



**Efecto de partículas de caucho
provenientes de neumáticos
fuera de uso como modificador
de la tenacidad en materiales
compuestos**

Alfredo Alvarez Junceda

RESUMEN	2
CAPITULO 1: INTRODUCCION.....	4
1.1 OBJETIVOS	8
1.1.1 Objetivo General	8
1.1.2 Objetivos Específicos	8
CAPITULO 2: FUNDAMENTOS	10
2.1.-FUNDAMENTOS	10
2.1.1 Matriz	12
2.1.2 Refuerzo	15
2.1.3 Interfase	19
CAPITULO 3: PARTE EXPERIMENTAL	21
3.1.-MATERIALES	21
3.2.- METODOS Y TÉCNICAS	21
3.3.- DATOS Y MEDICIONES.....	22
CAPITULO 4: RESULTADOS Y CONCLUSIONES	25
4.1.- RESULTADOS	25
4.2.- CONCLUSIONES	35

#

RESUMEN

En este trabajo se han preparado y caracterizado materiales compuestos por matriz polimérica termoestable, tipo epoxi, rellena con partículas de caucho provenientes de neumáticos fuera de uso, NFUs. Para ello, los dos componentes de la matriz termoestable, el componente en base epoxi (diglicidil éter de bisfenol A, DGEBA) y el endurecedor (1,5-diamino-2-metilpentano, DAP), se mezclaron con una concentración constante de partículas de caucho, para finalmente realizar el proceso de curado en unas condiciones concretas. El proceso se llevó a cabo en un molde para así obtener probetas que posteriormente iban a ser ensayadas mecánicamente con el fin de estudiar el efecto de la concentración y el tamaño de las partículas NFUs en las propiedades mecánicas finales de dichos materiales.

Por tanto los objetivos que se buscan con la realización de este trabajo son:

- Comprobar si la adición de partículas de caucho procedentes de NFUs dan lugar a una mejora de las propiedades de la matriz termoestable en base epoxi.
- Proponer una vía alternativa de valorización del material, concretamente del caucho, procedente de neumáticos fuera de uso.

Las ventajas que ofrecen estos nuevos materiales es que se pueden obtener sistemas con morfologías controladas en todo momento, pues se conoce el tamaño de la partícula inicial utilizada como relleno y no va a cambiar durante la reacción química de los componentes del termoestable dado que en este caso no se produce una separación de fases inducida por la reacción química, pues las fases son inicialmente inmiscibles.

Para la preparación de las probetas hubo que insertar partículas de caucho previamente tratadas por medios mecánicos mediante la molienda de bolas en condiciones criogénicas. De esta manera se pudo controlar el tamaño de las partículas y así estudiar su efecto.

Una vez preparadas las probetas se realizó un estudio morfológico con el objetivo de analizar la dispersión de las partículas NFUs en el interior del polímero termoestable.

A continuación, se realizó el seguimiento y la comprobación del correcto curado y postcurado de las probetas mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, FTIR. A partir de los resultados obtenidos se pudo establecer las condiciones

más adecuadas, el tiempo y temperatura, para el curado y postcurado de los materiales bajo estudio.

El estudio morfológico de los materiales compuestos se llevó a cabo mediante la utilización de un microscopio electrónico de barrido, SEM, realizando un análisis de imagen de las superficies fracturadas con las probetas preparadas. Estos análisis junto con los resultados obtenidos por espectroscopia IR y el análisis de imágenes obtenidas con un microscopio óptico, mostró que el material compuesto de matriz epoxi con un 4% de partículas de caucho, presenta una distribución donde se encuentran zonas con concentración de elastómero y otras sin ellas por lo que las propiedades variarán en función de la zona por la que se produzca la rotura.

Se ha estudiado el **comportamiento mecánico** de los materiales compuestos epoxi-caucho, evaluando la influencia de la presencia de caucho y su porcentaje contenido en las probetas. Mediante el ensayo de flexión realizado se observa que a medida que aumenta la concentración de caucho, las probetas pueden absorber más energía, pero sin afectar de forma significativa a la tenacidad de fractura, K_{Ic} , de la matriz. Por otro lado, también se realizó un estudio con probetas con la misma concentración pero variando las dimensiones del elastómero y en vez de realizar el ensayo de flexión, se realizaron ensayos de impacto mediante la utilización de un péndulo Charpy para medir la tenacidad del material a impacto.

El análisis fractográfico muestra que en los materiales compuestos, la presencia de partículas de caucho parece actuar dificultando la propagación de grietas. Los resultados indican que el elastómero absorbe parte de la energía de fractura en el material a través de la actuación de algunos mecanismos de aumento de tenacidad.

CAPITULO 1: INTRODUCCION

Hoy en día mezclar polímeros con el fin de obtener mejores propiedades en distintos componentes es una práctica común. En general, este proceso se puede hacer utilizando métodos muy simples. En particular, los sistemas epoxi modificados por algún otro componente se han hecho muy populares e importantes, pues se ha forjado un especial interés en ciertas aplicaciones que presentan alta tenacidad y buena resistencia a la propagación de grietas, lo que no suele estar presente en los sistemas epoxi convencionales sin modificar. Tal vez una de las posibilidades más conocidas de obtener estos requerimientos mecánicos, sea la adición de elastómeros [1-3], termoplásticos de alta temperatura de transición vítrea [4-7] o el uso de rellenos (partículas inorgánicas, fibras) [8,9].

En este tipo de materiales, la morfología desarrollada es un factor clave que influye en gran medida en las propiedades finales de los sistemas epoxi modificados [10]. Sin embargo, no es sencillo obtener una morfología específica cuando el modificador de la tenacidad se mezcla con uno de los monómeros del sistema epoxi pues son muchos los factores que pueden afectar a la morfología final:

- I. la naturaleza de los componentes reactivos en el sistema epoxi.
- II. la naturaleza del modificador.
- III. la composición de la mezcla.
- IV. las condiciones de curado.

Probablemente, la única forma de obtener fácilmente una morfología determinada es introducir los dominios preformados del modificador en la matriz epoxi (es decir, utilizar partículas con una morfología concreta de manera previa). Por esta razón, sería interesante utilizar las partículas de polímeros (elastómero o termoplástico con un tamaño de partícula suficientemente pequeña) como modificadores potenciales de tenacidad antes de su incorporación a la mezcla reactiva epoxi. Si las partículas elastoméricas o termoplásticas preformadas se pueden añadir, en ciertas condiciones de curado donde la miscibilidad sea nula o muy baja, se podría asegurar una dispersión homogénea para así poder realizar los ensayos de la mejor manera posible. Además, para obtener un mayor aumento de la resistencia (por ejemplo, apantallamiento magnético o eléctrico) y para la

creación de nuevos materiales multicomponentes podría ser interesante utilizar partículas termoplásticas preformadas (modificadores de tenacidad), rellenas de otras con dimensiones nanoscópicas con una o varias características específica.

Recientemente se ha puesto en marcha la idea de utilizar la molienda con bolas de alta energía para mezclar un polímero termoplástico con nanopartículas inorgánicas para posteriormente ser añadido a una mezcla de epoxi-amina reactiva que podría ser utilizada completamente como potencial modificador de tenacidad en los sistemas frágiles de curado, tales como polímeros epoxi [9].

Otro campo que está relacionado con cualquier rama de la ciencia de los materiales y la tecnología es la reducción del impacto ambiental de los desechos plásticos. En particular, en los últimos años, el mundo tiene grandes dificultades para eliminar o buscar aplicaciones a los neumáticos fuera de uso. Aunque, los neumáticos en desuso no son un residuo peligroso para la salud de manera directa, si puede ser dañino de manera indirecta, dado que:

- I) Tienen una alta capacidad calorífica, lo que hace que su extinción en caso de incendios sea más difícil.
- II) No son fáciles de degradar.

Por estas razones, la disposición inadecuada de residuos o almacenamiento en grandes cantidades, pueden causar serios daños al medio ambiente o causar grandes problemas en relación a su almacenamiento/eliminación.

La masiva fabricación de neumáticos y las dificultades para hacerlos desaparecer, una vez usados, constituye uno de los más graves problemas medioambientales de los últimos años en todo el mundo. Un neumático necesita grandes cantidades de energía para ser fabricado y también provoca, si no es convenientemente efectuado el reciclaje del neumático, contaminación ambiental al formar parte, generalmente, de vertederos incontrolados.

Existen métodos para conseguir un reciclaje de neumáticos coherente, pero faltan políticas que favorezcan la recogida y la implantación de industrias dedicadas a la tarea de recuperar o eliminar, de forma limpia, los componentes peligrosos.

En España, se generan cada año 250.000 toneladas de neumáticos usados. El 45% se deposita en vertederos controlados sin tratar, el 15% se deposita después de ser triturado y, el 40% no está controlado.

Para eliminar estos residuos se usa con frecuencia la quema directa lo que provoca graves problemas medioambientales ya que se producen emisiones de gases que contienen partículas nocivas para el entorno, aunque no es menos problemático el almacenamiento, al provocar problemas de estabilidad por la degradación química parcial que éstos sufren y de seguridad en el vertedero. Las montañas de neumáticos forman arrecifes donde la proliferación de roedores, insectos y otros animales dañinos constituye un problema añadido. La reproducción de ciertos mosquitos, que transmiten por picadura fiebres y encefalitis, llega a ser 4.000 veces mayor en el agua estancada de un neumático que en la naturaleza.

El aumento extraordinario en la cantidad de neumáticos en desuso que terminan en los vertederos (aproximadamente 250 millones de neumáticos en Europa) [11] es una de las principales preocupaciones, ya sea para la sociedad o para la comunidad científica. Por esta razón, se han llevado a cabo varias iniciativas que incluyen diferentes métodos para integrar estos neumáticos residuos como material de relleno en diferentes tipos de productos tales como hormigón [12, 13] o polímeros [14]. La última opción podría enmarcarse en lo que se ha descrito hasta el momento.

Entre todas las técnicas disponibles para llevar a cabo la *valorización de material* procedente de los neumáticos fuera de uso (tratamientos mecánicos, tecnologías de regeneración, pirolisis, termólisis), aquellas tecnologías que implican una reducción del tamaño de las partículas son las que tienen o pueden tener un resultado más prometedor. Por ejemplo, encontramos los procesos de molienda (ya sea a temperatura ambiente, húmedo o crio-molienda), que permiten la obtención de un polvo de goma.

Teniendo en cuenta lo mencionado con anterioridad, la molienda de bolas de alta energía puede ser un método novedoso de procesado para obtener materiales con propiedades de alto y diverso rendimiento y, además, para llevar a cabo la valorización del material proveniente de los desechos del plástico, como los procedentes de los neumáticos fuera de uso. Una nueva aplicación de estas partículas procedentes de la molienda de bolas de alta energía de los neumáticos fuera de uso podría ser su uso como modificadores de tenacidad en polímeros frágiles.

Molienda de bolas de alta energía (HEBM) es una técnica no convencional normalmente utilizada para la síntesis y procesado de materiales inorgánicos [15-18]. Generalmente, por medio del equipo de molienda es posible llevar a cabo una transferencia de energía de los componentes de la molienda (generalmente son bolas de un material muy duro) hacia el polvo molido. Durante la molienda, las partículas de polvo se rompen, produciendo por lo tanto, superficies bien definidas promoviendo la difusión atómica para conseguir una mezcla completa [15]. Como consecuencia de la acción prolongada de la molienda y cuando la transferencia de energía durante los golpes es lo suficientemente alta como para superar la barrera de activación, pueden ocurrir además reacciones químicas. Recientemente, se ha demostrado que HEBM en materiales poliméricos puede ayudar a obtener materiales con características novedosas que difícilmente se podrían haber obtenido por otros procesos convencionales [19, 20]. Aunque la acción mecánica puede contribuir a los efectos adversos en polímeros tales como su deterioro por medio de la ruptura de las cadenas de polímero y las oxidaciones de la muestra [19, 20], la HEBM puede ser utilizada con éxito para obtener mezclas de polímeros con propiedades mecánicas mejoradas [21, 22].

En este trabajo la parte elastomérica de los neumáticos fuera de uso fue el origen de las partículas de caucho preformadas. Por medio de molienda de bolas de alta energía (HEBM) en condiciones criogénicas su tamaño se redujo hasta un límite deseable. Posteriormente, estas partículas preformadas de caucho se introducen en un sistema reactivo epoxi-amina para actuar como potenciales modificadores de tenacidad. Finalmente, se estudió el rendimiento mecánico de los sistemas de epoxi modificados en función del contenido de partículas de caucho y del tamaño medio de las partículas elastoméricas utilizadas.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo General

El estudio del comportamiento mecánico de un material compuesto formado por una matriz termoestable en base epoxi y partículas preformadas procedentes de neumáticos fuera de uso.

1.1.2 Objetivos Específicos

- a) Obtención y caracterización de caucho compatible con la matriz polimérica epoxi y la optimización del proceso de preparación.
- b) Estudio del comportamiento de los materiales compuestos (al ser tratados en las mismas condiciones de temperatura y tiempo, pero variando considerablemente la proporción de las partículas de caucho)
- c) Estudio cinético del proceso de curado tanto en la matriz como en las interfases generadas en los materiales compuestos epoxi-caucho (empleando información complementaria obtenida a partir del seguimiento del curado mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier).
- d) Caracterización y estudio de las propiedades generales de los materiales compuestos preparados:
 - Propiedades mecano-dinámicas,
 - Temperatura vítrea,
 - Tg,
 - Propiedades mecánicas,
 - y Análisis fractográfico.
- e) Evaluación de la influencia de la presencia, tipo y tamaño de las partículas relleno en las propiedades de la matriz termoestable.

Este proyecto propone la utilización de partículas procedentes de neumáticos fuera de uso como agentes modificadores de tenacidad de resinas epoxi con un doble objetivo:

- Emplearlos como agentes modificadores de tenacidad de resinas epoxi permitiendo la obtención de sistemas con morfologías controladas en todo momento, pues se conoce el tamaño y forma de partícula inicial y no va a cambiar durante la reacción química (en este caso no se produce una separación de fases inducida por la reacción química, pues las fases son inicialmente inmiscibles).
- Proponer una vía alternativa de valorización del caucho procedente de neumáticos fuera de uso.

CAPITULO 2: FUNDAMENTOS

2.1.-FUNDAMENTOS

Un material compuesto es un sistema formado por al menos dos materiales distintos que se mezclan para formar un nuevo material en el cual, generalmente, el tamaño de los dominios asociados a cada una de las fases se encuentra en un intervalo amplio que va desde los micrómetros hasta los centímetros [22]. Sus propiedades dependen no solo de las de sus constituyentes sino también de la morfología (forma y distribución de sus fases) y de las propiedades interfaciales del nuevo material, observándose en general un efecto sinérgico en todas o en alguna de ellas. En general, un material compuesto está constituido por un material que actúa como matriz y un material de relleno que suele actuar como refuerzo.

Se puede considerar que la definición de material compuesto ha sufrido sucesivas revisiones para poder incorporar nuevos productos y mantener diferencias con los existentes que no se consideran dentro de esta definición. Afinando, se suele definir el material compuesto como la combinación a escala macroscópica de dos o más materiales con interfases de separación entre ellos para formar un nuevo material.

El material compuesto, tiene como objetivo tanto el obtener propiedades que no puedan ser alcanzadas por ninguno de los constituyentes actuando aisladamente, como aunar las propiedades individuales de dichos constituyentes en un solo material.

Las propiedades que suelen ser de interés en estos materiales son:

- Resistencia Mecánica.
- Rigidez.
- Resistencia a corrosión.
- Resistencia a la abrasión.
- Peso.
- Vida útil.
- Aislamiento térmico.
- Aislamiento acústico.

Aunque en el contexto que aquí se utiliza el material compuesto guarda como característica adicional el ser un producto fabricado, existen también en la naturaleza ejemplos de asociaciones de diferentes elementos que funcionan como un conjunto.

- Los músculos y ciertos tejidos humanos se componen de una fibra muy resistente embebida en una matriz de menor rigidez pero que aporta consistencia al conjunto.
- El bambú y la madera, en otro apartado de la Naturaleza, son también ejemplos de materiales compuestos que no han sido concebidos y fabricados por el hombre.

Los materiales compuestos cumplen las siguientes características:

- Están formados de 2 o más componentes distinguibles físicamente y separables mecánicamente.
- Presentan varias fases químicamente distintas, completamente insolubles entre sí y separadas por una interfase.
- Sus propiedades mecánicas son superiores a la simple suma de las propiedades de sus componentes (sinergia).
- No pertenecen a los materiales compuestos aquellos materiales polifásicos, como las aleaciones metálicas, en las que mediante un tratamiento térmico se cambian la composición de las fases presentes[23]

En general, estos materiales nacen de la necesidad de obtener materiales que combinen las propiedades de los cerámicos, los plásticos y los metales.

A pesar de haberse obtenido materiales con unas propiedades excepcionales, las aplicaciones prácticas se ven reducidas por algunos factores que aumentan mucho su costo, como la dificultad de fabricación o en algunos casos la incompatibilidad entre materiales.

Este trabajo de investigación se centra en el estudio de materiales compuestos de matriz polimérica de resina epoxi junto a partículas de caucho procedente de NFU con orientación aleatoria dispersas en su interior. Las dimensiones de dichas partículas de elastómeros se intenta que sea homogénea para que los resultados obtenidos solo dependan de la composición de las mezclas y del tamaño de las partículas escogidas para el ensayo.

2.1.1 Matriz

Las materias primas más usadas como matrices en los materiales compuestos son las resinas epoxi y el poliéster con gran variedad en sus propiedades mecánicas y químicas. Su propiedad más interesante, que le da nombre (termoestables), es su respuesta al calor ya que no se funden al calentarlas (a diferencia de los plásticos) si bien pierden propiedades de rigidez a partir de una cierta temperatura por lo que este valor (hasta 300° C para las epoxi dependiendo de su composición y 110 °C para las de poliéster) representa una limitación real para su uso. La siguiente tabla (tabla 1) recoge las principales propiedades de las resinas epoxi y poliéster, observándose que aquellas son en general superiores a éstas, aunque más caras, por lo que se usan en aplicaciones tecnológicamente más avanzadas mientras que las de poliéster se usan (generalmente con fibra de vidrio) en aplicaciones de menor nivel de exigencia en cuanto a resistencia estructural.

Propiedad	Unidades	Resinas Epoxy	Resinas Poliéster
Densidad	Mg m ⁻³	1.1-1.4	1.2-1.5
Módulo de Young	GPa	3-6	2-4,5
Coef. Poisson		0.38-0.4	0.37-0.39
Resist. Tracción	Mpa	35-100	40-90
Resist. Compresión	Mpa	100-200	90-250
Alarg. Rotura (Tracción)	%	1-6	2
Conduct. Térmica	W m ⁻¹ C ⁻¹	0.1	0.2
Coef. dilatación	10 ⁻⁶ °C ⁻¹	60	100-200
Temp. distorsión	°C	50-300	50-110
Contracción Curado	%	1-2	4-8
Absor. de Agua (24 h a 20 °C)	%	0.1-0.4	0.1-0.3

Tabla 1. Comparativa de las propiedades de resinas Epoxy y Poliester

Comentado [R1]: Poner titulo de tabla y grafico

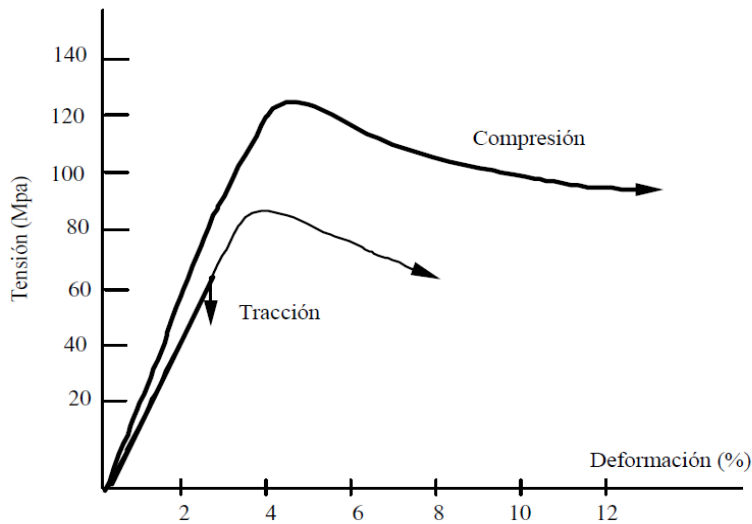


Figura 1. Curvas tensión/deformación.

Las resinas termoestables son materiales que pueden ser frágiles como puede apreciarse en las curvas tensión/deformación que se incluyen en la Figura 1. La línea más estrecha que aparece en el ensayo de Tracción representa la evolución que seguiría en caso de no producirse las roturas prematuras debido a la concentración e intensificación de tensiones provocadas por los defectos superficiales y/o microfisuras, que no afectan al comportamiento a Compresión, donde se aprecia mayor deformación plástica antes de que aparezca la rotura. Esta característica de relativa ductilidad de las resinas junto a un comportamiento isótropo, presentando el mismo comportamiento mecánico para cualquier dirección de estiramiento alrededor de un punto, justifica comportamientos no lineales de los materiales compuestos, ante sollicitaciones en que la matriz juegue un papel importante en el mecanismo de resistencia del material compuesto.

Comentado [R2]: Poner referencia

Las resinas epoxi son polímeros termoestables ampliamente utilizados como matrices de materiales compuestos por sus buenas propiedades (resistencia mecánica, resistencia a los disolventes, corrosión, temperatura,...), lo que les permite un amplio abanico de aplicaciones. Sin embargo presentan como principal desventaja su baja tenacidad de fractura y resistencia al impacto.

Los polímeros termoestables tipo epoxi son el resultado de la reacción de curado de un monómero multifuncional epoxi y otro u otros a los que se denominan endurecedores, generalmente también multifuncionales. Estos polímeros están formados por enlaces tipo éter y contienen más de un grupo epoxídico por molécula por lo que son entrecruzables. Sus anillos epoxídicos se encuentran en posición terminal y son receptivos generalmente a donadores de protones dando como resultado la apertura del anillo epoxídico, también llamado anillo oxirano, tal y como se observa en la figura 2.

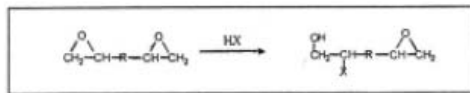


Figura 2. Reacción de apertura de los anillos epoxídicos.

La mayoría de los sistemas tipo epoxi se basan en el diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) cuya estructura se muestra en la figura 3.

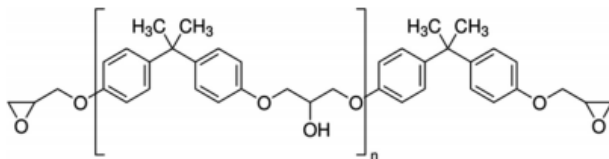


Figura 3 Formula química del diglicidil éter de bisfenol-A (DGEBA).

Las reacciones de polimerización de las resinas se realizan a través de sus grupos epoxi u oxirano y/o de grupos hidroxilo (OH) utilizando como grupos de curado sistemas de encruzamiento que unen entre sí moléculas epoxi. Dichos agentes pueden ser aminas o ácidos.

2.1.2 Relleno y/o refuerzo

El refuerzo es el constituyente discontinuo del material. Su misión principal es modificar las propiedades de la matriz y se suelen añadir elastómeros (látex, cauchos,...), polímeros termoplásticos (Polimetilmetacrilato, PMMA, Poli estireno (PS),...) fibras y partículas inorgánicas que mejoran la resistencia a las variaciones de temperatura y elasticidad. La naturaleza de los refuerzos por tanto puede ser metálica, cerámica o polimérica. Los refuerzos se pueden clasificar de la siguiente manera:

- Refuerzos fibrosos: en este caso se utilizará una fibra, un material con una relación entre la longitud y el diámetro muy alta. Podemos encontrar con fibras continuas (largas y tejidas) o discontinuas (cortas y monofilamentos). Por ejemplo, poliéster con fibra de carbono.
- Refuerzos particulados: la característica de este refuerzo es la igualdad de dimensiones en las partículas independientemente de la dirección. En este caso encontramos como ejemplo el caucho reforzado con negro de humo.
- Refuerzos estructurales: este refuerzo está formado por la combinación de materiales compuestos y materiales homogéneos.

Las partículas utilizadas para mejorar las propiedades suelen ser elastómeros debido a que son productos donde cada uno de los monómeros que se unen entre sí para formar el polímero, está normalmente compuesto de carbono, hidrógeno, oxígeno y/o silicio. Los elastómeros son generalmente polímeros amorfos que se encuentran por encima de su temperatura de transición vítrea, de ahí esa considerable capacidad de deformación bajo poco esfuerzo y de recuperación de la misma después de eliminar la tensión aplicada. A temperatura ambiente las gomas son relativamente blandas (módulo de Young $E \sim 3\text{MPa}$) y deformables. Los elastómeros suelen ser normalmente polímeros termoestables pero pueden ser también termoplásticos. La elasticidad proviene de la habilidad de las cadenas para cambiar su conformación mediante rotaciones sobre enlaces simples y así distribuir una cierta tensión aplicada. El enlace covalente asegura que el elastómero retornará a su posición original una vez deje de aplicarse la tensión. Como resultado de esa extrema flexibilidad, los elastómeros pueden alargarse de un 5% a un 700%, dependiendo del material en concreto. Sin los enlaces o con pocos de ellos, la tensión aplicada puede provocar una deformación permanente. Los elastómeros que han sido enfriados

llevándolos a un estado vítreo o cristalino tendrán menos movilidad en las cadenas, y consecuentemente menos elasticidad que aquellos manipulados a temperaturas superiores a la de transición vítrea del polímero. En general, el agente modificador de la tenacidad (elastómero o polímero termoplástico) se añade a uno de los monómeros del sistema epoxi (en general al DGEBA) y se obtiene una mezcla fluida. No obstante, en el trabajo que nos ocupa el agente modificador de tenacidad se añade en forma de partículas preformadas por lo que finalmente se obtendrá una dispersión y no una disolución.

Cuando se añade el segundo monómero (agente de curado o endurecedor, en este caso sería el 1,5-diamino-2metilpentano o DAP) se produce la reacción y durante la misma tiene lugar una separación de fases si el modificador estaba disuelto, consecuencia del progreso de la reacción de curado (este proceso se conoce como “*reaction induced phase separation*” – separación de fase inducida por una reacción química). Así se obtiene un material en el que tenemos por un lado regiones o dominios ricos en el polímero termoestable y regiones o dominios ricos en el polímero termoplástico o elastómero. La morfología final de este material va a condicionar las propiedades finales de nuestro material y dependerá de las condiciones de curado (tiempo, temperatura), de la concentración de agente modificador de tenacidad (elastómero o termoplástico) y del sistema epoxi (DGEBA, DAP). En este estudio la morfología final no estará condicionada por un tiempo de curado de 180 minutos a 60°C y un postcurado de 120 minutos a una temperatura de 150°C, enfriándose a temperatura ambiente pues se utilizan partículas preformadas cuyas dimensiones no deberían cambiar a lo largo del proceso de curado. La concentración del agente modificador de tenacidad será siempre constante e igual al 4% de la masa total variando las dimensiones de las partículas en función del tiempo de molienda utilizado.

Como hemos comentado con anterioridad, la eliminación de los residuos de neumáticos puede provocar graves problemas para el medio ambiente debido a su dificultad de degradación y su alta capacidad calorífica, por ello en la actualidad se pueden utilizar diversos métodos para el reciclaje de neumáticos y la destrucción de sus componentes peligrosos. El sistema de tratamiento puede convertir los neumáticos en energía eléctrica, a continuación vemos distintos procesos de reciclado,

Termólisis

Se somete a un calentamiento en un medio en el que no existe oxígeno. Las altas temperaturas y la ausencia de oxígeno tienen el efecto de destruir los enlaces químicos, con lo que aparecen cadenas de hidrocarburos.

Es la forma de obtener, de nuevo, los compuestos originales del neumático, por lo que es el método que consigue la recuperación total de los componentes. Se obtienen metales, carbones e hidrocarburos gaseosos, que pueden volver a las cadenas industriales, ya sea de producción de neumáticos o de otras actividades.

Pirolisis

Descomposición química de materia orgánica de todo tipo de materiales a excepción de los metales y vidrios causada por el calentamiento en ausencia de oxígeno. Es una técnica similar a la anterior, buscando la degradación del caucho del neumático mediante aporte de calor en ausencia de oxígeno. Es una técnica poco extendida, debido a problemas de separación de compuestos carbonados que ya están siendo superados.

Este procedimiento (fábrica piloto) está operativo en Taiwán desde 2002 con cuatro líneas de pirolisis que permiten el reciclaje de 9000 toneladas / año de neumáticos. En la actualidad el procedimiento ha sido mejorado y es capaz de tratar 28.000 toneladas/año, a través de una sola línea. Los productos obtenidos después del proceso de pirolisis son principalmente: gas similar al propano que se puede emplear para uso industrial; aceite industrial líquido que se puede refinar en Diesel y acero. Se está estudiando la implantación de una o dos fábricas en la península Ibérica.

Incineración

Proceso de reciclado de neumáticos por el que se produce la combustión de los materiales orgánicos a altas temperaturas en hornos con materiales refractarios de alta calidad. Es un proceso costoso que presenta el inconveniente de la diferente velocidad de combustión de los distintos componentes y la necesidad de depuración de los residuos por lo que no resulta fácil de controlar, además es contaminante. Genera calor que puede ser usado como energía, ya que se trata de un proceso exotérmico.

Con este método, los productos contaminantes que se producen en la combustión son muy perjudiciales para la salud humana, destacamos:

- Monóxido de carbono.
- Xileno.
- Hollín.
- Óxidos de nitrógeno.
- Dióxido de carbono.
- Óxidos de zinc Benceno.
- Fenoles.
- Dióxido de azufre.
- Óxidos de plomo.
- y Tolueno.

Además, el hollín contiene cantidades importantes de hidrocarburos aromáticos policíclicos, altamente cancerígenos. El zinc, en concreto, es particularmente tóxico para la fauna acuática, también existe el peligro de que muchos de estos compuestos son solubles en el agua, por lo que pasan a la cadena trófica y de ahí a los seres humanos.

Trituración criogénica

Este método para el reciclaje de neumáticos necesita unas instalaciones muy complejas lo que hace que tampoco sean rentables económicamente, el mantenimiento de la maquinaria y del proceso es difícil.

La baja calidad de los productos obtenidos y la dificultad material y económica para purificar y separar el caucho y el metal entre sí, de los materiales textiles que forman el neumático, provoca que este sistema sea poco recomendable.

Trituración mecánica

Es un proceso para el reciclaje de neumáticos puramente mecánico y por tanto los productos resultantes son de alta calidad, limpios de todo tipo de impurezas, lo que facilita la utilización de estos materiales en nuevos procesos y aplicaciones. La trituración con sistemas mecánicos es, casi siempre, el paso previo en los diferentes métodos de recuperación y rentabilización de los residuos de neumáticos.

Este proyecto tiene como fin reutilizar parte de los materiales obtenidos en el reciclado de los neumáticos. Actualmente, una vez separados los restos aprovechables en la industria, pueden ser usados como parte de los componentes de las capas asfálticas en la

construcción de carreteras, con lo que se consigue disminuir la extracción de áridos en canteras. Las carreteras que usan estos asfaltos son mejores y más seguras.

Pueden usarse también en alfombras, aislantes de vehículos o losetas de goma. Se han usado para materiales de fabricación de tejados, pasos a nivel, cubiertas, masillas, aislantes de vibración.

Otros usos son los deportivos, en campos de juego, suelos de atletismo o pistas de paseo y bicicleta. Las utilidades son infinitas y crecen cada día, como en cables de freno, compuestos de goma, suelas de zapato, bandas de retención de tráfico, compuestos para navegación o modificaciones del betún.

El Instituto de Acústica del CSIC ha desarrollado un proyecto para la utilización de estos materiales en el aislamiento acústico. El interés en la utilización de un material como el caucho procedente de los neumáticos de desecho para absorbente acústico se centra en que requiere, en principio, sólo tratamientos mecánicos de mecanizado y molienda. Estos tratamientos conducen a un producto de granulometría y dosificación acorde con las características de absorción acústica de gran efectividad.

2.1.3 Interfase

Al ser insolubles, los distintos constituyentes del material compuesto, hace que surja una región de interacción física y/o química, que se denomina interfase. Normalmente se la considera, dada su importancia, como el tercer constituyente básico de todo material compuesto. Su papel es fundamental en la constitución de un material compuesto, ya que sus propiedades condicionan fuertemente las propiedades finales del material compuesto, porque es quien proporciona continuidad de las propiedades y tiene la responsabilidad total de las sinergias que surgen de la combinación de dos materiales.

Por ejemplo, la transferencia de carga mecánica, y la continuidad eléctrica y térmica entre los constituyentes, sobre todo, se encarga de establecer la compatibilidad química entre éstos. Por lo tanto, el control de las propiedades de la interfase es imprescindible para conseguir las propiedades globales deseadas del material compuesto. Pero hay que tener en cuenta que este control puede provocar una modificación de la superficie del refuerzo,

ya sea físicamente o químicamente por lo que hay que tener especial cuidado con la propiedad de la interfase a la hora de desarrollar el material compuesto.

Además, como consecuencia de que el refuerzo se dispersa en la matriz, se pueden conseguir diferentes propiedades, es decir, se pueden obtener distintos tipos de materiales según la disposición (orientación y distribución) del refuerzo en la matriz. Esa dispersión en la mayoría de casos, se puede hacer de manera controlada según distintos métodos de fabricación para alcanzar las propiedades óptimas que nos interesen. Normalmente, tanto el control de las propiedades de la interfase-refuerzo-matriz como el control de la orientación y la distribución del refuerzo, requieren de procesos de fabricación complejos y costosos que aumentan de forma notable su coste final, lo que reduce su competitividad económica.

CAPITULO 3: PARTE EXPERIMENTAL

3.1.-MATERIALES

Las partículas de refuerzo elegidas para realizar este proceso proceden de neumáticos en desuso (NFU) que han sido facilitadas por la empresa SIGNUS (España).

Como matriz termostable se ha utilizado el producto resultante del curado completo de diglicil éter de bisfenol A (DGEBA) (Figura 4) con un peso medio molecular de 348 g/mol ($n = 0.03$, donde n representa la contribución media debida a la presencia de diferentes oligómeros) y 1,5-diamino-2-metilpentano, DAMP (Figura 5), suministrados ambos dos por Aldrich Co.

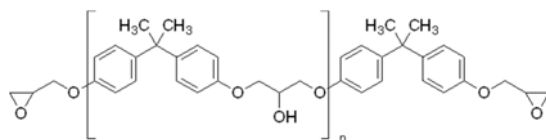


Figura 4 Monómero de diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA)

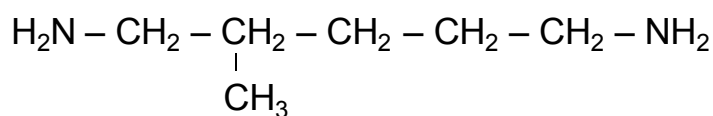


Figura 5 1,5 - diamino-2-metilpentano (DAMP).

3.2.- METODOS Y TÉCNICAS

Se tienen en cuenta dos variables con el fin de estudiar las modificaciones en las propiedades mecánicas sobre los materiales en estudio:

- I. Tamaño de partículas procedentes de NFU.
- II. Porcentaje en peso del material de relleno (0, 1, 2, 4 y 10% en peso).

Se han obtenido diferentes tamaños de partículas de neumático sometiéndolas a un proceso de molienda mecánica de bolas en condiciones criogénicas (crio molienda) en un molino mezclador MM400 RETSCH. Se ha empleado un recipiente de acero inoxidable de 50ml de capacidad con una esfera de 20mm de diámetro que hacía a la vez de mortero.

El proceso se ha llevado a cabo de la siguiente manera: Se tienen en cuenta diferentes tipos de molienda activa (5, 10, 30 y 60 minutos) dividido en ciclos de 5 minutos de molienda a 25Hz y 15 minutos de reposo en nitrógeno líquido.

Para preparar la base termoestable de grupos epoxi/amino se ha realizado una mezcla de las partículas de caucho molidas con una reacción inicial de mezcla de DGBA y DAMP a temperatura ambiente y con el uso de una barra imantada de agitación magnética. Tras esto, las mezclas eran sometidas a vacío para extraer todo el aire posible con el fin de evitar la formación de burbujas durante el siguiente proceso de curado. Todas las mezclas reactivas fueron vertidas en unos moldes de forma paralelepípedica de acero inoxidable previamente tratados con un agente desmoldeante (Frekote®) para evitar su adhesión al molde. A continuación las muestras eran curadas a 60 °C durante tres horas y se realizaba un postcurado a 150 °C durante dos horas en un horno. Con este proceso de curado se asegura una conversión de al menos el 98% de los grupos epoxi tal y como muestran los análisis realizados mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, FTIR. Finalmente, obtenemos muestras con forma de paralelepípedo de unas dimensiones de 1×1×6 mm donde visualmente se puede observar una dispersión uniforme de las partículas elastoméricas (Figura 6).

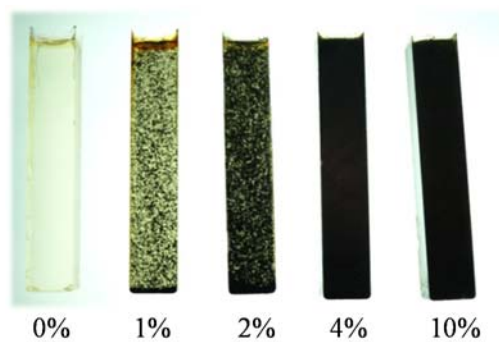


Figura 6. Muestras con forma prismática bajo estudio con aumento de partículas de NFU (0%,1%,2%, 5% y 10%)

3.3.- DATOS Y MEDICIONES

- Para realizar el estudio de este proyecto se ha utilizado un equipo basado en la medida de dispersión de luz láser de bajo ángulo, Low Angle Laser Light Scattering (LALLS). Este instrumento fue utilizado para realizar un análisis no destructivo de tamaño de

partículas de caucho, el rango empleado para dicha medida oscila entre 0.02 y 2000 micrómetros.

- En particular, el estudio de la distribución de las partículas con distintas dimensiones de neumáticos fuera de uso fue realizado con el equipo Mastersizezer 2000, Malvern Instruments.

- Se eligieron unos parámetros determinados para el caucho utilizado, se tuvo en consideración un índice de refracción de 1.435 y un índice de absorción de 3.

- Las muestras de nuestro proyecto fueron preparadas en viales de 10mL donde se dispersaron en agua añadiéndose 3 gotas de DOLAPIX. Como agente de dispersión se ha utilizado el dispositivo Hydro 2000SM con una velocidad de agitación de 2000 rpm.

- El tamaño de las partículas se obtuvo haciendo uso de la teoría de la equivalencia de esferas, en otras palabras, considerando que el diámetro de la esfera tiene el mismo volumen que las partículas medidas.

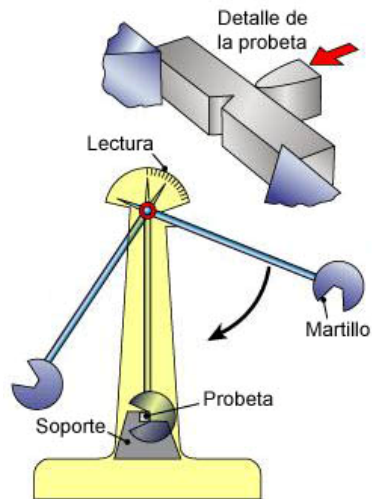
- La topografía y la morfología de las muestras fueron inspeccionadas por la señal que nos ha suministrado los electrones secundarios (SE) y retrodispersados (BES) utilizando un microscopio electrónico de barrido, SEM, modelo Philips XL30.

- Para evitar la acumulación de carga en las superficies analizadas las muestras fueron recubiertas con oro mediante pulverización catódica (sputtering).

- Se llevó a cabo el ensayo mecánico de flexión en tres puntos siguiendo la norma ASTM D 5045-99 y utilizando muestras rectangulares con unas dimensiones de $1 \times 1 \times 6$ (cm) con entallas de 4 mm y una separación entre los tramos de 4cm.

- Las muestras compactas fueron introducidas en un equipo de test Shimadzu Autograph AG-I universal equipado con una celda de carga de 1kN de fuerza. Estos estudios fueron llevados a cabo a temperatura ambiente (21 °C) y un rango de descenso de 10 mm/min.

- Los test de impacto se han realizado utilizando el método convencional del Péndulo de Charpy con una energía máxima de impacto de 50J.



- Todos los estudios se han llevado a cabo con unas dimensiones estándar del péndulo de Charpy de $6 \times 1 \times 1 \text{ mm}^3$ a 45° , las entallas en forma de V tienen una profundidad de 2 mm siendo el radio de la punta de la raíz realizado en la entalla de 0,25 mm.

- Se ha utilizado un martillo con una masa de 8.389 Kg.

- Las muestras, libremente apoyadas en el soporte, han sido impactadas a una velocidad de 3 m/s, esta velocidad fue medida gracias a los instrumentos utilizados junto al péndulo.

- Este análisis se ha realizado para medir la energía absorbida por las muestras.

La energía total empleada por el péndulo ha sido de 50 J para un martillo de de 8.389 kg. En este caso, la parte superior del péndulo está equipada con medidores de deformación que se utilizaran en la medición de la fuerza empleada, gracias a ello se podrá obtener unas graficas donde se representará la fuerza en función del tiempo. $F(t)$, tanto de la caída del péndulo como de su retorno. Las pérdidas de energía debidas a la fricción y a la resistencia del aire fueron desechadas debido a la pequeña contribución aportada para el equilibrio energético.

CAPITULO 4: RESULTADOS Y CONCLUSIONES

4.1.- RESULTADOS

En la figura 7 se muestra para su comparación imágenes obtenidas en el SEM y distribuciones de partículas obtenidas a partir de los resultados del LALLS de partículas de caucho tal y como se recibieron, y partículas sometidas a crio molienda (60 minutos) respectivamente. Se observa una considerable reducción en el tamaño de la dispersión y en el de la muestra produciéndose un considerable cambio en su morfología. Las partículas han pasado de tener un perfil angular a ser más redondeadas o con una morfología esférica. Aunque no se muestre, estos cambios se observaron con tan sólo 5 minutos de crio molienda activa.

Por otro lado, en la parte derecha de la figura 7 se muestra la distribución de tamaños de partículas obtenidas en el LALLS. Se puede observar claramente como el proceso de crio molienda es un método efectivo para reducir el tamaño medio de las partículas de caucho procedentes de neumáticos fuera de uso.

Así mismo, en la parte izquierda de la figura 7 se refleja una importante reducción en la dispersión en el tamaño de las partículas, como se desprende de la reducción en el ancho de las partículas tras la crio molienda.

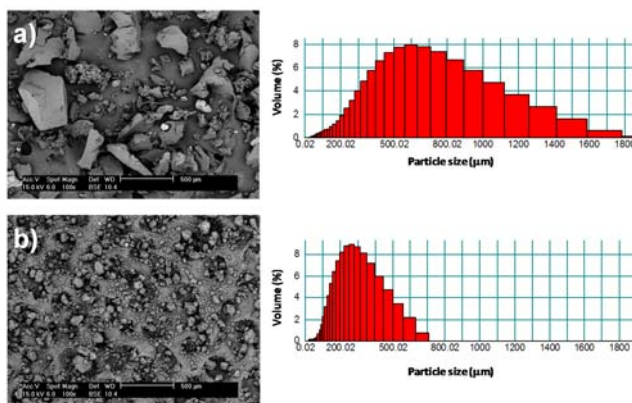


Figura 7. Distribución del tamaño de las partículas mediante imágenes SEM y LALLS. A) Muestras de origen. B) Muestras sometidas durante 60 minutos a crio molienda.

En la Figura 8 se muestran los percentiles asociados al tamaño de las partículas, obtenidos para las diferentes distribuciones de partículas (10, 50 y 90%), y los distintos tiempos empleados en la crio molienda. Se observa un claro descenso del tamaño de las partículas a medida que se aumenta el tiempo de crio-molienda. Se evidencia, así mismo, cómo el efecto de la crio molienda es más pronunciado durante los primeros minutos del ensayo, viéndose reducido este efecto a partir de los 5 primeros minutos (reducción a la mitad).

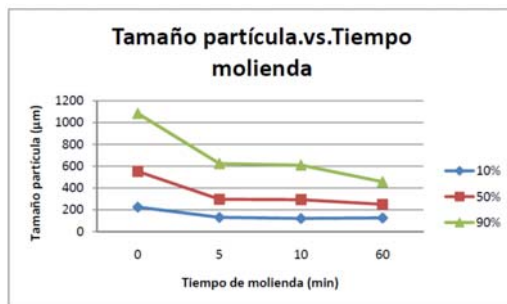


Figura 8. Percentiles asociados al tamaño de las partículas obtenidos para las diferentes distribuciones de tamaños de partículas (10, 50 y 90%) para los distintos tiempos empleados en la crio molienda.

El primer estudio a tener en cuenta es el llevado a cabo para analizar el efecto de la cantidad de caucho tratado introducido en la matriz epoxi. Para eliminar la variable del tamaño se han elegido partículas procedentes de procesos de crio molienda llevados a cabo durante 60 minutos, se han estudiado cinco diferentes porcentajes de partículas en peso: 0%, 1%, 2%, 4% y 10%.

En la Figura 9 se observan las curvas de fuerza obtenidas de los ensayos de flexión en tres puntos. Como era lo esperado, se observa como la parte inicial de las curvas presentan una menor pendiente cuanto mayor es el porcentaje en peso de partículas introducidas en la matriz epoxi. Atendiendo a las condiciones del elastómero de las partículas procedentes de neumáticos fuera de uso, es más que asumible que sus módulos (0.01-0.1 GPa) fueran menores que las de las resinas epoxi-aminas termoestables (3 GPa). Por lo tanto, considerando cualquier teoría podemos predecir una reducción en los módulos a medida que aumenta el contenido en caucho.

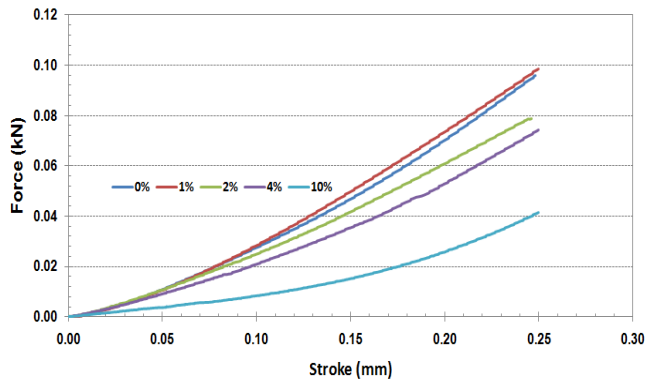


Figura 9. Curvas de fuerza obtenidas en ensayos de tres puntos de flexión de muestras con diferente porcentaje de partículas de caucho obtenidas tras 60 minutos de crio molienda.

Por otro lado, también es posible obtener del ensayo de flexión en tres puntos la resistencia a la fractura de deformación plana representada por los factores críticos de intensidad de tensiones

$$K_{IC} = \left(\frac{P_{\max}}{BW^2} \right) \times f(x)$$

Donde:

- P_{\max} = máxima carga
- B = grosor de la muestra
- W = ancho de la muestra
- a = la longitud de la grieta, viene determinada en el estándar D 5045-99 ASTM y mediante la función $f(x) = f(a/W)$.
- $f(x)$ = es un factor geométrico obtenido de la siguiente expresión,

$$f(x) = 6 \cdot x^{1/2} \cdot \frac{\left[1.99 - x(1-x) \left(2.15 - 3.93 \cdot x + 2.7 \cdot x^2 \right) \right]}{(1+2 \cdot x)(1-x)^{3/2}}$$

La figura 10 representa la resistencia a la fractura, K_{IC} , como función del contenido de partículas de caucho. Se puede observar como la resistencia a la fractura disminuye al disminuir la concentración de partículas de caucho. Inicialmente se podía haber pensado lo contrario ya que las partículas del elastómero tienen más capacidad de absorber energía

durante el proceso de la propagación de la grieta. Ahora se va a proceder a evaluar una posible explicación desde un análisis fractográfico de la superficie de la fractura.

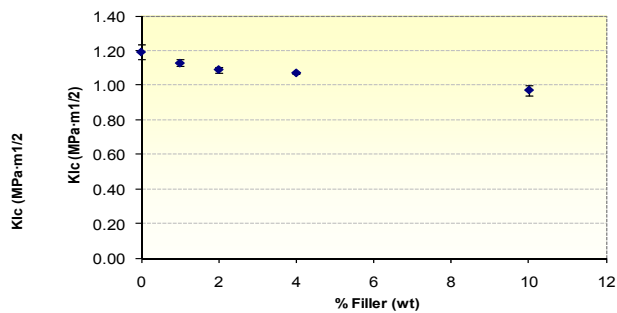


Figura 10, Resistencia a la fractura (K_{1c} , $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) en función del porcentaje de relleno

En general, aumentando la cantidad de partículas del elastómero en la matriz epoxi se observa inicialmente un aumento de la energía de la fractura llegando al máximo, a continuación, conforme se incrementa el contenido en caucho se produce una significativa reducción de la energía de la fractura y de otras propiedades mecánicas y térmicas como se puede observar en el caso del uso de determinados grupos carboxílicos con terminación acrilonitrilo butadieno, CTBN, el modificador más común de grupos epoxi [25,26]. Sin embargo cuando obtenemos 23% de CTBN la morfología también varía. Conforme la concentración de CTBN aumenta la estructura partícula-matriz desaparece y es remplazada por una mezcla de fases diferenciadas sin una matriz definida y se especula que la pérdida de esta morfología es la responsable de la disminución de esta resistencia a altas concentraciones. [26].

Para considerar este punto, Hunston et al. [27] estudiaron la influencia de la concentración de caucho en la resistencia a la fractura en dos fases, caucho endurecido con grupos epoxi. Realizaron una variación de la concentración sin variar otros aspectos morfológicos, se utilizaron las muestras generadas de la dispersión de partículas de caucho (acrílicas) preformadas en un líquido de monómeros epoxi.

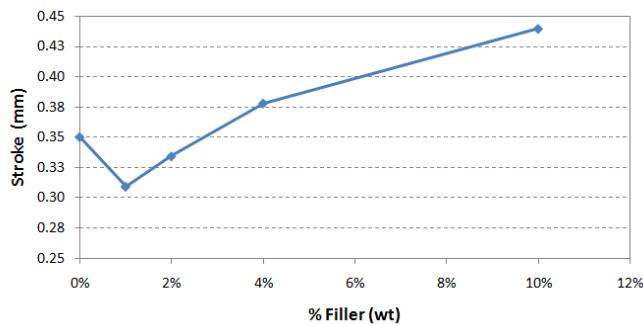


Figura 11. Curva de carga en función de concentración de partículas de caucho

Comentado [D3]: ¿Desplazamiento? Deformación máxima? ¿qué es lo que se representa?

Sin embargo, Hunston et al. mantenían la morfología empleando partículas de caucho preformadas con una concentración de 25%. El valor de K_{IC} descendía proporcionalmente al aumento de concentración de caucho. Ortiz et al. [28] llegan a la conclusión de que utilizando partículas de caucho preformadas, se observa que en el momento de producirse la fractura la energía aumenta de manera lineal hasta un 10% (% en volumen) y se mantiene estable el 25% (% en volumen). Sin embargo, Kim y Ma mantenían que en algunos grupos epoxi modificados con caucho la resistencia a la fractura aumentaba según crecía la concentración de caucho bajo el Modo I, mientras que esta propiedad se reducía al aumentar el contenido de caucho en el Modo II. Ellos afirmaron que bajo estas circunstancias, las inclusiones de partículas de caucho pueden actuar como defectos y reducir la resistencia a la fractura en las muestras modificadas [29]. Por otro lado, algunos autores exponen resultados similares aparentemente opuestos a los esperados debido a una pobre adhesión interfacial entre las partículas y la matriz [10]. Debido a este hecho, los resultados obtenidos en este trabajo fueron evaluados en función del análisis fractográfico de las superficies de fractura.

La Figura 12 muestra fotografías obtenidas por microscopio óptico de las superficies de fractura de las muestras con 0 % (0mr), 5%(0.05mr), 30%(0.30mr) y 67% (0.67mr) de caucho. Las imágenes muestran claramente una morfología compuesta por dos fases. Además, existe una buena dispersión de las partículas para cualquier concentración con tamaños que oscilan entre 20-700 μm con un tamaño medio de 300 μm .

Las imágenes obtenidas por microscopía óptica se realizaron en la región donde se iba a propagar la grieta asociada a la entalla para generar posteriormente la fractura. Esta región de la superficie de fractura en el material modificado con caucho no muestra agujeros de donde las partículas de caucho han podido saltar como se encuentran normalmente en estos sistemas [Hunston et al]. Este comportamiento evidencia una buena adhesión entre las dos fases y facilita la propagación de la fractura de la matriz epoxi a través de las zonas de caucho. Las muestras con una matriz epoxi sin modificar (Fig. 12a) muestra una menor flexibilidad y deformación plástica como se esperaba en un sistema relativamente frágil.

Comentado [D4]: Falta el número de la referencia

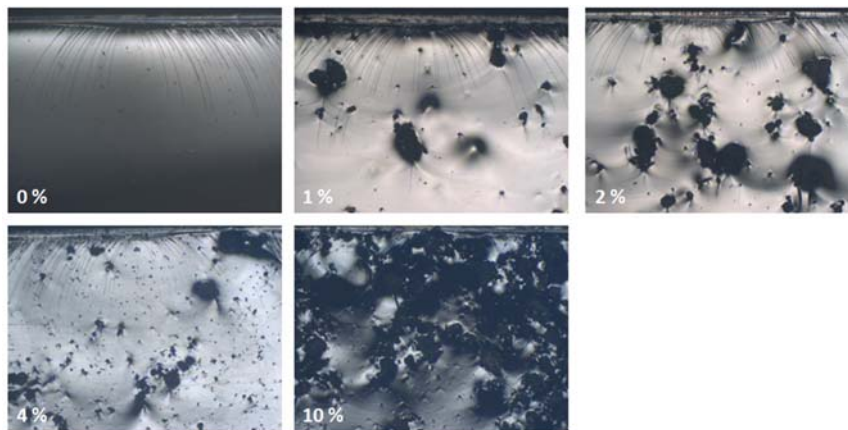


Figura 12 Imágenes de fractura en superficies en muestras con 0%, 1%, 2%, 4%, y 10% (% en peso) de caucho.

Las imágenes obtenidas en el microscopio óptico de las superficies fracturadas parecen demostrar que la deformación plástica de la matriz termoestable aumenta cuando el número de partículas de caucho aumenta. La segunda fase actúa iniciando y facilitando el comportamiento plástico y la flexibilidad en la matriz del material [2,30-32]. Por tanto, si el número de partículas aumenta también lo hará la flexibilidad, en un área más grande, y la tenacidad. Sin embargo, en este trabajo un incremento en la tenacidad a fractura no ocurre, si uno lleva al límite este razonamiento se podría esperar un punto donde no existe suficiente matriz para obtener resultados. Consecuentemente estos resultados son perfectamente consistentes con las ideas actuales sobre el mecanismo de la dureza o tenacidad. Por otro lado como se ha descrito anteriormente uno no debe olvidar que las

partículas de neumáticos fuera de uso pueden actuar también como defectos contribuyendo a la reducción de la tenacidad a fractura.

Como veremos más tarde, una manera de recalcar este razonamiento sería también, tener en cuenta solo el efecto del tamaño de la partícula manteniendo una concentración constante. Las partículas más pequeñas deberían incrementar el número de puntos de flujo o deformación plástica por cizalla, aumentando la tenacidad a la fractura.

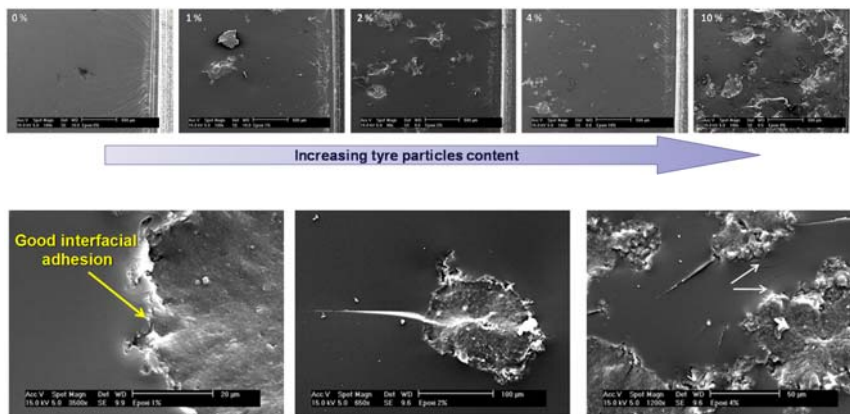


Figura 13 Imágenes SEM de superficies de fractura para muestras de 0%, 1%, 2%, 4%, y 10% (% en peso) de NFU. Fila inferior: imágenes mostrando la buena adhesión interfacial epoxi-NFU.

La figura 13 muestra las imágenes obtenidas por SEM de materiales con un 0, 1, 2, 4 y 10 por ciento en peso de partículas de caucho. Como es de esperar, las imágenes SEM están en concordancia con los resultados obtenidos con el microscopio óptico,

1. La superficie de las muestras de epoxi puro muestra la topografía y morfologías típicas asociadas a un mecanismo de fractura frágil.
2. Se observan líneas de deformación alrededor de las partículas de neumático, esto puede indicar algún tipo de mecanismo dúctil durante la deformación de la matriz.

Por tanto, una pobre adhesión no debería ser causa del descenso de la tenacidad a la fractura cuando el contenido de caucho aumenta. Adicionalmente, en la parte inferior de la imagen, en la zona central, se observan dos regiones concéntricas de diferente tipo de fractura. Esto debe ser interpretado en términos de unión de las partículas durante la

propagación de la fractura. Por tanto, estos resultados muestran que la unión de las partículas y de la deformación plástica interfacial deben dar lugar a los principales mecanismos de endurecimiento en estos sistemas. Por otro lado, con el fin de estudiar el efecto de las partículas de caucho, fuera de uso, contenidas en estos sistemas cuando la carga es aplicada más rápidamente, se llevaron a cabo los ensayos de Charpy.

En la tabla 2 se muestra la fuerza máxima aplicada y la energía total absorbida al producirse la rotura total de la muestra con diferentes cantidades de partículas de neumático fuera de uso (0, 4 y 10% peso). Se puede observar un gran descenso de la fuerza del impacto con el aumento de la cantidad de partículas de caucho. Sin embargo, la energía absorbida se mantiene constante o aumenta ligeramente al menos hasta las muestras con un porcentaje del 4%, pero decrece de forma drástica con un contenido en partículas de un 10% en peso.

Sample	Amount of particles (% wt)	Milling time (min)	Force (N)	E (J)
Effect of TOU content				
Epoxy-0_0	0	NO	653 ± 32	33.4 ± 6.2
Epoxy-4_60	4	60	582 ± 56	35.5 ± 6.6
Epoxy-10_60	10	60	379 ± 17	18.3 ± 1.9
Effect of milling time				
Epoxy-4_0	4	0	503 ± 45	23.0 ± 5.2
Epoxy-4_5	4	5	450 ± 31	20.7 ± 2.6
Epoxy-4_10	4	10	476 ± 55	24.7 ± 4.7
Epoxy-4_30	4	30	494 ± 17	25.4 ± 3.5
Epoxy-4_60	4	60	582 ± 56	35.5 ± 6.6

Tabla 2. Fuerza máxima aplicada y energía total absorbida en la rotura de las muestras bajo estudio

Estos resultados ponen de manifiesto que la incorporación de partículas procedentes de neumáticos fuera de uso, al menos, en concentraciones inferiores al 4% mantienen constante o aumenta ligeramente la tenacidad de estas matrices termoestables en base epoxi bajo las condiciones impuestas en estos ensayos de impacto (test de Charpy). Ramos et al. [33] examinaron la resistencia al impacto de una resina epoxi en función del contenido en caucho utilizando dos tipos de modificadores, por ejemplo, carboxil-

butadien-acronitrilo (CTBN) o hidroxipolibutadieno (HTPB). Observaron un incremento lineal de la tenacidad al impacto en la resina modificada con CTBN de hasta 20 Prh. En el caso de los grupos epoxi modificados con HTPB se encontró que la tenacidad máxima al impacto fue de 3 Prh, atribuyéndose dicho valor a la reducción de la fuerza de impacto en los grupos modificados con HTPB al engrosamiento de las partículas cuando se emplea un elevado porcentaje de partículas de caucho modificadas.[33]

Comentado [GBFJ5]: Todo esto no lo entiendo. Problemas de traducción. No se como corregirlo

Como se observa en las figuras 12 y 13 a una concentración del 10% de partículas de caucho, como era de esperar, el número de las que están en contacto ha aumentado considerablemente lo que se encuentra en consonancia con lo dicho por Ramos y colaboradores [33]. Esta conclusión se puede explicar considerando que a ciertas concentraciones de partículas éstas empiezan a tener un comportamiento como si fueran defectos dentro de la matriz. Sin embargo aquí, como en el caso de los estudios de tenacidad a fractura realizados mediante los ensayos de flexión en tres puntos, se puede considerar que debe existir una concentración a partir de la cual no existe suficiente cantidad de matriz como mejorar la tenacidad a partir de los mecanismos de fluencia y deformación plástica.

Finalmente, se tendrá en cuenta el efecto de la morfología y en concreto el tamaño de las partículas de caucho procedente de neumáticos fuera de uso. Los ensayos de Charpy se llevaron a cabo con muestras de epoxi-aminas termoestables con un porcentaje del 4% en peso de caucho y con partículas criomolidas a diferentes tiempos (0, 5, 10, 30 y 60 minutos, respectivamente). En la tabla 2 se recogen la fuerza máxima aplicada y la energía total absorbida en la rotura para muestras del 4% en peso de partículas de neumático fuera de uso molidas para diferentes tiempos (diferentes tamaños). Se puede observar cómo el incremento de ambos parámetros aumentan casi de manera exponencial a medida que el diámetro medio de las partículas disminuye (Figura 14).

Por lo tanto, es evidente que el tamaño de las partículas es crítico cuando se utilizan rellenos preformados, al menos en el sistema bajo estudio. El resultado obtenido se puede interpretar considerando de nuevo la fluencia de la matriz y la deformación plástica como los principales mecanismos responsables del incremento de la tenacidad ya que este efecto se mejora con la cantidad de interfase generada entre el caucho y la matriz de epoxi

y que es la consecuencia directa de utilizar partículas con un mayor relación superficie/volumen posible.

Generalmente, los materiales termoestables en base epoxi modificados con cauchos se obtienen a partir de procesos de curado, y se varían las condiciones de este proceso (temperatura, concentración inicial de componentes, etc.) con el fin de obtener una morfología concreta. En estos casos, para definir correctamente las propiedades finales de los materiales preparados se deben considerar otros aspectos diferentes al tamaño medio de los dominios de caucho; por ejemplo, la composición de cada fase,.

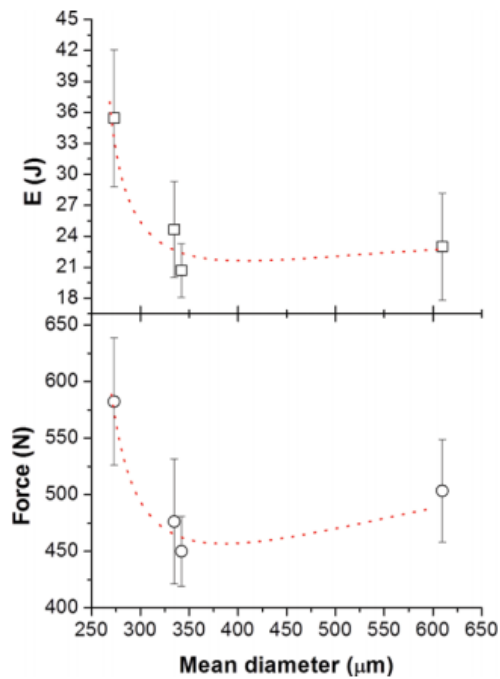


Figura 14. Máxima fuerza y energía absorbida después de realizar la prueba de Charpy. Se muestra los valores en función de la media del diámetro con una carga constante. El porcentaje en peso es del 4%

En el sistema estudiado ocurren otras cosas pues se usan partículas preformadas, por lo tanto es razonable pensar que bajo los ensayos de impacto, donde la carga se aplica a una

velocidad relativamente elevada, la reducción del tamaño de las partículas de caucho aumentan la resistencia y la tenacidad de las muestras epoxi termoestables bajo estudio.

Sin embargo, la mayoría de los estudios con termoestables epoxi modificados con caucho concluyen que a partir de un cierto tamaño (en concreto diámetros medios superiores a 200 μm) no se perciben cambios en la tenacidad a la fractura.

Algunos investigadores creen que la distancia entre partículas es la que gobierna o controla la tenacidad de los polímeros modificados con caucho. Sjoerdsma [34] postula que el aumento de la tenacidad en polímeros modificados con caucho se consigue cuando las partículas están suficientemente cerca como para que se produzca cierto solapamiento entre los campos de tensión asociados a las partículas vecinas. En tal caso, se puede esperar que a mayor tenacidad menor distancia entre partículas como así ocurre en este trabajo cuando el tamaño de las partículas disminuye.

Sin embargo, la distancia entre las partículas de caucho es el resultado de dos parámetros: i) la concentración y ii) el tamaño.

En el actual estudio, la muestra que debe tener y tiene menor distancia entre partículas es la que posee mayor concentración (10%) y partículas de menor tamaño. Por tanto, si en estos sistemas la distancia entre partículas es el parámetro más crítico y por tanto que más efecto tiene sobre la tenacidad, la muestra con un 10% en peso de partículas molidas durante 60 minutos (las de menor tamaño) deberían mostrar una mayor tenacidad; sin embargo, como se puede observar en la figura 13 y en la tabla 2 ocurre el efecto contrario. Con el fin de explicar estos resultados, es posible considerar que cuando el contenido en partículas de caucho es del 10% en peso, la cantidad de matriz epoxi es demasiado baja y por tanto no se puede producir suficiente fluencia y deformación plástica como para aumentar la tenacidad del sistema final.

4.2.- CONCLUSIONES

-Se emplean partículas elastoméricas procedentes de neumáticos fuera de uso para investigar su potencial uso como modificadores de la tenacidad en polímeros termoestables en base epoxi.

- Se han estudiado dos variables que potencialmente pueden afectar a las propiedades finales de los materiales bajo estudio, el porcentaje de partículas y su tamaño.

- Se ha observado una buena dispersión de partículas para todas las composiciones estudiadas.
- La adición de una fase de caucho permite el descenso del módulo de elasticidad y límite elástico de los materiales.
- Los ensayos de resistencia a la fractura nos muestran un ligero descenso en el K_{IC} con el contenido de partículas procedentes de neumáticos fuera de uso, esto puede ser interpretado considerando que las partículas actúan como defectos en la matriz termoestable.
- El análisis fractográfico nos muestra que las muestras de partículas modificadas presentan una fluencia en cizalla localizada al final de las partículas siguiendo la dirección de propagación de la fractura.
- No se han encontrado signos de mecanismos de cavitación en la superficie lo que evidencia la buena adhesión entre las distintas fases.
- El comportamiento de estos materiales bajo condiciones más severas (test de Charpy) muestra que la incorporación de partículas de neumáticos fuera de uso en concentraciones inferiores al 4% en peso mantienen o aumentan ligeramente la energía absorbida por los materiales.
- La máxima fuerza aplicada y la energía total absorbida durante la rotura aumentan a medida que decrece el tamaño de las partículas de neumático fuera de uso.
- Estos resultados muestran que el tamaño de las partículas es un factor crucial para los resultados finales observados en los materiales bajo estudio.
- La fluencia de la matriz y su deformación plástica se consideran los principales mecanismos responsables del aumento, en términos de energía absorbida por los materiales, de la tenacidad, tal y como muestra el análisis fractográfico y que la distancia entre las partículas es el factor principal.

REFERENCIAS

- [1] Verchere, D., Pascault, J. P., Saterau, H., Moschiar, S. M., Riccardi, C. C., and Williams, R. J. J., *J. Appl. Polym. Sci.* 42, 701–716 (1991).
- [2] Kinloch, A. J., Shaw, S. J., and Hunston, D. L., *Polymer* 24, 1355–1363 (1983).
- [3] Kumar, K. D. and Kothandaraman, B., *eXPRESS Polym. Lett.* 2, 302–311 (2008).
- [4] Pascault, J. P., Verdu, J., and Williams, R. J. J., *Thermosetting Polymers*, (Marcel Dekker Inc., New York, 2002).
- [5] Brooker, R. D., Kinloch, A. J., and Taylor, A. C., *J. Adhes.* 86, 726–741 (2010).
- [6] Pearson, R. A., *Toughened Plastics I: Science and Engineering*, C. K. Riewand and A. J. Kinloch (Eds.) (*Advances in Chemistry Series*, Washington, DC, 1993), 233, pp. 405–425.
- [7] Hodgkin, J. H., Simon, G. P., and Varley, R. J., *Polym. Advan. Technol.* 9, 3–10 (1998).
- [8] Buchman, A., Dodiuk-Kenig, H., Dotan, A., Tenne, R., and Kenig, S., *J. Adhes. Sci. Technol.* 23, 753–768 (2009).
- [9] Olmos, D., Castrillo, P. D., and González-Benito, J., *J. Appl. Polym. Sci.* 111, 2062–2070 (2009).
- [10] Bagheri, R., Marouf, B. T., and Pearson, R. A., *Polym. Rev.* 49, 201–225 (2009).
- [11] European Tyre Recycling Association, Brussels, Belgium, (2004) , Accessed April 24, 2014.
- [12] Segre, N., Monteiro, P. J. M., and Sposito, G., *J. Colloid Interf. Sci.* 248, 521–523 (2002).
- [13] Hernandez-Olivares, F., Barluega, G., Bollatib, M., and Witoszekc, B., *Cement Concrete Res.* 32, 1587–1596 (2002).
- [14] Rezaeian, I., Zahedi, P., and Rezaeian, A., *J. Adhes. Sci. Technol.* 26, 721–744 (2012).

- [15] Suryanarayana, C., *Prog. Mater. Sci.* 46, 1–184 (2001).
- [16] Benjamin, J. S., *Metallurgical Transactions* 1, 2943–2951 (1970).
- [17] Padella, F., Incocciati, E., Nannetti, C. A., Colella, C., Casadio, S., and Magini, M., *Mater. Sci. Forum* 269–272, 105–110 (1998).
- [18] Rowlands, S. A., Hall, A. K., McCormick, P. G., Street, R., Hart, R. J., and Ebell, G. F., *Nature* 367, 223 (1994).
- [19] Castrillo, P. D., Olmos, D., Amador, D. R., and González-Benito, J., *J. Colloid Inter. Sci.* 308, 318–324 (2007).
- [20] González-Benito, J. and González-Gaitano, G., *Macromolecules* 41, 4777–4785 (2008).
- [21] Shaw, W. J. D., *Mater. Sci. Forum* 269–272, 19–29 (1998).
- [22] Magini, M., Cavalieri, F., Padella, F., “Mechanochemical treatment of scrap tire rubber.” *METASTABLE, MECHANICALLY ALLOYED AND NANOCRYSTALLINE MATERIALS* Book Series: MATERIALS SCIENCE FORUM 386–3, 263–268 (2002).
- [22] M. Alexandre, P. Dubois, *Materials Science and Engineering*, 28, 1 (2000)
- [23] B. Chen, *British Ceramic Transactions*, 103, 241 (2004)
- [25] Bascom, W. D., Cottington, R. L., Jones, R. L., and Peyser, P. J., *J. Appl. Polym. Sci.* 19, 2545–2562 (1975).
- [26] Bascom, W. D. and Hunston, D. L., *Fracture of elastomer-modified epoxy polymers. Advances in Chemistry Series* 222, 135–172 (1989). 712 D. Olmos et al. Downloaded by [Universidad Carlos Iii Madrid], [Javier Gonzalez-Benito] at 02:34 24 September 2013
- [27] He, J., Raghavan, D., Hoffman, D., and Hunston, D., *Polymer* 40, 1923–1933 (1999).
- [28] Ortiz, C., Hunston, D. L., McDonough, W., and Hoffman, D., *The chemistry of toughened epoxy-resins via preformed dispersions of acrylic elastomers. Abstracts of papers of the ACS* 207, 4-PMSE, part 2 (1994).

[29] Kim, H. S. and Ma, P., Mode I and II fracture behaviour of rubber-modified brittle epoxies. *Key Eng. Mater.* 137, 179–184 (1997).

[30] Kinloch, A. J., Shaw, S. J., Tod, D. A., and Hunston, D. L., *Polymer* 24, 1341– 1354 (1983).

[31] Yee, A. F. and Pearson, R. A., *J. Mater. Sci.* 21, 2462–2474 (1986).

[32] Pearson, R. A. and Yee, A. F., *J. Mater. Sci.* 21, 2475–2488 (1986).

[33] Ramos, V. D., Costa, H. M., Soares, V. L. P., and Nascimento, S. V., *Polym. Test.* 24, 387–394 (2005).

[34] Sjoerdsma, S. D., *Polymer Communications* 30, 106–108 (1989).