-437.
13. Behzad, M., et al., *Dynamic mechanical analysis of compatibilizer effect on the mechanical properties of wood flour/high-density polyethylene composites.* International Journal of Engineering Transanctions B: Aplications, 2004. **17**(1): p. 95-104.
14. Drzal, L., P. Herrera-Franco, and H. Ho, *Fiber-matrix interface tests.* Comprehensive Composite Materials, Elsevier Science Ltd, 2000. **5**: p. 71-111.
15. Son, J., et al., *Understanding the viscoelastic properties of extruded polypropylene wood plastic composites.* Journal of applied polymer science, 2003. **89**(6): p. 1638-1644.
16. Schirp, A. and M.P. Wolcott, *Fungal degradation of wood-plastic composites and evaluation using dynamic mechanical analysis.* Journal of applied polymer science, 2006. **99**(6): p. 3138-3146.
17. García-Hernández, E., et al., *Improvement of the interfacial compatibility between sugar cane bagasse fibers and polystyrene for composites.* Polymer composites, 2004. **25**(2): p. 134-145.
18. Khan, M.A., M. Masudul Hassan, and L.T. Drzal, *Effect of 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) on the mechanical and thermal properties of jute-*

polycarbonate composite. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2005. **36**(1): p. 71-81.

19. Hull, D., *Materiales compuestos.* 1987: Reverté.
20. Herrera-Franco, P. and L. Drzal, *Comparison of methods for the measurement of fibre/matrix adhesion in composites.* Composites, 1992. **23**(1): p. 2-27.
21. Mazumdar, S., *Composites manufacturing: materials, product, and process engineering.* 2001: CrC press.
22. Mitchell, B.S., *An introduction to materials engineering and science for chemical and materials engineers.* 2004: Wiley-Interscience.
23. Harper, C.A., *Handbook of plastics technologies.* 2006: McGraw-Hill.
24. Rosato, D.V. and D.V. Rosato, *Reinforced plastics handbook.* 2004: Elsevier Science.
25. Matthews, F.L. and R.D. Rawlings, *Composite materials: engineering and science.* 1999: Woodhead Publishing.
26. Mohanty, A.K., M. Misra, and L.T. Drzal, *Natural fibers, biopolymers, and biocomposites.* 2005: CRC Press.
27. Kim, J.-K. and Y.-W. Mai, *Engineered interfaces in fiber reinforced composites.* 1998: Elsevier science.
28. Joshi, S.V., et al., *Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites.* Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2004. **35**(3): p. 371-376.
29. Satyanarayana, K., J. Guimarães, and F. Wypych, *Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: Source, production, morphology, properties and applications.* Composites Part A: Applied science and manufacturing, 2007. **38**(7): p. 1694-1709.
30. Gomes, A., et al., *Development and effect of alkali treatment on tensile properties of curaua fiber green composites.* Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2007. **38**(8): p. 1811-1820.

31. Perisić, M., et al., *Wood–Thermoplastic Composites Based on Industrial Waste and Virgin High-Density Polyethylene (HDPE).* Materials and Manufacturing Processes, 2009. **24**(10-11): p. 1207-1213.
32. Lu, J.Z., Q. Wu, and H.S. McNabb, *Chemical coupling in wood fiber and polymer composites: a review of coupling agents and treatments.* Wood and Fiber Science, 2000. **32**(1): p. 88-104.
33. Kristina Oskman Niska, M.S., *Wood-Polymer Composites* 2008, Boca Raton, Florida: Woodhead Publishing Limited and CRC.
34. Rowell, R.M., *Handbook of wood chemistry and wood composites*. 2012: CRC press.
35. Bledzki, A.K., O. Faruk, and M. Huque, *Physico-mechanical studies of wood fiber reinforced composites.* Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2002. **41**(3): p. 435-451.
36. Fabiyi, J.S. and A.G. McDonald, *Effect of wood species on property and weathering performance of wood plastic composites.* Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2010. **41**(10): p. 1434-1440.
37. Beltrán M., M.A., *Ciencia de Polímeros. Introducción.* Material de estudio del curso de Tecnología de Polímeros de la Universidad de Alicante. Disponible en http://diq.ua.es/es/materiales.html. Fecha de revisión: 18 de marzo de 2012.
38. Odian, G., *Principles of polymerization*. 4a ed. 2004: Wiley Interscience.
39. Wolcott, M.P. and K. Englund. *A technology review of wood-plastic composites*. in *Proceeding 33th Int. Particleboard Composites Material Symposium*. 1999.
40. Baillie, C.A., *Green Composites. Polymer composites and the environment*. 2004: CRC Press.
41. Klyosov, A.A., *Wood-plastic composites*. 2007: Wiley-Interscience.
42. Fabiyi, J.S., et al., *Wood plastic composites weathering: visual appearance and chemical changes.* Polymer Degradation and Stability, 2008. **93**(8): p. 1405-1414.

43. Barrón, E.U., *Polímeros: estructura, propiedades y aplicaciones*. 1989: Limusa.

44. Harper, C.A. and E.M. Petrie, *Plastics materials and processes: a concise encyclopedia*. 2003: Wiley-Interscience.

45. John, M.J. and R.D. Anandjiwala, *Recent developments in chemical modification and characterization of natural fiber-reinforced composites.* Polymer composites, 2008. **29**(2): p. 187-207.

46. Lu, J.Z., I.I. Negulescu, and Q. Wu, *Maleated wood-fiber/high-density-polyethylene composites: Coupling mechanisms and interfacial characterization.* Composite Interfaces, 2005. **12**(1-2): p. 125-140.

47. Clemons, C.M. *Woodfiber-plastic composites in the United States–History and current and future markets*. in *the Proceedings of the 3rd International Wood and Natural Fibre Composites Symposium; Kassel, Germany*. 2000.

48. Ashori, A., *Wood–plastic composites as promising green-composites for automotive industries!* Bioresource Technology, 2008. **99**(11): p. 4661-4667.

49. Morrell, J.J., et al., *Durability of wood-plastic composites.* Wood Design Focus, 2006. **16**(3): p. 7-10.

50. Pendleton, D.E., et al., *Durability of an extruded HDPE/wood composite.* Forest products journal, 2002. **52**(6): p. 21-27.

51. Schnabel, W., *Polymer degradation: principles and practical applications.* Vol. 131. 1981: Hanser Munich.

52. Manzano Alonzo, S.J., *Estudio comparativo de la degradación de un material polimérico bajo condiciones naturales y aceleradas*, 2000, Tesis de licenciatura, Facultad de Ingeniería Química, UADY: Mérida, Yucatán, México.

53. Loría Bastarrachea, M.I.D., *Determinación de las propiedades mecánicas de un material compuesto cargado con carbonato de calcio, sometido a diferentes condiciones de envejecimiento*, 1995, Tesis de licenciatura, Facultad de Ingeniería Química, UADY: Mérida, Yucatán, México.

54. Guillet, J., *Fundamental Processes in the Photodegradation of Polyolefins*, in *Stabilization and Degradation of Polymers*. 1978, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. p. 1-10.

55. Hamid, S.H., M.B. Amin, and A.G. Maadhah, *Handbook of polymer degradation*. 1992: M. Dekker.

56. Valadez-Gonzalez, A., J. Cervantes-Uc, and L. Veleva, *Mineral filler influence on the photo-oxidation of high density polyethylene: I. Accelerated UV chamber exposure test.* Polymer degradation and stability, 1999. **63**(2): p. 253-260.

57. Ndiaye, D., et al., *Durability of wood polymer composites: Part 1. Influence of wood on the photochemical properties.* Composites Science and Technology, 2008. **68**(13): p. 2779-2784.

58. Stark, N.M. and L.M. Matuana, *Characterization of weathered wood–plastic composite surfaces using FTIR spectroscopy, contact angle, and XPS.* Polymer degradation and stability, 2007. **92**(10): p. 1883-1890.

59. Ammala, A., et al., *An overview of degradable and biodegradable polyolefins.* Progress in Polymer Science, 2011. **36**(8): p. 1015-1049.

60. Navi, P., V. Pittet, and C. Plummer, *Transient moisture effects on wood creep.* Wood Science and Technology, 2002. **36**(6): p. 447-462.

61. Stark, N.M. and L.M. Matuana, *Surface chemistry and mechanical property changes of wood-flour/high-density-polyethylene composites after accelerated weathering.* Journal of applied polymer science, 2004. **94**(6): p. 2263-2273.

62. Stark, N., *Influence of moisture absorption on mechanical properties of wood flour-polypropylene composites.* Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2001. **14**(5): p. 421-432.

63. Najafi, S.K., M. Tajvidi, and M. Chaharmahli, *Long-term water uptake behavior of lignocellulosic-high density polyethylene composites.* Journal of applied polymer science, 2006. **102**(4): p. 3907-3911.

64. Varguez García, L., *Estudio de la fotodegradación del polietileno de alta densidad con y sin carbonato de calcio*, 1997, Tesis de licenciatura, Facultad de Ingeniería Química, UADY: Mérida, Yucatán, México.

65. Maxwell A.S., B.W.R., Dean G., Sims G.D., *Review of Techniques for Monitoring the Environmental Degradation of Polymers*, 2005, National Physical Laboratory (NPL): United Kingdom.

66. Sanadi, A. and D. Caulfield, *Transcrystalline interphases in natural fiber-PP composites: effect of coupling agent.* Composite Interfaces, 2000. **7**(1): p. 31-43.

67. Mohanty, S. and S.K. Nayak, *Interfacial, dynamic mechanical, and thermal fiber reinforced behavior of MAPE treated sisal fiber reinforced HDPE composites.* Journal of applied polymer science, 2006. **102**(4): p. 3306-3315.

68. Menard, K.P., *Dynamic mechanical analysis: a practical introduction*. 2008: CRC Pressl Llc.

69. Thomason, J., *Investigation of composite interphase using dynamic mechanical analysis: artifacts and reality.* Polymer composites, 1990. **11**(2): p. 105-113.

70. Sharpe Jr, W.N., J. Sharpe, and N. William, *Springer handbook of experimental solid mechanics*. 2008: Springer Verlag.

71. *ASTM-5379/D 5379M-98 Standard Test Methods for Shear Properties of Composites Materials by the V-Notched Beam Method*, 2003, ASTM International Baltimore, M.D, USA.

72. Walrath, D. and D. Adams, *The Iosipescu shear test as applied to composite materials.* Experimental Mechanics, 1983. **23**(1): p. 105-110.

73. Hufenbach, W., et al., *Analysing and modelling the 3D shear damage behaviour of hybrid yarn textile-reinforced thermoplastic composites.* Composite Structures, 2011. **94**(1): p. 121-131.

74. Krishnan, A. and L. Xu, *Effect of the Interfacial Stress Distribution on the Material Interfacial Shear Strength Measurement.* Experimental mechanics, 2010. **50**(2): p. 283-288.

75. Costa, A., E. Botelho, and L. Pardini, *Influence of environmental conditioning on the shear behavior of poly (phenylene sulfide)/glass fiber composites.* Journal of Applied Polymer Science, 2010. **118**(1): p. 180-187.

76. Janowiak, J.J. and R.F. Pellerin, *Iosipescu shear test apparatus applied to wood composites.* Wood and Fiber Science, 1991. **23**(3): p. 410-418.

77. Kobayashi, S., K. Takada, and D.-Y. Song, *Effect of Molding Condition on the Mechanical Properties of Bamboo-Rayon Continuous Fiber/Poly (Lactic Acid) Composites.* Advanced Composite Materials, 2012. **21**(1): p. 79-90.

78. Valadez, A., *Efecto del tratamiento superficial de fibras de henequén sobre la resistencia interfacial fibra-matriz y en las propiedades efectivas de materiales compuestos termoplásticos*, 1999, Tesis Ph. D. México DF (México): Universidad Autónoma Metropolitana, 1999.[Links].

79. Herrera-Franco P.J., V.-G.A., *Mechanical Assessment of Natural Fiber Composites*, in *Interface Engineering of Natural Fibre Composites for Maximum Performance*, N.E. Zafeiropoulos, Editor. 2011, Woodhead Publishing. p. 222-240.

80. *ASTM D 1238-04 Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer*, 2005, ASTM International: Baltimore, MD, USA.

81. *ASTM-D4442-92 Standard Test Methods for Direct Moisture Content Measurement of Wood and Wood-Base Materials*, 2003, ASTM International Baltimore, MD, USA. p. 509-514.

82. López-Naranjo, E.J., et al., *Effect of accelerated weathering and termite attack on the tensile properties and aesthetics of recycled HDPE-pinewood composites.* Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2013.

83. López-Naranjo, E.J., et al., *Effect of biological degradation by termites on the flexural properties of pinewood residue/recycled high-density*

polyethylene composites. Journal of Applied Polymer Science, 2013. **128**(5): p. 2595-2603.

84. *ASTM-D638 Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics*, 2003, ASTM International: Baltimore, MD, USA. p. 46-59.
85. *ASTM-D618 Standard Practice for Conditioning Plastics for Testing*, 2003, ASTM International: Baltimore, MD, USA. p. 36-39.
86. *ASTM-G147-02 Standard Practice for Conditioning and Handling of Nonmetallic Materials for Natural and Artificial Weathering Tests*, 2003, ASTM International: Baltimore, MD, USA. p. 599-605.
87. *ASTM-G151 Standard Practice for Exposing Nonmetallic Materials in Accelerated Test Devices that Use Laboratory Light Sources*, 2003, ASTM International: Baltimore, MD, USA. p. 606-616.
88. *ASTM-G154 Standard Practice for Operating Fluorescent Light Apparatus for UV Exposure of Nonmetallic Materials*, 2003, ASTM International: Baltimore, MD, USA. p. 632-641.
89. *ASTM-D4329-99 Standard Practice for Fluorescent UV Exposure of Plastics*, 2003, ASTM International: Baltimore, MD, USA. p. 1-5.
90. Najafi, S.K., M. Tajvidi, and E. Hamidina, *Effect of temperature, plastic type and virginity on the water uptake of sawdust/plastic composites.* Holz Als Roh-Und Werkstoff, 2007. **65**(5): p. 377-382.
91. Wang, J., D. Dillard, and F. Kamke, *Transient moisture effects in materials.* Journal of materials science, 1991. **26**(19): p. 5113-5126.
92. *ASTM-D570 Standard Test Method for Water Absorption of Plastics*, 2003, ASTM International: Baltimore, MD, USA. p. 32-35.
93. *ASTM-D5229/D 5229M-92 Standard Test Method for Moisture Absorption Properties and Equilibrium Conditioning of Polymer Matrix Composite Materials*, 2003, ASTM International: Baltimore, MD, USA. p. 215-227.
94. Kazemi-Najafi, S. and K.R. Englund, *Effect of highly degraded high-density polyethylene (HDPE) on processing and mechanical properties of wood flour-HDPE composites.* Journal of Applied Polymer Science, 2013.

95. Lin, Q., X. Zhou, and G. Dai, *Effect of hydrothermal environment on moisture absorption and mechanical properties of wood flour–filled polypropylene composites.* Journal of applied polymer science, 2002. **85**(14): p. 2824-2832.

96. Wang, W. and J. Morrell, *Effects of moisture and temperature cycling on material properties of a wood/plastic composite.* Forest products journal, 2005. **55**(10): p. 81-83.

97. Gauthier, R., et al., *Interfaces in polyolefin/cellulosic fiber composites: chemical coupling, morphology, correlation with adhesion and aging in moisture.* Polymer Composites, 1998. **19**(3): p. 287-300.

98. Caulfield, D.F., et al., *Interphase effects on the mechanical and physical aspects of natural fiber composites.* Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 1999. **272**(1): p. 57-64.

99. Panthapulakkal, S., S. Law, and M. Sain, *Effect of water absorption, freezing and thawing, and photo-aging on flexural properties of extruded HDPE/rice husk composites.* Journal of applied polymer science, 2006. **100**(5): p. 3619-3625.

100. Hon, D.N.S. and N. Shiraishi, *Wood and Cellulosic Chemistry, Second Edition, Revised, and Expanded.* 2000: Taylor & Francis.

101. Stark, N.M. and L.M. Matuana, *Influence of photostabilizers on wood flour–HDPE composites exposed to xenon-arc radiation with and without water spray.* Polymer degradation and stability, 2006. **91**(12): p. 3048-3056.

102. Khanna, Y.P., et al., *Dynamic mechanical relaxations in polyethylene.* Macromolecules, 1985. **18**(6): p. 1302-1309.

103. Balasuriya, P., L. Ye, and Y. Mai, *Morphology and mechanical properties of reconstituted wood board waste-polyethylene composites.* Composite Interfaces, 2003. **10**(2-3): p. 319-341.

104. Wade, L.G., *Química orgánica.* 1993: Prentice Hall Books.

APÉNDICE A
GRÁFICAS DE ABSORCIÓN Y DESORCIÓN DE LAS PROBETAS DMA

A1. Material compuesto con 0% de AA No Irradiado (0% AANI).

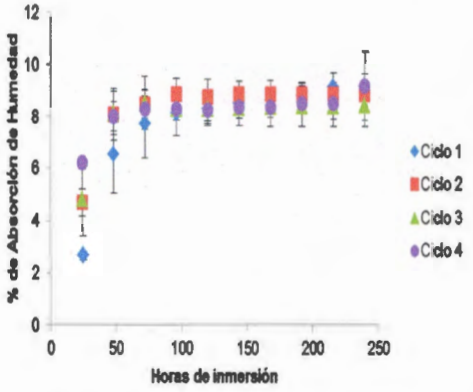


Figura A1.1 Absorción de humedad

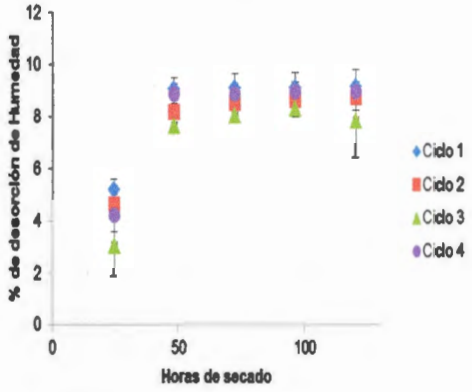


Figura A1.2 Desorción de humedad

A2. Material compuesto con 5% de AA No Irradiado (5% AANI).

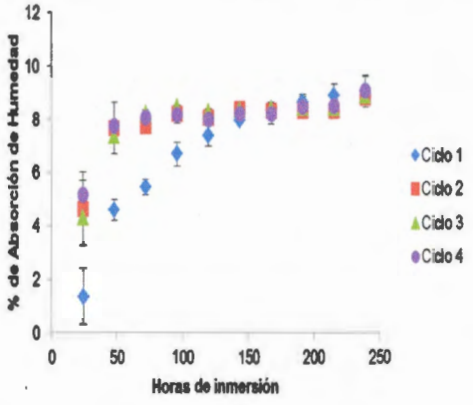


Figura A2.1 Absorción de humedad

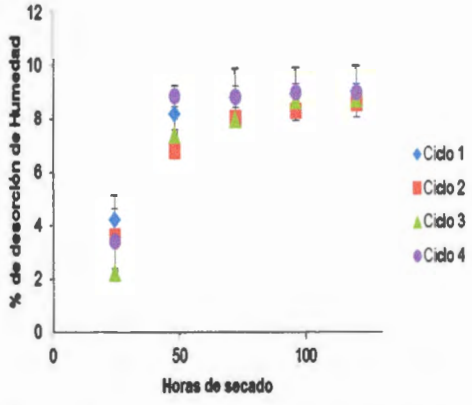


Figura A2.2 Desorción de humedad

A3. Material compuesto con 0% de AA Irradiado (0% AAI).

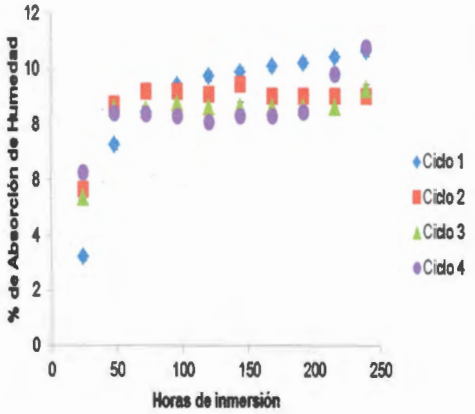


Figura A3.1 Absorción de humedad

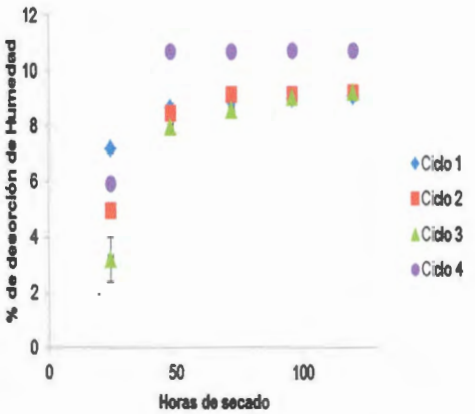


Figura A3.2 Desorción de humedad

A4. Material compuesto con 5% de AA Irradiado (5% AAI).

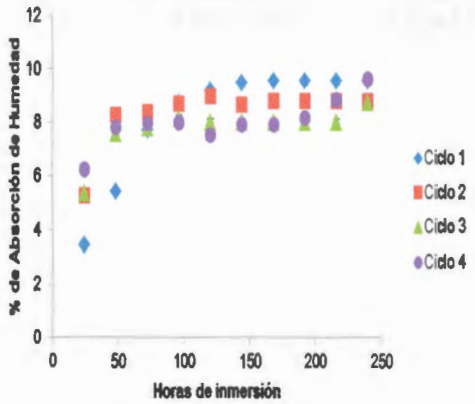


Figura A4.1 Absorción de humedad

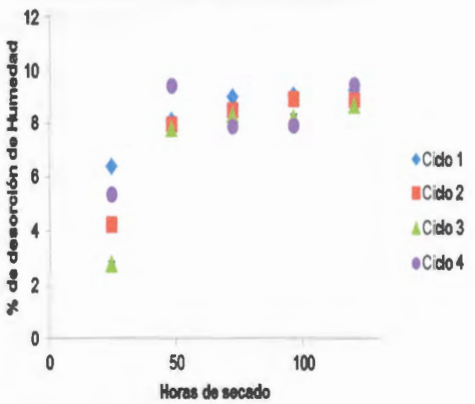
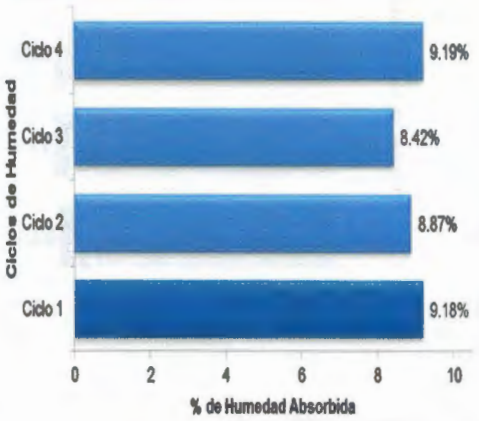


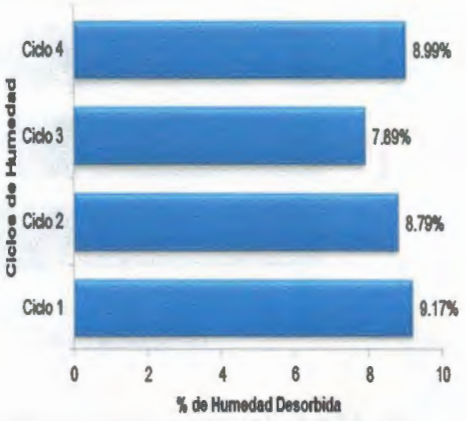
Figura A4.2 Desorción de humedad

APÉNDICE B
GRÁFICAS DE HUMEDAD ABSORBIDA Y DESORBIDA EN LOS CICLOS DE HUMEDAD PARA PROBETAS DMA.

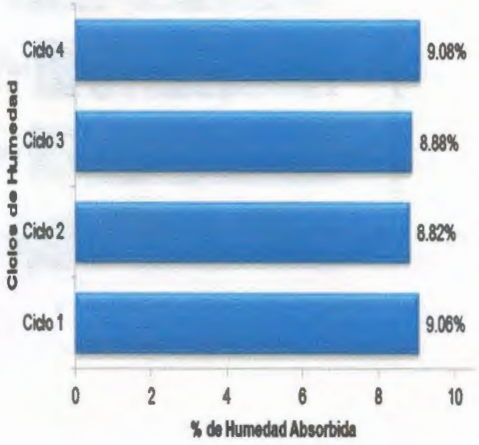
APÉNDICE B

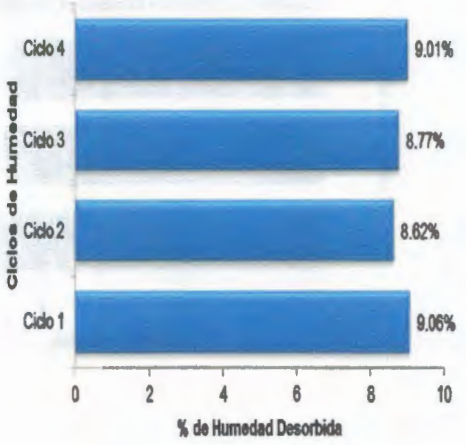
B1. Material compuesto con 0% de AA No Irradiado (0% AANI).



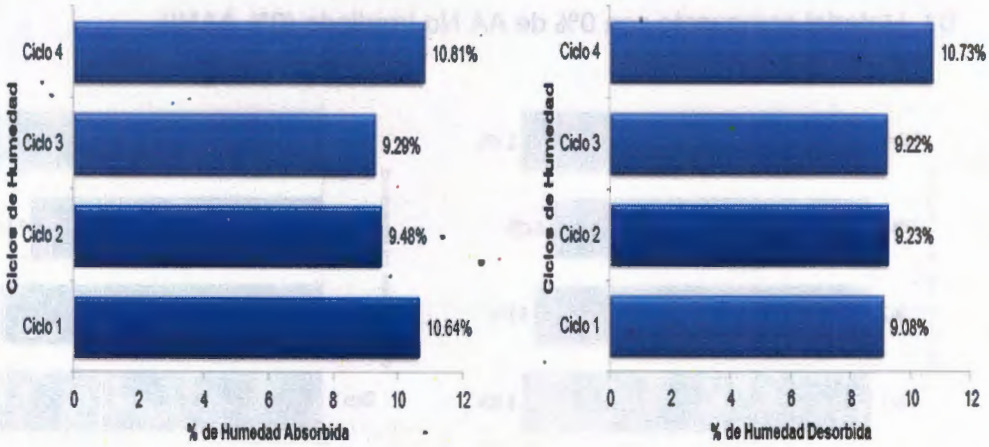


B1.2 Material compuesto con 5% de AA No Irradiado (5% AANI).

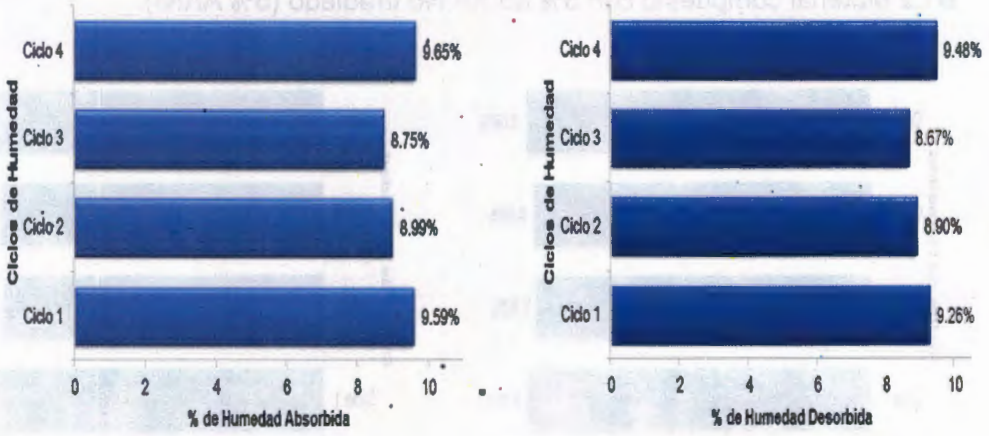
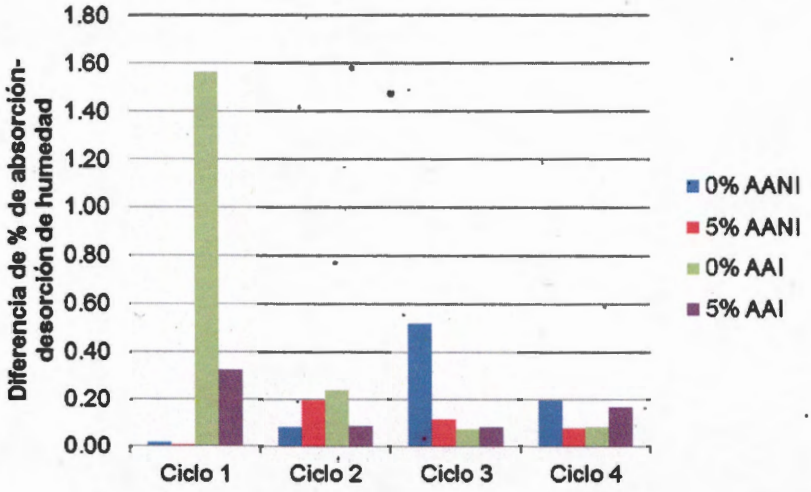




B1.3 Material compuesto con 0% de AA Irradiado (0% AAI).



B1.4 Material compuesto con 5% de AA Irradiado (5% AAI).



B2. Diferencia entre los porcentajes de absorción-desorción de humedad para cada material por ciclo de humedad de las muestras de DMA.