

# PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ

Facultad de Ciencias e Ingeniería



## ESTUDIO DEL SINTERIZADO DE POLÍMEROS REFORZADOS CON FIBRAS NATURALES

Tesis para optar el título de Ingeniero Mecánico

Presentada por

MARIO LUIS CUBILLAS ARIAS

LIMA - PERU

2007

## RESUMEN

El tema central de la tesis es el estudio del sinterizado (coalescencia, densificación y consolidación) del polietileno de alta densidad en polvo en presencia de refuerzos de fibras naturales. Los procesos de fabricación relacionados con el sinterizado son el moldeo rotacional y el moldeo por compresión.

El objetivo de la tesis es mostrar los mecanismos que rigen el sinterizado de partículas de polietileno en estado puro y cuando es reforzado con fibras de sisal hasta obtener resultados que se constituyan en herramientas teóricas y experimentales para optimizar los procesos de fabricación mencionados.

Para efectos del presente estudio se diseñó y fabricó un horno de sinterizado, con un controlador de temperatura, para simular las condiciones de los procesos de fabricación, obteniendo por medio de un microscopio estereoscópico y una cámara digital imágenes secuenciales del sinterizado, registrando datos cuantitativos para caracterizar el proceso.

Inicialmente se estudió el comportamiento del polietileno de alta densidad sin refuerzo para después proceder al estudio de las partículas de polietileno en presencia de las fibras naturales.

Como resultado se muestran y describen los mecanismos del sinterizado para ambos casos. Se hizo una comparación de los resultados experimentales con los modelos teóricos obteniéndose aproximaciones aceptables. Ante la presencia de fibras naturales se concluyó que los modelos teóricos no son aplicables, pues las fibras inducen la separación entre las partículas dificultando la coalescencia de las mismas. En este contexto se presentan resultados de los mecanismos de formación, desarrollo, eliminación y la determinación del ciclo de vida de las porosidades internas del material, que permiten registrar referencias sobre tiempos de fabricación que garanticen la mínima presencia de vacíos interiores en el producto y como consecuencia materiales con mejores propiedades mecánicas.

Para cuantificar la adhesión entre la fibra y la matriz se usó la técnica del ensayo de fragmentación de una fibra que permitió estimar el valor del esfuerzo de corte entre los componentes del compuesto. Se determinó que en el caso de fibras tratadas previamente con ácido esteárico se obtuvo aproximadamente un 25% de incremento en la resistencia de corte interfacial en comparación con las fibras sin tratamiento.



*Dedicado a Elisa y Luis,  
mis padres y principal  
motivación  
a seguir adelante.  
A Meche y Chano en gratitud  
a su cariño de siempre.*

### **Agradecimientos:**

- Dr. Fernando Torres García por su orientación constante durante el presente trabajo.
- Dr. Javier Nakamatsu, por su apoyo en mis ensayos en la sección de Química.
- Al personal del taller de producción en la persona del Ing. José Subauste por su valioso aporte en la construcción y pruebas de los equipos diseñados.
- Al personal de la Biblioteca de Ingeniería por brindar las facilidades de información tan imprescindibles.
- A mis amigos miembros de Polycom, por sus sugerencias y motivación a concretar el presente proyecto.

## ÍNDICE GENERAL

### RESUMEN

<b>INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS</b> .....	1
1. Introducción .....	1
2. Objetivos .....	3
3. Estructura de la tesis.....	3
4. Referencias .....	4
<b>1. FUNDAMENTOS DEL SINTERIZADO</b> .....	6
1.1. Introducción .....	6
1.2. Definición de sinterizado .....	6
1.3. Fases del sinterizado .....	7
1.3.1. Fase inicial del sinterizado .....	7
1.3.2. Fase intermedia, la densificación .....	9
1.3.3. Fase final del sinterizado.....	9
1.4. Desarrollo del estudio del sinterizado .....	9
1.4.1. El Modelo de Frenkel – Eshelby.....	10
1.4.2. El Modelo de Kuczynski et.al.....	11
1.4.3. El Modelo de J.F Lontz .....	13
1.4.4. El Modelo de R. Hopper .....	14
1.4.5. El Modelo de Pokluda et.al .....	15
1.4.6. El Modelo de Bellehumeur – Vlachopoulos .....	17
1.5. Referencias .....	18
<b>2. ESTUDIO EXPERIMENTAL DEL SINTERIZADO DE POLÍMEROS</b> .....	20
2.1. Introducción.....	20
2.2. Parte Teórica.....	21
2.2.1. Factor de sinterizado .....	21

2.2.2.	Área proyectada ( $A$ ) .....	21
2.2.3.	Radio aparente de una partícula ( $r$ ) .....	21
2.2.4.	Radio inicial equivalente ( $a_0$ ) .....	22
2.2.5.	Contracción ( $\Delta L/L_0$ ).....	22
2.3.	Parte Experimental.....	23
2.3.1.	Material.....	23
2.3.1.1	Morfología.....	23
2.3.1.1.1	Forma .....	24
2.3.1.1.2	Tamaño de la partícula.....	24
2.3.1.1.3	Distribución de las partículas.....	25
2.3.1.2	Índice de fluidez.....	25
2.3.2	Equipo .....	26
2.3.3	Fase inicial: Estudio experimental del sinterizado de dos partículas no esféricas de HDPE .....	27
2.3.3.1	Procedimiento.....	27
2.3.3.2	Resultados y discusión.....	28
2.3.3.3	Evolución del factor de sinterizado.....	30
2.3.3.4	Comparación de los datos con trabajos previos.....	31
2.3.3.5	Comparación de los datos con los modelos teóricos de Frenkel y Pokluda et.al .....	32
2.3.3.6	La contracción del material en el sinterizado .....	33
2.3.3.7	El área superficial en el proceso de sinterizado .....	33
2.3.4	Fase intermedia: Estudio de la densificación .....	36
2.3.4.1	Procedimiento.....	37
2.3.4.2	Resultados y discusión.....	38
2.3.4.3	Variación del espesor de la muestra .....	40
2.3.4.4	Variación de la densidad relativa de la muestra.....	41
2.3.5	Fase final .....	42
2.3.5.1	Reducción de los poros en el material .....	42
2.4.	Referencias .....	44

<b>3. ESTUDIO EXPERIMENTAL DEL SINTERIZADO DE MATERIALES COMPUESTOS. SISTEMA POLÍMERO – FIBRA NATURAL</b> .....	47
3.1. Introducción.....	47
3.2. Parte Teórica.....	48
3.2.1. Concepto de un material compuesto.....	48
3.2.1.1. Matriz de un compuesto. ....	48
3.2.1.2. El refuerzo .....	49
3.2.2. Las fibras naturales .....	50
3.2.2.1. Composición química .....	50
3.2.2.2. Tratamiento superficial .....	51
3.3. Parte Experimental.....	52
3.3.1. Materiales .....	52
3.3.1.1. Polietileno de alta densidad.....	52
3.3.1.2. La fibra de sisal .....	52
3.3.2. Equipo .....	53
3.3.3. Estudio experimental de dos partículas de polietileno en contacto con una fibra de sisal.....	54
3.3.3.1. Procedimiento.....	54
3.3.3.2. Resultados y discusión.....	55
3.3.3.3. Disminución del área superficial de las partículas y separación entre ellas.....	57
3.3.4. Estudio experimental del sinterizado de un sistema de partículas y fibras de sisal .....	58
3.3.4.1. Procedimiento.....	58
3.3.4.2. Resultados y discusión.....	60
3.3.4.3 Variación del espesor de la muestra .....	63
3.3.4.4 Variación de la densidad relativa de la muestra.....	63
3.4. Referencias .....	64

<b>4. LA ADHESIÓN FIBRA – MATRIZ EN PLÁSTICOS REFORZADOS CON FIBRAS NATURALES</b> .....	66
4.1. Introducción.....	66
4.2. Fundamento teórico .....	66
4.2.1. Concepto de adhesión.....	67
4.2.2. Concepto de interfase .....	67
4.2.3. Propiedades de la interfase.....	67
4.2.3.1 Resistencia de la interfase.....	67
4.2.3.2 La energía de fractura .....	68
4.2.4. Caracterización de la interfase de un compuesto de matriz polimérica por métodos mecánicos.....	68
4.2.4.1 Ensayo de jalado de una fibra (PULL OUT TEST) .....	69
4.2.4.2 Ensayo de microgota (MICRODROP/MICROBOND TEST)..	70
4.2.4.3 El ensayo de micro-indentación.....	71
4.2.4.4 El ensayo de fragmentación de una fibra .....	72
4.3. PARTE EXPERIMENTAL.....	75
4.3.1 Materiales .....	75
4.3.2 Evaluación del diámetro de una fibra .....	75
4.3.3 Tratamiento superficial de la fibra .....	76
4.3.4 Resistencia a la tracción de la matriz.....	76
4.3.5 Resistencia a la tracción de la fibra.....	76
4.3.6 Dimensiones y fabricación de la probeta .....	77
4.3.7 Procedimiento del ensayo de fragmentación. ....	80
4.3.8 Caracterización morfológica.....	81
4.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	81
4.4.1 Evaluación del diámetro de las fibras.....	81
4.4.2 La resistencia a la tracción de la matriz .....	82
4.4.3 La resistencia a la tracción de la fibra .....	83



4.4.4 El ensayo de fragmentación de una fibra .....	83
4.4.4.1 Número de fragmentos .....	83
4.4.4.2 Longitud de fragmentos .....	84
4.4.4.3 Relación de aspecto.....	83
4.4.4.4 Resistencia de corte interfacial .....	83
4.4.5 Caracterización morfológica .....	87
4.5 Referencias .....	88
<b>CONCLUSIONES</b> .....	92
1. Sobre el sinterizado del polietileno sin refuerzo.....	93
2. Sobre el sinterizado del polietileno reforzado con fibras de sisal .....	94
3. Sobre la adhesión fibra natural-polietileno de alta densidad .....	95
<b>BIBLIOGRAFIA GENERAL</b> .....	96

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1</b>	Etapas del moldeo rotacional.....	2
<b>Figura 2</b>	Estructura de la tesis .....	3
<b>Figura 1.1</b>	Fases del sinterizado .....	7
<b>Figura 1.2</b>	Esquema del modelo del sinterizado de dos partículas.....	8
<b>Figura 1.3</b>	Esquema de la propuesta de Frenkel .....	10
<b>Figura 1.4</b>	Modelo de los 4 elementos Maxwell-Voight para fluidos viscoelásticos .	13
<b>Figura 1.5</b>	Esquema de la propuesta Hopper .....	15
<b>Figura 2.1</b>	Esquema del estudio experimental del sinterizado del HDPE .....	20
<b>Figura 2.2</b>	Parámetros del sinterizado de dos partículas.....	21
<b>Figura 2.3</b>	Área proyectada y radio inicial equivalente.....	22
<b>Figura 2.4</b>	Estructura de los ensayos de sinterizado .....	23
<b>Figura 2.5</b>	Distribución del tamaño de partículas de HDPE .....	25
<b>Figura 2.6</b>	Microfotografía de una partícula de HDPE. ....	25
<b>Figura 2.7</b>	Horno de sinterizado.Montaje .....	26
<b>Figura 2.8</b>	Medición de las imágenes.....	26
<b>Figura 2.9</b>	Esquema del aparato experimental para ensayos de sinterizado .....	27
<b>Figura 2.10</b>	Fotografías de laboratorio del sinterizado de dos partículas de HDPE .	29
<b>Figura. 2.11</b>	Desarrollo del factor de sinterizado respecto al tiempo .....	30
<b>Figura 2.12</b>	Comparación del factor de sinterizado del HDPE con otros materiales.....	31
<b>Figura 2.13</b>	Comparación de los datos experimentales con los modelos de sinterizado, para HDPE, $T = 130^{\circ}\text{C}$ , $a_0 = 294 \mu\text{m}$ .....	32
<b>Figura 2.14</b>	Diagrama contracción versus factor de sinterizado al cuadrado .....	33
<b>Figura 2.15</b>	Comportamiento del área relativa del HDPE a $130^{\circ}\text{C}$ y $110^{\circ}\text{C}$ .....	34
<b>Figura 2.16</b>	Pérdida del área superficial respecto al factor de sinterizado.....	35
<b>Figura 2.17</b>	Relajación molecular. Microfotografías tomadas en el laboratorio .....	36
<b>Figura 2.18</b>	Evidencia de la rotación y arreglo de un sistema de partículas .....	37
<b>Figura 2.19</b>	Fotografía del horno de sinterizado .....	37
<b>Figura 2.20</b>	Uso del estereoscopio para monitorear sinterizado.....	38

<b>Figura 2.21</b>	Densificación y formación de burbujas en el material. Fotografías tomadas en el laboratorio de Polycom.....	39
<b>Figura 2.22</b>	Esquema de la formación de burbujas en el material. ....	40
<b>Figura 2.23</b>	Pérdida del espesor de la muestra durante el ensayo .....	41
<b>Figura 2.24</b>	Aumento de la densidad en una probeta sinterizada .....	41
<b>Figura 2.25</b>	Comportamiento de las burbujas en el tiempo de sinterizado.....	42
<b>Figura 2.26</b>	Muestra de una superficie del material sin compactar y en un corto tiempo de sinterizado .....	43
<b>Figura 2.27</b>	Superficie de un material compactado y tiempo adecuado.....	43
<b>Figura 3.1</b>	Esquema del estudio experimental de la influencia de las fibras en una matriz termoplástico .....	47
<b>Figura 3.2</b>	Clasificación de las fibras naturales .....	50
<b>Figura 3.3</b>	Fotografías de fibras de sisal cortadas entre 4-8mm de largo usados en los compuestos.....	53
<b>Figura 3.4</b>	Esquema básico del ensayo de dos partículas De HDPE y una fibra de sisal.....	54
<b>Figura 3.5</b>	Fotografías de la secuencia del arreglo de dos partículas no esféricas de polietileno en contacto con una fibra de sisal .....	56
<b>Figura 3.6</b>	Esquema del ensayo de dos partículas y una fibra. ....	57
<b>Figura 3.7</b>	Gráfico de reducción del área superficial de las partículas y su separación cuando se adhieren a la fibra.....	58
<b>Figura 3.8</b>	Portamuestras de acero inoxidable con HDPE y fibras de sisal .....	59
<b>Figura 3.9</b>	Fotografías de la disposición de los equipos para obtener imágenes transversales del proceso .....	59
<b>Figura 3.10</b>	Fotografías de la disposición de los equipos para obtener imágenes transversales del proceso.....	59
<b>Figura 3.11</b>	Sinterizado de un sistema de partículas de HDPE y fibras de sisal. Fotografías de laboratorio. ....	60
<b>Figura 3.12</b>	Densificación y formación de burbujas en el material .....	62
<b>Figura 3.13</b>	Pérdida del espesor de la muestra.....	63
<b>Figura 3.14</b>	Variación de la densidad en una probeta .....	63

<b>Figura 4.1</b>	Esquema de conceptos teóricos relacionados con la interfase de un compuesto.....	66
<b>Figura 4.2</b>	Geometrías de probetas del ensayo pull-out que representa la longitud de la fibra embebida y diferentes configuraciones.....	69
<b>Figura 4.3</b>	Geometría de la probeta del ensayo de microgota (MICRODROP/MICROBOND) .....	70
<b>Figura 4.4</b>	Geometría de la probeta del ensayo de micro-indentación.....	71
<b>Figura 4.5</b>	Geometría de la probeta del ensayo de fragmentación .....	72
<b>Figura 4.6</b>	Distribución de los esfuerzos de corte y tracción en la longitud de fragmento crítico.....	74
<b>Figura 4.7</b>	Esquema de la secuencia del ensayo de fragmentación. ....	75
<b>Figura 4.8</b>	Fotografía transversal de una fibra de sisal (x 476). ....	76
<b>Figura 4.9</b>	Esquema del ensayo de tracción para una fibra de sisal. ....	77
<b>Figura 4.10</b>	Geometría de la probeta del ensayo de fragmentación. ....	78
<b>Figura 4.11</b>	Molde de la probeta del ensayo de fragmentación.....	78
<b>Figura 4.12</b>	Equipo para fabricación de probetas del ensayo fragmentación.....	79
<b>Figura 4.13</b>	Probetas antes del ensayo de fragmentación .....	79
<b>Figura 4.14</b>	Equipo del ensayo fragmentación. ....	80
<b>Figura 4.15</b>	Fotografía durante el ensayo fragmentación.....	80
<b>Figura 4.16</b>	Gráfico de los diámetros de las muestras de fibra de sisal .....	82
<b>Figura 4.17</b>	Relación de aspecto de probetas con/sin tratamiento.....	85
<b>Figura 4.18</b>	Fotografía durante el ensayo de fragmentación.....	85
<b>Figura 4.19</b>	Fotografía de la fibra embebida en la matriz .....	85
<b>Figura 4.20</b>	Resistencia de corte interfacial.....	86
<b>Figura 4.21</b>	Fotografía de la superficie de fractura de la muestra de PE-sisal para una fibra sin tratamiento.....	87
<b>Figura 4.22</b>	Fotografía de la superficie de fractura de la muestra de PE-sisal para una fibra con tratamiento.....	87

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.1</b>	Valores posibles del modelo de Kuczynski .....	12
<b>Tabla 2.1</b>	Tamaño promedio de la partícula.....	24
<b>Tabla 3.1</b>	Composición química y parámetros estructurales de algunas fibras naturales importantes.....	51
<b>Tabla 4.1</b>	Diámetro de la fibra de sisal.....	81
<b>Tabla 4.2</b>	Resistencia a la tracción de la matriz de polietileno.....	82
<b>Tabla 4.3</b>	Resistencia a la tracción de la fibra de sisal.....	83
<b>Tabla 4.4</b>	Número de fragmentos de fibra en la saturación .....	83
<b>Tabla 4.5</b>	Longitud de fragmentos.....	84
<b>Tabla 4.6</b>	Relación de aspecto.....	84
<b>Tabla 4.7</b>	Resistencia de corte interfacial.....	86

## INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

### 1. Introducción

La industria dispone de muchos y variados productos que son manufacturados en forma de polvo. La tecnología del procesamiento de estos materiales se ha desarrollado extensamente para metales a través de la metalurgia de polvos y también en cerámicos; mas no así en plásticos y materiales compuestos.

La presente investigación está orientada a contribuir precisamente en estos últimos campos.

La tesis está centrada en el estudio del *sinterizado* que es el fenómeno que gobierna los procesos con materiales en polvo y que comprende desde la unión o coalescencia de las partículas cuando estas son expuestas a altas temperaturas, pasando por la densificación del material, hasta alcanzar la consolidación de un producto. Así, la tesis desarrolla el tema del sinterizado específicamente en polímeros y la influencia que ejercen las fibras de refuerzo sobre una matriz plástica obtenida por sinterizado.

Entre las aplicaciones industriales que comprende esta materia se destacan: el moldeo rotacional, el moldeo por compresión y los recubrimientos con plásticos en polvo (powder coating).

**El moldeo rotacional** es un proceso por el cual se producen artículos huecos de plástico. El proceso, en principio, es como sigue:

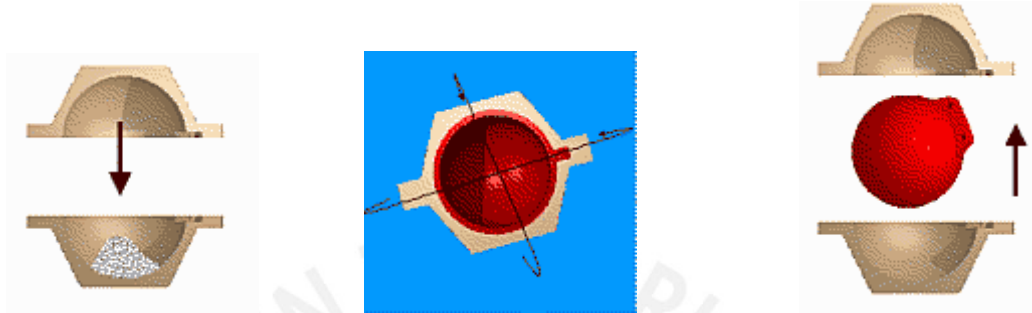
Polvos muy finos de plástico son cargados en la cavidad hueca de un molde de metal. El molde es rotado en dos ejes mientras que el polvo es calentado ligeramente por encima de su temperatura de fusión. Así, el plástico recubre la superficie interior del molde, adoptando su forma. En ese momento empieza la etapa de enfriamiento, mientras continúa la rotación biaxial. Cuando el plástico se ha solidificado se abre el molde y se retira la pieza, ver figura 1.

Una de las características del moldeo rotacional es que todo el proceso se realiza dentro de un molde en el que no se aplica presión [1].

Los materiales usados en rotomoldeo son principalmente polietilenos en diferentes grados, sin embargo, otros materiales han sido introducidos tales como polipropilenos

modificados – caucho, PVC en plastisol o en forma de polvo, etilo vinil acetato (EVA) y el etilo butil acrilato (EBA) [1-3].

Estudios sobre rotomoldeo se han desarrollado con detalle en nuestra universidad, basados en el proceso y en las propiedades mecánicas de los productos y teniendo como refuerzo a las fibras naturales [4,5].



**Figura 1.** Etapas del moldeo rotacional.

**El moldeo por compresión** es un proceso muy utilizado en plásticos termofijos, aunque también se usan polímeros termoplásticos, llantas de hule y varios compuestos que tienen de matriz a un polímero.

El proceso es el siguiente:

Se coloca en el fondo de un molde caliente, una cantidad fija de compuesto de moldeo llamado carga, se unen las mitades del molde para comprimir la carga y forzarla a tomar la forma de la cavidad, se calienta la carga a través del molde para que cure el material, transformándose en una pieza sólida, por sinterizado, al final se abre el molde y se retira la parte de la cavidad [6].

Ambos procesos, tienen la factibilidad de procesar no solamente plásticos puros sino con refuerzos de fibras cortas permitiendo una buena dispersión de las mismas.

Trabajos preliminares fueron realizados por el autor con el director de Polycom-PUCP, la presente tesis es la continuación de aquellos primeros estudios [7-9].

## 2. Objetivos

La finalidad de la tesis es contribuir con herramientas teóricas y experimentales que nos lleven a conocer adecuadamente el proceso de sinterizado en polímeros y de un material compuesto de dos fases: sistema polietileno de alta densidad (HDPE) – fibra de sisal (fibra natural); que nos conduzcan a optimizar procesos donde este fenómeno se presente tales como el rotomoldeo, moldeo por compresión y recubrimientos de polvos polímeros.

Frecuentemente las mejoras en los procesos se realizan de forma indirecta variando los parámetros de fabricación y analizando los cambios que tienen las propiedades de los productos sinterizados, el proceso ha sido desarrollado previamente por Polycom [4,5], sin embargo la investigación está orientada a conocer la esencia de los fenómenos de sinterizado, densificación y consolidación del polietileno en polvo con refuerzos de sisal en condiciones similares a los procesos de moldeo rotacional y moldeo por compresión.

## 3. Estructura de la tesis

La tesis se presenta dividida en seis secciones esquematizadas en la figura 2. La aplicación de diversas metodologías y técnicas de análisis en cada uno de los experimentos realizados son descritas en cada capítulo previamente a los resultados obtenidos y a las discusiones generadas.

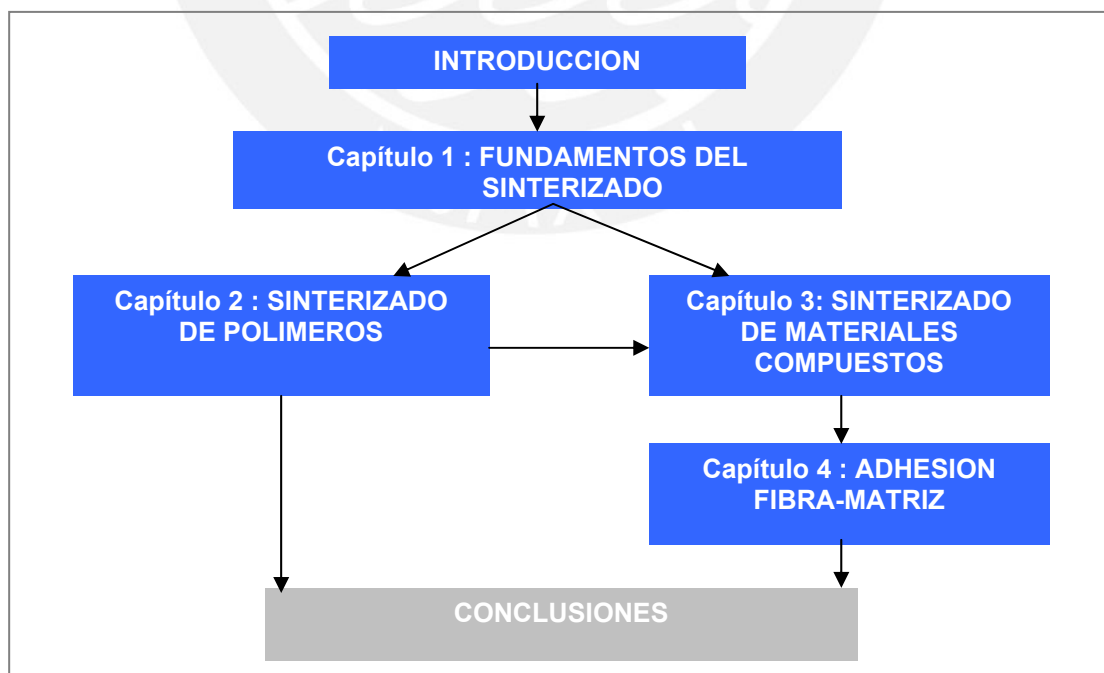


Figura 2. Estructura de la tesis



## **Capítulo 1. Fundamentos del Sinterizado**

Este capítulo define el sinterizado y los principales parámetros que rigen su estudio. En forma breve sienta las bases teóricas para entender el fenómeno, se describen las etapas que comprenden el proceso y se presenta una revisión de la literatura de las principales teorías al respecto.

## **Capítulo 2. Estudio experimental del sinterizado de polímeros**

En esta sección se explica a partir de ensayos experimentales las diferentes etapas que comprende el sinterizado del polietileno de alta densidad. A partir del estudio de la coalescencia de dos partículas aisladas, extendiendo la investigación hacia un sistema de partículas. Asimismo, se realiza un análisis comparativo entre los datos experimentales y los modelos teóricos más significativos.

## **Capítulo 3. Estudio experimental del sinterizado de materiales compuestos. Sistema polímero – fibra natural.**

Este capítulo estudia la influencia de elementos de refuerzo sobre una matriz obtenida por el proceso de sinterizado. Un estudio análogo al capítulo anterior sobre el polietileno pero con el agregado de una segunda fase, fibras naturales de refuerzo.

## **Capítulo 4. La adhesión fibra – matriz en plásticos reforzados con fibras naturales.**

De los resultados del capítulo anterior surge la importancia que tiene la adherencia entre la fibra de refuerzo y la matriz no solo por su significativa influencia en el sinterizado del compuesto sino porque conlleva a la determinación de la eficiencia del material. Para este trabajo se ha seleccionado la técnica del ensayo de fragmentación de una fibra.

## **Conclusiones**

Este capítulo resume las conclusiones más relevantes que se extraen de la presente tesis.

## **Bibliografía general.**

#### 4. Referencias

- [ 1 ] Beltrán, M. y Marcilla, A., “Moldeo Rotacional Parte ( I ): Conceptos Generales”, *Revista de Plásticos Modernos* , Vol. 76, No. 505 , pp. 57 ( 1998 ) .
- [ 2 ] Rao, M.A. and Thorne, J.L. , “ Principles of Rotational Molding ”, *Polymer Engineering and Science*, Vol.12 , No.4, pp. 242-243 ( 1972 ) .
- [ 3 ] Kontopoulou, M.; Takács, E.; Bellehumeur, C.T. and Vlachopoulos, J., “ Resin for Rotomolding: Considering the Options “, *Plastics Engineering*, pp. 29 – 31 (1998).
- [ 4 ] Aguirre, M.D., “Estudio del proceso de moldeo rotacional de plásticos reforzados con fibras naturales”, *Pontificia Universidad Católica del Perú*, tesis para optar título de Ingeniería Mecánica ( 2002 ) .
- [ 5 ] Aragón, C. Luis, “Caracterización de plásticos reforzados con fibras naturales (PRFN) procesados por moldeo rotacional ”, *Pontificia Universidad Católica del Perú*, tesis para optar título de Ingeniería Mecánica ( 2005 ) .
- [ 6 ] Torres, F.G.; Aguirre, M. and Aguila, G., “ Powder Processing and Rotational Molding of Natural Fibre Reinforced Thermoplastics ”, *Polymer Processing Society Annual Meeting PPS-18*, pp.12, Portugal ( 2002).
- [ 7 ] Torres, F.G. and Cubillas, M.L. , “ The Use of the Specific Area in the Modelling of Sintering of Non-Spherical Polymer Particles”, *Polymer Processing Society Annual Meeting PPS-19*, Melbourne, Australia, (2003).
- [ 8 ] Torres, F.G.; Cubillas, M.L. and Dienstmaier, J. , “ Melt Densification Studies of Polymeric Powder Beds Filled with Natural Fibres”, *Polymer Processing Society Annual Meeting PPS-20*, Akron, Ohio, USA, (2004).
- [ 9 ] Torres, F.G. and Cubillas, M.L. , “ Study of the interfacial properties of natural fiber reinforced polyethylene ”, *Regional Meeting of the Polymer Processing Society PPS 2004*, Florianopolis, Brazil (2004 ) .

# CAPÍTULO 1

## Fundamentos del Sinterizado

### 1.1 INTRODUCCIÓN

El objetivo del capítulo es cubrir los conceptos básicos de la teoría del proceso de sinterizado; se definen los parámetros relevantes que se utilizan en el desarrollo experimental de la presente investigación y se realiza una revisión de los modelos teóricos propuestos de mayor importancia.

### 1.2 DEFINICIÓN DE SINTERIZADO

Se define el sinterizado como un proceso térmico de un sistema de partículas individuales, con o sin aplicación de presión externa, con la finalidad de obtener su unión o coalescencia.

Este fenómeno se presenta predominantemente en estructuras en estado sólido mediante eventos de transporte de masa, los que ocurren usualmente a escala atómica. Estas uniones conducen a mejorar la resistencia y disminuir la energía libre del sistema [ 1 ].

En principio se reconoce la complejidad del proceso, que en parte se debe a los diversos mecanismos que intervienen y a los cambios geométricos complejos que en forma real exhiben los procesos asociados principalmente al sinterizado de estado sólido que es donde se enmarca el presente estudio. Estas complejidades en situaciones reales están dadas por factores como calentamiento no lineal, variada distribución del tamaño de partículas, formación de líquidos, interacción con la atmósfera y mezcla con otras fases inertes.

Sin embargo, muchos de los principios teóricos cubiertos son aplicables a estos sistemas complejos y constituyen una base adecuada para su investigación.

### 1.3 FASES DEL SINTERIZADO

El sinterizado puede dividirse en tres fases tal como se muestra en la figura 1.1 Esta división refleja las diferencias en la geometría durante el proceso [1-4].



**Figura 1 .1** Fases del sinterizado

#### 1.3.1 Fase inicial del sinterizado

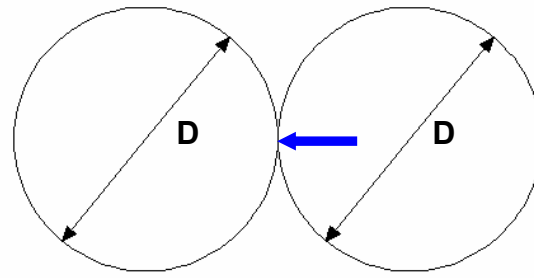
Esta primera etapa que comprende la fase inicial de crecimiento del cuello entre las partículas en contacto es un aspecto básico del sinterizado, el desarrollo de su geometría se aprecia en la figura 1.2.

En esta fase el tamaño del cuello es lo suficientemente pequeño como para considerarlo independiente de lo que ocurra en las partículas vecinas.

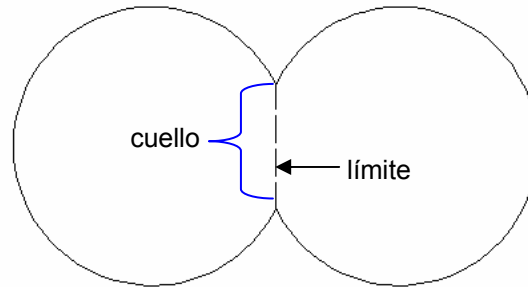
El modelo teórico consiste en dos esferas adyacentes de diámetro inicial "D" que puestas en contacto inicialmente en un punto y al elevarse la temperatura tiende a desarrollar un cuello entre las partículas, el mismo que crece hasta formar una nueva partícula, todo ello con un pequeño cambio en la densidad del material. Este proceso se lleva a cabo con un decrecimiento del área superficial y por tanto con una disminución de la energía libre superficial.

La distinción entre los estados no tiene límites precisos definidos. Por ejemplo se considera que la primera etapa del sinterizado tiene una razón de crecimiento del cuello (razón determinada por los parámetros diámetro del cuello/ diámetro de la partícula) con valores usualmente menores a 0,3 y que el tamaño del grano no ha variado mucho respecto al tamaño inicial de la partícula; por otro lado, la contracción en esta etapa aún es muy baja y el nivel de densificación es mínimo.

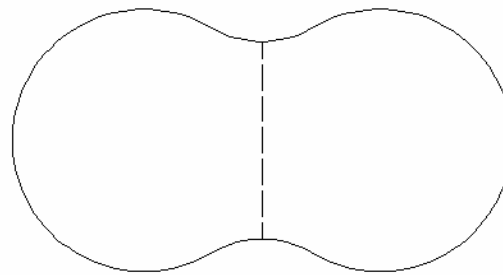
Al respecto las primeras contribuciones teóricas fueron realizadas por Frenkel [ 5 ], Eshelby [ 6 ] y Kuczynski [7-9], quienes propusieron los primeros modelos analíticos sobre el sinterizado, conceptos que serán presentados en detalle en siguientes apartados.



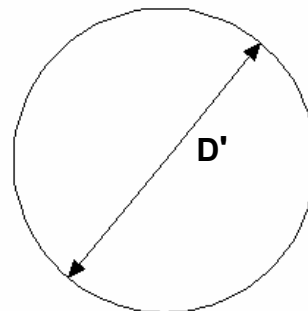
Punto inicial de contacto



Crecimiento temprano del cuello



Crecimiento en el tiempo del cuello



Sinterizado final de las partículas

**Figura 1.2** Esquema del modelo teórico del sinterizado de dos partículas esféricas representando el desarrollo de la unión en el tiempo.

### 1.3.2 Fase intermedia, la densificación

Llamada también fase de densificación, empieza de forma teórica cuando la razón de crecimiento del cuello llega a exceder a 0,3, valor en el cual la separación entre las partículas empieza a perder su identificación.

La mayor parte de la contracción del sistema tiene lugar en esta etapa, donde se forma un sistema complejo de poros y donde el crecimiento del grano continúa [ 2 ].

La fase intermedia de densificación se constituye como la etapa de mayor importancia del sinterizado pues es aquí donde se determinan las propiedades del producto.

Cuando el valor de la densidad teórica alcanza el 90%, en ese momento la proporción de los espacios de poros cerrados aumenta rápidamente, estando ya cerca la etapa final del proceso.

### 1.3.3 Fase final del sinterizado

El estado final empieza cuando la mayor parte de los vacíos y sistemas de poros son cerrados; así los poros, que durante la segunda etapa formaban sistemas entrelazados, se van quedando aislados unos del otro y van tomando formas esferoidales.

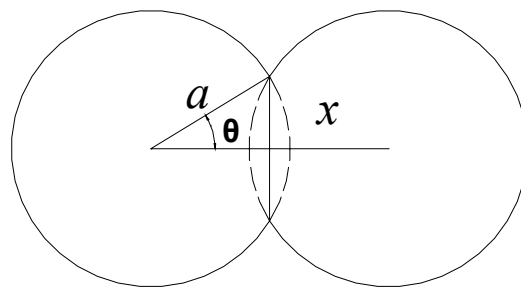
En esta etapa los niveles de densificación son muy bajos, sin embargo se puede dar el caso en que algunos poros permanezcan después del proceso, aquellos llamados poros residuales, en este caso los gases no se pudieron difundir y quedaron encapsulados.

## 1.4 DESARROLLO DEL ESTUDIO DEL SINTERIZADO

En este apartado se presentan los aportes teóricos más importantes en el desarrollo del estudio del sinterizado desde sus fuentes originales, algunos de los principales modelos propuestos serán refrendados con los datos experimentales obtenidos en esta investigación.

### 1.4.1 El Modelo de FRENKEL – ESHELBY

La primera propuesta teórica fue presentada en el *Journal of Physics* en 1945 por Frenkel [ 5 ] de la entonces Academia de Ciencias de la URSS, quien hizo un desarrollo analítico de la influencia que tiene la tensión superficial en los cuerpos cristalinos y a través de este análisis explicó lo que llamó “cold welding” (soldadura en frío) en el fenómeno de unión o coalescencia de partículas cristalinas en polvo, las que geoméricamente tienen diversas formas, pero que consideró como partículas perfectamente esféricas como se aprecia en la figura 1.3.



**Figura 1.3** Esquema de la propuesta de Frenkel [ 5 ]

En el modelo de Frenkel las fuerzas que manejan el proceso de sinterizado son fuerzas de naturaleza viscosa y de tensión superficial. Su ecuación trata de predecir la evolución de la formación del cuello formado entre las partículas. Frenkel fue el primero que elaboró una propuesta analítica del fenómeno.

La ecuación de Frenkel es la siguiente:

$$\frac{x}{a} = \frac{3}{2} \left( \frac{t \cdot \Gamma}{\eta \cdot a_0} \right)^{1/2} \quad (1.1)$$

Donde:  $x$  = Radio del cuello entre las partículas

$a$  = Radio de la partícula

$a_0$  = Radio inicial de la partícula

$\Gamma$  = Tensión superficial

$\eta$  = Viscosidad

$t$  = Tiempo de sinterizado

Sin embargo, la validez de la ecuación es limitada a fluidos newtonianos y solo para el caso de la fase inicial del sinterizado cuando el diámetro de la partícula permanece relativamente constante.

La ecuación fue corregida por Eshelby [ 6 ] en 1949 obteniendo como resultado la ecuación clásica Frenkel-Eshelby :

$$\frac{x}{a} = \left( \frac{t \cdot \Gamma}{\eta \cdot a_0} \right)^{1/2} \quad (1.2)$$

#### 1.4.2 El modelo de Kuczynski

Kuczynski verificó experimentalmente la ecuación de Frenkel investigando el sinterizado de esferas de cristales [ 7 ].

Respecto a la fase de densificación del material que según Frenkel se inicia cuando la razón de sinterizado,  $x / a_0 = 0,5$ , donde las cavidades y vacíos internos son eliminados, Kuczynski y Zaplatynskij [ 7 ] aplicaron la siguiente expresión para el mecanismo de sinterizado:

$$r_0 - r_t = \frac{\Gamma t}{2 \eta} \quad (1.3)$$

donde:

$r_0$  = radio original de la cavidad

$r_t$  = radio de la cavidad reducida a un tiempo  $t$

los otros términos son los mismos de la ecuación ( 1.1 ).

Posteriormente Kuczynski realizó un modelo más completo del sinterizado.

En 1970 Kuczynski et al. [ 8 ] publicaron un estudio sobre el sinterizado de polímeros, específicamente en el Polimetilmetacrilato ( PMMA ) donde se concluyó que la ecuación de Frenkel era inadecuada para este caso y en base a sus datos experimentales propuso resumir las leyes del sinterizado en la siguiente ecuación :

$$\left( \frac{x}{a} \right)^n = \frac{F(T)}{a^m} t \quad (1.4)$$



donde:

$t$  = tiempo de sinterizado,

$x$  = radio del cuello entre las partículas,

$a$  = es el radio de la partícula,

$F(T)$  = función que depende sólo de la temperatura característica del flujo predominante en el proceso.

Por lo tanto, hay una función  $F(T)$  apropiada para los casos de difusión, evaporación-condensación, etc.

Los mecanismos de transporte son caracterizados por los exponentes “m” y “n” cuyos valores se detallan en la tabla 1.1. La variable “p” es un valor entero para expresar un número par o impar.

m	n	Mecanismo
p	2p	Flujo viscoso
1	2	Flujo Newtoniano
2	3	Evaporación y condensación
3	5	Flujo de difusión de volumen
4	6	Difusión del límite de grano
4	7	Flujo de difusión de superficie

**Tabla 1.1** Valores posibles del Modelo de Kuczynski [ 8, 9 ]

Kuczynski verificó las ecuaciones con resultados experimentales utilizando el polímero PMMA [ 8 ] .

Posteriormente, presentó un trabajo teórico-experimental, “Physics and Chemistry of Sintering” [ 9 ], sobre la termodinámica, cinética y los mecanismos involucrados del sinterizado orientado fundamentalmente a materiales metálicos donde confirmó su ecuación, (1.4), relacionándola con otros parámetros como por ejemplo la variación de la contracción del material, etc.

### 1.4.3 El Modelo de J.F. Lontz

El modelo de Lontz es significativo en la evolución del estudio del sinterizado de polímeros porque introduce la consideración de su naturaleza viscoelástica. En su tratado plantea tomar en cuenta no solamente el aspecto viscoso del material, como hasta el momento se había realizado, sino que en el caso de los polímeros además influye su comportamiento viscoelástico describiéndolo a partir del modelo reológico de Maxwell-Voigt que se esquematiza en la figura 1.4, este modelo contiene 2 tipos de elementos: un resorte y un amortiguador lineales. Lontz introduce el parámetro  $\tau$ , tiempo de relajación del polímero, el cual lo definió como la constante:

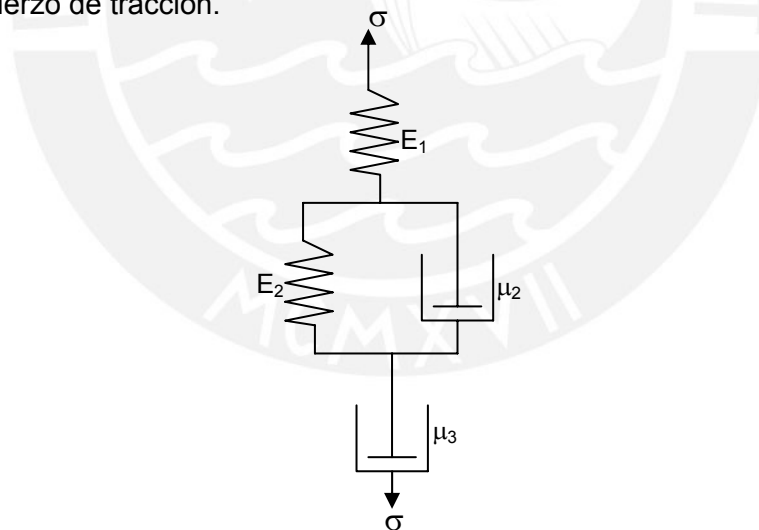
$$\tau = \mu_2 / E_2 \quad (1.5)$$

donde :

$E_1, E_2$  = Módulo de Young (sistema resorte), correspondiente a la ley de Hooke.

$\mu_2, \mu_3$  = Coeficiente de viscosidad (sistema amortiguador), correspondiente a un líquido newtoniano.

$\sigma$  = Esfuerzo de tracción.



**Figura 1.4** Modelo de los 4 elementos Maxwell-Voigt para fluidos viscoelásticos

Concluye así que la ecuación de Frenkel-Kuczynski puede ser aplicada para mecanismos puramente viscosos pero que deberá ser modificada en el caso del sinterizado viscoelástico con la inclusión en su análisis de la constante de tiempo de relajación.

De sus resultados experimentales realizados con el Politetrafluoretileno (Teflón) [ 10 ] Lontz sugiere la siguiente expresión para la determinación de la razón de sinterizado:

$$\frac{x^2}{a} = \frac{3}{2} \frac{\gamma t}{\eta \left(1 - \exp\left(-t/\tau\right)\right)} \quad (1.6)$$

Donde:

$\eta$  = Viscosidad del polímero.

$\tau$  =Tiempo de relajación del polímero considerado constante.

$\gamma$  = Tensión superficial

$t$  = Tiempo de sinterizado.

#### 1.4.4 El Modelo de R. Hopper

Hopper estudió en forma analítica la coalescencia de dos cilindros viscosos por acción de la capilaridad.

Su propuesta está basada en la solución exacta de las ecuaciones de Navier – Stokes para un fluido viscoso en dos dimensiones bajo la acción de fuerzas capilares actuando en la superficie libre.

El flujo es una analogía del sinterizado viscoso. Hopper indica que la ecuación de Frenkel es incorrecta para sistemas bi-dimensionales.

La evolución de la forma de la coalescencia de dos cilindros es descrita en función del tiempo y de una razón entre los diámetros iniciales de los cilindros “D”, uno mayor que el otro y definida como:

$$D = D_L / D_S \quad (1.7)$$

Donde:

$D_L$  = diámetro inicial del cilindro mayor y

$D_S$  = diámetro del cilindro menor, este último constituye una medida característica del proceso propuesto [ 10 ].

Hopper asume una serie de consideraciones como por ejemplo que el flujo es plano, que los efectos de la gravedad son despreciables y que las propiedades de los líquidos son independientes de su posición. Sus resultados mostraron que en las fases iniciales el mecanismo de coalescencia no es muy diferente a la de dos cilindros trasladándose

uno hacia el otro. Ejemplo en la figura 1.5 que muestra el desarrollo de la forma de 3 casos de coalescencia de cilindros en el plano, cuando  $D=1$  (cilindros de diámetros iguales),  $D=2$  y cuando  $D=\infty$ , en tres instantes de tiempos (a)  $t = 0.15$  , (b)  $t = 0.50$  y (c)  $t = 1.20$  (unidades de tiempo se asumen fracciones de hora).

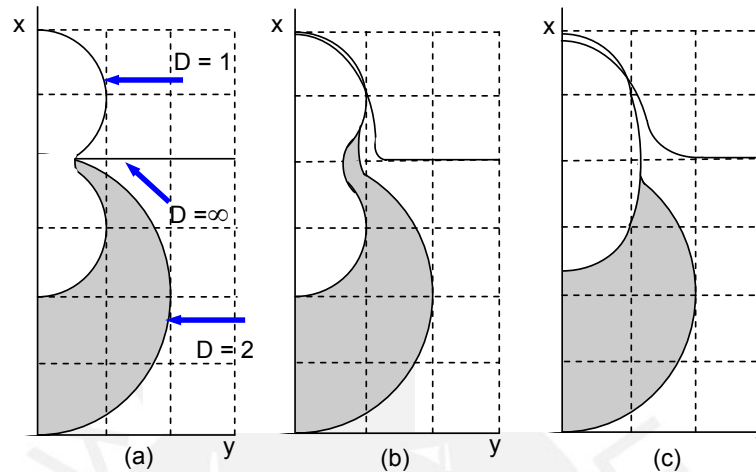


Figura 1.5 Esquema de la propuesta Hopper [ 11 ]

#### 1.4.5 El Modelo de Pokluda

Pokluda denomina a la coalescencia de dos partículas bajo la acción de la tensión superficial como sinterizado. Trata de desarrollar un modelo para describir el proceso completo del sinterizado de *dos partículas esféricas*.

La aproximación es similar a la de Frenkel- Eshelby pero va más allá de las etapas iniciales. Estas simplificaciones han sido usadas para reducir el número de parámetros.

El flujo se asume viscoso extensional y hay restricciones para el desarrollo de la partícula. A diferencia de Frenkel toma en cuenta la variación del radio de la partícula con el tiempo.

*El modelo esta basado en el TRABAJO DE LA TENSION SUPERFICIAL Y LA DISIPACION VISCOSA.* Todas las otras fuerzas incluyendo la de la gravedad han sido despreciadas.

Usando la conservación de la masa y asumiendo densidad constante Pokluda presenta la ecuación 1.8, [13]:

$$a(t) = a_0 \left( \frac{4}{(1 + \cos \theta(t))^2 (2 - \cos \theta(t))} \right)^{1/2} \quad (1.8)$$

Donde:

$a_0$  = radio inicial de la partícula

$a(t)$  = radio de la partícula en el tiempo  $t$ .

$\theta(t)$  = ángulo formado por el eje que pasa por los centros de las partículas y el cuello formado, revisar figura 1.1.

Tomando el comportamiento asintótico de Frenkel se obtiene para  $\theta > 0$ :

$$\theta(t) = \left( \frac{t\Gamma}{\eta a_0} \right)^{1/2} \quad (1.9)$$

$$\theta'(t) = \frac{1}{2} \frac{\Gamma}{\eta a_0 \theta(t)} \quad (1.10)$$

Como resultado obtiene que el desarrollo del cuello respecto al tiempo es:

$$\frac{x}{a_f} = \text{sen}\theta(t) \left( \frac{2}{(1 + \cos\theta(t))^2 (2 - \cos\theta(t))} \right)^{1/3} \quad (1.11)$$

Pokluda hace una comparación gráfica entre los modelos Frenkel-Eshelby, el modelo de Hopper (para cilindros), simulaciones numéricas y el presente Modelo Modificado de Frenkel, los cuales predicen un similar comportamiento en las primeras etapas del proceso.

Además, presenta gráficos en que compara los parámetros  $x/a_0$  Vs  $t\Gamma/\eta a_0$  para los resultados experimentales de Bellehumeur (1996) y el Modelo Modificado de Frenkel, donde en la etapa final del proceso se nota una separación significativa de las curvas producida por la destrucción de la esfericidad de las partículas.

Experimentos con copolímeros muestra un resultado satisfactorio con el modelo, aparentemente por la contribución de las propiedades elásticas de la resina.

La principal ventaja del modelo es que su teoría matemática es simple, siendo posible una generalización con la consideración de la VISCOELASTICIDAD.

### 1.4.6 El Modelo Bellehumeur - Vlachopoulos

Modelo viscoelástico propuesto basado en el trabajo de Frenkel [ 5 ] y en las modificaciones realizadas por Pokluda et.al.[ 13 ]; la ecuación constitutiva de Maxwell es usada para introducir el comportamiento viscoelástico en la descripción del proceso de sinterizado.

El modelo puede presentarse en forma de una ecuación diferencial [ 14 ]:

$$8(\lambda K_1 \theta^\circ)^2 + (-2\lambda K_1 + \frac{\eta a_0}{\Gamma} \frac{K_1^2}{K_2}) \theta^\circ - 1 = 0 \quad (1.12)$$

donde:

$$K_1 = \frac{\text{sen}(\theta)}{(1 + \cos(\theta))(2 - \cos(\theta))} \quad (1.13)$$

$$K_2 = \frac{2^{-5/3} \cos(\theta) \text{sen}(\theta)}{(1 + \cos(\theta))^{4/3} (2 - \cos(\theta))^{5/3}} \quad (1.14)$$

$$\frac{x}{a} = \text{sen}(\theta) \quad (1.15)$$

La predicción de la razón de sinterizado “x/a” puede obtenerse como una función del tiempo resolviendo la ecuación diferencial ( 1.12 ).

Este modelo se reduce a la clásica ecuación de Frenkel cuando se considera un fluido newtoniano y el radio de la partícula se mantiene constante ( $a = a_0$ ).

El modelo de sinterizado propuesto predice que la razón de sinterizado varía como una función no lineal del *tiempo de relajación del material*  $\lambda$  y del término  $\eta a_0 / \Gamma$  donde,

$\eta$  es la viscosidad del material,

$\Gamma$  es la tensión superficial.

Los resultados experimentales de Bellehumeur et.al. [ 14 ] muestran que la razón de sinterizado decrece con el aumento del tiempo de relajación del material (propiedad intrínseca a cada polímero ). Sin embargo, basados en este modelo, se obtiene que la razón de coalescencia se vuelve prácticamente independiente del tiempo de relajación en los casos de valores altos ya sean de la viscosidad o del radio de la partículas.

## 1.5 REFERENCIAS

- [ 1 ] German, Randall M., “ Sintering Theory and Practice”, *Jhon Wiley and Sons Ltd.*, USA , pp. 8-9, ( 1996 ).
- [ 2 ] Thummler, F. and Thomma, W., “ The Sintering Process “, *Metallurgical Reviews*, No. 115 , pp. 71 – 72, ( 1967 ).
- [ 3 ] De Bellis, Alice C, “Computer Modeling of Sintering in Ceramics” , *Universidad de Pittsburgh*, Tesis para optar grado de Maestría de Ciencias en Ingeniería Mecánica, pp.6-8, Mayo( 2002 ) .
- [ 4 ] Crawford, R.J. and Scott, J.A., “ The formation and removal of gas bubbles in a rotational molding”,*Plastic and Rubber Processing and Applications* , Vol. 7,No. 2, pp. 87– 89, ( 1987 ).
- [ 5 ] Frenkel J., “Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tension”, *Journal of Physics* , Vol. IX, No. 5 , pp. 385 – 391, ( 1945 ).
- [ 6 ] Eshelby, J.D., “Discussion “, in “ *Seminar on the Kinetics of Sintering* ”, *Metals Trans.*,Vol. 185, pp. 806 – 807, ( 1949 ).
- [ 7 ] Kuczynski, G.C. and Zaplatynskyj, J., “ Sintering of glass surface “, *Journal American Ceramic Society*, 39 , pp. 349 ( 1956 ).
- [ 8 ] Kuczynski,G.C., Neuville, B. and Toner, H.P., “Study of sintering of Poly ( methyl Methacrylate ) “ , *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 14, pp. 2069 – 2071 ( 1970 ).
- [ 9 ] Kuczynski,G.C., “ Physics and Chemistry of Sintering “, *Advanced in Colloid and Interface Science*, *Elsevier Publishing Company*, No.3 ,pp. 275–330,Netherlands, ( 1972 ).
- [10] Lontz, J.F., “ Sintering of Polymer Materials “, *Bonis L.F. , Hausner HH. (eds.) Fundamental Phenomena in the Materials Sciences*, Vol. I, Plenum Press, pp.46, New York ( 1964 ).
- [11] Hopper, Robert W., “Coalescence of Two Viscous Cylinders by Capillarity Part I, Theory “,*Journal American Ceramic* 76(12), pp.2947, ( 1993 ).
- [12] Hopper, Robert W., “Coalescence of Two Viscous Cylinders by Capillarity Part II, Shape Evolution “,*Journal American Ceramic* 76(12), pp.2955, ( 1993 ).

- [13] Pokluda, O., Bellehumeur, C.T. and Vlachopoulos,J., “Modification of Frenkel’s Model for Sintering “ , *AICHE Journal* , Vol. 43, No.12, pp. 3253– 3256, December ( 1997 ).
- [14] Bellehumeur, C.T. and Vlachopoulos, J., “ Polymer Sintering and its role in Rotational Molding “ , *ANTEC* , pp. 1112 – 1115, ( 1998 ).





## CAPÍTULO 2

### Estudio Experimental del Sinterizado de Polímeros

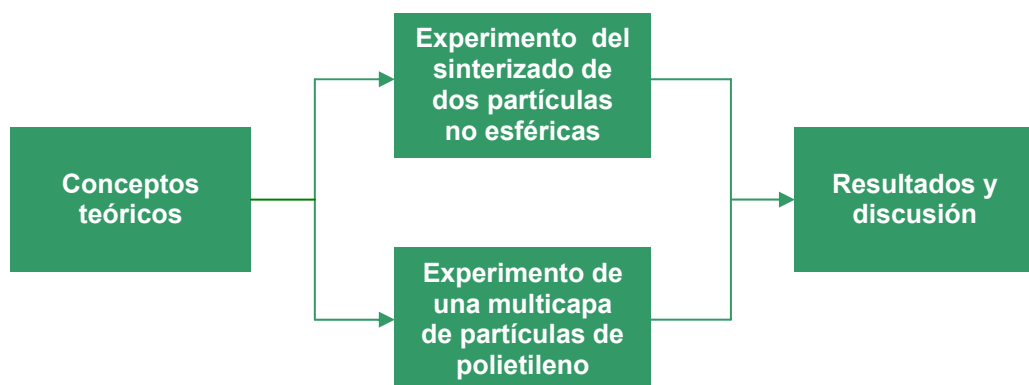
#### 2.1 INTRODUCCIÓN

El capítulo está dedicado al análisis experimental del sinterizado de polímeros, específicamente del polietileno de alta densidad (HDPE).

La característica de la metodología empleada es que se realiza un monitoreo del comportamiento del material durante el proceso, *in situ*, es decir, se hace un seguimiento paso a paso de cada etapa de su transformación para poder comprender los mecanismos del fenómeno y a partir de allí buscar caminos efectivos en la mejora de un producto obtenido por sinterizado.

Para realizar los ensayos se diseñó y construyó un horno de sinterizado (equipo conocido en inglés como “hot stage”) y se trabajó en condiciones nominales de temperatura similares al proceso de moldeo rotacional.

Los resultados obtenidos en este capítulo anteceden al estudio del sinterizado de un material compuesto por HDPE y fibras naturales de refuerzo; por ello se precisa conocer el comportamiento del sinterizado del plástico mencionado en estado puro, el mismo que se constituirá en la matriz del compuesto. La estructura general del capítulo se representa en la figura 2.1.



**Figura 2.1** Esquema del estudio experimental del sinterizado del polietileno de alta densidad.

## 2.2 PARTE TEÓRICA

Antes de entrar a la etapa experimental, se definen los conceptos de algunos términos importantes que son empleados en la parte analítica del trabajo:

### 2.2.1 Factor de sinterizado

El parámetro principal que caracteriza la fase inicial del proceso se define como *FACTOR DE SINTERIZADO*, (basado en la razón de sinterizado, ecuación 1.1). Este análisis toma en cuenta que las partículas de polvo del polímero no son esféricas por su fabricación, la expresión a utilizar cuyas variables se esquematizan en la figura 2.2 es:

$$\text{Factor de sinterizado} = \frac{X}{a_0} \quad (2.1)$$

donde:

$X$  : radio del cuello de sinterizado.

$a_0$  : radio inicial equivalente de la partícula.

$L$  : dimensión longitudinal de las partículas que se sinterizan.

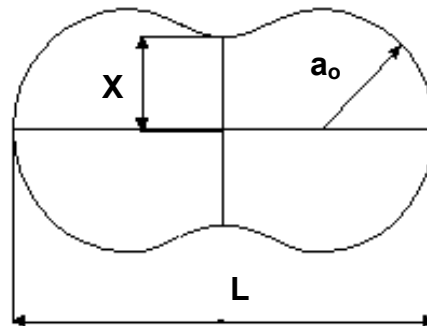


Figura 2.2 Parámetros del sinterizado de dos partículas

### 2.2.2 Área proyectada ( A )

Se le define como el área que proyecta cada partícula *en el plano* y que son obtenidas de las imágenes registradas fotográficamente en cada ensayo.

### 2.2.3 Radio aparente de una partícula ( r )

Se calcula a partir de las áreas proyectadas registradas, ver figura 2.3:

*Área real proyectada (de forma irregular) = área proyectada asumiendo una esfera.*

( indicada en azul )

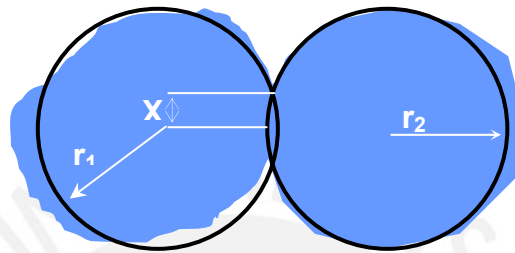
( indicada en líneas color negro )

Luego para cada caso se despeja el radio aparente “r” según la expresión:

$$r = \sqrt{\frac{\text{Area real proyectada}}{\pi}} \quad (2.2)$$

### 2.2.4 Radio inicial equivalente ( a<sub>o</sub> )

El radio inicial equivalente es el radio que considera que las dos partículas son *inicialmente* iguales y esféricas.



**Figura 2.3** Área proyectada y radio inicial equivalente.

El radio inicial equivalente se determina como el promedio de los radios aparentes:

$$a_o = \frac{(r_1 + r_2)}{2} \quad (2.3)$$

donde:

r<sub>1</sub> = radio aparente de la partícula 1

r<sub>2</sub> = radio aparente de la partícula 2.

### 2.2.5 Contracción ( ΔL/L<sub>0</sub> )

Parámetro que denota los cambios en las dimensiones lineales de las partículas, el cambio es medido como la razón “ΔL/L<sub>0</sub>” relacionando la longitud inicial “L<sub>0</sub>” y la longitud final “L”. En las mediciones se considera el parámetro “L” que se muestra en la Figura 2.2 Para el caso del sinterizado en el estado sólido la literatura reporta una correlación entre el factor de sinterizado y la contracción [1,2] :

$$\frac{\Delta L}{L_0} = -\frac{1}{16} \left( \frac{X}{a_o} \right)^2 \quad (2.4)$$

donde:

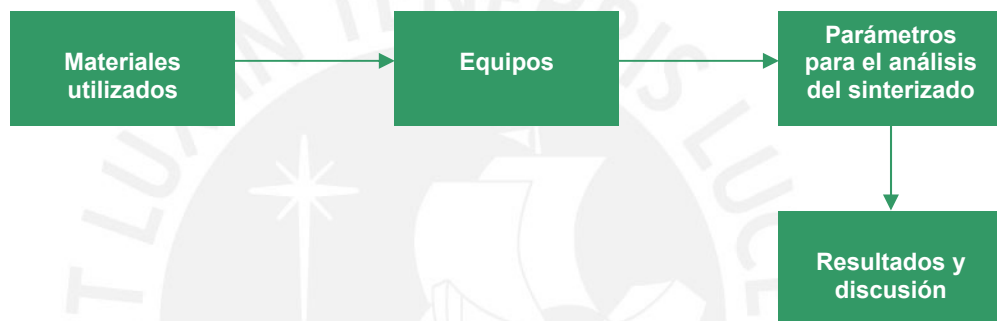
ΔL/L<sub>0</sub> = Contracción lineal relativa.

## 2.3 PARTE EXPERIMENTAL

El objetivo del experimento es el estudio del sinterizado a través de sus fases conforme se describió en el apartado 1.3.

Se experimenta inicialmente con dos partículas aisladas del polímero en ausencia de esfuerzos de corte y presión, simulando las condiciones del proceso de rotomoldeo.

Un segundo tipo de ensayos es el comportamiento de todo un sistema de partículas en multicapas, situación real de los procesos que implican sinterizado. La estructura de cada experiencia está representada en la figura 2.4.



**Figura 2.4** Estructura de los ensayos de sinterizado

### 2.3.1 Material

El polímero utilizado en los experimentos es el Polietileno de Alta Densidad (HDPE) – resina termoplástica en grado de rotomoldeo. Se presenta en *partículas de polvo*, usualmente obtenidas por procesos mecánicos – en la industria es común el molido -.El polietileno fue seleccionado porque es usado en más del 85% del volumen en rotomoldeo, por su aceptable procesabilidad, buena estabilidad térmica y buenas propiedades mecánicas [ 3 ].

#### 2.3.1.1 Morfología

La forma, el tamaño y la distribución son especialmente importantes en la determinación de las características de las partículas, en general difieren en un amplio rango, por lo cual es imposible la medición individual, no obstante, se usan muestras para determinar estos parámetros que ejercen gran influencia en las propiedades del material.

### 2.3.1.1.1 Forma

La forma es importante para determinar las características del procesamiento a usar. En general para tratamiento de polvos los términos más usados para su clasificación son tales como esferoides, cúbicas, prismáticas, nodulares, laminares, aciculares, dendríticas, angulares, inclusive algunas son porosas o parcialmente huecas [ 5 ].

Evidentemente, la forma ideal es la *esférica*, sin embargo por el tipo de fabricación no es posible obtenerlas, entonces por lo menos es deseable que tengan la forma más homogénea posible; esto le confiere buenas propiedades de fluencia permitiendo una mejor compactación, más aún, determina un mayor número de puntos de contactos entre sí, resultando en un menor volumen de poros y aumenta la velocidad de sinterizado.

### 2.3.1.1.2 Tamaño de la partícula

Se disponen de diversos métodos para la medición del tamaño de las partículas tales como por microscopía óptica, sedimentación, por difracción de rayos X, etc.[ 6 ]. Se seleccionó el método de tamiz según norma ASTM D1921-96 [ 7 ] Método "A". Un set de mallas o tamices desde 63  $\mu\text{m}$ . hasta 1400  $\mu\text{m}$ . de diámetro de abertura fueron ensayados. El diámetro promedio de las partículas fue calculado según la ecuación 2.5 y el promedio obtenido se muestra en la tabla 2.1:

$$D_m = \sum (P_i \times D_i) \quad (2.5)$$

donde:

$D_m$  = diámetro promedio de las partículas en micras

$P_i$  = porcentaje del material retenidos en las mallas

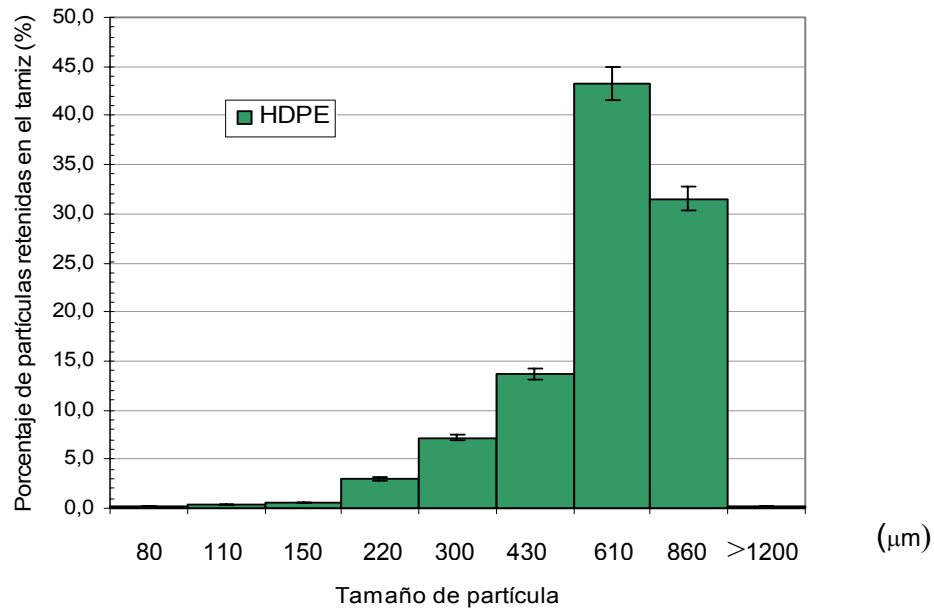
$D_i$  = promedio del tamaño de partícula por cada tamiz en micras.

<b>HDPE</b>	<b>TAMAÑO DE PARTICULA <math>\mu\text{m}</math></b>
<b>PROMEDIO</b>	<b>620.92</b>

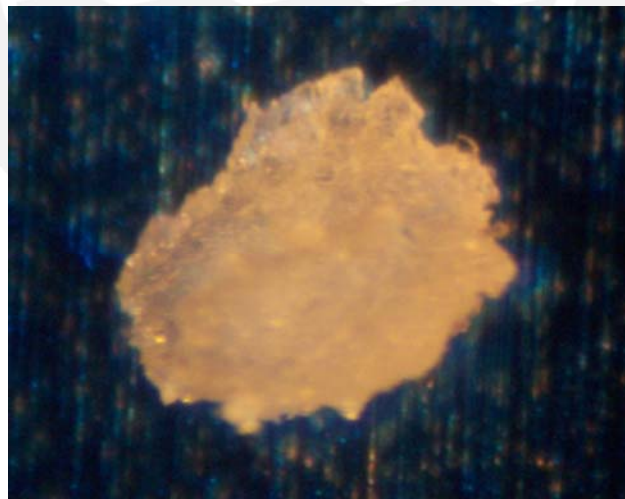
**Tabla 2.1** Tamaño promedio de la partícula

### 2.3.1.1.3 Distribución de las partículas

Los resultados de los datos obtenidos en el laboratorio se muestran en la figura 2.5 así como una fotografía obtenida desde el estereoscopio de una partícula en la figura 2.6.



**Figura 2.5** Distribución del tamaño de partículas de HDPE



**Figura 2.6** Microfotografía de una partícula de HDPE ( x 100 )

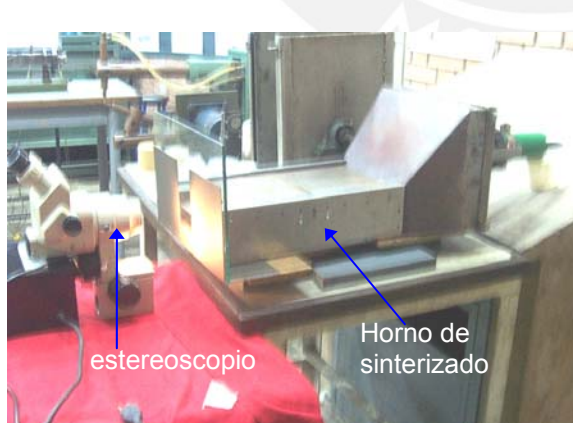
### 2.3.1.2 Índice de fluidez ( MFI )

La procesabilidad está muy relacionada con su índice de fluidez. El MFI fue medido según norma ASTM D 1238 [ 8 ]. El test fue realizado a 190°C con una carga de 2,16 kg. El MFI obtenido para la muestra de HDPE fue 2,8 [ 9 ].

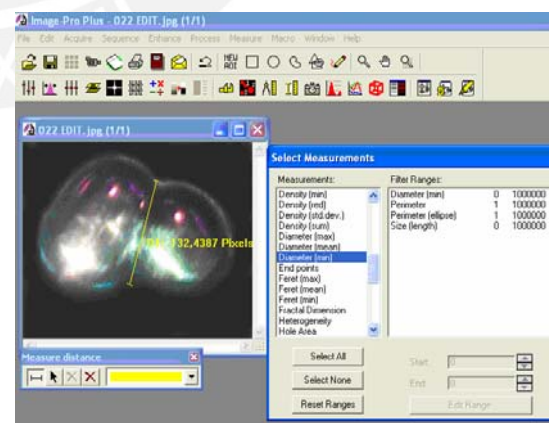
### 2.3.2 Equipo

El componente principal es el *horno de sinterizado* (“hot stage”), que trabaja en ausencia de presión y de esfuerzos de corte.

El horno se diseñó y construyó para realizar específicamente estos ensayos. Se compone de una estructura de acero inoxidable, en cuyo interior se encuentra la cámara de calentamiento o de sinterizado, ésta es calentada por un inyector de aire caliente provisto de resistencias eléctricas, un ventilador y un sistema para graduar la cantidad de calor constante que puede fluir, este sistema es similar al usado por los equipo de rotomoldeo. La temperatura en el material es controlada por una termocupla insertada hasta la cámara y está en contacto con el material. El horno tiene la pared superior de vidrio templado resistente a altas temperaturas y es desmontable, lo que nos permite instalar el vidrio en posición superior (posición básica) o lateral para tomas transversales como muestra la figura 2.7, con el objetivo de observar lo que sucede dentro de la cámara de sinterizado por medio de un estereoscopio Brunel equipado con una cámara digital Kodak. Ésta envía las imágenes digitalizadas al ordenador donde se realizan las mediciones. Cada imagen es captada junto a una medida referencial conocida (longitud 0,3 mm) que es utilizado como escala de calibración. Mediante el uso del software para análisis de imágenes Image-Pro Plus 6, se obtienen las medidas de los parámetros de las partículas. Ver figura 2.8.



**Figura 2.7** Horno de sinterizado. Montaje para tomas transversales



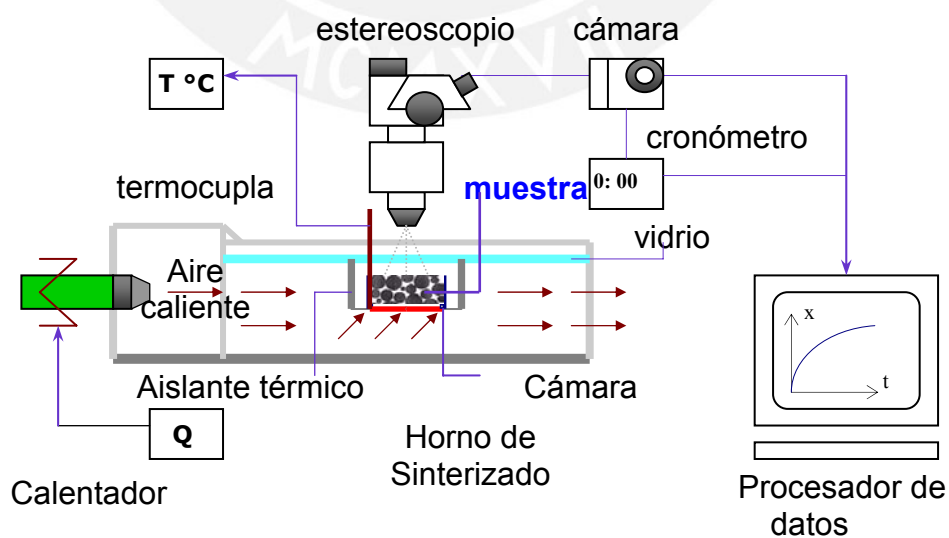
**Figura 2.8** Medición de los parámetros en las imágenes

### 2.3.3 ESTUDIO DEL SINTERIZADO DE DOS PARTICULAS NO ESFERICAS DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD

El objetivo del ensayo es el estudio experimental de la coalescencia de dos partículas del polímero, que se constituye en la fase inicial de los procesos de sinterizado.

#### 2.3.3.1. Procedimiento

El proceso de sinterizado isotérmico de un par de partículas se hizo de acuerdo a la siguiente técnica (una modificación de los métodos reportados en la literatura [10-12]): Dos partículas aisladas de polietileno colocadas en un portaprobetas fueron puestas cuidadosamente en la cámara de calentamiento dentro del horno que está equipado con un estereoscopio óptico con una cámara digital. La figura 2.9 detalla el arreglo de cada instrumento. Las dos partículas son aproximadamente de igual tamaño y están en contacto una con la otra inicialmente en un punto y están posicionadas en el centro del campo visual. El horno previamente calentado llega rápidamente a la temperatura de ensayo de  $130^{\circ}\text{C}$ , temperatura de fusión del polímero, manteniéndose constante. Las fotografías fueron tomadas en intervalos cortos de tiempo sin interrumpir el proceso. Las imágenes fueron registradas y las mediciones geométricas se realizaron en el computador.



**Figura 2.9** Esquema del aparato experimental para ensayos de sinterizado



### 2.3.3.2. Resultados y discusión

Se midió el desarrollo del factor de sinterizado y el área relativa, las partículas fueron puestas en su forma natural (como fueron recibidas) sin ningún tratamiento previo ni compactación.

La temperatura de ensayo fue de  $130 \pm 3$  °C, medida por una termocupla instalada en el portamuestras (acero inoxidable de 5x5 mm).

Las fotografías registradas del sinterizado de dos partículas se muestran en la [figura 2.10](#), tomar como base la secuencia teórica que se representa en la [figura 1.2](#).

La secuencia de la prueba fue como sigue:

Se inició a un tiempo cero (0 segundos) donde las partículas fueron alineadas y puestas en contacto en un punto. El radio inicial promedio de las partículas es aproximadamente 300  $\mu\text{m}$ .

En los primeros instantes no se observa aparentemente ningún cambio físico, sólo contacto sólido, sin unión.

A 130 °C, el primer punto de aspecto transparente aparece a 1 minuto y 40 segundos, a partir del cual ambas partículas cambian de estado, volviéndose transparentes totalmente a los 2 minutos – estado amorfo del polímero-. Tal como se puede observar, hasta ese momento no se realizan cambios en su forma o dimensiones sin embargo el cuello se empieza a formar, es decir la unión por sinterizado empieza a efectuarse alcanzando en sus inicios valores de 50  $\mu\text{m}$  en el radio del cuello.

A partir de los 3 minutos es la etapa más crítica del proceso. Las partículas cambian su forma y disminuye el área superficial en cada una de ellas, siendo ésta una de las características más importantes y a la cual se le prestará una especial atención. Las partículas que en un inicio son de formas irregular, adoptan una forma esférica y se acelera el desarrollo del cuello (aumentando el factor de sinterizado) llegándose a obtener medidas entre 285 – 300  $\mu\text{m}$  en su etapa final (tiempo 6 minutos, 10 segundos). La forma inicial y la posición relativa entre las partículas son aspectos que juegan un rol importante para el nivel de coalescencia.



**Figura 2.10** Fotomicrografías del sinterizado de dos partículas de HDPE , T = 130°C

Las partículas debido al calor liberan tensiones producidas por procesos anteriores (por ejemplo de molido) y como resultado del sinterizado forman una nueva partícula de aspecto esferoide con menor área de superficie. En el ensayo el radio final alcanzado fue  $300 \mu\text{m}$ , en cuanto al área superficial su pérdida llega al 40 % de la inicial tal como se detalla en un análisis posterior en la página 34.

Este momento del proceso es el primer paso y el fenómeno de coalescencia se extiende a todo el sistema de partículas.

### 2.3.3.3. Evolución del Factor de Sinterizado

Los datos fueron obtenidos en el laboratorio a partir del monitoreo de la evolución del cuello de sinterizado de las partículas de HDPE para una temperatura de  $130^\circ\text{C}$ . La evolución del factor de sinterizado ( $X/a_0$ ) versus el tiempo y de la distancia "L" (definida en la figura 2.2) se muestra en la figura 2.11.

Adicionalmente se ensayó a  $110^\circ\text{C}$  repercutiendo solo en un retardo del proceso. En las mediciones se toma en cuenta la irregularidad en forma y tamaño de las partículas. De este modo al realizar las mediciones del cuello, es importante anotar que la disposición de las partículas es asimétrica, y de acuerdo a lo definido previamente el radio "X" se considera la mitad del cuello total de sinterizado, ver figura 2.2.

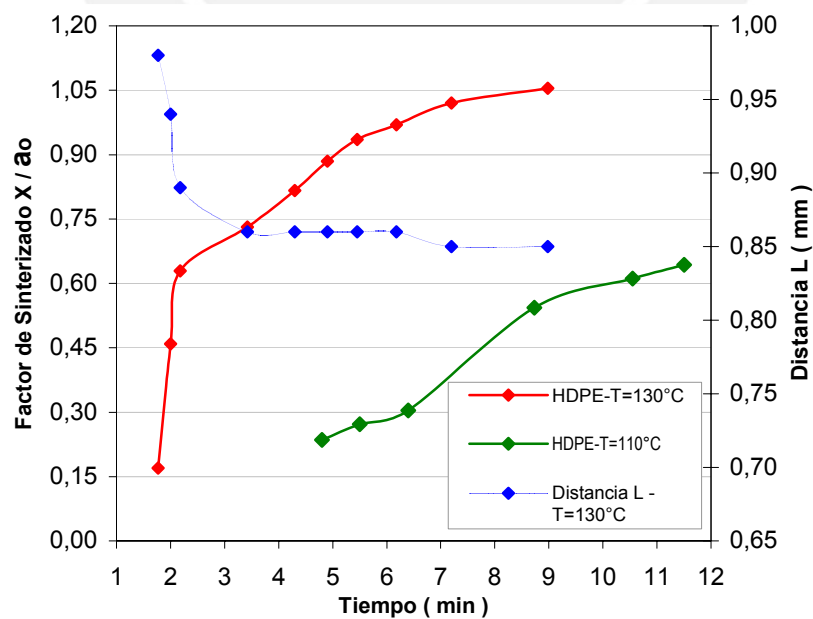
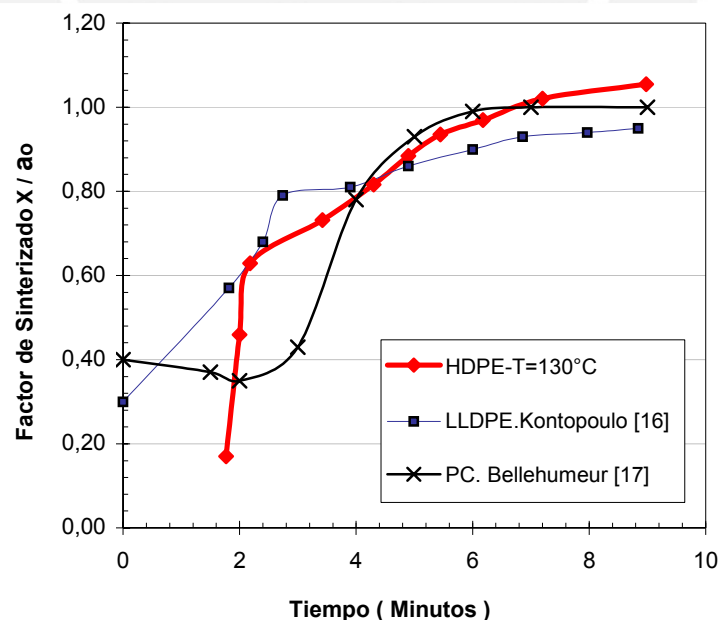


Figura 2.11. Desarrollo del factor de sinterizado en el tiempo.

### 2.3.3.4. Comparación de los datos con trabajos previos

Fueron revisados estudios previos sobre el factor de sinterizado [12-15]. Resulta importante comparar los resultados de nuestra experiencia con los resultados de otros materiales registrados en la literatura. La figura 2.12 representa el desarrollo del factor de sinterizado del HDPE obtenidos en la presente investigación a 130°C, comparados con los encontrados para la resina polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), trabajo realizado por Kontopoulo et.al. [16] y el policarbonato ( PC ) de Bellehumeur et.al. [17].

El HDPE presenta un retardo inicial en el desarrollo del factor de sinterizado, sin embargo la razón de crecimiento cuando se activa el proceso de sinterizado es mayor, alcanzando en los mismos tiempos, después de muchas repeticiones razones hasta de  $X / a_0 = 1,16$  , muy cercanos al ratio teórico máximo calculado para las partículas esféricas ideales, que según German [ 2 ] es de  $X / a_0 = 1,26$ . Sin embargo la forma y distribución de las partículas, influyen en los valores que esta razón puede alcanzar, es decir, la forma de las partículas, su posición relativa, el tamaño, las propiedades de los materiales determinan junto con la temperatura los factores finales del sinterizado.

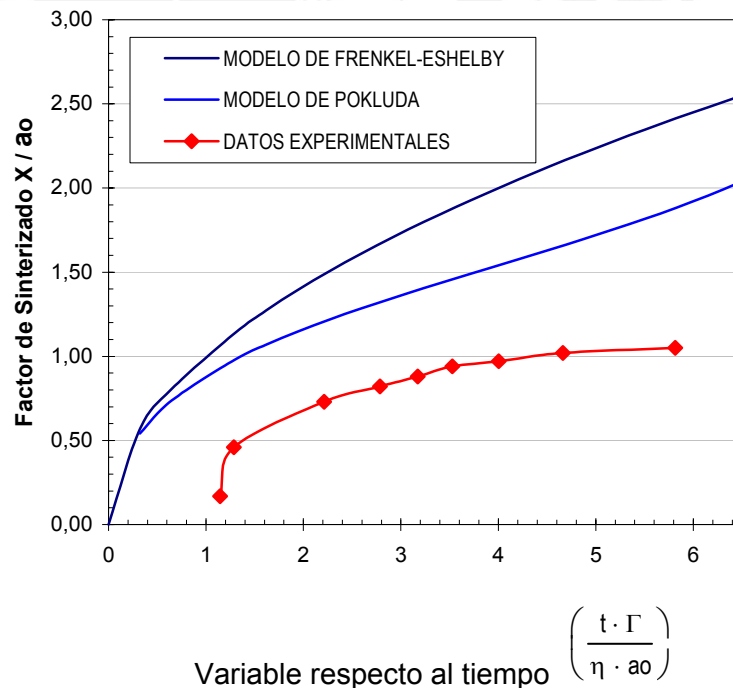


**Figura 2.12** Comparación del factor de sinterizado del HDPE con otros materiales.

### 2.3.3.5. Comparación de los datos con los modelos teóricos de Frenkel y Pokluda

Los modelos de Frenkel y Pokluda tratados en las secciones 1.4.1 y 1.4.5, respectivamente son comparados con los datos experimentales. Los valores del factor de sinterizado, tiempo, radio inicial son los de nuestros experimentos.

Las propiedades de tensión superficial en el polietileno de alta y baja densidad (HDPE y LLDPE) son similares y relativamente constantes con la temperatura por lo que se consideró  $\Gamma = 0.02709 \text{ N/m}$  [18,19]. Caso distinto sucede con la viscosidad que si tiene variaciones. Solo con fines de comparación se asumió el valor de la viscosidad  $\eta = 8539 \text{ Pa.s}$  tomada de la literatura [19], ingresándola como una constante en el cálculo de las curvas de la figura 2.13, en ella observamos que la tendencia es similar, cuantitativamente se acerca al modelo modificado de Pokluda et.al. quien sugirió el uso parámetros viscoelásticos en los polímeros.



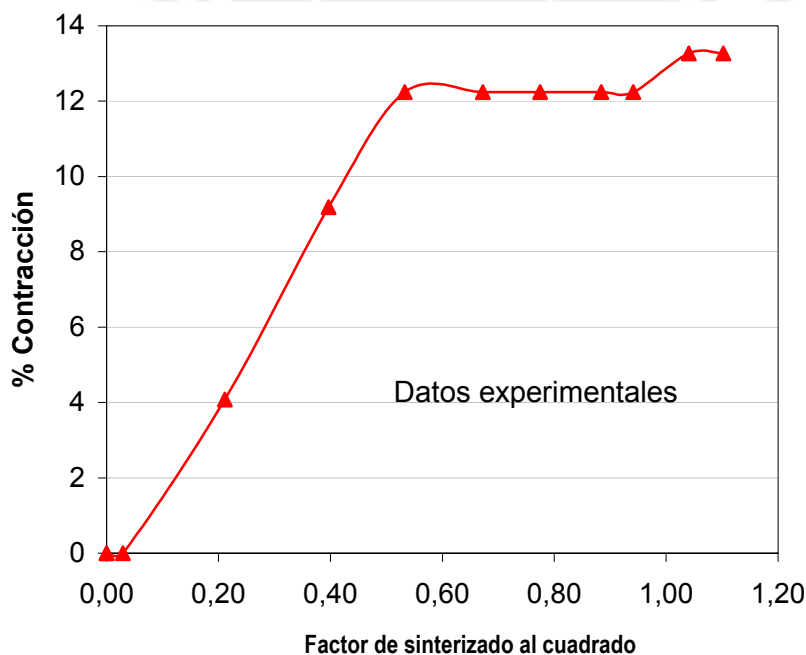
**Figura 2.13.** Comparación de los datos experimentales con los modelos de sinterizado, para HDPE,  $T=130^\circ\text{C}$ ,  $a_0=294 \mu\text{m}$

La no esfericidad de las partículas juega un rol importante en esta desviación pues la morfología [11] según lo experimentado es preponderante en el proceso de

coalescencia y de los ratios finales, en tanto que los modelos teóricos se basan en la idealización de la esfericidad de las partículas.

### 2.3.3.6. La contracción del material en el sinterizado.

El estudio de la contracción del material se hace necesario para los procesos donde ocurre el sinterizado, los fabricantes que requieren dimensiones precisas hacen lo posible por evitar la contracción durante la manufactura. Este fenómeno conlleva a sobredimensionar los materiales originales para lograr que las dimensiones resultantes se encuentren en rangos aceptables según las tolerancias lo requieran. Hay algunas aproximaciones como la mostrada en la ecuación 2.4 [2,3] que relacionan la contracción con el factor de sinterizado, la curva experimental está en la figura 2.14 donde el porcentaje de contracción para este ensayo nos dan valores alrededor del 13.5 %.



**Figura 2.14.** Diagrama contracción versus factor de sinterizado al cuadrado

### 2.3.3.7. El área superficial en el proceso de sinterizado.

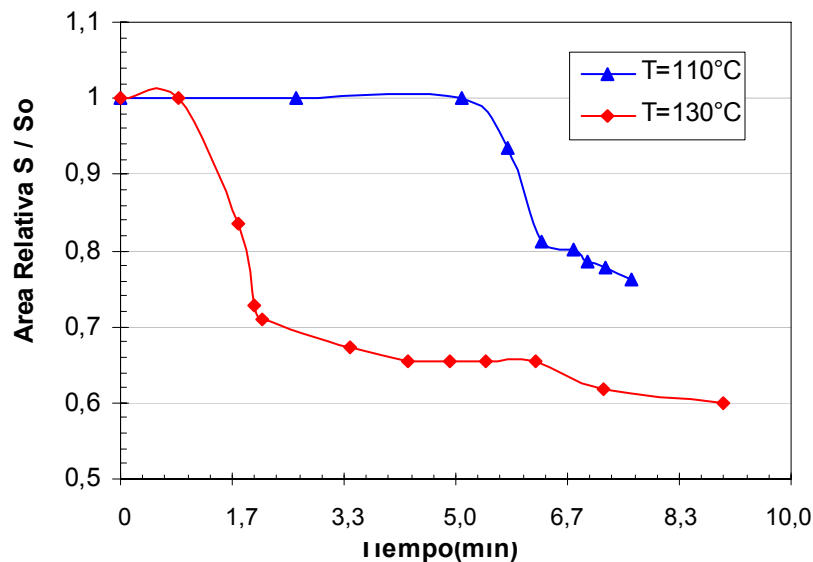
Una de las características fundamentales del sinterizado es la disminución del área superficial, debido a las fuerzas capilares [1-3, 10,13].

Para describir este aspecto se define el **Área específica "S"** como el área de la superficie de la partícula dividida entre su masa, cuyas unidades están en  $m^2/g$ .

Entre las técnicas para realizar estas mediciones se encuentran el método de absorción y de permeabilidad de gas. Sin embargo cuando las superficies son muy pequeñas o hay presencia de poros cerrados (burbujas) como son los productos del sinterizado, es posible usar la técnica de Microscopia Cuantitativa [2] que nos permite aproximar mediante mediciones directas y correlaciones [6] las áreas, esta técnica fue usada en este trabajo, tomando como base el parámetro de área proyectada definida en la sección 2.2.2.

Se define el área relativa como la razón entre el área específica a un determinado tiempo entre el área específica inicial  $S/S_0$ .

La figura 2.15 muestra la disminución del área relativa para dos temperaturas de ensayo, 110°C y 130°C.

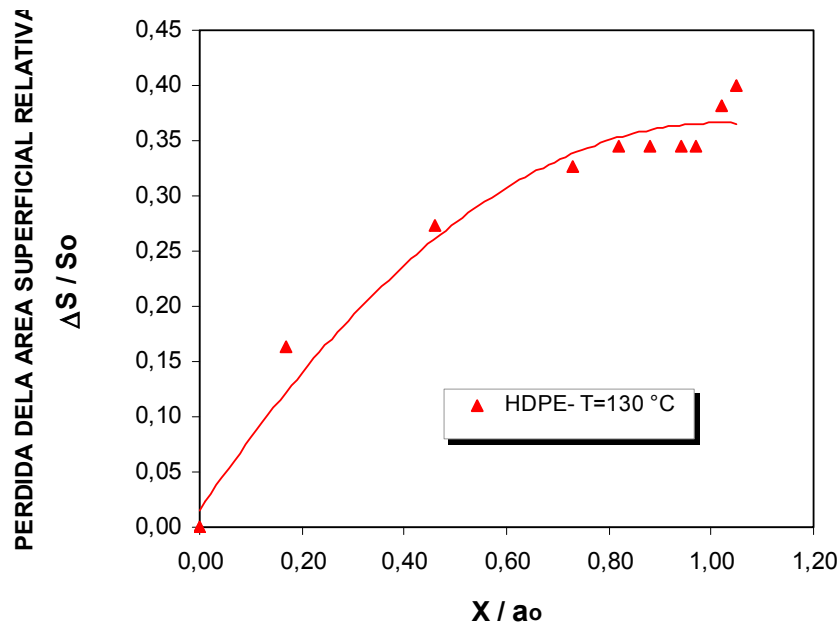


**Figura 2.15** Comportamiento del Área Relativa del HDPE a 130 ° C y 110 ° C.

Para 110°C de temperatura inicialmente la partícula está sin deformar por lo que el área prácticamente se mantiene constante. La disminución es dramática entre los tiempos 4 minutos 10 segundos. y los 5 minutos 30 segundos, intervalo en el cual se realiza el 79.2 % de la disminución total ( el cual es del orden de los 24 % respecto al área inicial ).

Para 130°C de temperatura esta disminución es más rápida, la zona crítica se ubica entre los 52 segundos donde inicia la disminución hasta los 4 minutos 18 segundos. Finalmente el área final resulta el 65 % del inicial.

Esta pérdida de área se puede apreciar en la figura 2.16 para la temperatura referencial de 130°C.



**Figura 2.16** Pérdida del área superficial versus factor de sinterizado

En esta primera etapa se reportan correlaciones teóricas entre el área relativa y el factor de sinterizado [ 2 ] :

$$\frac{\Delta S}{S_0} = - K_s \left( \frac{X}{a} \right)^M \quad (2.6)$$

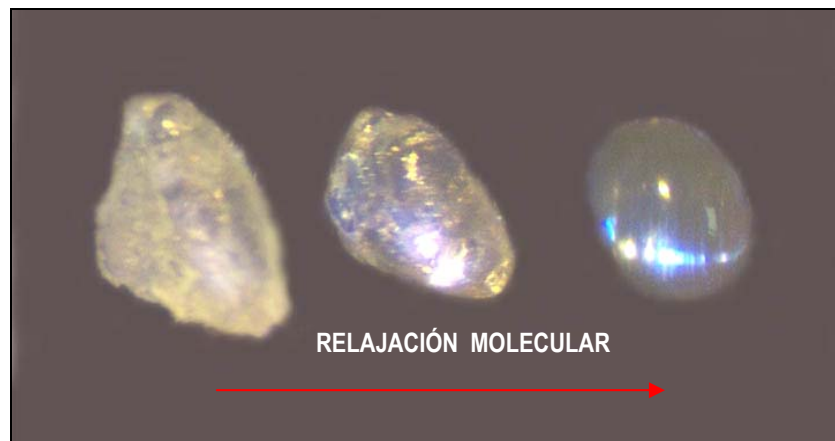
donde  $\Delta S/S_0$  es el cambio en el área superficial dividida entre el área original de la partícula sin sinterizar. La figura 2.16 muestra la relación entre la pérdida del área y el ratio del cuello de sinterizado. “M” es un exponente usualmente en el rango de 1,8 a 2 dependiente del mecanismo de transporte y la densidad del compactado inicial. Para nuestro caso se recomienda  $M=2$  por tratarse de un sinterizado controlado [ 2 ], el valor promedio para la constante  $K_s$  es 1,76 según los datos.

Esta reducción del área va acompañada durante el calentamiento del cambio de forma de la partícula que inicialmente se presenta irregular, sin embargo por su fabricación usualmente por molido esta conserva tensiones residuales.



En el laboratorio fue posible fotografiar con ayuda del estereoscopio como se observa en la figura 2.17, que muestra como la partícula no esférica se alivia de las tensiones mediante un relajamiento molecular excitado por el calentamiento conduciéndolo hacia la forma de mínima energía superficial, es decir, tendiendo a convertirse en una esfera.

El fenómeno descrito se extiende para numerosas partículas que en contacto entre sí forman multicapas, el estudio de este tema en las siguientes secciones.



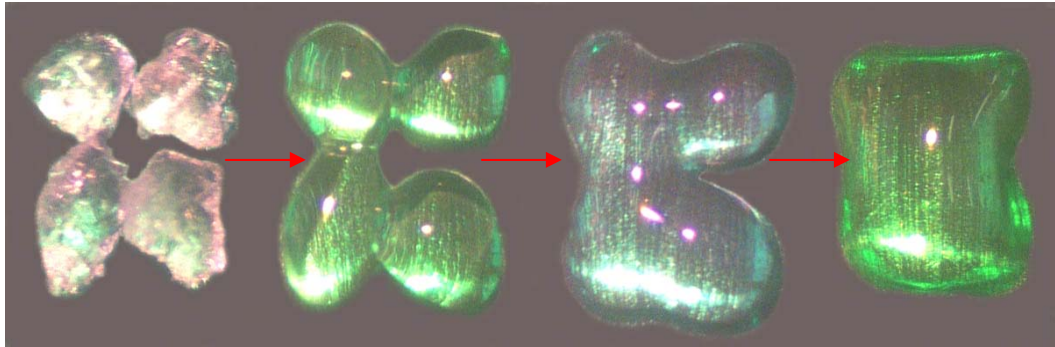
**Figura 2.17.** Relajación molecular. Microfotografías tomadas en el laboratorio.

#### 2.3.4 FASE INTERMEDIA: ESTUDIO DE LA DENSIFICACION

Esta fase es de vital importancia pues aquí se definen las propiedades mecánicas finales del producto. Para fines experimentales se planificó trabajar con capas de partículas en polvo del polímero, fase siguiente a la coalescencia de dos partículas donde las uniones aún son débiles, y a partir de éstas se suceden muchas interconexiones tridimensionales entre todas las partículas del sistema, es decir, cada partícula forma varios cuellos con otras circundantes, constituyendo un estrato o lecho de partículas.

Es en esta fase que se distinguen diversos fenómenos como la rotación de las partículas – figura 2.18 – para su reacomodo, la formación de burbujas en el interior del material que resulta determinante en la definición de las propiedades mecánicas

y su progresiva desaparición, que implica un aumento de la densidad del material, es la etapa definida como densificación.



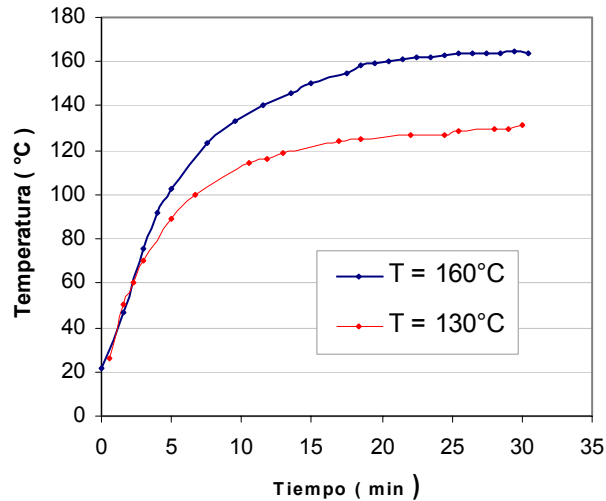
**Figura 2.18** Evidencia de la rotación y arreglo de un sistema de partículas

#### 2.3.4.1. Procedimiento

El experimento se realizó con un arreglo similar al ensayo anterior, ver figura 2.8, con la diferencia que se usó una capa de partículas de HDPE distribuidas uniformemente en el portaprobetas, a 130 °C. Adicionalmente se modificó el equipo para que sea posible la observación en forma transversal a la muestra instalándose el vidrio templado en una pared lateral del horno y focalizando el estereoscopio de forma horizontal, figura 2.19. Una precaución para este tipo de ensayos es el cuidado del nivel de vapor generado por el calentamiento que puedan afectar la visibilidad por lo que la cámara debe tener una vía discreta de ventilación. Las fotografías fueron tomadas en intervalos cortos de tiempo llevando un registro de tiempo y temperatura. Se hicieron cinco repeticiones de esta prueba. El tiempo donde se estabiliza la temperatura del horno es de 20 minutos, figura 2.20.



**Figura 2.19** Uso del estereoscopio para monitorear sinterizado



**Figura 2.20** Comportamiento del horno de sinterizado.

### 2.3.4.2. Resultados y discusión

Uno de los aspectos más importantes de este ensayo es que muestra con claridad cómo se forman las burbujas en el material y cómo son eliminadas.

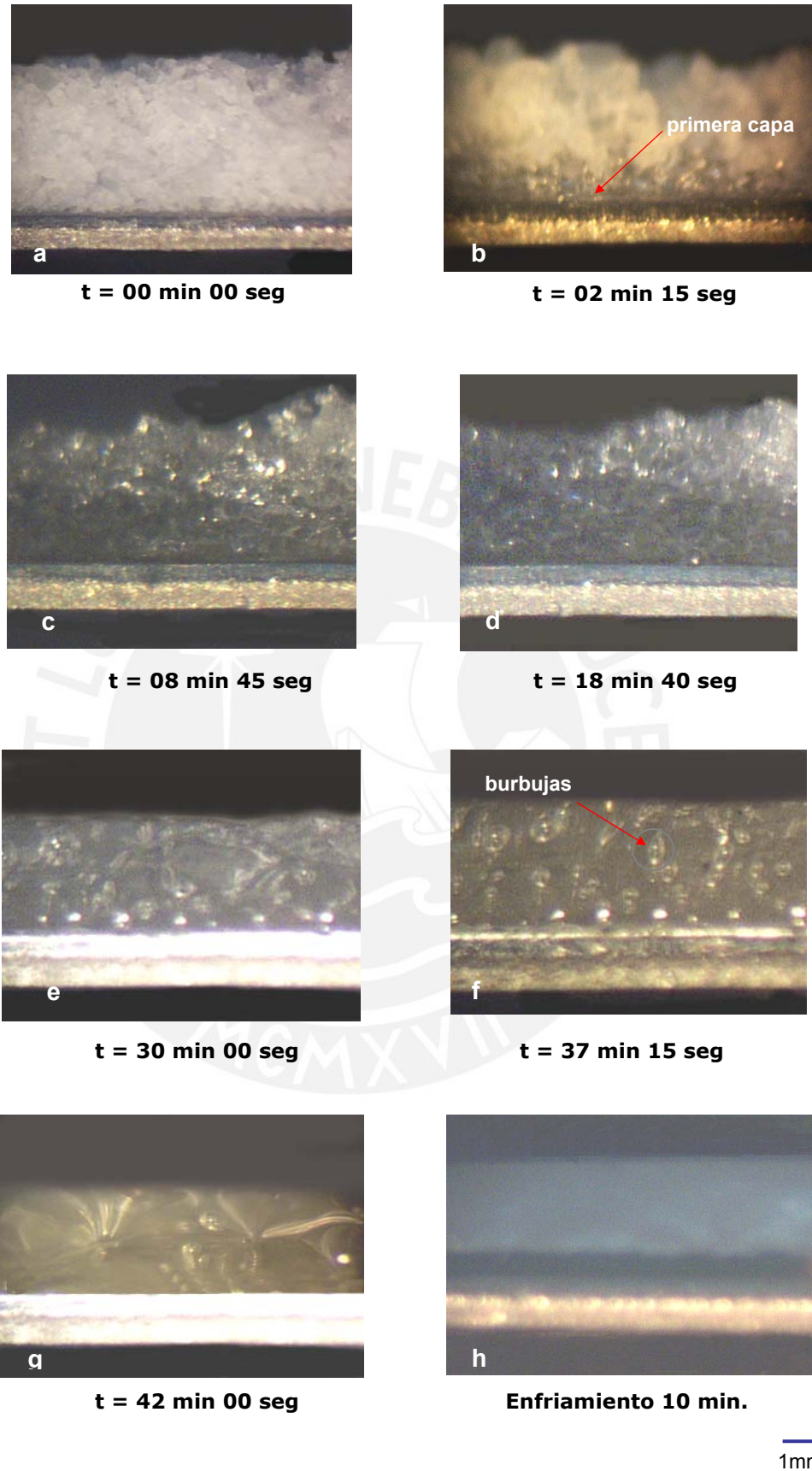
La figura 2.21 presenta la secuencia de eventos que se suceden en el tiempo de vida de una burbuja y cómo el material se va consolidando.

El calentamiento de la muestra se realiza desde la base metálica de la cámara de sinterizado, la cual recibe calor por convección desde la fuente de calor de aire caliente del equipo y a su vez transfiere el calor por conducción a través de la pared de acero inoxidable hacia el material. En esta etapa se realiza la coalescencia entre las partículas adyacentes a la base de metal, mientras que las partículas superiores no sufren mayor variación, ver figura 2.21 (a) y (b).

Luego de un intervalo de tiempo, la primera capa de HDPE se funde y el calor se transfiere por conducción a través de ella provocando el colapso de las partículas que están encima, empezando la coalescencia de la siguiente capa, figura 2.21(c).

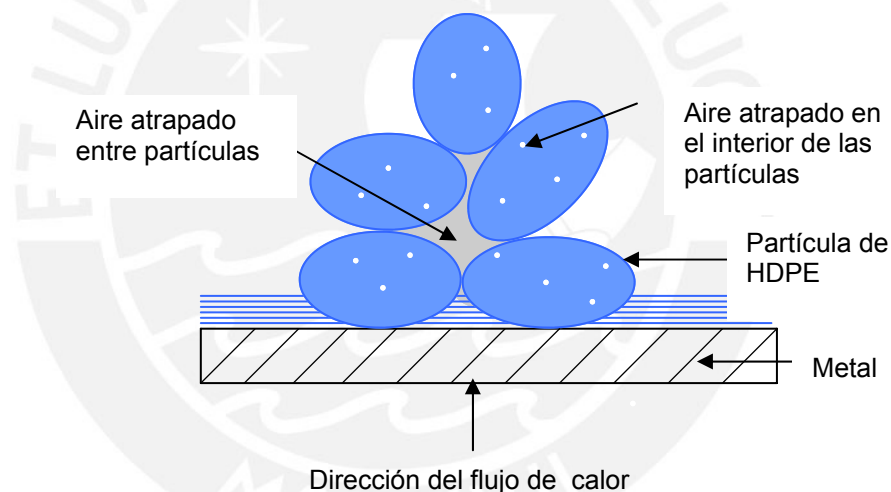
El aire que existe entre las partículas es empujado, sin embargo una porción de éste se queda en el camino, quedando atrapado en el material formándose las burbujas, lo cual es indeseable, pues perjudica la resistencia del material.

Es importante distinguir que en determinado momento existen tres fases en forma simultánea según las fotografías obtenidas figura 2.21 (d) en forma similar acuerdo a lo que reporta la literatura [ 20-23 ], separadas de la siguiente manera: una capa



**Figura 2.21** Densificación y formación de burbujas en el material. Fotografías tomadas en el laboratorio de Polycom.

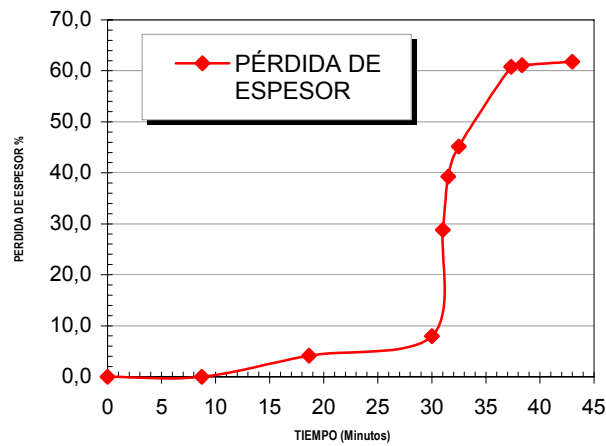
inferior de polietileno sinterizado, una intermedia de partículas en coalescencia inicial y una superior que aún no presenta modificaciones. Cuando se llega a sinterizar todo el material, figuras 2.21 (e), (f) y (g) el espesor disminuye notablemente, sin embargo, tal como se señala en la secuencia de fotos existen burbujas en el material, que tuvieron su origen en el aire atrapado entre las partículas y en algunos casos dentro de las mismas como se esquematiza en la figura 2.22, para poder eliminarlas o reducirlas es necesario alargar el ciclo del proceso y/o aumentar la temperatura, esto está limitado por degradación del polímero, como consecuencia los productos obtenidos por rotomoldeo conservan siempre un mínimo de burbujas que se convierte en una característica propia de estos materiales.



**Figura 2.22** Esquema de la formación de burbujas en el material [23].

### 2.3.4.3 Variación del espesor de la muestra

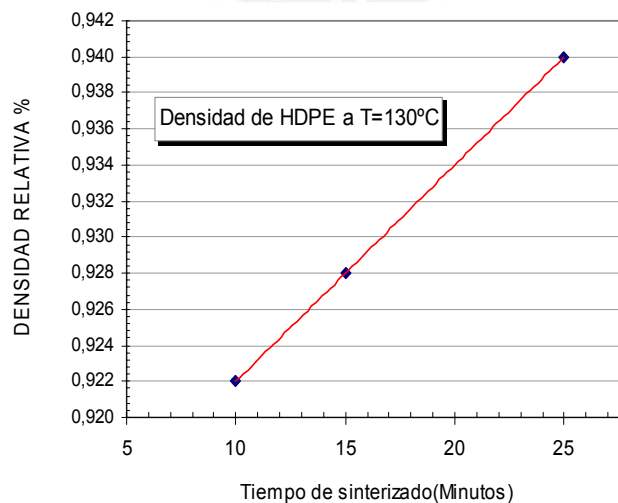
De la muestra fotografiada en el horno de sinterizado se midió la pérdida que experimenta el espesor de la muestra que llega al orden de los 60 % del espesor inicial, ver figura 2.23. Este parámetro obtenido es de particular importancia y se debe tomar en cuenta en el dimensionamiento de la fabricación de un elemento por sinterizado.



**Figura 2.23** Pérdida del espesor de la muestra durante el ensayo.

### 2.3.4.4 Variación de la densidad relativa de la muestra

La densidad relativa o gravedad es determinada midiendo la masa del plástico sólido en el aire para luego ser sumergido en agua destilada donde además se toma su masa aparente, según la ASTM – D 792[ 24 ] la misma que indica su cálculo. En nuestro caso se usó probetas circulares de 10 mm de diámetro y 5 mm de espesor. Para probetas de HDPE puro, se consiguió tomar medidas interrumpiendo el proceso en varios tiempos obteniendo como resultado que la densidad promedio puede llegar a los 0.94%, ver figura 2.24. Este aumento de la densidad relativa le otorga el nombre a esta etapa del sinterizado llamado de densificación. Los resultados verifican los datos obtenidos en trabajos previos de Polycom [25] y siguiendo los procedimientos utilizados en la citada referencia.



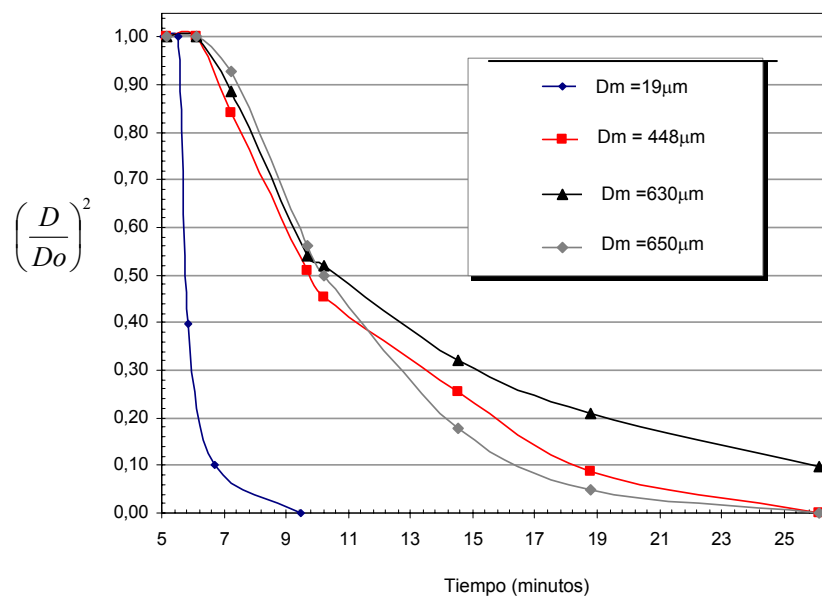
**Figura 2.24** Aumento de la densidad en una probeta

### 2.3.5 FASE FINAL

En la fase final no se observa mayor cambio en la densidad del material, se caracteriza principalmente porque en esta etapa el material se consolida, desapareciendo las burbujas o en todo caso minimizándose su presencia tanto en el interior como en la superficie del material, así el íntimo contacto logrado en las fases previas deben completarse para evitar los vacíos intra-partículas e inter-partículas evitando futuras fallas atribuidas a una incompleta consolidación fenómeno denominado como “defectos de fusión” (fusion defect) [26].

#### 2.3.5.1 Reducción de los poros en el material

Muchos son los factores que intervienen en el proceso de eliminación de las burbujas interiores y las porosidades del material, las principales son la geometría y el tamaño de las partículas, la viscosidad del polímero, los aditivos, la superficie del molde, la temperatura, el tiempo de vida, la atmósfera dentro del molde, la tensión superficial, etc. [27]. Los resultados del tamaño de los poros encontrados se muestran en la figura 2.25.



**Figura 2.25** Comportamiento de las burbujas en el tiempo de sinterizado.

La mayoría de las burbujas desaparecen, pero quedan un porcentaje mínimo en el material. Se midió los diámetros de los poros en el horno de sinterizado, resultados

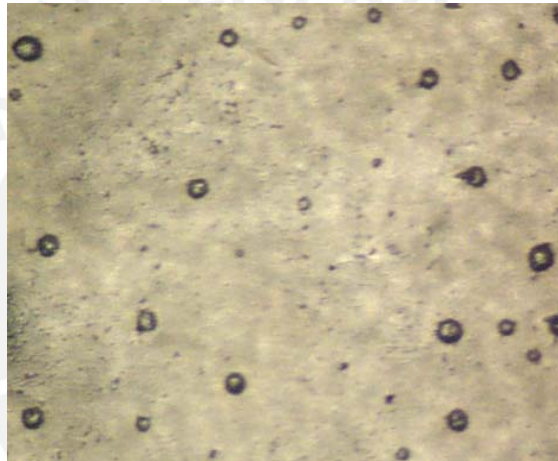
que se presentan en la figura 2.25 donde se registra la variación del parámetro

$\left(\frac{D}{D_0}\right)^2$  versus el tiempo de sinterización, donde:

D = diámetro del poro en el tiempo y

$D_0$  = diámetro inicial del poro.

Son importantes también las otras variables, así se reportan trabajos que inciden en optimizar variables de tiempo del sinterizado [28], las propiedades mecánicas de los productos [29] o la introducción de una presión de compactación en los procesos como se observa en las figuras 2.26 y 2.27.



**Figura 2.26** Muestra de una superficie del material sin compactar y con un corto tiempo de sinterizado.



**Figura 2.27** Superficie de un material compactado y tiempo adecuado.



## 2.4 REFERENCIAS

- [ 1 ] German, Randall M., “ Sintering Theory and Practice ”, *Jhon Wiley and Sons Ltd.* , USA , pp. 41, 46 ( 1996 ).
- [ 2 ] Exner, H.E and Artz, E., “ Sintering Processes”, *R.W.Cahn and P. Haasen eds. Physical, Metallurgy, Chapter 31*, Elsevier Science, pp.2637 ( 1996 ).
- [ 3 ] Chaudhary, B.I.; Takács, E. and Vlachopoulos, J., “Processing Enhancers Rotational Molding of Polyethylene “, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 41, No. 10 , pp. 1732, October ( 2001 ) .
- [ 5 ] Arai, Yasuo , “ Chemistry of Powder Production “, *Chapman and Hall Ltd.*, pp. 213-216, London, UK ( 1996 ).
- [ 6 ] Allen, Terence, “ Particle Size Measurement “, *Chapman and Hall Ltd.*, London, pp.48-49, UK ( 1968 ).
- [ 7 ] ASTM D 1921–96, “Standard Test Methods for Particle Size (Sieve Analysis) of Plastic Materials “, *American Society for Testing and Materials*.
- [ 8 ] ASTM D 1238, “ Standard Test Method for Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer “, *American Society for Testing and Materials*.
- [ 9 ] Torres, F.G., Cubillas, M. L. and Dienstmaier, F.J. , “ Melt Densification Studies of Polymeric Powder Beds Filled with Natural Fibres ”, *Annual Meeting of the Polymer Processing 19<sup>th</sup> PPS-20*, Akron, Ohio, USA, June ( 2004 ).
- [10] Rosenzweig, N. and Narkis, M., “ Sintering Rheology of Amorphous Polymers “, *Polymer Engineering and Science*, Vol.21, No.17, pp 1167, December ( 1981 ).
- [11] Siegmann,A.; Raiter, I. and Narkis, M., “Effect of Powder Particle Morphology on the Sintering Behaviour of Polymers”, *Journal of Materials Science*, Vol.21 Chapman and Hall, pp. 1180 – 1181 ( 1986 ).
- [12] Hambir, S. and Jog, J.P., “ Sintering of Ultra High Molecular Weight Polyethylene”, *Bulletin of Materials Science, Indian Academy of Science*, Vol.23, No.3, pp. 222, June ( 2000 ).

- [13] Rozenweig, N. and Narkis, M. , “ Coalescence Phenomenology of Spherical Polymer Particles by Sintering ”, *POLYMER*, Vol.21, pp.988 – 989, September ( 1980 )
- [14] Rozenweig, N. and Narkis, M., “Sintering Rheology of Amorphous Polymers “, *Polymer Engineering and Science*, Vol.2, No.17, pp.1167- 1170, September (1980).
- [15] Bellehumeur, C.T.; Bisaria, M.K. and Vlachopoulos, J. , “ An Experimental Study and Model Assessment of Polymer Sintering“, *Polymer Engineering and Science*, Vol.36, No.17, pp.2198 - 2207, ( 1996 ).
- [16] Kontopoulou, M.; Takács, E.; Bellehumeur, C.T. and Vlachopoulos, J., “Resins for Rotomolding: Considering the Options “, *Plastics Engineering*, pp. 29, (1998).
- [17] Bellehumeur, C.T. and Vlachopoulos, J., “Polymer Sintering and its role in Rotational Molding “, *ANTEC*, pp. 112, (1998).
- [18] Wu, S. “Polymer Interface and Adhesion”, M. *Dekker*, N.Y. (1982).  
Referencia de Bellehumeur et.al. [19], pp. 278.
- [19] Bellehumeur,C.T.; Kontopoulo, M. and Vlachopoulos, J., “The Role of Viscoelasticity in Polymer Sintering “, *Rheologica Acta* , Vol.37, No.3, Steinkopff Berlag, pp. 272 , ( 1998 ) .
- [20] Kontopoulou ,M. and Vlachopoulos, J. ,“ Melting and Densification of Powders”, *Polymer Engineering and Science*, Vol.41, No.2, pp. 157 – 159, February ( 2001 ).
- [21] Kontopoulou, M. and Vlachopoulos, J., “ Bubble Dissolution in Molten Polymers and its Role in Rotational Molding”, *Polymer Engineering and Science*, Vol.39, No.7, pp. 1190, July ( 1999 ).
- [22] Bellehumeur, C.T. and Tiang, J.S., “ Simultaion of Non - Isothermal Melt Densification of Polyethylene in Rotational Molding”, *Polymer Engineering and Science*, Vol.42, No.1, pp. 217 – 218, Jan. ( 2002 ).
- [23] Crawford, R.J. and Scott, J.A.,“The Formation and Removal of Gas Bubbles in a Rotational Moulding Grade of PE”, *Plastics and Rubber Processing and Applications*, Vol.5, No.2, pp.89, (1987).

- [24] ASTM D 792-91, “Standard Test Method for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement “, *American Society for Testing and Materials*.
- [25] Torres, F.G. and Carrillo, M., “A First Study of Sintering Behaviour of Natural Fibre Reinforced Polymer Systems”, *Polymer Processing 19<sup>th</sup> Annual Meeting PPS-19*, pp-3 Melbourne, Australia (2003).
- [26] Wu, J.J.; Bucley, C.P. and O’Connor, J.J., “ Processing of Ultra High Molecular Weight Polyethylene: Modelling the Decay of Fusion Defects”, *Department of Engineering Science, University of Oxford, UK*, pp. 3.
- [27] Crawford, R.J., “Process Control for Rotational Molding”, *Polymer Process Engineering*, pp. 55 – 64, (1997).
- [28] Cramez, M.C., Oliveira, M.J. and Crawford, R.J. “Optimization of the Rotational Moulding Process for Polyolefins”, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers*, 217,3, pp. 323 – 333, ( 2003 ).
- [29] Hambir, S.S., Jog, J.P. and Nadharni, V.M., “ Strength Development in Powder Processing of Poly ( Tetrafluoroethylene ) ”, *Polymer Engineering and Science*, Vol.34, No.13, pp. 1165 – 1169, ( 1994 ).

## CAPÍTULO 3

### Estudio Experimental del Sinterizado de Materiales

#### Compuestos: Sistema polímero – fibra natural

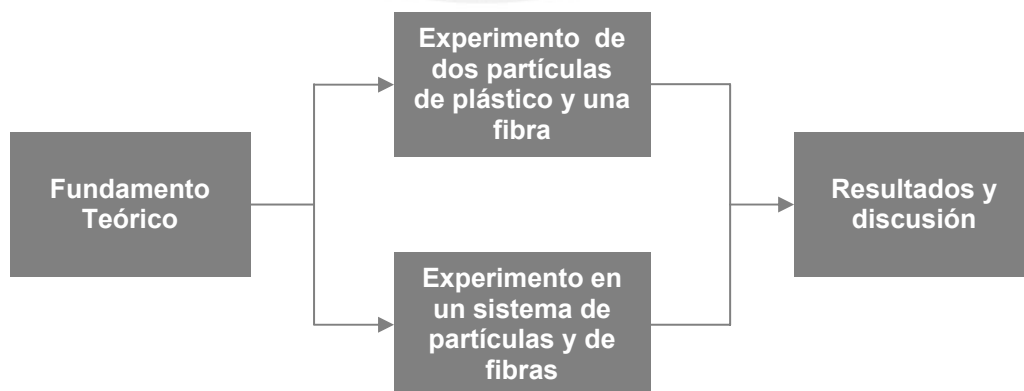
##### 3.1 INTRODUCCION

El campo de los materiales compuestos a base de termoplásticos reforzados con fibras naturales tiene en la actualidad un rápido crecimiento dentro de las aplicaciones industriales y en la investigación de nuevos materiales.

El tema que se desarrolla en este capítulo es el estudio de la influencia que tienen las fibras de refuerzo de origen natural en una matriz polimérica producida *por sinterizado*.

El capítulo contiene tres partes esquematizadas en la figura 3.1, una primera sección que contiene las definiciones teóricas más importantes de los materiales compuestos y dos secciones de carácter experimental que describen el análisis de dos sistemas: el sinterizado de dos partículas en contacto con una fibra y la densificación de una capa o lecho de numerosas fibras embebidas en partículas del polímero.

Los resultados de las experiencias revelan la importancia de la adherencia entre la fibra y la matriz, situación que será tratada en detalle en el capítulo siguiente.



**Figura 3.1** Esquema del estudio experimental de la influencia de las fibras en una matriz termoplástica.

## 3.2 PARTE TEORICA

### 3.2.1 Concepto de material compuesto

Un material compuesto puede ser definido como un material que tiene una o más fases químicamente distintas, las mismas que están separadas por una *interfase*. Asimismo, un compuesto se entiende como una mezcla de dos o más materiales, combinados para formar un nuevo material de ingeniería con propiedades diferentes a sus componentes puros, pudiendo ser obtenido por las combinaciones entre metales, cerámicos y polímeros; sintéticos y naturales como en el presente caso.

La fase continua en la mezcla es conocida como *matriz* y la fase dispersa son los componentes de rellenos o refuerzos. De forma general, las fibras absorben las cargas y se encuentran rodeadas de la matriz que las mantienen en posición adecuada, es decir la matriz actúa como un medio de transferencia de carga hacia las fibras. Por tanto, las fibras proporcionan una excelente resistencia y una buena adherencia de ellas con la matriz garantiza una alta calidad del material compuesto [ 1-3 ].

#### 3.2.1.1 Matriz de un compuesto

La matriz del compuesto es la fase continua y cumple un rol relevante en la eficiencia del material. A través de ella se aprovecha las virtudes que el refuerzo dispone. Muchas son las funciones que debe cumplir la matriz en un compuesto con fibras y son determinantes en el comportamiento mecánico del material reforzado. Pueden discutirse una gran variedad de funciones que cumple la matriz en un compuesto, consideremos algunas de ellas [ 4 ] :

- La matriz sujeta las fibras, manteniéndolas alineadas en las direcciones donde las tensiones son importantes. La capacidad del compuesto de resistir diferentes tipos de cargas es dependiente de la presencia de la matriz como un medio de transferencia de carga a las fibras y la eficiencia de esta transferencia está directamente relacionada con la calidad de la unión fibra – matriz.
- La matriz debe actuar como un aislante entre las fibras, de tal forma que estas actúen como entidades separadas.

- La matriz protegerá las fibras de daños de naturaleza mecánica y del ataque de elementos del medio ambiente. Esto último importante para las fibras naturales para evitar ataques de compuestos orgánicos. Para compuestos de matriz metálica o cerámica que operan a altas temperaturas, la matriz dará a las fibras protección al ataque de oxidación.
- Una matriz dúctil nos puede permitir un medio para retardar o eliminar la posibilidad de rotura que pueden producir fibras quebradas.
- Asimismo una buena calidad de la unión fibra – matriz es importante para incrementar la resistencia del compuesto.

### 3.2.1.2 El refuerzo

El refuerzo o fase dispersa son sustancias adicionadas para mejorar las propiedades y/o el costo. La geometría de esta fase es uno de los parámetros principales pues las propiedades mecánicas de estos materiales dependen de las formas y de las dimensiones del refuerzo. Se pueden considerar de dos tipos: partículas y fibras.

( i ) La adición de *partículas* tiene como objeto fundamental mejorar el costo del producto obtenido y en algunos casos las características del procesado, sin embargo las propiedades mecánicas de estos materiales compuestos no cambian de manera significativa.

( ii ) Las *fibras* pueden ser continuas o discontinuas:

Las fibras continuas soportan las tensiones aplicadas y se caracterizan porque estas cargas son usualmente en una dirección y de altos valores.

Las fibras discontinuas o cortas que son parte de esta investigación, a pesar de que no son capaces de producir niveles de refuerzo similares a las continuas presentan una gran versatilidad de procesamiento y ofrecen la posibilidad de producción de materiales con propiedades isotrópicas.

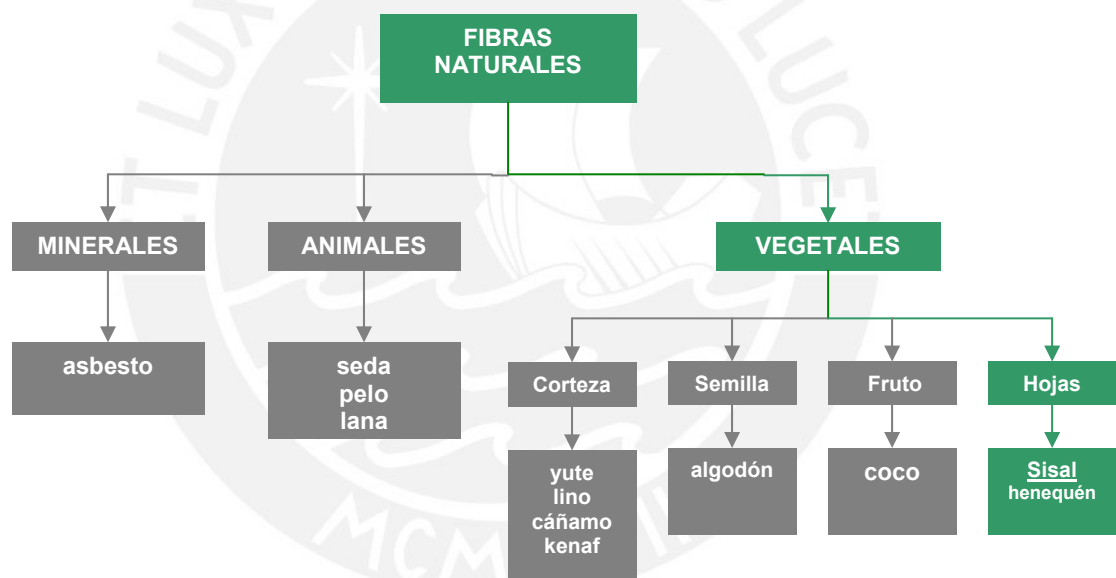
Las fibras típicamente usadas en compuestos de matrices poliméricas son: fibras de vidrio, carbono y boro. Recientemente son usadas fibras de Kevlar, polietileno y *fibras naturales*.

### 3.2.2 Las fibras naturales

Además de las fibras sintéticas, que son de uso común en los materiales compuestos, existen las fibras naturales que pueden ser de origen mineral, animal y en especial vegetal los que dan lugar a los llamados materiales biocompuestos. Otros recursos son los reciclados de papel, de madera, etc.

Las fibras vegetales naturales se caracterizan por ser rápidamente renovables, de bajo costo, ecológicos y biodegradables.

Dependiendo de la parte de la planta de donde son tomadas las fibras naturales pueden ser agrupadas en las clases de corteza, semilla, frutos y hojas. Ver figura 3.2. En prácticamente todos los casos la celulosa es el principal componente de las fibras vegetales [ 5 ].



**Figura 3.2** Clasificación de las fibras naturales.

#### 3.2.2.1 Composición química

Las fibras naturales están compuestas fundamentalmente de celulosa, hemicelulosa y lignina [6]. La composición química y los parámetros estructurales de algunas importantes fibras naturales están representados en la tabla 3.1.

Las fibras generalmente consisten de varias fibrillas de celulosa distribuidas helicoidalmente en una matriz amorfa de lignina y hemicelulosa, estas fibrillas se encuentran a lo largo de toda la longitud de la fibra.

Tipo de fibra	Celulosa	Lignina	Hemicelulosa	Pectina	Cera	Angulo espiral (Grado)	Contenido Humedad (Peso %)
Peso %							
Jute	61 – 71,5	12 - 13	13,6 – 20,4	0,2	0,5	8	12,6
Lino	71	2,2	18,6 – 20,6	2,3	1,7	10	10
Cáñamo	70,2 – 70,4	3,7 – 5,7	17,9 – 22,4	0,9	0,8	6,2	10,8
Kenaf	31 – 39	15 – 19	21,5	-	-	-	-
Sisal	67 – 78	8 – 11	10 – 14,2	10	2	20	11
Henequén	77,6	13,1	4 – 8	-	-	-	-
Algodón	82,7	-	5,7	-	0,6	-	-
Cáñamo	74,4	3,7 – 5,7	17,9 – 22,4	0,9	0,3	7,5	8

**Tabla 3.1** Composición química y parámetros estructurales de algunas fibras naturales importantes [ 7,8 ].

### 3.2.2.2 Tratamiento superficial

El principal inconveniente de las fibras naturales es su naturaleza hidrofílica lo que disminuye su compatibilidad con matrices poliméricas que usualmente son hidrofóbicas. Este aspecto de las fibras hace que los biocompuestos tengan una alta absorción de agua del medio ambiente y como resultado de ello aminore sus propiedades y aplicaciones. Por ejemplo la presencia de sustancias cerosas en la superficie de la fibra, la presencia de agua libre y grupos hidroxílicos contribuyen a reducir la capacidad de las fibras a desarrollar una buena adhesión con la matriz. Asimismo, el agua y la humedad causan contracción y un efecto plastificante en las fibras que se derivan en una inestabilidad dimensional y unas pobres propiedades mecánicas. Debido a la importancia del tratamiento de la superficie se han desarrollado diversos estudios para el mejoramiento de la superficie y volver el material técnica y económicamente aceptable [9,10]. Las superficies de las fibras pueden ser modificadas por métodos físicos y químicos.

Los métodos físicos comprenden procesos como estiramiento, calandrado, termotratamientos, descarga eléctrica (corona, plasma en frío), etc.; entre ellas la descarga de corona es la técnica más popular para el tema de la oxidación de la superficie y el cambio en la activación de la energía superficial de las fibras de celulosa [ 11 ].

Los métodos químicos incluyen una gran variedad de procesos entre los cuales los de mayor significación son el tratamiento alcalino, el implante de un copolímero, el tratamiento con isocianato, los tratamientos con diversos agentes de acople como por



ejemplo el silano en la fibra y en forma paralela la modificación de la matriz para mejorar la interfase (uso del anhídrido maleico en el polímero) [10-14], además se tiene el tratamiento de acetilación o esterificación, etc. El método a usarse en la presente investigación es la esterificación de las fibras naturales método adoptado en la mayor parte de los trabajos realizados en Polycom (moldeo rotacional, moldeo por compresión e inclusive en extrusión). Este método ha sido utilizado desde hace mucho tiempo en productos textiles, sin embargo solo recientemente ha llamado la atención su importancia en compuestos de fibras naturales. La esterificación está ligada directamente a la acetilación y su objetivo es reducir la naturaleza higroscópica (propiedad de los cuerpos de absorber y exhalar humedad) de las fibras naturales lo que además se reflejará en una estabilidad dimensional del compuesto y en mejores propiedades mecánicas [9].

### **3.3 PARTE EXPERIMENTAL**

#### **3.3.1 Materiales**

El material compuesto tiene por componentes el polietileno de alta densidad (HDPE) en partículas de polvo y fibras cortas de sisal.

##### **3.3.1.1 Polietileno de Alta Densidad (HDPE)**

Polietileno de alta densidad en grado de rotomoldeo, con las características indicadas en el apartado 2.3.1. Forma del polímero, en partículas de polvo. Adicionalmente podemos agregar que se trata de un termoplástico que es sólido a temperatura ambiental. El polímero es caracterizado por su opacidad, químicamente inerte, resistente a bajas y altas temperaturas, posee buena resistencia química, es una barrera para la humedad y tiene propiedades de aislante eléctrico.

##### **3.3.1.2 La Fibra de Sisal**

El sisal es una fibra usada principalmente en la artesanía, sin embargo puede ser utilizada como refuerzo de compuestos poliméricos. El sisal es una fibra ligno-celulósica ligera y atóxica que tiene la particularidad de presentar un alto módulo de resistencia específica, cuesta aproximadamente diez veces menos que una fibra de vidrio y al contrario de esta fibra causa menos daño por abrasión en los equipos y moldes. Entre otras ventajas del sisal podemos encontrar la facilidad de modificación

superficial, característica de las fibras vegetales, su facilidad de cultivo, el hecho de ser un material biodegradable que proviene de fuentes renovables y que presentan buenas propiedades como aislante térmico y acústico. La versatilidad de las fibras de sisal hace que se adapte a los diferentes procesos de fabricación de compuestos tales como enrollamiento de filamentos, laminación, extrusión, moldeo rotacional, moldeo por compresión, etc. que convierte este material en potencialmente importante para el desarrollo de nuevos compuestos [15]. Las fibras de sisal son extraídas de las hojas de la planta *agave sisalana* que son rígidas, de color verde azulado de 10 cm de ancho y la espina terminal color negro que inclusive es posible encontrarlas comúnmente en Lima [16]. El sisal presenta una estabilidad térmica limitada pues las fibra vegetales son susceptibles a la degradación cuando son expuestas a altas temperaturas. Para el presente ensayo se prepararon fibras entre 4 a 8 mm de longitud y se realizó un tratamiento superficial con ácido esteárico de acuerdo a los pasos establecidos en los trabajos previos de Polycom que se detallan en 4.3.3 [17].



**Figura 3.3** Fotografías de fibras de sisal cortadas entre 4-8 mm de largo usados en los compuestos

### 3.3.2 Equipo

Los experimentos realizados son análogos a los del capítulo precedente, por tanto los equipos utilizados son básicamente los mismos descritos antes en el apartado 2.3, donde destaca el horno de sinterizado construido en el laboratorio, el accesorio donde se colocan las muestras de polvo de HDPE y las fibras de sisal, el

estereoscopio óptico que sirve para captar el desarrollo del proceso y la cámara digital como los elementos más necesarios. El equipo tiene la versatilidad de permitir la observación con el estereoscopio desde una vista superior y una vista lateral a la muestra según el tipo de ensayo lo requiera.

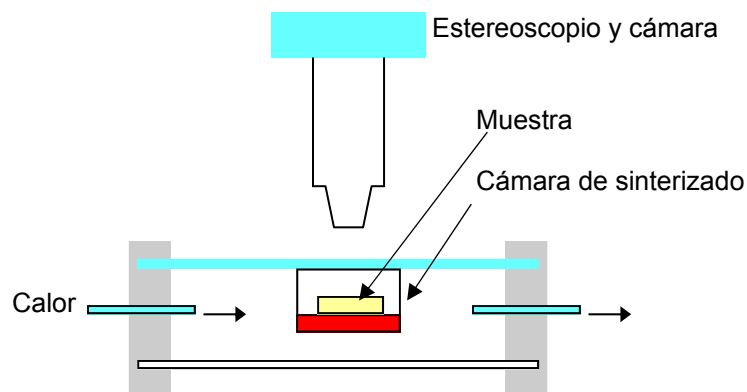
### 3.3.3 ESTUDIO EXPERIMENTAL DEL SINTERIZADO DE DOS PARTÍCULAS DE POLIETILENO EN CONTACTO CON UNA FIBRA DE SISAL

El experimento es equivalente al estudio del sinterizado de dos partículas del polímero, con el agregado de una fibra corta de sisal. El objetivo es conocer la influencia de la fibra en el comportamiento del compuesto durante la primera etapa del proceso y verificar si los modelos teóricos de sinterizado son aplicables.

#### 3.3.3.1. Procedimiento

Se aislaron dos partículas de polietileno de alta densidad y una fibra de sisal tratada superficialmente con ácido esteárico, la fibra tenía una longitud aproximada de 0,85 mm, valor menor que la usada en la manufactura del compuesto, con el objetivo de poder apreciar mejor el arreglo con las partículas. Enseguida se dispuso los tres elementos en contacto entre sí dentro del portamuestras, el mismo que fue colocado en la cámara de sinterizado del horno en la disposición que se esquematiza en la figura 3.4.

Inicialmente se considera cero la separación entre las partículas. Durante el tiempo de 7 minutos y 25 segundos se expuso las partículas y la fibra a una temperatura de 130 °C y se fue fotografiando el proceso paso a paso, las mediciones se realizaron en las imágenes digitales obtenidas. La última fotografía se registró a 6 minutos de enfriamiento a temperatura ambiente. Se realizaron cinco repeticiones del ensayo.



**Figura 3.4** Esquema básico del ensayo de dos partículas de HDPE y una fibra de sisal

### 3.3.3.2. Resultados y discusión

En un inicio las dos partículas no esféricas tienen un punto de contacto entre ellas y con una fibra corta de sisal, ver figura 3.5 (a); en estos instantes y al exponerlas a alta temperatura no se observan cambios geométricos.

Es importante anotar que durante el proceso, que se realiza a 130 °C; no se encontró indicio de degradación de la fibra de sisal, la cual con o sin tratamiento no sufre cambios significativos pues en general las fibras naturales se degradan a temperaturas entre 180 y 200 °C [18,19], por lo que el comportamiento de las partículas del polímero son las que determinan las características del proceso.

Se esperaba la coalescencia de las partículas en presencia de la fibra con posibles perturbaciones en el desarrollo del cuello de sinterizado, sin embargo esta hipótesis *no resultó cierta*.

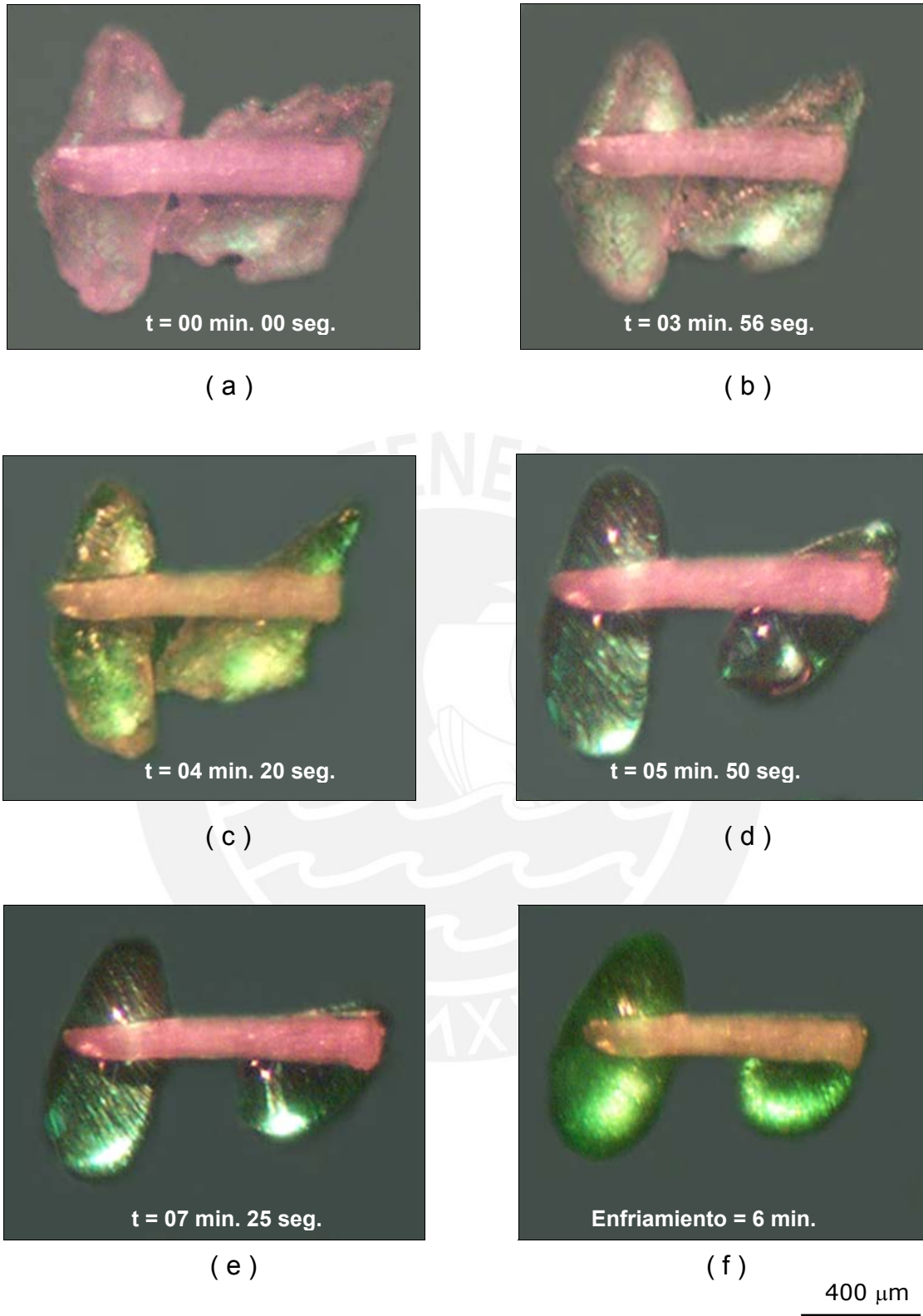
Según los resultados del experimento, en un tiempo promedio de 4 minutos y 20 segundos, cuando empieza el cambio de forma tal como se puede observar en las fotografías de la figura 3.5 desde (b) hasta (f); las partículas de polietileno se adhieren a la fibra, y por el fenómeno de relajación molecular visto en el capítulo anterior, página 36, las partículas van adquiriendo la forma esférica, y como consecuencia de ello *las partículas de polietileno perdieron el contacto entre ellas bloqueando la formación del cuello*.

Esta situación se explica por la presencia simultánea de dos fenómenos:

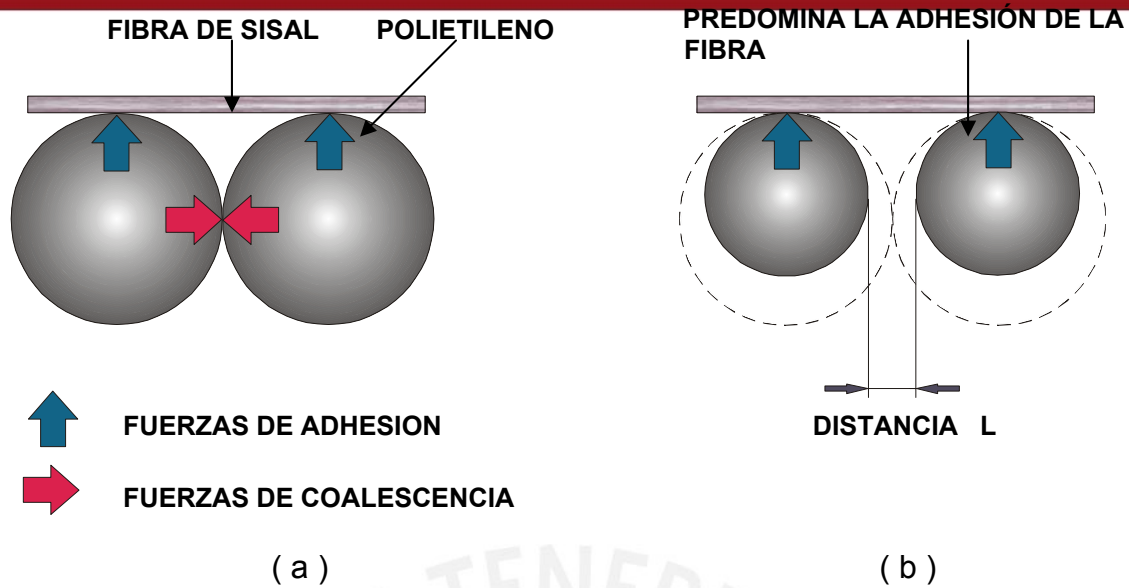
*La coalescencia de las partículas y la adhesión polímero – fibra*. Ver esquema en la figura 3.6.

La fuerza intermolecular de adhesión entre el polímero y la fibra resulta ser mayor y logran vencer a la fuerza de coalescencia.

Como resultado, en los minutos siguientes aparecen las partículas de forma aislada, cada una de ellas adhiriéndose a la fibra, realizándose el proceso de disminución del área superficial de la partícula inherente al polímero. El fenómeno descrito se repitió en todos los ensayos. Esto además revela la importancia que tiene en estos procesos la adhesión entre la fibra y la matriz.



**Figura 3.5** Fotografías de la secuencia del arreglo de dos partículas no esféricas de polietileno en contacto con una fibra de sisal.



**Figura 3.6** Esquema del ensayo de dos partículas y una fibra: ( a ) Representación de las fuerzas que se presentan simultáneamente durante el proceso.( b ) Reducción del área superficial del polímero, las fuerzas de adhesión fibra/polímero es mayor que la de coalescencia.

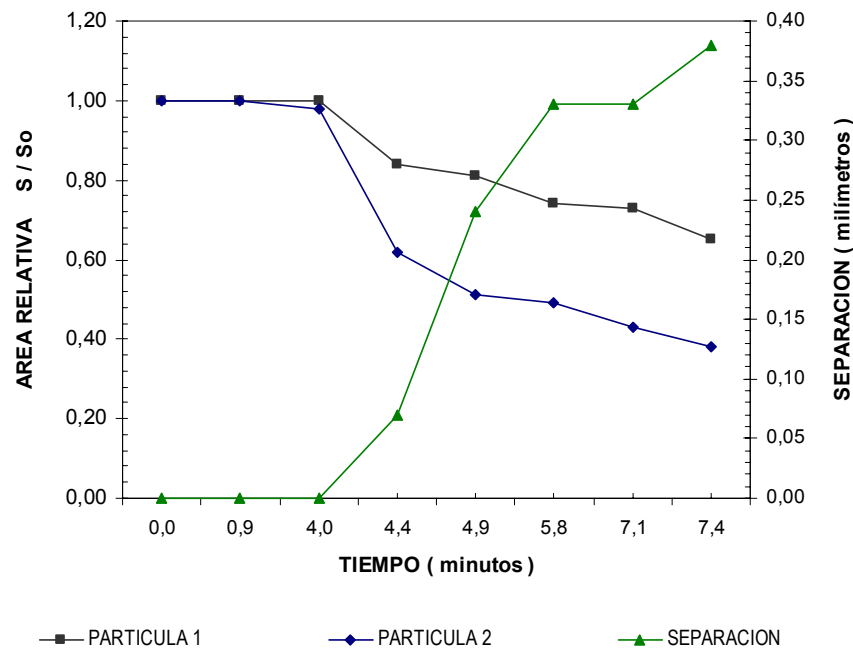
### 3.3.3.3. Disminución del área superficial de las partículas y separación entre ellas

Los parámetros medidos para caracterizar el fenómeno son la pérdida del área de la superficie de las partículas y la separación que resultó entre ellas.

De los datos registrados se construyó la curva mostrada en la figura 3.7. El área indicada es el área relativa de cada partícula de polietileno del ensayo, así según los datos experimentales obtenidos estas áreas disminuyen hasta llegar a los 38 y 65 % aproximadamente del área inicial respectivamente, y la separación entre las partículas representada por la longitud "L" llegó en promedio a 380  $\mu\text{m}$ .

En este proceso no se distingue formación de cuello de sinterizado cuando se involucra una fibra. En consecuencia, los modelos que tienen como base la teoría de Frenkel, no son aplicables a este proceso.

Este fenómeno ha de extenderse para un sistema de partículas y fibras que son usadas en la manufactura de productos compuestos con fibras naturales.



**Figura 3.7.** Gráfico de reducción del área superficial de las partículas y su separación cuando se adhieren a la fibra

### 3.3.4 ESTUDIO EXPERIMENTAL DEL SINTERIZADO DE UN SISTEMA DE PARTICULAS DE HDPE Y FIBRAS DE SISAL

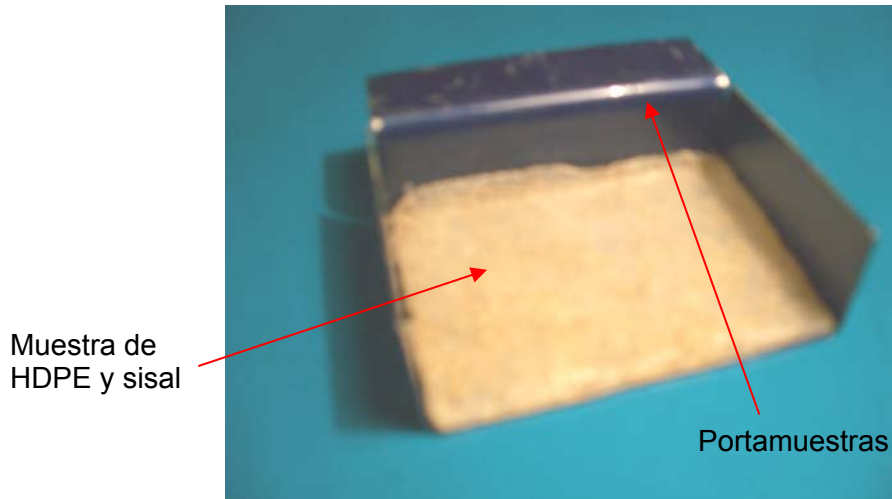
Considerando la investigación previa de la densificación del polímero, el mismo que en esta parte constituye la matriz del biocompuesto, se realizan una serie de ensayos que persiguen revelar la influencia de las fibras en los mecanismos de consolidación del material.

#### 3.3.4.1. Procedimiento

Fue necesario realizar seguimientos en distintas vistas del desarrollo del proceso, desde la parte superior y desde la parte lateral para captar la capa transversal.

El material compuesto preparado tiene como elementos al polímero HDPE y 10 % en peso de fibras de sisal, las longitudes varían entre 4 y 8 mm.

El portamuestras, es un recipiente de acero inoxidable de 50 x 50 x 10 mm que se muestra en la figura 3.8, en el cual se coloca el material capa sobre capa hasta una altura aproximada de 3,5 mm, para todas las repeticiones del ensayo.



**Figura 3.8** Portamuestras de acero inoxidable con HDPE y fibras de sisal

Las vistas superiores son captadas a través de una ventana de vidrio superior colocada en el horno de sinterizado y las vistas transversales en una ventana lateral adaptada directamente a la cámara de procesos, figura 3.9 y 3.10. La temperatura de trabajo utilizada fue de 130 °C.

Para ambos casos se usó un estereoscopio óptico Brunnel, equipado con una cámara digital, la cual registró el proceso en intervalos de tiempo. El enfriamiento se realizó dentro del horno de sinterizado.



**Figura 3.9**

**Figura 3.10**

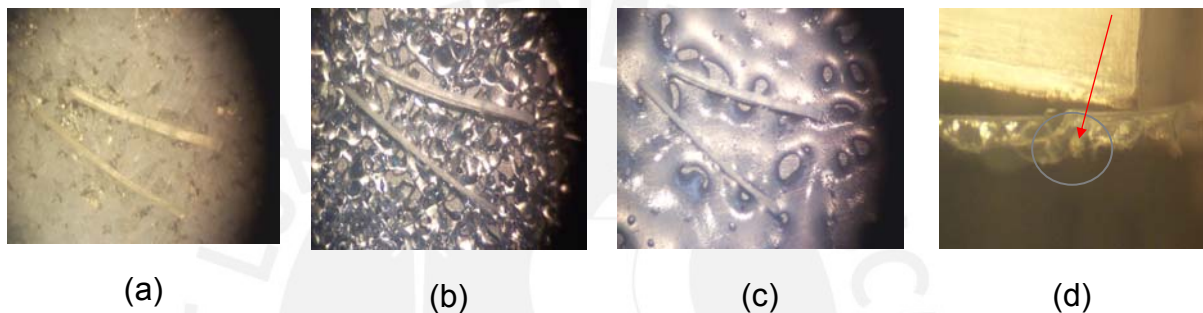
**Figura 3.9 y Figura 3.10** Fotografías de la disposición de los equipos para obtener imágenes transversales del proceso.



### 3.3.4.2. Resultados y discusión

A lo largo del proceso fue posible observar la presencia de varios fenómenos de forma simultánea: la coalescencia entre las partículas de polietileno y el desarrollo de la interfase fibra – polímero.

Los resultados de las imágenes obtenidas desde la parte superior del horno de sinterizado se muestran en la figura 3.11, desde (a) inicio del ensayo, (b) las partículas de polietileno empiezan su coalescencia y las más próximas a la fibra se adhieren a ella, (c) densificación y consolidación del material, hasta (d) que muestra una fibra embebida en la matriz de polietileno.



**Figura 3.11** Sinterizado de un sistema de partículas de HDPE y fibras de sisal.

Fotografías de laboratorio. (a)-(c) Vista superior. (d) Vista lateral fibra

Los resultados de las tomas obtenidas de la parte transversal del material se muestran en la figura 3.12.

(a) A tiempo cero se inicia con un sistema de capas de partículas de polietileno y fibras de sisal hasta una altura de 3,5 mm y a una temperatura de 130°C.

(b) Tal como sucede con el caso del polímero puro, en un tiempo promedio de 15 minutos, la capa adyacente a la pared inferior del molde empieza a volverse gomosa. En ese momento se inicia la primera etapa del sinterizado, es decir, la coalescencia entre las partículas que pertenecen a esa primera capa. Además de esto el polímero empieza a adherirse a las fibras debido a fuerzas de naturaleza capilar propiciando la formación de la interfase entre ambos componentes.

(c), (d) El proceso de coalescencia se propaga capa por capa desde la capa inferior próxima al piso del portaprobeta hasta la capa superior libre al ambiente interno del horno. Las capas se sinterizan de acuerdo al sentido de la transferencia de calor, es

decir, desde la pared del molde hacia la superficie, por ello es posible observar unas capas en estado de sinterización y otras que recién inician el proceso.

(e), (f) A un tiempo de 20 minutos se alcanzó la coalescencia de todo el espesor del material iniciándose la fase de densificación y consolidación.

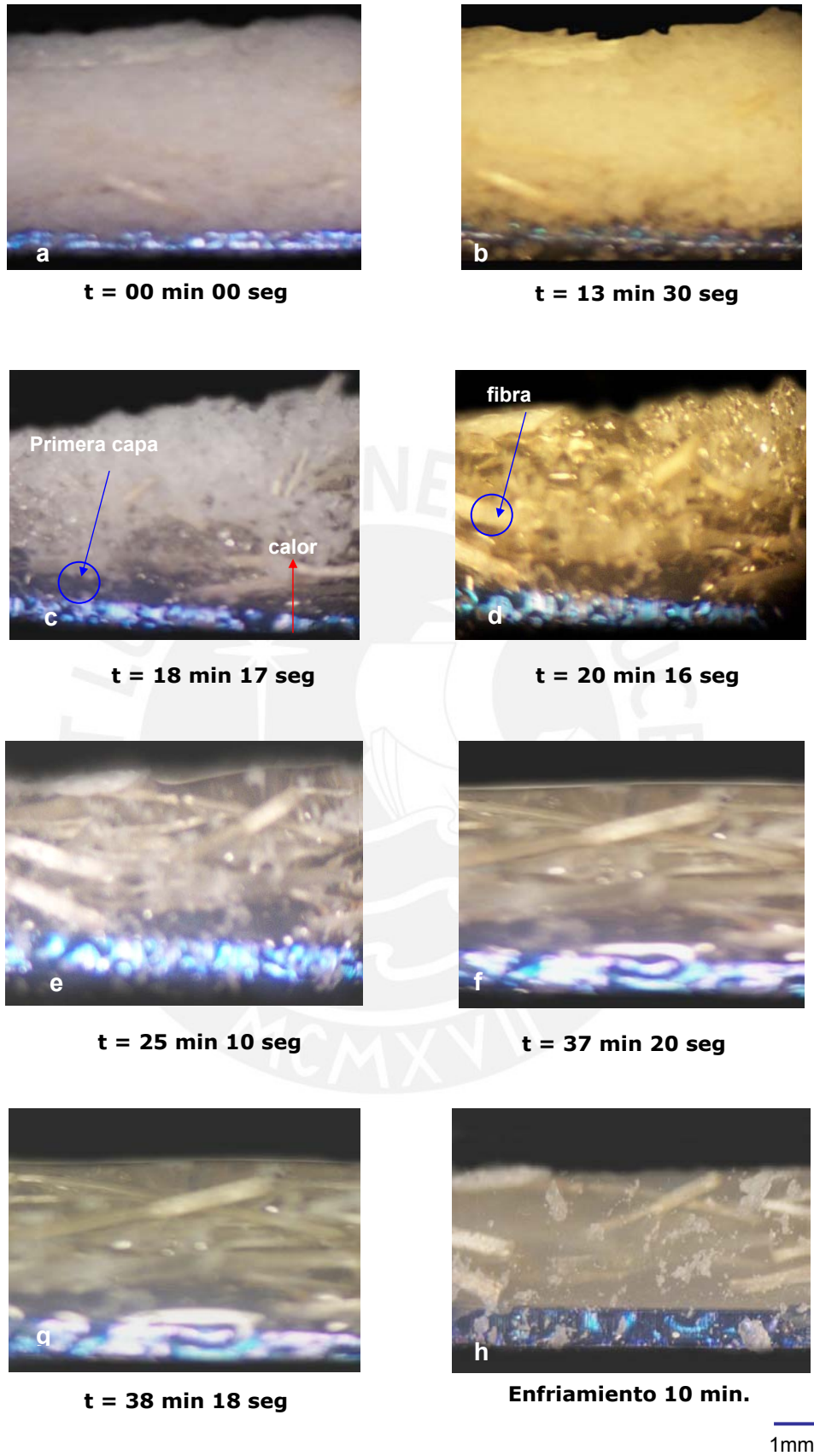
La transferencia de calor se diferencia respecto a la observada en el polietileno puro. Se observó un retardo en el avance de las capas. Las fibras debido a su baja conductividad retarda aún más el proceso, ello influye además en la formación de una gran cantidad de bolsas de aire que quedan atrapadas en el material.

El tamaño y la cantidad de burbujas formadas hacen que durante el ciclo que es de mayor duración que el caso del polietileno puro, su disolución sea menor y por tanto al concluir el proceso queden atrapadas aún, gran cantidad de ellas, situación que en el laboratorio se trató de mejorar con la aplicación de presión y la mayor exposición de tiempo en el horno – utilizando el proceso de moldeo por compresión – sin embargo, esto no inhibe por completo la presencia de burbujas.

(e) En la fase de densificación de eliminación de las burbujas y consolidación definitiva de las propiedades finales del producto, se observó una rápida reducción del área superficial de la resina, que contribuye a la caída del espesor del material y a la formación de espacios vacíos. En promedio de espesor la reducción fue de 3,54 mm hasta 1,53 mm. Este factor es importante tomar en cuenta en el dimensionamiento de un producto.

(f) Se dejó la muestra enfriar a temperatura ambiente durante 10 minutos, en esta etapa se observó una recuperación del espesor desde 1,53 mm hasta 2 mm.

Para asegurar una mejora real de las propiedades mecánicas del material es de importancia clave la buena adherencia fibra-matriz en el producto, la cual se consigue manejando bien los parámetros para cada proceso y la utilización de un tratamiento adecuado de la superficial de la fibra, precisamente el estudio de esta adhesión es el punto a tratar en el capítulo siguiente.



**Figura 3.12** Densificación y formación de burbujas en el material.

### 3.3.4.3 Variación del espesor de la muestra

El espesor experimentó una reducción al 56,8 % del espesor inicial. En la figura 3.13 se presenta la variación del espesor de la muestra durante el proceso.

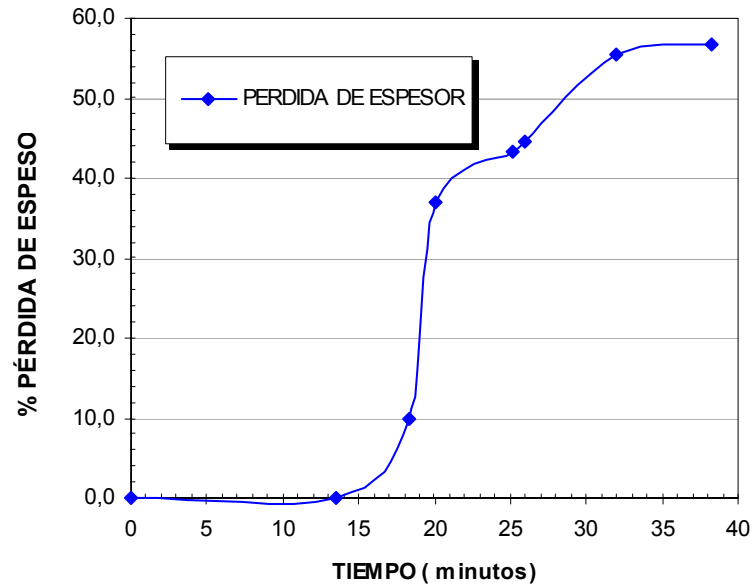


Figura 3.13 Pérdida del espesor de la muestra

### 3.3.4.4 Variación de la densidad relativa de la muestra

La densidad relativa disminuye, Figura 3.14; una causa posible es que la presencia de las fibras promueve la formación de burbujas durante el proceso que aumenta la porosidad del material [19].

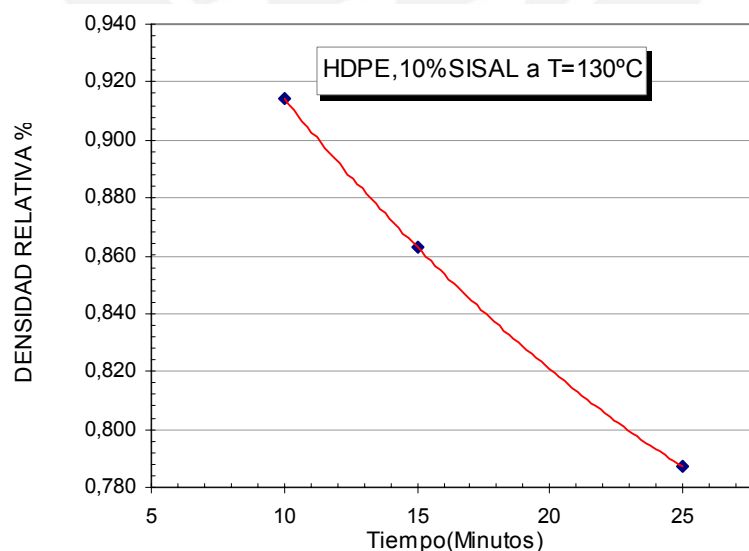


Figura 3.14 Variación de la densidad en una probeta

### 3.4 REFERENCIAS

- [ 1 ] Rana, A.K. and Jayachandran, K., “Jute Fiber for Reinforced Composites and its Prospects”, *Mol. Cryst. and Liquid Cryst.* , Vol. 353, pp. 40, ( 2000 ).
- [ 2 ] Material del Curso de Postgrado, “ Materiales Polímeros “, *Universidad de Valencia* , Vol. II, pp. 77, ( 2004 ).
- [ 3 ] Callister, W.J, “Ciencia e Ingeniería de los Materiales”, *Editorial Reverte*, Vol. II, pp. 539-540, Barcelona ( 1996 ).
- [ 4 ] Harris, Bryan, “ Engineering Composite Materials “ , *IOM Communications Ltd. London* , pp. 11-12 ( 1999 ).
- [ 5 ] Biswas, S.; Srikanth, G. and Nangia, S., “ Development of Natural Fibre Composites in India “, *Composites*, pp. 1-2, USA, October ( 2001 ).
- [ 6 ] Ward, J.; Panigrahi, S.; Tabil, L.G.; Crerar, W.J. and Powell, T., “Rotational Molding of Flax Fiber Reinforced Thermoplastics”, *The Society for engineering agricultural, food and biological systems*, Paper No.MBSK 02-209, ASAE Meeting Presentation, pp 4, ( 2002 ).
- [ 7 ] Bledzki, A.K.; Reihmane, S. and Gassan, J “Properties and Modification Methods for Vegetable Fibers for Natural Fiber “, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 59, pp. 1330, ( 1996 ).
- [ 8 ] Rowell, Roger M.; Han, J.S. and Rowell, Jeffrey S., “Characterization and Factors Effecting Fiber Properties ”, *Natural Polymers and Agrofibers Composites*, pp. 118, Brazil ( 2000 ).
- [ 9 ] Monthany, A.K.; Misra, M. and Drzal, L.T. “ Surface modifications of natural fibers and performance of the resulting biocomposites: An overview “, *Composite Interfaces* , Vol. 8, No. 5 , pp. 324 , ( 2001 ).
- [ 10 ] Bataille, P.; Ricard, L. and Sapieha, S., “ Effects of Cellulosa Fibers in Poly - propylene Composites “ , *Composites Materials* , Vol. 10, No. 2 , pp.105 – 106, April ( 1989 ).
- [ 11 ] Gassan, J. and Bledzki, A.K., “Possibilities to Improve the Properties of Natural Fiber Reinforced Plastics by Fiber Modification – Jute Polypropylene Composites “, *Applied Composite Materials* , No.7, pp. 374 – 375 , ( 2000 ).

- [12] Karnani, R.; Krishnan, M. and Narayan, R., “Biofiber-Reinforced Polypropylene Composites”, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 37, No.2 pp. 476 – 480, February ( 1997 ).
- [13] Rowell, R.M.; Caufield, D.; Chen, G., Ellis; D., Jacobson,R.; Lange,S.E. and Schumann, R.,“Recent Advanced in Agro-Fiber / Thermoplastic Composites “, *Second International Symposium on Natural Polymer and Composites., ISNaPol* pp.13 , Brasilia ( 1998 ).
- [14] Kokta, B.V.; Raj, R.G. and Daneault, C., “ Use of word Fluor as Filler in Polypropylene: Studies on Mechanical Properties “, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, Vol.28, No.3, pp.249-250 ( 1989 ).
- [15] Amico, S. C. ; Costa, T.H.; Carrera, L.uiz C.; Santana, W. e Galvão, D., “Caracterização de Fibras de Sisal da Região Nordeste do Brasil“, Departamento de Engenharia Mecânica, Curitiba, Brasil, pp. 1 – 2.
- [16] Pino, Guillermo, “ Agaváceas Cultivadas en el Perú “, *Revista Quepo*, Sociedad Peruana de Cactus y Suculentas, pp.65-66 ( 1996 ).
- [17] Aragón, C.L., “Caracterización de plásticos reforzados con fibras naturales (PRFN) procesados por moldeo rotacional”, *Pontificia Universidad Católica del Perú*, tesis para optar título de Ingeniería Mecánica, pp 13-14 ( 2005 ).
- [18] Torres, F. and Ochoa, B.,“Single Screw Extrusion of Natural Fibre Reinforced Thermoplastics (NFRTTP) ”, *International Polymer Processing XVIII*, Munich, pp. 2-5 ( 2003 ).
- [19] Gassan, J. and Bledzki, A.K., “Thermal Degradation of Flax and Jute Fibers”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.82, John Willey & Sons, pp. 1417, ( 2001 ).

## CAPÍTULO 4

### La Adhesión Fibra – Matriz en Plásticos Reforzados con Fibra Natural

#### 4.1 INTRODUCCIÓN

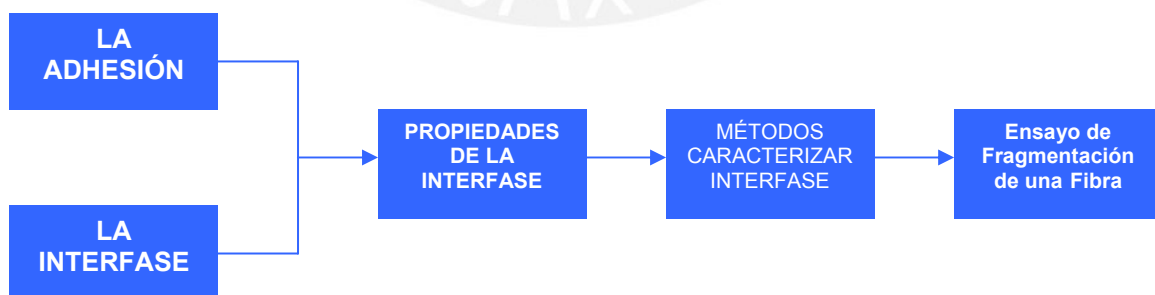
Según lo reportado en el capítulo anterior las fuerzas adhesivas entre la fibra y la matriz cumplen un rol importante en la consolidación del compuesto y en el comportamiento del sinterizado de la matriz polimérica. Asimismo el estudio de la interfase matriz-fibra se convierte en punto clave para la eficiencia del compuesto pues este se debe en gran medida a la buena adhesión que alcancen sus componentes.

El objetivo de este capítulo es *estimar el valor de la resistencia de corte* que existe en la interfase entre el material base o matriz y el refuerzo. Este parámetro nos dará un valor cuantitativo de la adhesión.

Se aplica la técnica del *ensayo de fragmentación de una fibra*, sobre el sistema polietileno – fibra de sisal, obteniéndose un rango de valores para la adhesión y comparándolo con los reportados para otros sistemas.

#### 4.2 FUNDAMENTO TEÓRICO

Este apartado presenta una revisión teórica de conceptos y técnicas que caracterizan la interfase de un material compuesto.



**Figura 4.1** Esquema de conceptos teóricos relacionados con la interfase de un compuesto

#### 4.2.1 Concepto de adhesión

Varía de acuerdo al contexto de estudio, para ampliar este punto se dan los conceptos más significativos [ 1,2 ] :

1. En física química, se considera a la atracción atómica o molecular entre un sólido y un segundo elemento. La magnitud de estas fuerzas adhesivas o “adhesión “, son determinadas por ejemplo desde mediciones en equilibrio o cuasi-equilibrio de cantidades como el ángulo de contacto entre líquidos y sólidos. Esta es la llamada “adhesión interfacial”.
2. Tecnológicamente, el término adhesión se refiere a la resistencia mecánica a la separación de un sistema de materiales unidos (referidos usualmente a la fuerza de rotura o a la energía de fractura), este parámetro es determinado por un complejo número de factores interactuando tales como las propiedades de la masa, de la región superficial de los materiales unidos, la geometría, etc.

#### 4.2.2 Concepto de interfase

La interfase es una región intermedia de dos fases en contacto (usualmente sólidos), cuya composición, estructura y propiedades pueden ser variables a través de la región e inclusive puede diferir en composición, estructura y propiedades de cualquiera de las dos fases en contacto. La interfase es un concepto útil que nos permite comprender el comportamiento mecánico y otros, en sistemas compuestos, por la razón de que las interfases, de hecho, existen en sistemas reales [1,3].

#### 4.2.3 Propiedades de la interfase

El punto clave a considerar para el estudio de las propiedades es la falla en las interfases entre la fibra y la matriz de un compuesto reforzado. Los conceptos necesarios para abordar el tema son los siguientes [ 4 ]:

##### 4.2.3.1 Resistencia de la interfase

La resistencia es considerada como un parámetro importante para caracterizar la falla en una interfase. El término “resistencia” implica un valor crítico de un componente de esfuerzo, el mismo que puede ser en el caso más simple el esfuerzo normal interfacial o el esfuerzo de corte interfacial como ocurre en muchos tipos de ensayo donde los esfuerzos de corte son dominantes. Con frecuencia se asume que el



esfuerzo de corte en la interfase es uniforme para facilitar su cálculo, sin embargo para todos los tipos de ensayo este esfuerzo no será uniforme y asumirlo así introducirá errores en los resultados finales.

#### **4.2.3.2 La energía de fractura**

La falla interfacial es también caracterizada por una energía de fractura interfacial que cuantifica el grado de despegue entre la fibra y la matriz. Físicamente está basada en una aproximación que intenta balancear la energía disponible en la fibra y la matriz, tomando en cuenta la energía potencial de la carga y la energía de disipación debido a la fricción en la interfase de la región despegada, con la energía requerida para vencer las fuerzas de cohesión durante la creación de nuevas área de interfase despegadas. Esta técnica es buena cuando se tomen en cuenta cargas combinadas de tensión y de corte. La dificultad de su uso radica en que no es muy claro como debe ser considerada la iniciación del despegue.

#### **4.2.4 Caracterización de la interfase de un compuesto de matriz polimérica por métodos mecánicos**

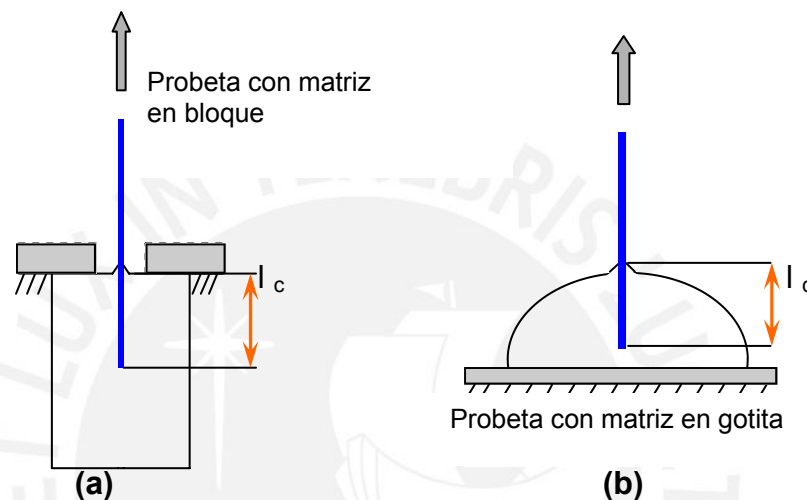
Se han desarrollado diversos métodos para el estudio de las propiedades de la interfase, basados esencialmente en modelos micromecánicos. No obstante, debe indicarse que estos métodos son más adecuados con propósitos de control de calidad y los datos obtenidos desde estos ensayos no pueden utilizarse para hacer predicciones de propiedades del compuesto. Esto se debe, principalmente a que para estimar la resistencia en la interfase se realizan grandes simplificaciones en relación al estado de esfuerzos real.

Las técnicas más importantes son [5,6].

- El ensayo de jalado de una fibra ( pull out test ).
- El ensayo de la microgota ( microdrop/microbond test ).
- El ensayo de la micro-indentación.
- El ensayo de fragmentación de una fibra ( single fibre fragmentation test).

#### 4.2.4.1 El ensayo de jalado de una fibra ( PULL OUT TEST)

Este ensayo consiste de una fibra embebida en una matriz de geometría conocida, figura 4.2. Un incremento de fuerza progresivo es aplicado en el extremo libre de la fibra con el fin de despegarla de la matriz. La geometría del termoplástico puede ser un disco, un bloque o una gotita, en realidad estos ensayos tienen una gran variedad de formas y procedimientos de fabricación de la probeta.



**Figura 4.2** Geometrías de probetas del ensayo pull-out que representa la longitud de la fibra embebida y diferentes configuraciones[5].

La máxima carga alcanzada usualmente es definida como la fuerza de despegue. Los datos se registran en una curva fuerza de despegue versus longitud embebida, la misma que tiene un rango entre 30-500  $\mu\text{m}$ .

En su forma más simple, la resistencia de corte se calcula con el balance de fuerzas, obteniendo la ecuación 4.1:

$$\tau_i = \frac{F}{\pi d l_c} \quad (4.1)$$

donde:

$\tau_i$  : Resistencia de corte interfacial

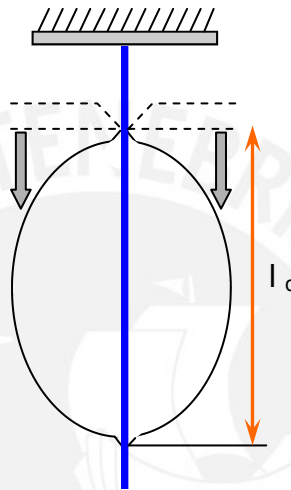
F : Fuerza de despegue

$l_c$  : Longitud de fibra embebida

d : Diámetro de la fibra

#### 4.2.4.2 El ensayo de microgota ( MICRODROP/MICROBOND TEST)

Se trata de una variante del ensayo anterior con el objetivo de introducir mejoras al modelo original. Se prepara una gotita de resina curada (matriz) en forma simétrica al eje de la fibra. Se aplica una fuerza de corte a la interfase a través de un par de bordes afilados regulables (que pueden ser planos, biselados o semi-circular) ejerciendo una fuerza hacia abajo en la gotita provocando el despegue.



**Figura 4.3** Geometría de la probeta del ensayo de Microgota (MICRODROP/MICROBOND) [5].

Los datos experimentales se representan en una curva fuerza de despegue (máxima) versus longitud de fibra embebida. En este caso las longitudes varían entre los valores de 40 y 200  $\mu\text{m}$ .

Para el cálculo de la resistencia de corte interfacial fibra/matriz, en el ensayo de microgota ( Microdrop/ Microbond) se utiliza la expresión 4.2, similar a la ecuación 4.1 pero que difiere en el significado geométrico de la variable  $l_c$ , tal como se indica en la figura 4.3:

$$\tau_i = \frac{F}{\pi d l_c} \quad (4.2)$$

donde:

$\tau_i$  : Resistencia de corte interfacial

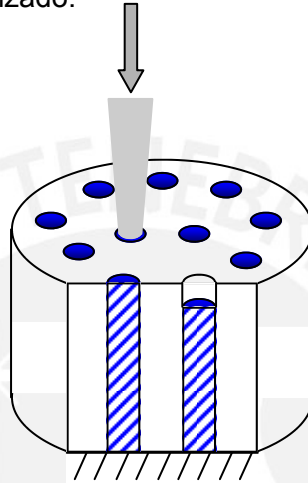
F : Fuerza de despegue

d : Diámetro de la fibra

$l_c$  : Longitud de fibra embebida

#### 4.2.4.3 El ensayo de micro-indentación ( MICRO-INDENTATION TEST)

En esta técnica las fibras se encuentran en forma perpendicular a una superficie cortada y pulida de un compuesto de una alta fracción de volumen (proporción en volumen de la fibra respecto al compuesto), las fibras son cargadas por compresión en su dirección axial con un indentador que produce el despegue o deslizamiento de la fibra, según muestra la figura 4.4. Entre los métodos de ensayos de la interfase este es el menos utilizado.



**Figura 4.4** Geometría de la probeta del ensayo de Micro-indentación [5].

Las dimensiones de la muestra varían en función del equipo disponible, sin embargo son aproximadamente 10 mm de diámetro en la zona transversal y de una longitud que varía entre 3 y 10 mm.

La ecuación que se utiliza en esta técnica para el cálculo de la resistencia interfacial es la siguiente:

$$\tau_i = \frac{nF}{2\pi r^2} \quad (4.3)$$

Donde:

$\tau_i$  : Resistencia de corte interfacial

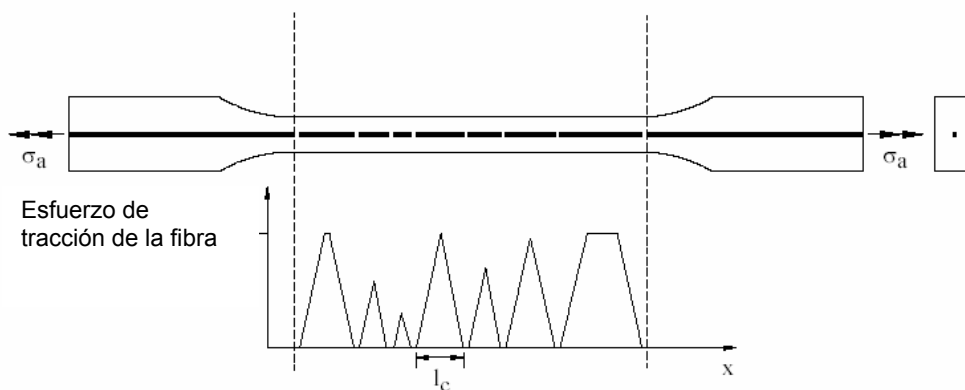
F : Fuerza de despegue

r : Radio de la fibra

n : Parámetro de fracción de volumen y de rigidez de la matriz/fibra.

#### 4.2.4.4 El ensayo de fragmentación de una fibra (SINGLE FIBRE FRAGMENTATION TEST)

El ensayo de fragmentación consiste de una sola fibra embebida y alineada axialmente en una probeta de resina (del tipo llamado en inglés “dogbone”). La probeta es luego sometida a una carga de tracción. Así, las cargas aplicadas son transmitidas a la fibra a través de fuerzas de corte en la interfase fibra-matriz. Como la carga prosigue, las fuerzas de tracción ejercidas en la fibra superan su resistencia a la tracción y, tomando en cuenta además que la deformación máxima de la fibra es mucho menor que de la matriz, la fibra se fracturará en pequeños fragmentos, primero en su punto más débil y luego sucesivamente en puntos con menores defectos tal como es mostrada esquemáticamente en la figura 4.5. [5,7]



**Figura 4.5** Geometría de la probeta del ensayo de fragmentación[5].

El proceso de fragmentación continúa hasta que en algún punto, después de numerosas fracturas, los fragmentos se hacen tan cortos que la transferencia de corte en la interfase no puede incrementar el esfuerzo de tracción necesario para causar alguna falla o rotura mientras crece la deformación [7]. Este es el denominado punto de saturación y la longitud correspondiente a la máxima longitud de fragmento final de la fibra es la denominada longitud crítica.

Basado en el balance de fuerzas de un modelo micromecánico, Kelly y Tyson [8] argumentan que la máxima longitud que los fragmentos de la fibra pueden tener es “ $l_c$ ”

( longitud de fragmento crítica ) y proponen una ecuación cimentada en este parámetro donde podemos despejar el esfuerzo de corte en la interfase:

$$\tau_i = \frac{\sigma_f}{2} \left( \frac{d}{l_c} \right) \quad (4.4)$$

Donde:

$\tau_i$  : Resistencia de corte interfacial

$\sigma_f$  : Esfuerzo de tracción de la fibra ( tomada como una constante)

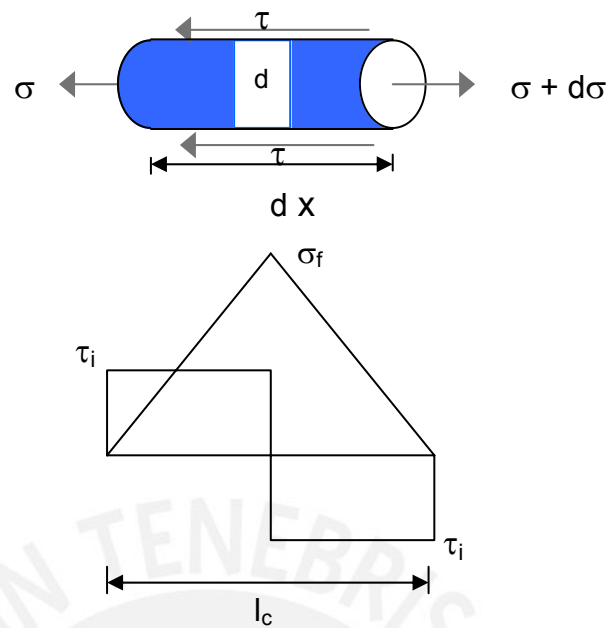
$d$  : Diámetro de la fibra

$l_c$  : Longitud de fragmento crítico.

Es importante, para un mejor entendimiento recalcar las consideraciones asumidas por Kelly et.al [8]. Este autor realizó un cálculo simple de balance de fuerzas en el caso de una fibra embebida en una matriz y sometida a una carga de tracción. Se asumió: propiedades elásticas ideales de la fibra, distribución uniforme de la carga aplicada, esfuerzo de corte constante en los extremos, etc. Cuando la longitud crítica  $l_c$  es alcanzada, el modelo de Kelly et.al asume que la distribución de los esfuerzos de corte y de tracción son los mostrados en la figura 4.6, donde el máximo esfuerzo de tracción en la mitad de la fibra es igual a la resistencia de la fibra [9,10] derivando así la ecuación 4.4.

Sin embargo la mayor consideración asumida en la ecuación mencionada es que la matriz es concebida como un material rígido-perfectamente plástico, donde  $\tau_i$ , y  $\sigma_f$  son se consideran esencialmente constantes. En el caso de las investigaciones de Kelly las fibras utilizadas (tungsteno y molibdeno) tienen resistencias de tensión prácticamente constantes y en la matriz usada (cobre) puede modelarse razonablemente como un material rígido-perfectamente plástico por lo que la ecuación tiene validez [8].

En realidad, la resistencia de las fibras varían con la longitud debido a defectos introducidos en su manipuleo, fabricación o a anomalías intrínsecas del material. Aceptando esta variación aleatoria en la resistencia a lo largo de la fibra, no sería posible asumir  $\sigma_f$  como una constante por lo que se hace necesario una modificación de la ecuación 4.4.



**Figura 4.6** Distribución de los esfuerzos de corte y tracción en la longitud de fragmento crítico [9,10].

Los autores que han utilizado la técnica de fragmentación para el estudio de la interfase han reconocido la naturaleza estadística de este problema. Drzal et.al [11], usó dos parámetros de Weibull para caracterizar la distribución de las longitudes de los fragmentos de la fibra. Estos mismos parámetros estadísticos han sido utilizados por otros autores [12-15]. Phoenix [7] y Henstenburg [16] usaron la simulación de Monte Carlo de un modelo estadístico Poisson/ Weibull para calcular la resistencia de corte:

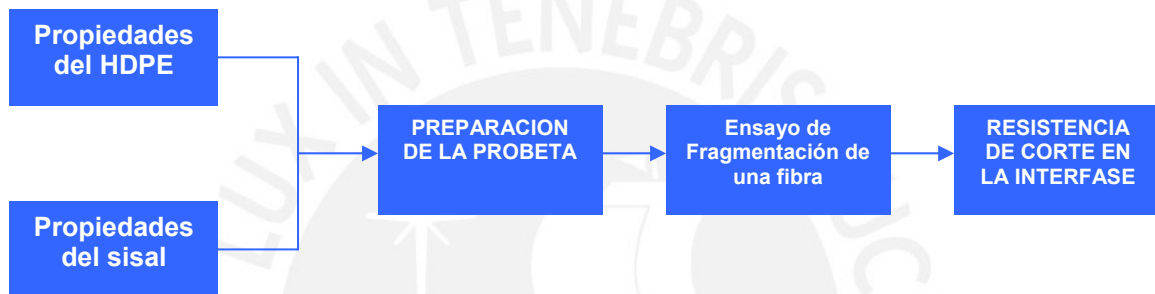
$$\tau_i = k \frac{\sigma_f}{2} \left( \frac{d}{\hat{l}_c} \right) \tag{4.5}$$

Donde “ $k$ ” es un factor de corrección de Weibull/Poisson y  $\hat{l}_c$  es el promedio de las longitudes de fibra [17]. Esta es la ecuación que usaremos en este trabajo.

### 4.3 PARTE EXPERIMENTAL

La finalidad de la fase experimental es estimar la resistencia de corte en la interfase del polietileno y la fibra de sisal, valor que nos representa la adhesión que existe entre ambos componentes, a partir de este valor se evaluará si, en efecto, la fibra actúa como un elemento de refuerzo y si se está usando un tratamiento superficial adecuado.

Se resume una secuencia de acción para efectuar el ensayo de fragmentación de una fibra.



**Figura 4.7** Esquema de la secuencia del ensayo de fragmentación

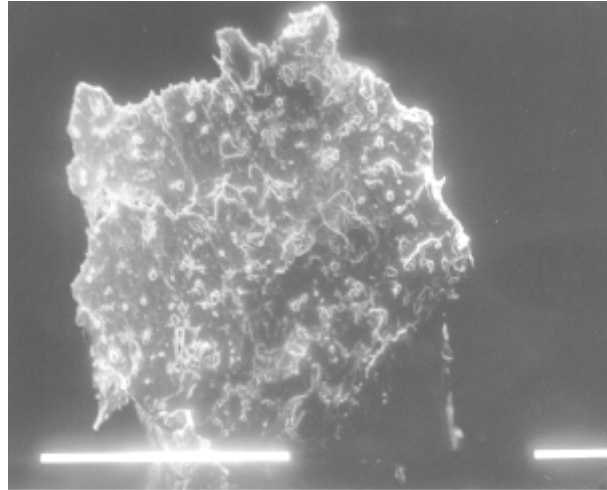
#### 4.3.1 Materiales

Las probetas fueron preparadas con polietileno de alta densidad en polvo (HDPE) con un índice de fluidez de 2,5 (190°C/2,16 kg.) y fibras de sisal como refuerzo. Se utilizaron fibras de sisal sin tratamiento y con tratamiento superficial (con ácido esteárico). Para cada probeta se utilizó una sola fibra de sisal continua debido a los requerimientos del presente ensayo.

#### 4.3.2 Evaluación del diámetro de la fibra

Se utilizó el amplificador de perfiles (aumento 50 x), para evaluar el diámetro de cada fibra. Para cada una se tomaron cinco puntos registrando su diámetro aparente pues su sección transversal no es regular conforme lo revela la fotografía de la figura 4.8, obteniéndose el promedio de estos valores como el *diámetro de la fibra*. Para dar un valor representativo se realizaron 40 mediciones.





**Figura 4.8** Fotografía transversal de una fibra de sisal (x 476) [18].

#### **4.3.3 Tratamiento superficial de la fibra**

Las fibras tratadas fueron lavadas en una solución consistente en agua y 3% de detergente no iónico por 1 hora a una temperatura de 70°C, el paso siguiente fue un nuevo lavado para retirar las suciedades y grasas de la fibra así como el detergente, esto con agua destilada y luego las fibras se llevaron a un proceso de secado en un horno por 24 horas a una temperatura de 65°C. Las fibras tuvieron un tratamiento superficial con ácido esteárico. Este tratamiento ha sido empleado y desarrollado en investigaciones precedentes por Polycom [19,20].

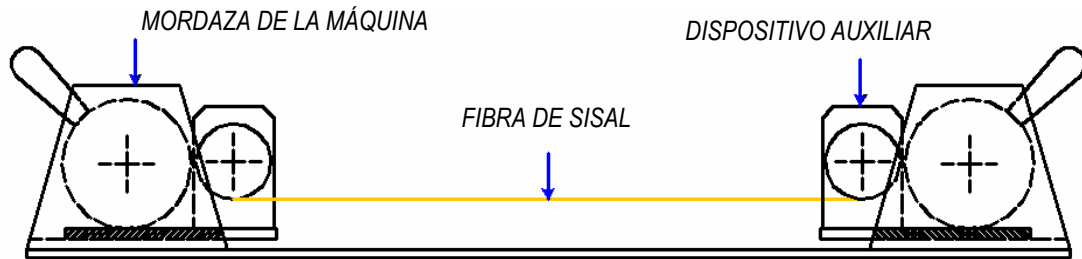
#### **4.3.4 Resistencia a la tracción de la matriz**

La resina de polietileno de alta densidad ( HDPE ) en grado de rotomoldeo, se ensayó por tracción bajo la norma ASTM D-638 [21]. La probeta se fabricó por el proceso de moldeo por compresión.

#### **4.3.5 Resistencia a la tracción de la fibra**

Se efectuaron ensayos para estimar un promedio de su resistencia a la tracción, pues debido a la heterogeneidad en forma y tamaño sus valores varían. Previamente las fibras fueron tratadas en su superficie con ácido esteárico. Fue necesario el diseño y fabricación de un dispositivo de tipo cabrestante o carrete para evitar el resbalamiento de la fibra en el momento de someterlo a la carga, los

componentes del sistema se muestran en la figura 4.9. El ensayo se realizó según las pautas de la norma ASTM D – 2256 [18,22].



**Figura 4.9** Esquema del ensayo de tracción para una fibra de sisal

#### 4.3.6 Dimensiones y fabricación de la probeta

Para este tipo de ensayos se emplean diversas geometrías, la longitud de observación o monitoreo de la probeta es el parámetro a tomar en cuenta. La geometría de la probeta se muestra en la figura 4.10. Uno de los aspectos es la intensidad de la adhesión entre los componentes, al respecto de antemano se conoce que existe incompatibilidad entre un polímero y cualquier fibra de origen natural y que por tanto se espera valores medios de resistencia interfacial comparados por ejemplo con los valores obtenidos para fibras de carbón y fibras de vidrio.

Para la fabricación de la probeta se usó un molde de acero y sus bordes fueron finamente pulidos. Asimismo en sus extremos está provista de canales para permitir el paso de una sola fibra en dirección longitudinal, exactamente en la parte central del área transversal, figura 4.11. Respecto a trabajos reportados y debido a las dimensiones de la mordaza del equipo disponible sólo se modificó un pequeño tramo en los extremos para permitir una mejor sujeción.

Las probetas se fabricaron por moldeo por compresión, a una temperatura de 130°C expuestas en un tiempo de 15 minutos. La preparación del material y la matriz demandan un especial cuidado. Se utilizaron para cada probeta aproximadamente 14 gramos de polietileno de alta densidad en polvo los cuales se colocaron en el molde en dos partes. Como primer paso se cubre con desmoldante todas las paredes del

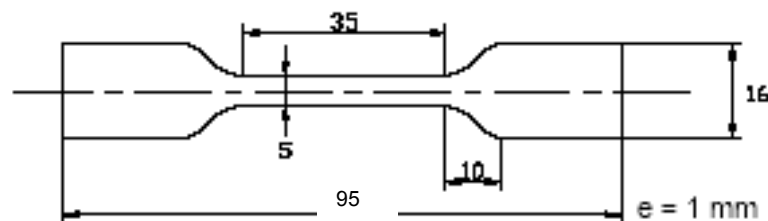
molde .Luego se llena con el polietileno en polvo hasta cubrir las 3/4 partes de la altura del molde, para permitir un buen embebimiento de la fibra en la matriz polimérica. Así, el molde es llevado a la plataforma de la prensa de moldeo y colocado longitudinalmente, alineado con los carretes, ver figura 4.12.

Cuando la matriz está instalada se pasa a poner la fibra, en una longitud aproximada de 600 mm enrollada en los cabrestantes se coloca sobre el molde con polietileno apoyándose en los canales de los extremos del molde, la cual hace que quede centrada en su sección transversal y lo suficientemente tensa.

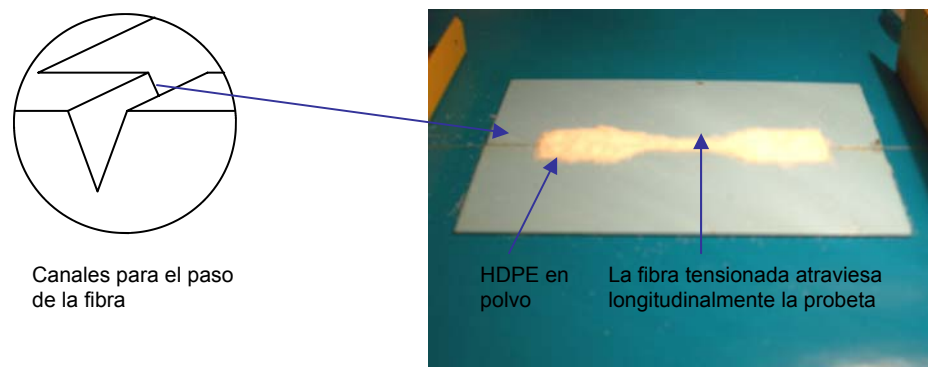
Luego se coloca la segunda capa de polietileno cubriéndose todo con un papel separador de protección y una plancha, procediendo a bajar la prensa.

Después de 15 minutos de proceso se deja enfriar con aire forzado por 2 horas, al término de los cuales se procede a desmoldar la probeta, cortar la rebaba y la parte de la fibra, enseguida se pule finamente sus bordes.

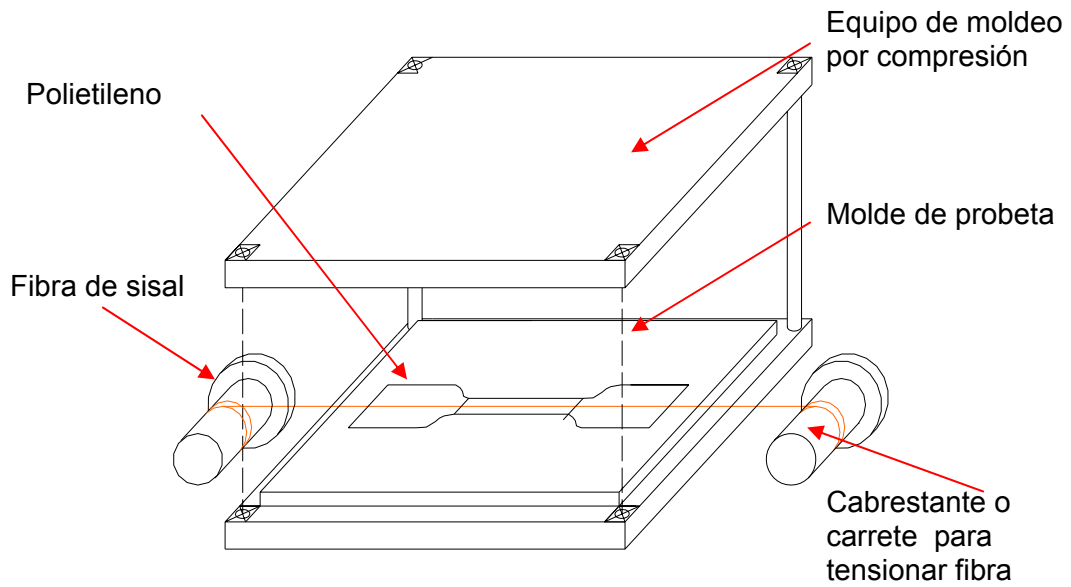
Se codifica la probeta y se marca la zona de observación, ver figura 4.13, a 24 mm en su parte central. Para el presente ensayo se fabricaron 10 probetas con fibras sin tratar y 10 probetas con fibras tratadas con ácido esteárico.



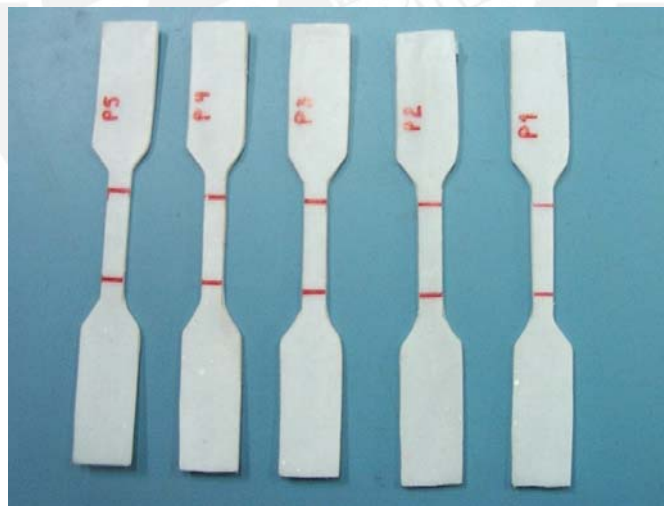
**Figura 4.10** Geometría de la probeta del ensayo de fragmentación.



**Figura 4.11** Molde de la probeta del ensayo de fragmentación.



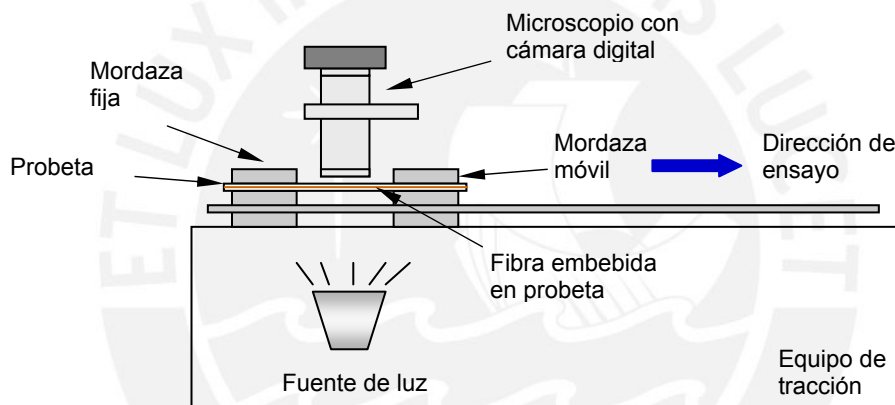
**Figura 4.12** Equipo para fabricación de probetas del ensayo fragmentación.



**Figura 4.13** Probetas antes del ensayo de fragmentación

#### 4.3.7 Procedimiento del Ensayo de Fragmentación.

El ensayo de fragmentación se realizó siguiendo la metodología de los ensayos realizados por Lodeiro [23] y Feih et.al. [24]. Se utilizó una máquina de tracción Columbine para plásticos usándose hasta una carga de 2,5 kN en los experimentos. Se adaptó una fuente de luz para incrementar la visibilidad de la fibra pues el polietileno es opaco. La velocidad de desplazamiento fue de 4 mm/min de forma continua. Las figuras 4.14 y 4.15 esquematizan el ensamble necesario, el mismo que termina cuando se llega al punto de saturación, es decir cuando al cabo de 3 minutos ya no se observan más roturas. En ese momento se detiene la máquina y aún con la tensión se registran las mediciones.



**Figura 4.14** Equipo del ensayo fragmentación.



**Figura 4.15** Fotografía durante del ensayo fragmentación

Para el cálculo de la resistencia de corte interfacial se tomó en cuenta la naturaleza estadística de la resistencia a la tracción de la fibra, existiendo en la literatura estudios sobre los parámetros de Weibull [25,26]. Sin embargo aplicaremos la expresión práctica de Herrera-Franco et.al. [17]. Se utiliza la ecuación 4.5.

$$\tau_i = k \frac{\sigma_f}{2} \left( \frac{d}{\hat{1}_c} \right) \quad (4.5)$$

$\tau_i$ : Resistencia de corte interfacial

$d$ : es el diámetro de la fibra medida individualmente,

$\sigma_f$ : la resistencia de la fibra calculada según el apartado 4.3.5,

$\hat{1}_c$ : es el promedio de las longitudes de los fragmentos durante el ensayo,

$k$ : Factor de corrección estadística, para este caso se considera  $k = 0.899$  [17].

#### 4.3.8 Caracterización morfológica

El estudio microscópico se realizó con un microscopio de barrido electrónico SEM, RJ Lee, usando voltajes entre 10-20 KV, en la fractura cuando el ensayo continuó hasta provocar la ruptura de la probeta [27].

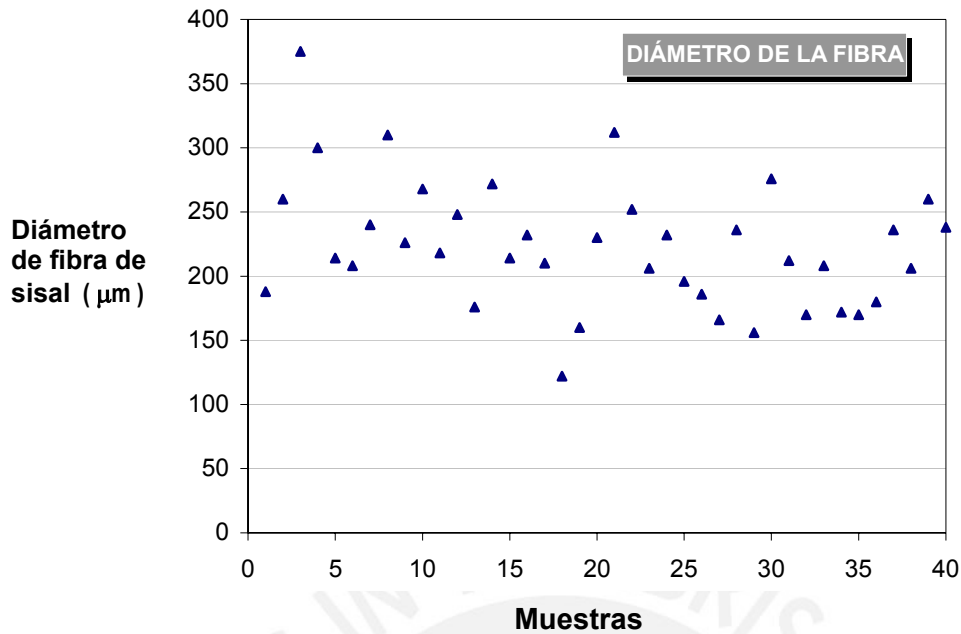
### 4.4 Resultados y discusión

#### 4.4.1 Evaluación del diámetro de las fibras

Tomando un promedio de las mediciones realizadas y asumiendo un área transversal circular, se caracteriza este parámetro según los valores presentados en la siguiente tabla 4.1. La desviación estándar es alta lo que indica un variado rango de valores en los diámetros encontrados. Los resultados individuales de las muestras tomadas se representan en el gráfico de la figura 4.16.

**Tabla 4.1** Diámetro promedio de las fibras de sisal

Propiedad	( $\mu\text{m}$ )
Promedio de diámetro	<b>223.53</b>
Desviación Estándar	49.62
Máximo valor	375
Mínimo valor	122



**Figura 4.16** Gráfico de los diámetros de las muestras de fibra de sisal

#### 4.4.2 La resistencia a la tracción de la matriz

El valor promedio de la resistencia a la tracción es de 11,30 MPa, valor próximo a los obtenidos por muestras fabricadas por rotomoldeo, al respecto con fibras de sisal al 5% se reporta un incremento del 3,3 %.[28], lo que en este caso es considerablemente menor las obtenidas en compuestos reforzados con fibras de sisal que pueden aumentar su resistencia hasta 57 % más que la matriz [29].

**Tabla 4.2** Resistencia a la tracción de la matriz de polietileno

	Fuerza máxima ( N )	Resistencia a la tracción ( MPa )
Promedio	81.90	11.30
Desviación Estándar	9.72	1.20
Máximo valor	89.00	12.30
Mínimo valor	71.20	9.82

La sección transversal utilizada para el cálculo = 25 mm<sup>2</sup>

#### 4.4.3 Resistencia a la tracción de la fibra

La resistencia de la fibra tal como muestra la desviación estándar es muy amplia lo que se relaciona con la variabilidad en su diámetro como se mostró en la tabla 4.1. El valor promedio calculado de 234.30 MPa es razonablemente cercano al encontrado en la literatura de de 286,7 MPa [18].

**Tabla 4.3** Resistencia a la tracción de la fibra de sisal

	Resistencia a la tracción ( MPa )
Promedio	<b>234.30</b>
Desviación Estándar	75.10
Máximo valor	320.50
Mínimo valor	125.80

#### 4.4.4 El ensayo de fragmentación de una fibra

Las siguientes secciones muestran los valores obtenidos para la resistencia de corte en la interfase, indicando en detalle las variables que intervinieron en su cálculo. Para cada caso en estudio, se prepararon diez muestras y de forma general los datos fueron tomados en el estado de saturación del material

##### 4.4.4.1 Número de fragmentos

Durante el ensayo, la carga se aplica de manera continua provocando en determinado momento roturas en la fibra. El número de roturas aumenta conforme progresa la carga y esta fragmentación de la fibra cesa cuando se llega a la saturación. Los valores de la tabla 4.4 muestran el promedio del número de fragmentos formados dentro de la zona marcada de la probeta.

**Tabla 4.4** Número de Fragmentos de fibra en la saturación

	MUESTRA SIN TRATAMIENTO	TRATAMIENTO SUPERFICIAL CON ÁCIDO ESTEÁRICO
Promedio	<b>2.8</b>	<b>3.4</b>
Máximo	4	4
Mínimo	2	3



Se observan números de fragmentos bastante bajos, inclusive en algunas muestras de fibras sin tratar se produjo el caso extremo de una sola rotura (dando lugar a dos fragmentos). Ver figuras 4.18 y 4.19.

Esto constituye un indicativo preliminar de la débil adhesión que existe entre la fibra y el polímero, para ambos casos.

#### 4.4.4.2 Longitud de fragmentos

Con la ayuda de un microscopio óptico se midieron las longitudes de los fragmentos cuando aún la probeta estaba en tensión, ver tabla 4.5

**Tabla 4.5** Longitud de Fragmentos

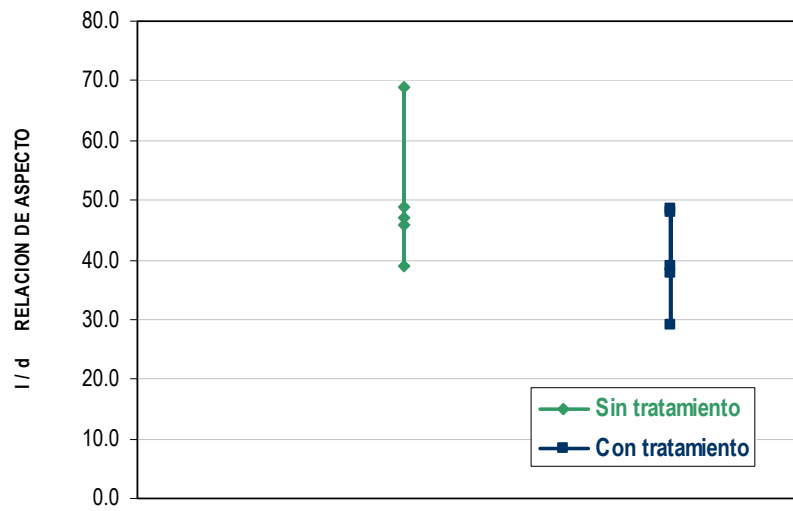
LONGITUD DE FRAGMENTOS ( mm )	SIN TRATAMIENTO	FIBRAS TRATADAS CON ACIDO ESTEARICO
PROMEDIO	11.30	9.28
MÁXIMO	13.50	11.33
MÍNIMO	9.33	6.75

#### 4.4.4.3 Relación de aspecto

La relación de aspecto de una fibra (aspect ratio) es uno de los más significativos parámetros microestructurales de un material compuesto (reforzado con fibras), se trata de la proporción *longitud / diámetro*,  $l / d$ . En base a esta relación de aspecto las fibras son consideradas como continuas o largas cuando  $l / d = \infty$ , o como cortas cuando  $10 < l / d < 1000$  [30]. Los resultados se muestran en la tabla 4.6 y en la figura 4.17.

**Tabla 4.6** Relación de aspecto ( $l / d$ ) de los fragmentos

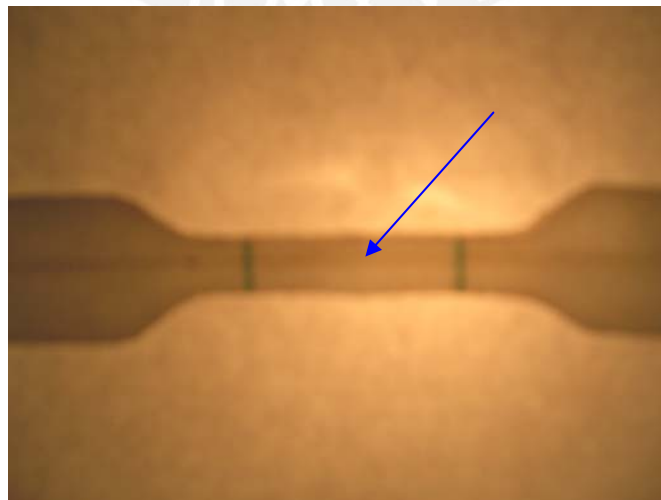
RELACION DE ASPECTO	SIN TRATAMIENTO	FIBRAS TRATADAS CON ÁCIDO ESTEÁRICO
PROMEDIO	49.88	40.50
MÁXIMO	68.88	48.67
MÍNIMO	38.89	29.09



**Figura 4.17** Relación de aspecto de probetas con/sin tratamiento



**Figura 4.18** Fotografía durante el ensayo de fragmentación.



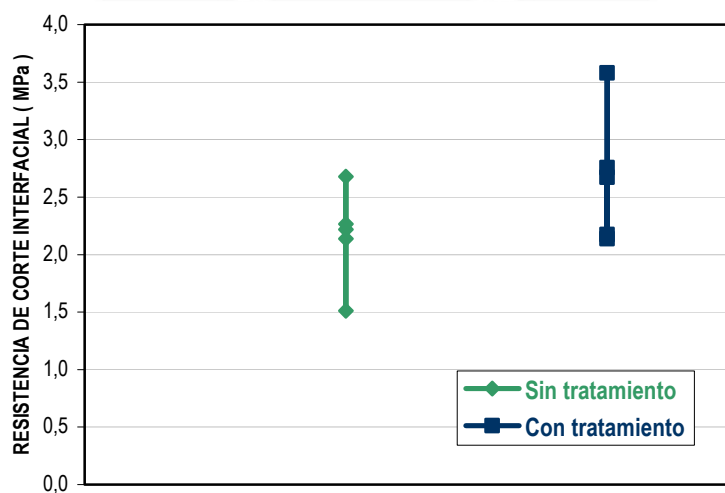
**Figura 4.19** Fotografía de la fibra embebida en la matriz.

#### 4.4.4.4 Resistencia de corte interfacial

Finalmente, la “resistencia de corte en la interfase” se calculó usando la ecuación de Kelly (ecuación 4.5), con el propósito de hacer una comparación del efecto que tiene el tratamiento de la fibra y evaluar numéricamente su eficiencia en su papel de refuerzo. La tabla 4.7 presenta los valores de los promedios obtenidos en los cálculos. El gráfico siguiente compara los niveles de adhesión que se obtuvieron para los casos indicados. El tratamiento con ácido esteárico aumenta la resistencia interfacial en 23% lo que indica que está mejorando la adhesión significativamente. El valor obtenido en este trabajo es comparable con los presentados en la literatura para un sistema poliéster/sisal 2,6 - 6,7 MPa [31,32] obtenidos por la técnica de pull out.

**Tabla 4.7** Resistencia de Corte Interfacial

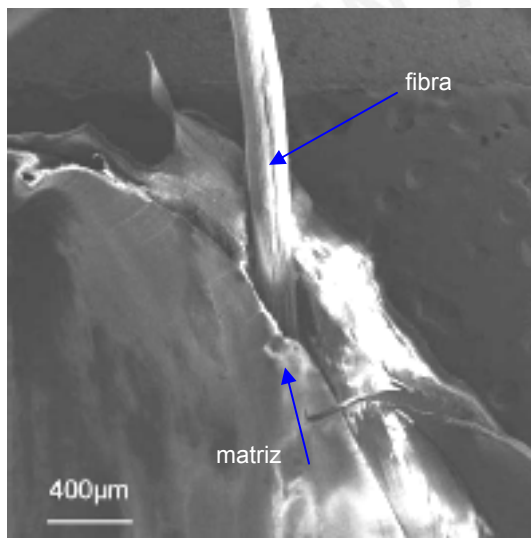
RESISTENCIA DE CORTE INTERFACIAL ( MPa )	SIN TRATAMIENTO	FIBRAS TRATADAS CON ÁCIDO ESTEÁRICO
PROMEDIO	2.16	2.66
MÁXIMO	2.68	3.58
MÍNIMO	1.51	2.14



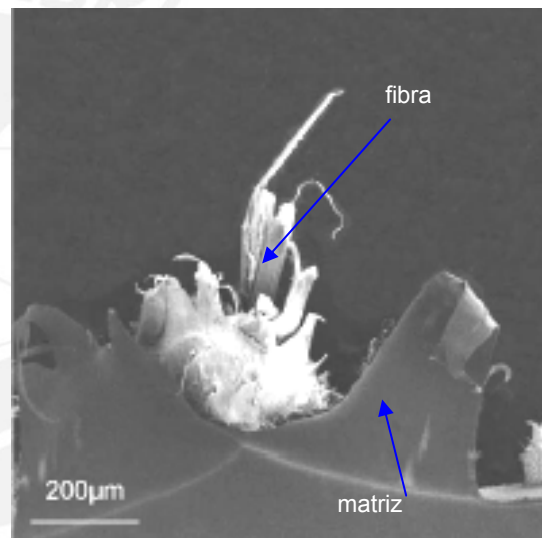
**Figura 4.20** Resistencia de corte interfacial

#### 4.4.5 Caracterización morfológica

Las figuras 4.21 y 4.22 muestran las superficies de fracturas típicas PE-sisal de las probetas del ensayo de fragmentación. La figura 4.21 corresponde a una probeta con fibra sin tratamiento y la figura 4.22 a una probeta de una fibra tratada con ácido esteárico. En ambos casos se puede observar la falla dúctil en la región de la matriz adyacente a la fibra. La figura 4.21 muestra una fibra (extraída de la matriz) larga en comparación con la fotografía 4.22, (análisis análogo al ensayo de jalado de la fibra, conocido como Pull Out Test ), esto es un indicativo de la mejor adhesión interfacial que tienen las muestras con tratamiento superficial.



**Figura. 4.21** Fotografía de la superficie de fractura de la muestra de PE-sisal para una fibra sin tratamiento.



**Figura 4.22** Fotografía de la superficie de fractura de la muestra de PE-sisal Para una fibra con tratamiento

#### 4.5 Referencias

- [ 1 ] Sharpe, Louis H. , “ Interfaces, interphases and adhesion : A perpective” , *The interfacial Interactions in Polimeric Composites* , G. Akovali ( ed. ) , Kluver Academic Publishers , Netherlands pp. 1-4 . ( 1993 ).
- [ 2 ] Garbassi,F.; Morra,M. and Occhiello, E., “ Polymer Surfaces from Physics to Technology” , *Jhon Wiley and Sons Ltd.* , England , pp. 350 - 351 , ( 1998 ).
- [ 3 ] Clyne, T.W. and Jones, F.R., “ Composites: Interfaces “, *A Mortensen (eds.)* , Elsevier, pp. 1 – 2, ( 2001 ).
- [ 4 ] Mendel, D.A. , “ Analysis of the Single – Fibre Fragmentation Test “, *National Physical Laboratory*, NPL Report MATC ( A ) 17, pp 2-3, UK, ( 2001 ).
- [ 5 ] Lodeiro, M.J. ; Maudgal, S.; McCartney, L.N. ; Morrell, R. and Roebuck,B., “ Interface Characterisation and Behaviour : Critical Review of Interface Testing Mhetods for Composites “, *Centre for Materials Measurement and Technology, National Physical Laboratory*, NPL Report CMMT (A) 101, pp. 2 – 9, UK April ( 1998 ).
- [ 6 ] Chawla, Krishan K. “ Composite Materials, Science and Technology “, *Springer Verlag, New York Inc., Printed Germany*, pp. 85, ( 1987 ).
- [ 7 ] Netravali, A. N. ; Henstenburg, R. B. ; Phoenix, S. L. and Schwartz, P. , “ Interfacial Shear Strength Studies Using the Single-Filament-Composite Test I: Experiments on Graphite Fibers in Epoxy “, *Polymer Composites* , Vol.10, No.4, pp. 226 – 228, 235, August ( 1989 ).
- [ 8 ] Kelly, A. and Tyson, W.R.,“Tensile Properties of Fibre-Reinforced Metals Copper/Tungsten and Copper/Molybdenum “, *Journal Mechanical Physics and Solids*, Vol.13, Pergamon Press Ltd., pp. 343,329, Great Britain (1965).
- [ 9 ] Verpoest, I.; Desaegeer, M. and Keunings, R., “ Critical Review of Direc Micro-Mechanical Test Methods for Interfacial Strength Measurements in Composites”, pp. 7-8.
- [10] Rich, M. and Drzal, L.T. , “ Round Robin Assesment of the Single Fiber Fragmentation Test “, *Proceeding of the American Society for Composites, 17<sup>th</sup> Technical Conference*, pp. 1 – 3, ( 2002 ).

- [11] Drzal, L.T.; Rich, M.J. and Lloyd, P.F., “ Adhesion of Graphite Fibers to Epoxy Matrices: I.The Role of Fiber Surface Treatment” , *Journal Adhesion*, Vol.16, pp. 1 – 5 ( 1982 ).
- [12] Lacroix, T. ; Keunings, R.; Desaegeer, M. and Verpoest, I., “ A New Data Reduction Scheme for the Fragmentation Testing of Polymers Composites”, *Journal of Materials Science*, Vol.30, pp. 689-690,( 1995 ).
- [13] Wagner, H.D. and Eitan, A., “ Interpretation of the Fragmentation Phenomenon in Single - Filament Composite Experiments ” , *Appl.Phys.Lett.*, Vol.56, No.20, pp. 1966, May ( 1990 ).
- [14] Luo, S. and Netravali, A.N., “ Characterization of Henequen Fibers and the Henequen Fiber/Poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvarelate) Interface”, *Journal Adhesion Science and Technology*, Vol.15, No.4, pp. 427 – 435, ( 2001 ).
- [15] Harris, Bryan, “ Engineering Composite Materials “, *Second Edition*, *IOM Communications Ltd.*, pp. 307 – 310, London ( 1999 ).
- [16] Henstenburg, R.B. and Phoenix, S.L., “Interfacial Shear Strength Studies Using the Single-Filament-Composite Test Part II: A Probability Model and Monte Carlo Simulation “, *Polymer Composites*, Vol.10, No.5, pp. 395,396, December, ( 1989 ).
- [17] Herrera – Franco, P.J .and Drzal, L.T., “ Comparision of Methods for the Measurement of Fibre/ Matrix Adhesion in Composites “ , *Composites*, No.1, pp. 15, USA, January ( 1992 ).
- [18] Amico, S.C.; Costa, T.H.; Carrera, L.uiz C.; Santana, W. e Galvão, D., “ Caracterização de Fibras de Sisal da Região Nordeste do Brasil “, Departamento de Engenharia Mecânica, Curitiba, Brasil, pp. 3-5.
- [19] Torres, F.G.; Aguirre, M. and Aguila, G., “ Powder Processing and Rotational Molding of Natural Fibre Reinforced Thermoplastics”, *Polymer Processing Society 18<sup>th</sup> Annual Meeting PPS-18*, Guimaraes, Portugal, ( 2002 ).
- [20] Grande, C. and Torres,F.G., “Investigation of fibre organization and degradation in single screw extrusion of natural fibre reinforced thermoplas-tics”, *Advances in Polymer Technology*, 24 ( 2 ), ( 2005 ).

- [21] ASTM D 638, “ Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics “, *American Society for Testing and Materials*.
- [22] ASTM D 2256, “ Standard Test Method for Tensile Properties of Yarns by the Single Strand Method “, *American Society for Testing and Materials*.
- [23] Lodeiro, M.J, “ Interface Characterisation and Behaviour : Investigation of PMC Interface Properties Using the Single-Fibre Fragmentation Technique “, *The Materials Centre National Physical Laboratory, NPL Report MATC (A) 16* , pp. 15 – 22, UK , May ( 2001 ).
- [24] Feih, S.; Wonsyld, K.; Minzari, D.; Westermann, Peter and Liholt Hans, “Testing Procedure for the Single Fiber Fragmentation Test “, *RisØ National Laboratory, Roskilde*, pp. 5 – 16, Denmark, Dec ( 2004 ).
- [25] Amico, S.C.; Mochnaz, S. and Costa, T.H. , “ Tensile Strength of Sisal Fibers I: The Weibull Distribution” *Anais do 6º Congresso Brasileiro de Polímeros / IX International Macromolecular Colloquium*, pp.1537-1540.
- [26] Amico, S.C.; Mochnaz, S. and Costa, T.H. , “Tensile Strength of Sisal Fibers II: Influence of Chemical Treatment from the point of view of a Weibull Distribution” *Anais do 6º Congresso Brasileiro de Polímeros / IX International Macromolecular Colloquium*, pp.1541-1544.
- [27] Torres, F.G. and Cubillas, M.L., “ Study of the Interfacial Properties of Natural Fibre Reinforced Polyethylene “, *Regional Meeting of the Polymer Processing Society PPS 2004*, pp. 697, Florianópolis, Brazil ( 2004).
- [28] Aragón, C.L., “Caracterización de plásticos reforzados con fibras naturales (PRFN) procesados por moldeo rotacional”, *Pontificia Universidad Católica del Perú*, tesis para optar título de Ingeniería Mecánica. Capítulo 4 pp.1-2 ( 2005 ).
- [29] Joseph, K.; Medeiros, E.S. and Carvalho, L.H., “ Compósitos de Matriz Poliéster Reforçados por Fibras Curtas de Sisal “, *Polímeros : Ciência e Tecnologia*, pp. 136 – 141, Ocutubro/Dezembro ( 1999 ).
- [30] Material del Curso de Postgrado, “Materiales Polímeros“, *Universidad de Valencia* , Vol. II,Cap.15, pp.83 ( 2004 ).

- [31] Chand, Navin and Rohatgi, "Adhesion of Sisal Fibre – Polyester System", *Polymer Communications*, Vol.27, pp. 158 – 159 , May ( 1986 ).
- [32] Sydenstricker, T.H.; Mochnaz , S. and Amico, S.C. , " Pull – out and other evaluations in sisal – reinforced polyester biocomposites " , *Polymer Testing* No. 22 , pp. 379, ( 2003 ) .





## CONCLUSIONES

Las conclusiones basadas en los resultados experimentales de la tesis se describen en las siguientes secciones:

### 1. Sobre el sinterizado del polietileno de alta densidad sin refuerzo:

- 1.1 El factor de sinterizado (definido como la longitud del cuello formado entre las partículas dividida entre la media de los radios iniciales), resulta un parámetro efectivo para caracterizar la fase inicial del sinterizado o fase de coalescencia entre las partículas. Los experimentos del presente trabajo alcanzaron valores del factor de sinterizado hasta de 1,16; valor próximo comparado con el valor teórico máximo para esta variable de 1,26.
- 1.2 Los modelos teóricos del sinterizado basados en la teoría de Frenkel son aplicables para el sinterizado del HDPE puro. Los datos experimentales representados en la curva del factor de sinterizado versus tiempo siguen cualitativamente el comportamiento basado en las predicciones teóricas hechas por los modelos de Frenkel-Eshelby y Pokluda et.al.
- 1.3 Las partículas de polietileno por su fabricación no son esféricas, sin embargo durante la fase inicial del sinterizado tiene un significativo nivel de recuperación en su forma por efectos viscoelásticos. Esto ocurre debido a que durante el proceso de molienda, las partículas guardan tensiones residuales, que por efectos del calor sufren una relajación molecular alcanzando un alto nivel de esfericidad.
- 1.4 Durante la densificación, la disminución del espesor del material alcanzan niveles hasta del 60%. Este resultado puede ser aplicado en el diseño de piezas sinterizadas sin presión como es el caso del proceso de rotomoldeo.
- 1.5 Se mostraron los mecanismos de formación y eliminación de burbujas en el interior del material, que son fenómenos que retardan el sinterizado y por tanto los procesos de fabricación. El control del ciclo de vida de estas burbujas y porosidades es fundamental para garantizar que el producto final esté exento de ellas y alcance buenas propiedades mecánicas. En condiciones de trabajo

de rotomoldeo a 130°C, el ciclo de vida es en promedio de 40 minutos, dato que puede ser utilizado como referencia para el cálculo de tiempos de fabricación.

## 2. Sobre el sinterizado del polietileno con refuerzos de fibras de sisal:

- 2.1 En el experimento se muestran los mecanismos que rigen el proceso de sinterizado de dos partículas en presencia de una fibra natural. La presencia de una fibra natural entre las partículas de polietileno cambia el comportamiento del sinterizado comparado con el caso en que no hay fibra. Las partículas de polietileno no se sinterizan directamente entre sí, sino que se adhieren a la fibra. Este fenómeno se explica porque las fuerzas de adherencia entre la fibra y las partículas del plástico son superiores a las fuerzas de coalescencia entre las partículas. A consecuencia de ello, cuando acontece la reducción del área superficial por efecto del calor las partículas se separan, dando lugar a vacíos y a la aparición de porosidades interiores en el material.
- 2.2 Los modelos basados en la teoría de Frenkel no son aplicables para plásticos reforzados con fibras de sisal.
- 2.3 La presencia de las fibras provocan un aumento en el ciclo de vida del proceso de sinterizado.
- 2.4 Durante la densificación del material, la presencia de las fibras de sisal induce la aparición de vacíos interiores o burbujas. A consecuencia de ello, muchas de estas burbujas permanecen en el producto final, al margen del tiempo en que el material sea expuesto al calor. Este es uno de los factores que hace que la densidad disminuya en el transcurso del proceso y que, además, si bien el material aumenta sus propiedades mecánicas por la adición de refuerzos, estas mejoras resultan de menores proporciones a las esperadas.
- 2.5 La pérdida del espesor del material durante el proceso de sinterizado es menor en el caso en que no hay fibra y puede llegar hasta 56%. Este dato puede tomarse como una referencia cuando se diseña la cantidad de material que

debe usarse para determinados espesores de pared requeridos en un producto.

### **3. Sobre la adhesión fibra natural - polietileno de alta densidad**

- 3.1 La adhesión entre la fibra de sisal y el polietileno es un aspecto de gran influencia en el sinterizado de un material compuesto y en el proceso de consolidación del producto porque es un factor que determina la aparición de espacios entre las partículas y la posterior formación de burbujas en el interior del producto.
- 3.2 Los valores de la resistencia al corte en la interfase fibra/plástico obtenidos con fibras con tratamiento superficial en base a ácido esteárico son mayores que los correspondientes a las fibras ensayadas sin tratamiento en un 23%, cálculo realizado utilizando el método de fragmentación de una fibra.
- 3.3 Los valores obtenidos experimentalmente de la resistencia al corte en la interfase están el rango de 1,5 – 2,58 MPa. No obstante ser aún relativamente bajos, son competitivos con los obtenidos con otros refuerzos naturales reportados en la literatura, convirtiéndose en una alternativa de competencia como nuevo material.
- 3.4 En las imágenes obtenidas con el microscopio de barrido electrónico (SEM) se muestra que, ante una carga aplicada en la probeta hasta la rotura, la longitud de la fibra sin tratamiento superficial que se desprende es mayor que la de una fibra con tratamiento. Esto constituye un indicador cualitativo de que la adhesión al plástico de la fibra sin tratar es menor que la de una fibra con tratamiento.
- 3.5 La resistencia de corte interfacial determinada permite inferir que reforzar el polietileno de alta densidad con fibras de sisal resulta competitivo en los procesos de moldeo rotacional o el moldeo por compresión. Para mejorar las propiedades mecánicas de estos materiales se recomiendan optimizar la adhesión entre la fibra y el plástico mediante el estudio de nuevos tratamientos superficiales de la fibra de sisal, químicos o físicos, y evaluar para cada caso su resistencia de corte interfacial mediante el uso del método de

fragmentación presentado en el presente trabajo. El valor de 2,6 MPa, obtenido en la tesis constituye la referencia a mejorar en futuras pruebas.



## BIBLIOGRAFIA GENERAL

- 1.- Aguirre, M.D., “Estudio del proceso de moldeo rotacional de plásticos reforzados con fibras naturales “, *Pontificia Universidad Católica del Perú*, tesis para optar título de Ingeniería Mecánica ( 2002 ).
- 2.- Amico, S.C.; Costa, T.H.; Carrera, L. Luiz C.; Santana, W. e Galvão, D., “ Carac - terização de Fibras de Sisal da Região Nordeste do Brasil“, Departamento de Engenharia Mecânica, Curitiba, Brasil.
- 3.- Amico, S.C.; Mochnaz, S. and Costa, T.H. , “ Tensile Strength of Sisal Fibers I : The Weibull Distribution”, *Anais do 6º Congresso Brasileiro de Polímeros / IX International Macromolecular Colloquium*, pp.1537-1540.
- 4.- Amico, S.C.; Mochnaz, S. and Costa, T.H. , “Tensile Strength of Sisal Fibers II : Influence of Chemical Treatment from the point of view of a Weibull Distribution” *Anais do 6º Congresso Brasileiro de Polímeros / IX International Macromolecular Colloquium*, pp.1541-1544.
- 5.- Aragón, C. Luis, “ Caracterización de plásticos reforzados con fibras naturales (PRFN) procesados por moldeo rotacional “, *Pontificia Universidad Católica del Perú*, tesis para optar título de Ingeniería Mecánica ( 2005 ).
6. - Allen, Terence, “ Particle Size Measurement “, *Chapman and Hall Ltd* , London, UK ( 1968 ).
7. - Arai, Yasuo ,“Chemistry of Powder Production“, *Chapman and Hall Ltd* , London, UK ( 1996 ).
8. - ASTM D 1921–96, “ Standard Test Methods for Particle Size (Sieve Analysis) of Plastic Materials “, *American Society for Testing and Materials*.
9. - ASTM D 1238, “Standard Test Method for Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer “, *American Society for Testing and Materials*.
10. - ASTM D 792-91, “Standard Test Method for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement “, *American Society for Testing and Materials*.
11. - ASTM D 638, “Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics “, *American Society for Testing and Materials*.

12. - ASTM D 2256, " Standard Test Method for Tensile Properties of Yarns by the Single Strand Method ", *American Society for Testing and Materials*.
13. - Beltrán, M. y Marcilla, A., " Moldeo Rotacional Parte ( I ) : Conceptos Generales ", *Revista de Plásticos Modernos* , Vol. 76, No. 505 , pp. 57 – 66 ( 1998 ).
14. - Cramez, M.C., Oliveira, M.J. and Crawford, R.J., " Optimization of the Rotational Moulding Process for Polyolefins ", *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers*, ( 2003 ).
15. - Bataille, P.; Ricard, L. and Sapieha, S., " Effects of Cellulosa Fibers in Polypropylene Composites ", *Composites Materials* , Vol. 10, No. 2 , pp. 103 – 108 , April ( 1989 ).
16. - Bellehumeur, C.T.; Bisaria, M.K. and Vlachopoulos, J. , " An Experimental Study and Model Assessment of Polymer Sintering ", *Polymer Engineering and Science*, Vol.36, No.17, pp.2198 - 2207, ( 1996 ).
17. - Bellehumeur, C.T. and Vlachopoulos, J., " Polymer Sintering and its role in Rotational Molding ", *ANTEC* , pp. 1112 – 1115 , ( 1998 ).
18. - Bellehumeur, C.T., Kontopoulou, M. and Vlachopoulos, J., " The Role of Viscoelasticity in Polymer Sintering ", *Rheologica Acta* , Vol.37, No.3, Steinkopff Verlag, pp. 270 – 278 , ( 1998 ).
19. - Bellehumeur, C.T. and Tiang, J.S., " Simultaneous of Non - Isothermal Melt Densification of Polyethylene in Rotational Molding ", *Polymer Engineering and Science*, Vol.42, No.1, pp. 215 – 226, Jan. ( 2002 ).
20. - Biswas, S.; Srikanth, G. and Nangia, S., " Development of Natural Fibre Composites in India ", *Composites*, USA, October ( 2001 ).
21. - Bledzki, A.K.; Reihmane, S. and Gassan, J , " Properties and Modification Methods for Vegetable Fibers for Natural Fiber ", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 59, pp. 1329 – 1336, ( 1996 ).
22. - Callister, W.J, " Ciencia e Ingeniería de los Materiales ", *Editorial Reverte*, Vol. II, Barcelona ( 1996 ).
23. - Clyne, T.W. and Jones, F.R., " Composites: Interfaces ", *A Mortensen (eds.)* , Elsevier, ( 2001 ).

24. - Crawford, R.J. and Scott, J.A., “ The formation and removal of gas bubbles in a rotational molding”, *Plastic and Rubber Processing and Applications*, Vol.7, No. 2, pp. 85 – 99, ( 1987 ).
25. - Crawford, R.J., “ Process Control for Rotational Moulding ”, *Polymer Process Engineering*, pp. 55 – 64, ( 1997 ).
26. - Chand, Navin and Rohatgi “Adhesion of Sisal Fibre – Polyester System”,*Polymer Communications*, Vol.27, pp. 157 – 160, May ( 1986 ).
27. - Chaudhary, B.I., Takács, E. and Vlachopoulos, J., “Processing Enhancers Rotational Molding of Polyethylene“,*Polymer Engineering and Science*, Vol. 41, No. 10 , pp. 1731 – 1742 , October ( 2001 ) .
28. - Chawla, Krishan K., “ Composite Materials, Science and Technology “, *Springer Verlag, New York Inc., Printed Germany*, ( 1987 ).
29. - De Bellis, Alice C, “Computer Modeling of Sintering in Ceramics“ , *Universidad de Pittsburgh* , Tesis para optar grado de Maestría de Ciencias en Ingeniería Mecánica, Mayo( 2002 ) .
30. - Drzal, L.T.; Rich, M.J. and Lloyd, P.F., “ Adhesion of Graphite Fibers to Epoxy Matrices: The Role of Fiber Surface Treatment “, *Journal Adhesion*, Volume 16, pp. 1 – 30, ( 1982 ).
31. - Exner, H.E and Artz, E., “ Sintering Processes ”, *R.W. Cahn and P.Haasen eds. Physical, Metallurgy, Chapter 31*, Elsevier Science ( 1996 ) .
32. - Eshelby, J.D., “ Discussion “, in “ *Seminar on the Kinetics of Sintering* ”, *Metals Trans.*,Vol. 185, pp. 796 – 813 , ( 1949 ) .
33. - Feih, S.; Wonsyld, K.; Minzari, D.; Westermann, Peter and Liholt Hans,“Testing Procedure for the Single Fiber Fragmentation Test “, *RisØ National Laboratory*, Roskilde, Denmark, Dec ( 2004 ) .
34. - Frenkel, J., “ Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tension “, *Journal of Physics* , Vol. IX, No. 5 , pp. 385 – 391, ( 1945 ) .
35. - Garbassi,F.; Morra,M. and Occhiello, E., “ Polymer Surfaces from Physics to Technology” , *Jhon Wiley and Sons Ltd. , England* ,( 1998 ) .

36. - Gassan, J. and Bledzki, A.K., “Possibilities to Improve the Properties of Natural Fiber Reinforced Plastics by Fiber Modification Jute Polypropylene Composites“, *Applied Composite Materials*, No.7, pp. 373 – 385, ( 2000 ).
37. - Gassan, J. and Bledzki, A.K., “ Thermal Degradation of Flax and Jute Fibers”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.82, John Willey & Sons, pp.1417-1422, ( 2001 ).
38. - German, Randall M., “ Sintering Theory and Practice”, *Jhon Wiley and Sons Ltd.*, USA , ( 1996 ).
39. - Grande, C. and Torres, F.G., “Investigation of fibre organization and degradation in single screw extrusion of natural fibre reinforced thermoplastics”, *Advances in Polymer Technology*, 24 ( 2 ), ( 2005 ).
40. - Hambir, S. and Jog, J.P.,“Sintering of Ultra High Molecular Weight Polyethylene”,*Bulletin of Materials Science, Indian Academy of Science*, Vol.23, No.3, pp. 221 – 226, June ( 2000 ).
41. - Hambir, S.S., Jog, J.P. and Nadharni, V.M., “ Strength Development in Powder Processing of Poly ( Tetrafluoroethylene ) ”, *Polymer Engineering and Science*, Vol.34, No.13, pp. 1165 – 1069, ( 1994 ).
42. - Harris, Bryan, “ Engineering Composite Materials “ , *IOM Communications Ltd. London* , ( 1999 ) .
43. - Henstenburg, R.B. and Phoenix, S.L., “Interfacial Shear Strength Studies Using the Single-Filament-Composite Test Part II: A Probability Model and Monte Carlo Simulation “, *Polymer Composites*, Vol.10, No.5, pp. 389 – 408, Dec. ( 1989 ).
44. - Herrera – Franco, P.J. and Drzal, L.T., “ Comparision of Methods for the Measu-  
rement of Fibre / Matrix Adhesion in Composites “ ,*Composites*, No.1, pp.1-27,  
USA, January ( 1992 ).
45. - Hopper,Robert W.,“Coalescence of Two Viscous Cylinders by Capillarity Part I,  
Theory “,*Journal American Ceramic* 76(12), pp.2947-2952, ( 1993 ).
46. - Hopper,Robert W.,“Coalescence of Two Viscous Cylinders by Capillarity Part II,  
Shape Evolution “,*Journal American Ceramic* 76(12), pp.2953-2960, ( 1993 ).
47. - Jhonson, Donna; Jhonson, David; Urich, J.L.; Rowell,R.M.; Jacobson, R. and  
Caufield, D.F., “ Weathering characteristics of fiber - polymer composites “ ,



- The Fifth International Conference on Woodfiber-Plastic Composites*, Wisconsin, May ( 1999 ).
48. - Joseph, K.; Medeiros, E.S. and Carvalho, L.H., “ Compósitos de Matriz Poliéster Reforçados por Fibras Curtas de Sisal “, *Polímeros : Ciência e Tecnologia*, pp. 136 – 141, Outubro/ Dezembro ( 1999 ).
49. - Karnani, R.; Krishnan, M. and Narayan, R., “Biofiber-Reinforced Polypropylene Composites “, *Polymer Engineering and Science* , Vol. 37 , No.2 pp. 476 – 483, February ( 1997 ) .
50. - Kelly, A. and Tyson, W.R., “Tensile Properties of Fibre-Reinforced Metals Copper/Tungsten and Copper/Molybdenum “, *Journal Mechanical Physics and Solids*, Vol.13, Pergamon Press Ltd., pp. 329 – 350, Great Britain (1965).
51. - Kokta, B.V.; Raj, R.G. and Daneault, C., “ Use of word Fluor as Filler in Polypropylene: Studies on Mechanical Properties “, *Polymer - Plastics Technology and Engineering*, Vol.28, No.3, pp.247-258 ( 1989 ).
52. - Kontopoulou, M.; Takács, E.; Bellehumeur, C.T., and Vlachopoulos, J., “ Resins for Rotomolding : Considering the Options “ , *Plastics Engineering*, pp. 29 – 31, ( 1998 ).
53. - Kontopoulou, M. and Vlachopoulos, J., “ Bubble Dissolution in Molten Polymers and its Role in Rotational Molding”, *Polymer Engineering and Science*, Vol.39, No.7, pp. 1189 – 1198, July ( 1999 ).
54. - Kontopoulou ,M. and Vlachopoulos, J. , “ Melting and Densification of Powders”, *Polymer Engineering and Science*, Vol.41, No.2, pp. 155 – 169, Feb.( 2001 )
55. - Kuczynski, G.C. and Zaplatynskyj, J., “ Sintering of glass surface “, *Journal American Ceramic Society*, 39, ( 1956 ) .
56. - Kuczynski,G.C., Neville, B. and Toner, H.P., “Study of sintering of Poly ( methyl Methacrylate ) “ , *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 14, pp. 2069 – 2077, ( 1970 ) .
57. - Kuczynski,G.C., “ Physics and Chemistry of Sintering “, *Advanced in Colloid and Interface Science*, Elsevier Publishing Company, No. 3 , pp. 275 – 330 , Netherlands ( 1972 ).

57. - Lacroix, T. ; Keunings, R.; Desaegeer, M. and Verpoest, I., “ A New Data Reduction Scheme for the Fragmentation Testing of Polymers Composites”, *Journal of Materials Science*, Vol.30, pp. 683-692, ( 1995 ).
58. - Lodeiro, M. J.; Maudgal, S.; Mc Cartney, L. N.; Morrell, R. and Roebuck, B., “ Interface Characterisation and Behaviour : Critical Review of Interface Testing Methods for Composites “, *Centre for Materials Measurement and Technology, National Physical Laboratory*, NPL Report CMMT (A) 101, UK April ( 1998 ).
59. - Lodeiro, M.J, “ Interface Characterisation and Behaviour : Investigation of PMC Interface Properties Using the Single-Fibre Fragmentation Technique “, *The Materials Centre; National Physical Laboratory*, NPL Report MATC (A) 16 , UK , May ( 2001 ).
60. - Lontz, J.F., “ Sintering of Polymer Materials “, *Bonis LF, Hausner HH. (eds) Fundamental Phenomena in the Materials Sciences*, Vol. I, Plenum Press, New York ( 1964 ).
61. - Luo, S. and Netravali, A.N., “ Characterization of Henequen Fibers and the Henequen Fiber/Poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) Interface”, *Journal Adhesion Science and Technology*, Vol.15, No.4, pp. 423 – 437, ( 2001 ).
62. - Material del Curso de Postgrado, “Materiales Polímeros”, *Universidad de Valencia*, Vol. II, ( 2004 ).
63. - Mendel, D.A. , “ Analysis of the Single – Fibre Fragmentation Test “, *National Physical Laboratory*, NPL Report MATC (A ) 17, UK, ( 2001 ).
64. - Monthany, A.K.; Misra, M. and Drzal, L.T., “ Surface modifications of natural fibers and performance of the resulting biocomposites : An overview “, *Composite Interfaces* , Vol. 8, No. 5 , pp. 313 – 343 , ( 2001 ).
65. - Netravali, A.N.; Henstenburg, R.B. ; Phoenix, S.L. and Schwartz, P., “Interfacial Shear Strength Studies Using the Single-Filament-Composite Test I: Experiments on Graphite Fibers in Epoxy“, *Polymer Composites* , Vol.10, No.4, pp. 226 – 241, August ( 1989 ).
66. - Pino, Guillermo, “ Agaváceas Cultivadas en el Perú “, *Revista Quepo*, Sociedad Peruana de Cactus y Suculentas, ( 1996 ).

67. - Pokluda, O.; Bellehumeur, C.T. and Vlachopoulos, J., "Modification of Frenkel's Model for Sintering", *AIChE Journal*, Vol. 43, No. 12, pp. 3253– 3256, December ( 1997 ).
68. - Rana, A.K. and Jayachandran, K., "Jute Fiber for Reinforced Composites and its Prospects", *Mol. Cryst. and Liquid Cryst.*, Vol. 353, pp. 35 – 45, ( 2000 ).
69. - Rao, M.A. and Thorne, J.L., "Principles of Rotational Molding", *Polymer Engineering and Science*, Vol.12, No.4, pp. 237 - 264 ( 1972 ).
70. - Rich, M. and Drzal, L.T., "Round Robin Assessment of the Single Fiber Fragmentation Test", *Proceeding of the American Society for Composites, 17<sup>th</sup> Technical Conference*, ( 2002 ).
71. - Rozenweig, N. and Narkis, M., "Coalescence Phenomenology of Spherical Polymer Particles by Sintering", *POLYMER*, Vol.21, pp.988 – 989, Sep.(1980).
72. - Rozenweig, N. and Narkis, M., "Sintering Rheology of Amorphous Polymers", *Polymer Engineering and Science*, Vol.2, No.17, pp.1167- 1170, Sep. ( 1980 ).
73. - Rosenzweig, N. and Narkis, M., "Sintering Rheology of Amorphous Polymers", *Polymer Engineering and Science*, Vol.21, No.17, pp 1167-1170, Dec. ( 1981 ).
74. - Rowell, R.M.; Caufield, D.; Chen, G.; Ellis, D.; Jacobson, R.; Lange, S.E. and Schumann, R., "Recent Advances in Agro-Fiber / Thermoplastic Composites", *Second International Symposium on Natural Polymer and Composites, ISNaPol Brasilia* ( 1998 ).
75. - Rowell, Roger M.; Han, J.S. and Rowell, Jeffrey S., "Characterization and Factors Effecting Fiber Properties", *Natural Polymers and Agrofibers Composites*, pp. 115 – 134, Brazil ( 2000 ).
76. - Thummler, F. and Thomma, W., "The Sintering Process", *Metallurgical Reviews*, No. 115, pp. 69 – 108, ( 1967 ).
77. - Sharpe, Louis H., "Interfaces, interphases and adhesion : A perspective", *The interfacial Interactions in Polymeric Composites*, G. Akevali ( ed. ), Kluwer Academic Publishers, Netherlands, ( 1993 ).
78. - Siegmann, A., Raiter, I. and Narkis, M., "Effect of Powder Particle Morphology on the Sintering Behaviour of Polymers", *Journal of Materials Science*, Vol.21, Chapman and Hall, pp. 1180 – 1186 ( 1986 ).

79. - Sydenstricker, T.H.; Mochnaz, S. and Amico, S.C., "Pull – out and other evaluations in sisal – reinforced polyester biocomposites", *Polymer Testing* No. 22, pp. 375 – 380, ( 2003 ).
80. - Torres, F.G ; Aguirre, M. and Aguila, G., " Powder Processing and Rotational Molding of Natural Fibre Reinforced Thermoplastics", *Polymer Processing Society Annual Meeting PPS-18*, Portugal ( 2002).
81. - Torres, F. and Cubillas, M.L., " The Use of the Specific Area in the Modelling of Sintering of Non-Spherical Polymer Particles ", *Polymer Processing Society Annual Meeting PPS-19*, Melbourne, Australia ( 2003 ).
82. - Torres, F. and Ochoa, B., "Single Screw Extrusion of Natural Fibre Reinforced Thermoplastics (NFRTP)", *International Polymer Processing XVIII*, Munich, (2003).
83. - Torres, F.G. and Carrillo, M., "A First Study of Sintering Behaviour of Natural Fibre Reinforced Polymer Systems", *Polymer Processing Society Annual Meeting PPS-19*, Melbourne, Australia ( 2003 ).
84. - Torres, F.G., Cubillas, M.L. and Dienstmaier, F.J. " Melt Densification Studies of Polymeric Powder Beds Filled with Natural Fibres", *Polymer Processing Society Annual Meeting PPS-20*, Akron, Ohio, USA, June( 2004 ).
85. - Torres, F.G. and Cubillas, M.L., " Study of the interfacial properties of natural fiber reinforced polyethylene ", *Regional Meeting of the Polymer Processing Society PPS 2004*, Florianopolis, Brazil (2004 ).
86. - Verpoest, I.; Desaegeer, M. and Keunings, R., " Critical Review of Direct Micro-mechanical Test Methods for Interfacial Strength Measurements in Composites", pp. 1 – 14.
87. - Wagner, H.D. and Eitan, A., " Interpretation of the Fragmentation Phenomenon in Single - Filament Composite Experiments ", *Appl.Phys.Lett.*, Vol.56, No.20, pp. 1965 – 1967, May ( 1990 ).
88. - Ward, J.; Panigrahi, S.; Tabil, L.G.; Crerar, W.J. and Powell, T., "Rotational Molding of Flax Fiber Reinforced Thermoplastics", *The Society for engineering agricultural, food and biological systems*, Paper No.MBSK 02-209, ASAE Meeting Presentation, ( 2002 ).
89. - Wu, S. "Polymer Interface and Adhesion", *M. Dekker*, N.Y.( 1982 ).

90. - Wu,J.J., Buckley, C.P. and O'Connor, J.J. " Processing of Ultra High Molecular Weight Polyethylene:Modelling the Decay of Fusion Defects", *Department of Engineering Science, University of Oxford ,UK.*

