

**FIBRAS CELULOSICAS COMO AGENTES DE REFUERZO PARA RESINAS
POLIESTER ENTRECruzADAS CON ESTIRENO O ACRILATO DE BUTILO**

C.F.Jasso¹, H. Hernández¹, R. San-Juan D., Javier González Ortiz² y E. Mendizábal²

1) Departamento de Ingeniería Química, CUCEI, Universidad de Guadalajara.

2) Departamento de Química, CUCEI, Universidad de Guadalajara. Blvd. Gral Marcelino García Barragán . #1451, Guadalajara, Jalisco, México, 44430

ABSTRACT

In this work cellulosic fibers (chemically treated or non treated) were used to reinforce a general purpose unsaturated polyester resin (UPR), crosslinked with styrene or butyl acrylate. Mats of yucca palm or henequen were used as reinforcement agent. The composites were compared with non reinforced UPR and glass fiber reinforced UPR. It was found that using cellulosic fibers as reinforcement, it is possible to obtain composites with impact resistance similar to that obtained when using glass fiber. However, Young's modulus and tensile strength values were improved only for the UPR crosslinked with butyl acrylate and even in such case, composites showed lower values than those of glass fiber reinforced UPR. The use of cellulosic fibers can reduce cost and improve biodegradability/recyclability of the UPR's composites.

RESUMEN

En este trabajo fibras celulósicas (con y sin tratamiento químico) fueron utilizadas para reforzar una resina poliéster no saturada de usos generales, entrecruzada con estireno o acrilato de butilo. Yuca carnerosa (de palma) o henequén en forma de petatillo, se usaron como agente de refuerzo. Los materiales compuestos obtenidos se compararon con UPR sin reforzar y reforzada con fibra de vidrio. Se encontró que los materiales compuestos reforzados con las fibras celulósicas mostraron una resistencia al impacto similar al obtenido cuando se usa como reforzante fibra de vidrio. Sin embargo, el módulo de Young y la resistencia a la tracción se mejoraron sólo en el caso de la resina entrecruzada con acrilato de butilo y aun en este caso los composites presentaron valores más bajos que los obtenidos con la fibra de vidrio. El uso de fibras celulósicas puede mejorar la biodegradabilidad y la reciclabilidad de los materiales compuestos.

INTRODUCCION

Los materiales plásticos reforzados se utilizan comúnmente para reemplazar materiales convencionales tales como: madera, materiales cerámicos o metales. Un elevado porcentaje de los plásticos reforzados se fabrican utilizando como matriz polímeros termoestables y como agente reforzante la fibra de vidrio. Entre los polímeros termoestables más utilizados se encuentran las resinas poliéster entrecruzadas con monómero de estireno. La fibra de vidrio es el agente reforzante más utilizado por su balance en costo, propiedades y versatilidad de procesamiento (1-3). Sin embargo, en

algunas aplicaciones la tecnología moderna requiere materiales que combinen flexibilidad, buenas propiedades mecánicas, que sean ligeras y de ser posible biodegradables (2). Para poder satisfacer esta demanda, nuevas formulaciones de materiales compuestos así como diferentes métodos de procesamiento están continuamente siendo desarrollados (4-8).

Para obtener materiales reforzados de diferentes propiedades, basados en resina poliéster no saturada, se han utilizado diferentes caminos: a) mezclado físico con diferentes tipos de rellenos (3, 4); b) uso de diferentes tipos de materiales reforzantes (5, 6); mediante modificaciones de la relación de resina/monómero entrecruzante (9) así como la utilización de diferentes tipos de monómeros entrecruzantes (2,7).

En este trabajo, fibras de celulosa (químicamente tratadas y sin tratar) se utilizan para reforzar una resina poliéster no saturada de usos generales, la cual se entrecruzó con estireno o acrilato de butilo.

Las fibras de celulosa tienen las siguientes ventajas sobre otros materiales de refuerzo: baja densidad, biodegradabilidad, flexibilidad durante el procesamiento (10) así como un menor precio. Las fibras de celulosa se pueden utilizar ya sea como fibras continuas, como colchoneta o petatillo. Sin embargo, la utilización de fibras celulósicas como agentes de refuerzo se ha visto limitadas por la dificultad de obtener una buena dispersión en la matriz (11,12). Debido a la presencia de los grupos OH, las fibras de celulosa tienen una alta cohesión molecular por lo que tienen poca compatibilidad con las resinas poliéster, y debido a ello, el material reforzado que se obtiene presenta valores

menores de resistencia a la tracción y de módulo de Young, que los que se obtienen cuando se utiliza fibra de vidrio o fibra de carbono como agentes reforzantes.

Por lo anterior, para mejorar las propiedades mecánicas de los materiales compuestos reforzados con fibras celulósicas, es necesario mejorar la compatibilidad entre las fibras y la matriz. Esto puede ser logrado mediante tratamientos químicos, o por el injerto sobre las fibras de un polímero compatible con la matriz orgánica (13, 14). Las fibras con injerto no sólo son compatibles con la matriz, sino que ayudan a compatibilizar las fibras (15). Por otro lado, el utilizar fibras celulósicas como agente de refuerzo, resulta atractivo para aprovechar las fibras naturales cuyo uso comercial ha disminuido en los últimos años al ser desplazadas por las fibras sintéticas.

En este trabajo, con el fin de obtener un material compuesto con mejor elasticidad, flexibilidad y resistencia al impacto que una formulación típica de resina poliéster entrecruzada con estireno, se escogió también el acrilato de butilo como agente entrecruzante. Como homopolímero, el poli(acrilato de butilo) tiene una temperatura de transición vítrea mucho más baja (-50 °C) que las temperaturas a las cuales son utilizados los materiales reforzados, por lo que a la temperatura ambiente este polímero se comporta como un material elastomérico.

EXPERIMENTAL

En este trabajo se utilizó una resina poliéster no saturada de usos generales de Reyder Química (R2000) libre de monómero entrecruzante. Se utilizaron estireno grado

industrial (S) y acrilato de butilo (BA) de grado analítico como monómeros entrecruzantes, los cuales se purificaron por destilación al vacío. Se empleó peróxido de metil etil cetona (MEKP) de Hexaquimia (butenox M50) y naftenato de cobalto de la casa Productos Químicos Jela como catalizador y acelerador, respectivamente. Los materiales de reforzamiento utilizados en este trabajo fueron en forma de petatillo: a) fibra de vidrio (Fiberglass No 500); b) yuca carnerosa de “la Forestal” (tipo garbancero) y c) henequén (burrero extra) de “Cordemex”.

Tratamiento de la fibra. La palma de yuca y el henequén se trataron químicamente para aumentar su compatibilidad con la resina poliéster. Se utilizaron seis sistemas químicos para tratar las fibras, variando el tiempo y la temperatura de tratamiento (véase Tabla 1).

Tabla 1. Tratamientos químicos que se realizaron sobre las fibras celulósicas.

1) 10 minutos con vapor de agua
2) 10 minutos en una solución en ebullición de etanol/agua (50/50 en volumen)
3) 1,5 horas en una solución acuosa en ebullición al 2% en NaOH
4) 24 horas en una solución acuosa al 2% en NaOH a temperatura ambiente
5) 1,5 minutos en una solución en ebullición de isopropanol/agua (50/50 en volumen)
6) 20 minutos en una solución en ebullición de isopropanol/agua (50/50 en volumen)
7) 24 horas en una solución a temperatura ambiente de isopropanol/agua (50/50 en volumen)

La afinidad entre fibras y resinas se evaluó mediante el siguiente procedimiento: Las fibras ya tratadas se pesaron y luego se sumergieron por 10 segundos en la resina poliéster formulada, luego se colgaron al aire por una hora para que la resina excedente se escurriera y luego se pesaban para obtener la cantidad de resina retenida por la fibra. Mediante este procedimiento, se seleccionaron como los tratamientos más adecuados: a) tratamiento de las fibras por 90 minutos a 100 °C en una solución al 2% de NaOH, seguido de un lavado con agua destilada y luego secado; b) tratamiento de las fibras por 90 minutos a la temperatura de ebullición, en una mezcla de alcohol isopropílico/agua (1/1 en peso), seguido de secado.

Preparación de materiales reforzados. Para preparar la mezcla de resinas-monómero, primeramente la resina se calentó a 80 °C y entonces la cantidad deseada de monómero entrecruzante (estireno o acrilato de butilo) se incorporó mediante agitación mecánica.

Preparación de las muestras. Los materiales reforzados se prepararon mediante operación manual utilizando moldes rectangulares. En todos los casos se utilizaron dos capas de agente de refuerzo. Cuando el monómero entrecruzante fue acrilato de butilo se utilizó 1,0% en peso de catalizador y 0,5% en peso de activador y cuando el agente entrecruzante fue estireno, se utilizó 0,8% de catalizador y 0,4% en peso de activador. El curado se realizó a temperatura ambiente (10 horas) seguida de un postcurado a 80 °C por dos horas. En la Tabla 2 se muestran las diferentes formulaciones utilizadas en este

estudio. Como referencia, se reportan los resultados de las pruebas realizadas a resina poliéster entrecruzada con estireno o acrilato de butilo sin agente de refuerzo.

Pruebas Mecánicas. Las mediciones de dureza se realizaron 24 horas después del postcurado utilizando un Durómetro Shore D (PTC). La resistencia al impacto se midió a temperatura ambiente (25 °C) utilizando un equipo de caída de dardo (CSI) siguiendo el método ASTM D3029. Para facilitar la detección de la formación de rajaduras, se aplicaron unas gotas de azul de metileno sobre el área impactada. Para realizar las pruebas de tracción y flexión se utilizó una máquina Universal de Pruebas (United F.M.) equipada con una cámara de temperatura controlada. Las mediciones de tracción se realizaron a 30 °C, siguiendo el método ASTM D638 y las pruebas de flexión se realizaron a 25 °C, utilizando tres puntos de soporte, siguiendo el método ASTM D790.

RESULTADOS Y DISCUSION

Debido a que los experimentos de compatibilidad fibras-resina indicaron que los tratamientos de fibras celulósicas con una solución de NaOH y con una mezcla de alcohol isopropílico/agua eran los más promisorios, sólo se prepararon muestras con fibras tratadas con esas soluciones.

Se encontró que después del tratamiento químico, el peso de las fibras celulósicas disminuyó entre un 30 y 40%, lo cual se puede explicar por la extracción de material soluble causada por las soluciones utilizadas para mejorar la compatibilidad. En todas las

pruebas se utilizaron dos capas de material de refuerzo, razón por la cual los materiales compuestos preparados con las fibras de celulosa tratadas químicamente tenían un menor porcentaje en peso de agente de refuerzo que los materiales compuestos preparados con fibras sin tratamiento químico.

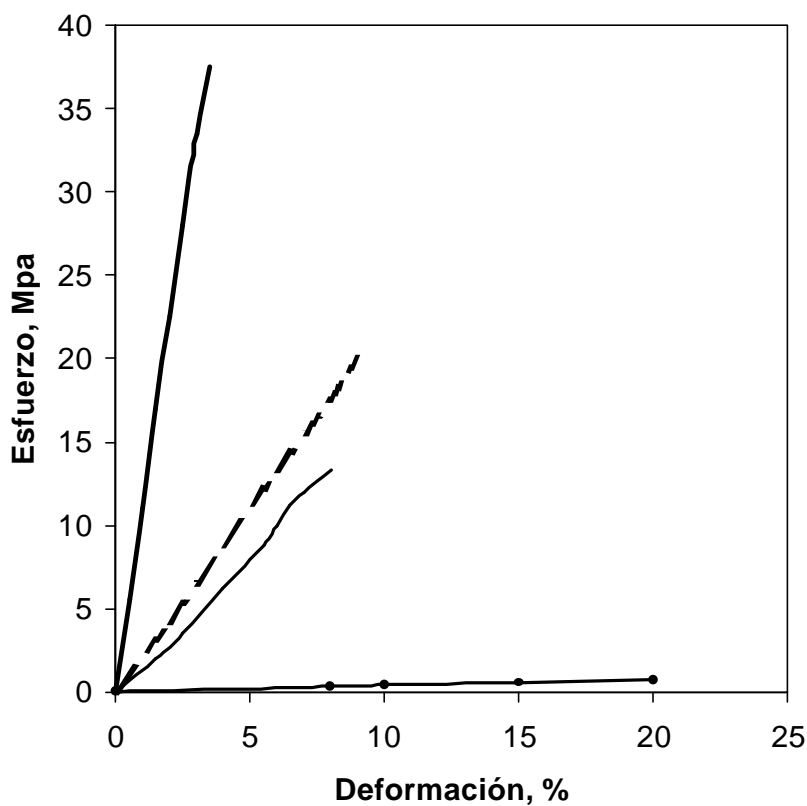


Figura 1 Comportamiento de tracción de resina poliéster con y sin reforzante, utilizando acrilato de butilo como entrecruzante: — fibra de vidrio; - - - henequén sin tratamiento; — palma sin tratamiento; - • - sin refuerzo

La Figura 1 y la Tabla 2 muestran que cuando se utiliza acrilato de butilo como agente entrecruzante, la resina sin agente de refuerzo muestra valores muy bajos tanto de resistencia última como del módulo de Young. Esto se debe a que el acrilato de butilo es un homopolímero que por su baja temperatura de transición vítrea, T_g , a temperatura

ambiente se comporta como un caucho. Sin embargo, al incluir un agente reforzante en la formulación, se aumenta notablemente tanto la resistencia última como el módulo de Young.

La resistencia a la tracción, así como el módulo de Young, dependen del tipo de reforzamiento utilizado. La fibra de vidrio da valores mayores de resistencia última y módulo de Young, que cuando se utiliza como agente de refuerzo a los materiales celulósicos. Sin embargo, su valor de deformación a la rotura es menor.

Tabla 2. Propiedades mecánicas de resina poliéster entrecruzada con acrilato de butilo.

Fibra	% peso	Tratamiento	Resistencia al impacto N	Modulo de Young MPa	Resistencia última MPa
Ninguna		-	48	3,5	0,7
Vidrio	30	-	1600	1200	35,5
Palma	26	Sin tratamiento	940	160	13,3
Palma	18	NaOH	1260	60	9,3
Palma	19	Isopropílico	1500	100	10,1
Henequén	28	Sin tratamiento	1260	200	20,0
henequén	18	NaOH	1780	55	10,5
henequén	22	Isopropílico	1490	120	13,1

La Tabla 2 muestra que cuando la resina se refuerza con fibras de henequén o palma químicamente tratadas, se obtienen propiedades de tracción más bajas que cuando la resina se refuerza con fibras sin tratamiento químico. Los valores más bajos de resistencia a la tracción y el módulo de Young se puede deber a que aunque el tratamiento químico aumentó la compatibilidad entre las fibras y la matriz, pero debilitó las fibras de celulosa, dando como resultado un material reforzado con menor resistencia a la tracción. El tratamiento con NaOH es el que debilita más las fibras. Aunque se utilizaron en todos los casos dos capas de agente de refuerzo, debe considerarse que los materiales reforzados con fibras celulósicas tratadas, tenían un menor contenido de agente reforzante debido a que durante el tratamiento químico se solubilizó algo de material de las fibras.

En la Figura 2 se muestran los resultados de las pruebas de esfuerzo-deformación utilizando la resina poliéster entrecruzada con estireno y reforzada con fibras celulósicas o fibra de vidrio. Por comparación, también se muestran los resultados de la resina sin agente de refuerzo. En esta figura, así como en la Tabla 3, se observa que solamente la fibra de vidrio produce un material compuesto con un módulo de Young y una resistencia a la tracción mayor que el material no reforzado. Los materiales de celulosa ya sean tratados químicamente o sin tratamiento dieron como resultado composites con un módulo de Young y resistencia última menor que el material no reforzado. También en este caso, las fibras con tratamiento químico dieron menores propiedades de tracción que las reforzadas con fibras sin tratamiento.

En la Tabla 2 se puede observar que la resina poliéster entrecruzada con acrilato de butilo sin reforzamiento a pesar de ser flexible muestra una resistencia al impacto muy baja,

sin embargo, la presencia de cualquier tipo de material de refuerzo aumenta en forma notoria esta propiedad obteniéndose un material flexible con una alta resistencia al impacto. En la Tabla 2 también se puede apreciar que el tratamiento químico ayudó a mejorar la resistencia al impacto de los materiales compuestos con fibra. Esto parece deberse a una mayor compatibilidad entre resina y fibra que permite transferir los esfuerzos de manera más eficiente.

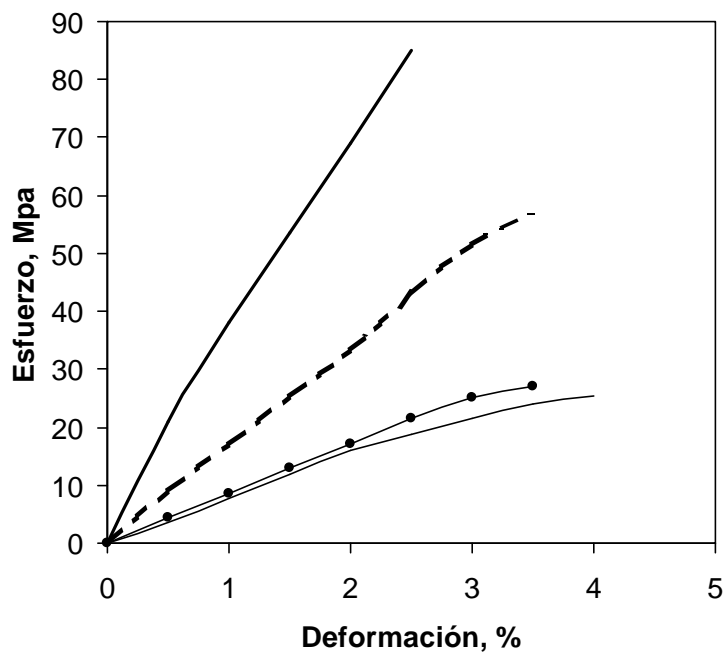


Figura 2 Comportamiento de tracción de resina poliéster con y sin reforzante, utilizando estireno como entrecruzante. — fibra de vidrio; - - - sin reforzante; — palma sin tratamiento; - • - henequén sin tratamiento.

La resina poliéster entrecruzada con estireno sin refuerzo tiene una resistencia al impacto muy baja (Tabla 3); sin embargo, la presencia de cualquier tipo de agente de refuerzo mejora notablemente su resistencia al impacto. La resina reforzada con fibras celulósicas presentó valores similares de resistencia al impacto a los de la resina reforzada

con fibra de vidrio. Debido a que el poli(acrilato de butilo) es un polímero flexible, la resistencia al impacto de los composites entrecruzados con acrilato de butilo presentaron valores mayores de resistencia al impacto que los de los materiales compuestos entrecruzados con estireno.

Tabla 3. Propiedades mecánicas de resina poliéster entrecruzada con estireno.

Fibra	% peso	Tratamiento	Resistencia al impacto N	Modulo de Young	Resistencia última MPa
Ninguna	-	-	42	2000	57
Vidrio	30	-	1120	6500	85
Palma	27	Sin tratamiento	1000	800	27
Palma	18	NaOH	970	700	19
Palma	17	Isopropílico	940	700	26
Henequén	28	Sin tratamiento	1262	1000	25
henequén	18	NaOH	1109	700	18
henequén	17	Isopropílico	1161	600	33

Al comparar las Figuras 3 y 4 se observa que los materiales compuestos con acrilato de butilo son mucho más flexibles que los entrecruzados con estireno. De hecho, estos materiales no fallan a una deformación del 5% que es cuando la prueba, de acuerdo a la norma ASTM, se da por terminada. Cuando se utiliza fibra de vidrio como agente de refuerzo se obtienen los materiales compuestos con mayor módulo de flexión. Los

materiales compuestos preparados con fibra de palma o de henequén dieron como resultados materiales con valores similares de módulo de flexión.

CONCLUSIONES

El utilizar fibras celulósicas como agentes de refuerzo parece promisorio ya que se incrementa la resistencia al impacto de la resina poliéster a valores semejantes a los que se obtienen con la fibra de vidrio. Sin embargo, el módulo de Young y resistencia última son menores que cuando se utiliza como agente de refuerzo la fibra de vidrio.

Por sí solo, el tratamiento químico a las fibras de celulosa parece no ser favorable para mejorar todas las propiedades de los materiales compuestos. Más investigación debe de realizarse para mejorar la afinidad de las fibras con la resina, pero sin que esto disminuya las propiedades de tracción de la fibra de celulosa.

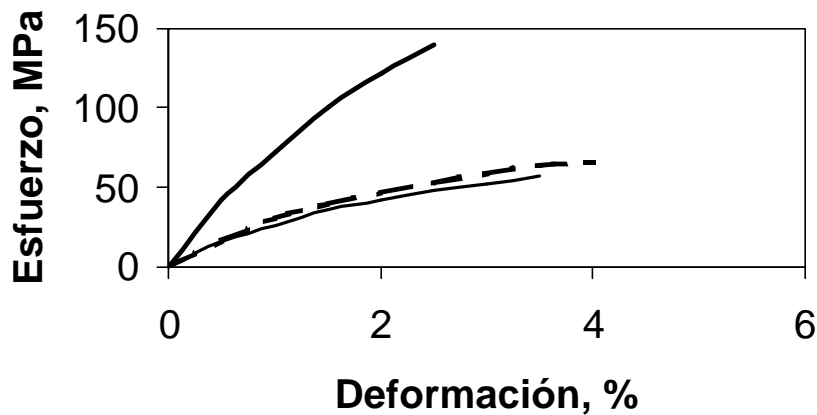


Figura 3. Efecto del agente de refuerzo en el comportamiento de flexión para composites de resina poliéster entrecruzada con estireno. — palma sin tratamiento; - - - vidrio; — henequén sin tratamiento.

Cuando se requieran materiales compuestos con alta flexibilidad, se puede utilizar resina poliéster entrecruzada con acrilato de butilo y reforzada con fibra de vidrio o fibra de celulosa. Así mismo, cuando se requiere un material rígido, con no muy alta resistencia a la tracción, se pueden utilizar fibras de celulosa, lo que disminuye el costo y permite incluso el aprovechamiento de materiales de desecho que son además biodegradables.

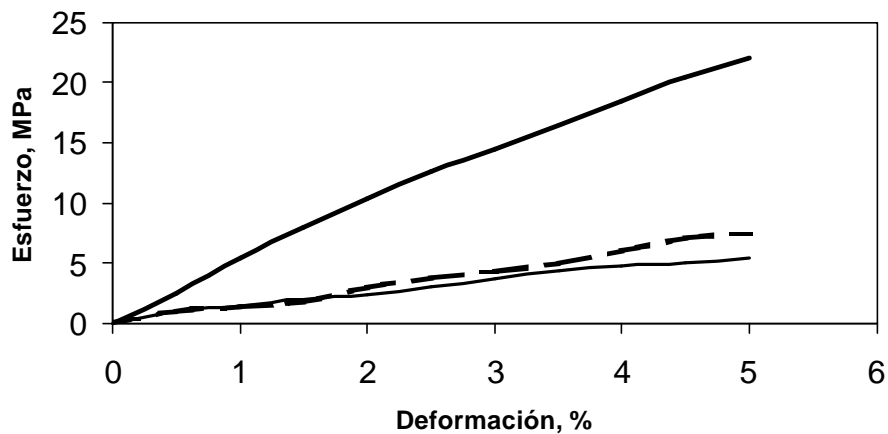


Figura 4. Efecto del agente de refuerzo en el comportamiento de flexión para composites de resina poliéster entrecruzada con acrilato de butilo. — fibra de vidrio; - - - palma sin tratamiento; — henequén sin tratamiento.

BIBLIOGRAFIA

1. S.L. Aggarwal V. (Editor) “*Comprehensive Polymer Science*”, **V7**. Pergamon Press (1987).
2. M. Grayson (Editor) “*Encyclopedia of Composite Materials and Components*”, Wiley & Sons, 1983.

3. W.F. Gum, W. Riese y H. Ulrich (Editores) “*Reaction Polymers*”, Hanser, 1992.
4. C. Bolton, 12 ins. 13/2/89 43 DI-6277-6E Lantorine, Technical Information, 1989.
5. E. Signorelli; *Kunststoffe*, **78**, No 3, 227(1988).
6. R.C. Talbot, *Chemical Engineering*, October 29, P76 (1984).
7. C.F. Jasso-Gastinel, T. Hernández, M.A. Salas y J. Covarrubias, *International Symposium on Polycondensation (IUPAC) París*, B16, 177 (1996).
8. C.F. Jasso, y O. Laguna-Castellanos en “*Polymeric Materials Encyclopedia*”, J.C. Salamone (Editor). CRC Press Inc. **V.11**, 8476 (1996).
9. P.J. Roe y M.P. Ansell, *J. Materials Sci.*, **20**, 4015 (1985)
10. P. Zadorecki y A.J. Mitchell, *Polymer Composites* **10**, 66 (1989)
11. R. Raj y B.V. Kokta, *Poly. Eng. Sci.*, **31**, 1351 (1991).
12. R.T. Woodhams, G. Thomas y D.K. Rodgers, *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 1358 (1991).
13. G. Canché-Escamilla, G. Rodríguez-Trujillo, P.J. Herrera-Franco, E. Mendizábal y J. Puig. *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 339 (1997).
14. G. Canche-Escamilla, J.I. Cauchi-Cupul, E. Mendizábal, J.E. Puig, H. Vázquez-Torres y P.J. Herrera. *Composites Part A*, **39**, 349 (1999).
15. N.G. Gaylord US Pat. 3,645,939: 29 Feb. 1972 (to US Plywood Champion Paper Inc.)