

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
ESCOLA TÈCNICA SUPERIOR D'ENGINYERIA
INDUSTRIAL DE TERRASSA

**CARACTERITZACIÓ MICROESTRUCTURAL I
MECÀNICA DE COMPÒSITS HDPE/FIBRES
LIGNOCEL·LULÒSIQUES**

TESI DOCTORAL

Xavier Colom Fajula

CAPÍTOL 2.- OBJECTIUS I ANTECEDENTS

2.- OBJECTIUS I ANTECEDENTS

2.1.- OBJECTIUS

Aquesta tesi pretén, en primer lloc, contribuir a la millora del coneixement dels compòsits de polietilè d'alta densitat reforçat amb fibres lignocel·lulòsiques de trèmol.

Per tal de diferenciar clarament les dues vessants de que consta, s'ha dividit en dos grans apartats:

- Estudi de la compatibilitat entre components.
- Caracterització de les modificacions estructurals que pateixen els compòsits degut a fenòmens d'envelliment provocats per exposició a condicions climàtiques dràstiques.

En el primer apartat ens centrem en l'estudi de les interaccions fibra lignocel·lulòsica matriu poliolefinica en funció dels diferents percentatges de fibres que presenta cada compòsit i dels diferents tipus d'agents d'adhesió:

- Compòsits on la fibra ha estat tractada amb un agent d'acoblament tipus silà.
- Compòsits on la matriu ha estat modificada amb maleat d'etil.
- Compòsits sense cap tipus de tractament.

Per poder valorar aquestes interaccions s'ha fet una caracterització de les propietats mecàniques bàsiques, una caracterització espectrofotomètrica (FT-ir) per comprovar els diferents mecanismes d'adhesió que actuen en la interfase fibra-matriu en funció del tipus de tractament i una caracterització morfològica, utilitzant la tècnica de microscòpia electrònica de rastreig (SEM) per corroborar els diferents resultats obtinguts amb les altres tècniques.

Aprofitant la caracterització espectrofotomètrica, s'ha estudiat la influència que cada component fa en la modificació del grau de cristal·linitat de l'altre, considerant que els respectius entorns al veure's pertorbats tendeixen a modificar el percentatge de fase cristal·lina.

En el segon apartat, s'estudien els mateixos compòsits amb els mateixos tractaments i amb percentatges idèntics de fibres lignocel·lulòsiques però, amb un paràmetre addicional "els diferents períodes d'exposició d'aquests compòsits a condicions climàtiques dràstiques (fins a 90 dies)".

Per avaluar els efectes que aquest nou paràmetre provoca sobre els compòsits es fa una caracterització de les propietats mecàniques bàsiques (resistència a la tracció, deformació a ruptura, mòdul de Young, allargament a trencament) i un estudi espectrofotomètric dels canvis estructurals, fonamentalment configuracionals, provocats sobre cada un dels diferents components, així com un estudi de la modificació del grau de cristal·linitat de la matriu HDPE, degut als diferents períodes d'exposició.

Per tant en aquesta tesi s'intenten assolir els objectius següents:

- Estudiar com influeix el reforç lignocel·lulòsic en el comportament de les propietats mecàniques de la matriu poliolefínica.
- Estudiar les interaccions fibra-matriu HDPE, en funció de l'agent d'adhesió utilitzat, considerant la diferent naturalesa química d'ambdós components i com influeixen aquestes interaccions en les propietats mecàniques bàsiques dels distints compòsits.
- Estudi dels canvis de cristal·linitat de la matriu HDPE provocats per la pertorbació del entorn degut a la presència de les fibres lignocel·lulòsiques.
- Caracterització del comportament mecànic dels compòsits sotmesos a envelliment sota condicions climàtiques dràstiques en funció del temps d'exposició, percentatge de fibra lignocel·lulòsica i tipus d'agent de unió utilitzat.

- Estudi de les modificacions microestructurals de cada component del compost provocades per les condicions d'exposició a les que s'han vist sotmesos.
- Influència del percentatge de fibra lignocel·lulòsica i del temps d'exposició en la modificació del grau de cristal·linitat de cada component.

2.2.- ANTECEDENTS

La recerca en el camp dels composts formats per matriu termoplàstica i reforçats amb fibra lignocel·lulòsica ha evolucionat de forma molt notable des de principis de la dècada dels vuitanta. Les fibres lignocel·lulòsiques, d'origen natural, han despertat un gran interès com a càrrega tipus "fillers" en matrius polimèriques (principalment termoplàstiques), degut a les característiques inherents prèviament citades.

Un dels primers treballs on es fa referència a la utilització de composts reforçats amb fibres cel·lulòsiques es deu a Czarnecki i White l'any 1980, que estudien comparativament l'efecte que provoquen diferents càrregues (fibra curta d'aramida i vidre i fibres cel·lulòsiques) en el comportament reològic durant el procés de transformació. Arriben a la conclusió de que la presència del reforç fibrós incrementa la viscositat en el mateix sentit que ho faria la disminució de la temperatura, i que les fibres cel·lulòsiques són les que menys ruptures pateixen durant el procés de transformació.

Kokta i els seus col·laboradors, del Centre de recerca en pastes i paper de la Universitat de Québec a Trois-Rivières, són un dels primers grups de recerca que comencen a caracteritzar el comportament mecànic de diferents composts reforçats amb fibres de fusta (lignocel·lulòsiques). En el primer estudi publicat (Kokta *et al.*, 1983) utilitzen com a reforç pulpa de fusta de pollancre amb tractament químicotermomecànic (CTMP) i com a matriu poliestirè, s'obté una millora de la resistència a la tracció, mòdul de Young i un lleuger increment de la tenacitat en mostres amb un percentatge de fusta del 40%.

Per intentar millorar la compatibilitat entre ambdós components, el grup de Kokta proposa utilitzar en el 1986 una matriu amb grups més reactius (PMMA) i un reforç lignocel·lulòsic empeltat amb el mateix tipus de polímer segons un procés patentat per Gaylord (U.S. Pat 3,645,939) (Kokta *et al.*, 1986a). Amb aquest procediment demostren que es pot millorar notablement la compatibilitat entre components fins i tot per a baixos percentatges de reforç.

En una posterior publicació feta el mateix any, caracteritzen propietats mecàniques de compòsits amb el mateix tipus de reforç (CTMP) i amb matriu de LLDPE (polietilè lineal de baixa densitat) quan es veuen sotmesos a condicions extremes (Kokta *et al.*, 1986b); en aquest cas demostren que sota aquestes condicions (-40°C i 105°C), el comportament mecànic (resistència a la tracció i mòdul) dels compòsits reforçats amb fusta milloren lleugerament i és superior al de compòsits sotmesos a les mateixes condicions, però reforçats amb fibra de vidre o mica.

L'any 1984 Woodhams i els seus col·laboradors del Departament d'Enginyeria Química de la Universitat de Toronto, estudien les propietats mecàniques de compòsits de matrius poliolefíniques (PP i HDPE), reforçats amb fibra d'om blanquejada, les conclusions són molt semblants a les trobades per Kokta i col·laboradors (1983) tot i que demostren que els valors reals obtinguts són molt inferiors als valors teòrics. Ara bé, la novetat d'aquest treball és l'estudi econòmic que fa l'autor al comparar aquests materials amb laminats d'alumini i acer, i amb compòsits HDPE/fibra de vidre i HDPE/talc amb prestacions mecàniques molt semblants, arribant a la conclusió que el millor cost relatiu el presenten els compòsits de fibra de lignocel·lulosa/HDPE (50/50) (Woodhams *et al.*, 1984).

Aquestes primeres aportacions foren molt interessants perquè altres grups de recerca ubicats no tant sols al Canadà, comencin a investigar nous procediments, nous agents per millorar la compatibilitat entre components així com noves fonts d'obtenció de fibres cel·lulòsiques i lignocel·lulòsiques.

Maiti i Singh del "Centre for Materials Science & Technology" del Indian Institute of Technology publiquen un dels primers treballs referenciats on s'utilitza com a matriu termoplàstica l'HDPE (Maiti i Singh, 1986). Estudien la influència en la caracterització

mecànica que càrregues de fusta de cedre deodara, propi de l'Índia, provoquen en una matriu polimèrica de HDPE. Els resultats obtinguts demostren que l'absència d'agent d'acoblament fa que el reforç no millori de forma significativa les propietats mecàniques del compòsit (excepte la duresa Shore A).

Un altre grup de recerca del mateix Indian Institute of Technology (Varma, Krishnan i Krishnamoorthy) caracteritzen propietats mecàniques de compòsits de matriu termoestable (UP) reforçats amb fibra de jute tractades amb diferents tipus d'acoblament (silà, titanat i diisocianat) (Varma *et al.*, 1989). Les conclusions que extreuen són que totes les propietats mecàniques es veuen millorades quan la fibra cel·lulòsica és modificada amb aquests agents d'acoblament.

A partir d'aquest i altres precedents les noves publicacions que surten, utilitzen diferents agents d'acoblament per millorar el comportament mecànic de la gran varietat de compòsits que van sorgint utilitzant fibres cel·lulòsiques com a reforç.

A finals de la dècada dels vuitanta i principis dels noranta, Kokta *i col.* centren la seva recerca en noves tecnologies de fabricació així com en la caracterització de les propietats mecàniques dels nous compòsits. L'any 1989 publiquen un treball sobre l'efecte que provoca la temperatura (-40°C +25°C, 105°C) en el comportament mecànic de compòsits de poliestirè reforçat amb fibres de trèmol amb tractament químicotermomecànic (CTMP) i que han estat modificades amb agent d'acoblament tipus isocianat (Maldas i Kokta, 1989a). En aquest cas l'agent d'acoblament desenvolupa un efecte protector que possibilita una millora important tant en les propietats mecàniques com en l'estabilitat dimensional del material, inclús en les condicions més desfavorables.

El mateix any apareix una nova publicació (Maldas i Kokta, 1989b) on es caracteritzen les propietats mecàniques de compòsits amb el mateix tipus de reforç, amb diferents agents d'acoblament (diferents silans i isocianat) i utilitzant com a matriu diferents varietats de poliestirè. Les conclusions són que la millora de les propietats mecàniques estan directament relacionades amb el percentatge en pes de les fibres, del tipus i de la concentració de l'agent d'acoblament, així com del nivell d'empelt que presentin les fibres cel·lulòsiques.

Raj *et al.*, (1989) publiquen un treball on es caracteritzen propietats mecàniques de compòsits utilitzant el mateix reforç (trèmol-CTMP), els mateixos agents d'acoblament però amb matriu de LLDPE. Les conclusions són semblants a les del treball anterior, però al comparar els resultats es veu com l'increment relatiu de les propietats mecàniques d'ambdós compòsits (matriu de LLDPE i de PS) es favorable als compòsits amb matriu de LLDPE.

Maldás i Kokta (1990), reforcen el mateix tipus de matriu (PS) amb una barreja de diferents tipus de fusta (resinosa i frondosa) per mesurar el comportament d'aquests materials a diferents condicions tèrmiques. Utilitzant els mateixos compòsits, els autors fan un nou pas i reciclen aquests materials per caracteritzar-los novament (aquest és el primer treball referenciat on es reciclen compòsits). Les conclusions extretes són que el comportament dels compòsits reciclats no presenten cap canvi significatiu i corroboren que la presència d'agent d'acoblament millora el comportament mecànic i l'estabilitat dimensional.

Tot i que els primers treballs sobre compòsits no estructurals reforçats amb fibres cel·lulòsiques i lignocel·lulòsiques, estaven enfocats a caracteritzar propietats mecàniques, altres grups de recerca: Sapiéha *i col.* del "Pulp and Paper Research Institute of Canada de l'École Polytechnique de Montréal" i Gatenholm *i col.* del "Chalmers University of Technology de Goteborg", obren nous camins tant en la caracterització dels materials com en les tècniques instrumentals que utilitzen (FTIR, SEM, DSC, ESCA).

Sapiéha *et al.*, (1986), estudien la cinètica d'absorció d'aigua en compòsits de matriu poliolefínica reforçats amb fibres cel·lulòsiques, on la diferència de comportament entre ambdós components és molt significativa. La conclusió més important que extreuen és que la presència de la matriu de LLDPE redueix l'absorció d'humitat degut al seu caràcter hidròfob que impedeix la lliure mobilitat de l'aigua. Tanmateix aquesta diferència en el caràcter higroscòpic comporta que el fenomen esdevingui complex.

Sapiéha, *et al.*, (1989), caracteritzen les modificacions micro i macroestructurals i els canvis de les propietats mecàniques provocats per la degradació tèrmica, generada en el processat dels compòsits reforçats amb fibres cel·lulòsiques. Aquest treball és molt

interessant i es pot considerar com un dels pioners en la utilització de la tècnica FT-ir en la caracterització d'aquests materials. L'estudi demostra que la pèrdua de les propietats mecàniques provocades per les exigents condicions del procés de transformació (pressió, temperatura i temps), influeix en el tipus i en la quantitat de subproductes originats en la degradació. Degradació que, mitjançant la tècnica FT-ir, veuen que ve provocada pels canvis químics i estructurals de la cel·lulosa així com per la possible oxidació de la matriu de LDPE. (aquest és un dels treballs que més s'assembla al nostre estudi).

Una altre aportació molt interessant en la millora de les propietats mecàniques de compòsits amb matriu de LLDPE la fa el mateix grup de recerca (Cousin *et al.*, 1989), on busquen alternatives per millorar aquest comportament. La solució que proposen és reactivar el polietilè utilitzant peròxid de benzoïl, cal assenyalar però que aquesta proposta no és original de Cousin *i col.* ja que s'havia provat anteriorment en compòsits de matriu PP (Ger. Pat. 2.440.668, 1975). Els resultats obtinguts demostren que algunes propietats mecàniques com ara l'esforç de fluència milloren amb la presència de peròxid (màxim 1%), una de les possibles raons d'aquesta millora es fonamenta en què l'increment de la reactivitat del LLDPE, provocat per la presència de radicals lliures generats per el peròxid, possibilita l'enllaç entre el polietilè i les fibres cel·lulòsiques.

L'any 1990, continuant amb la mateixa línia, Sapiuha *et al.*, (1990) utilitzen una altre tipus de peròxid (peròxid de dicumil) per fer un estudi comparatiu entre diferents compòsits LLDPE/Cel·lulosa. Els resultats obtinguts (esforç de fluència) demostren que l'efectivitat del peròxid de dicumil és superior a la peròxid de benzoïl, i que la millora també es veu reflectida en el mòdul de Young i en la resistència a la ruptura. Tanmateix confirmen que la raó d'aquest guany és el que es va proposar en la article anterior (1989) publicat per el mateix grup. Una altre conclusió que extreuen és que un excés de peròxid pot arribar a ser perjudicial degut a que possibilita un entrecreuament en el polietilè, provocant fragilitat a la matriu. L'originalitat d'aquesta publicació es troba en la utilització de la tècnica SEM (Microscopia electrònica de rastreig) per comprovar l'existència d'adhesió entre els components del compòsit.

Durant l'inici i mitjans de la dècada dels noranta, altres grups de recerca treballen en temes afins on intenten millorar la compatibilitat entre components, utilitzant matrius

termoplàstiques modificades i reciclades, noves fonts de fibres lignocel·lulòsiques, nous agents d'acoplament, nous tractaments, noves formes de processat, així com noves tècniques per caracteritzar amb més criteri i amb més certesa qualsevol troballa que pugui esdevenir novetat.

L'any 1990 un grup de recerca de la Universitat de Michigan format per S.E. Selke, K. L. Yam i C.C. Lai comencen a caracteritzar el comportament mecànic de compòsits de matriu reciclada reforçats amb fibres lignocel·lulòsiques.

En diferents treballs referenciats s'utilitzen únicament poliolefines reciclades (HDPE i PP), reforçades amb fibres lignocel·lulòsiques que han sofert alguns pretractaments (tèrmic, d'acetilació) (cas de matrius d'HDPE) (Yam *et al.*, 1990) o no han estat tractades (cas de matrius de PP). En la matriu d'HDPE reciclada es comprova que les úniques propietats mecàniques que independentment del tipus de tractament milloren son el mòdul de flexió i el mòdul de Young, disminuint notablement la resta de propietats mesurades (resistència màxima a la tracció, resistència a impacte Izod). La curiositat en els resultats que obtenen esdevé en el fet de que el millor comportament el presenten els compòsits sense tractar, la raó principal que s'esmenta es que la presència de ceres naturals i de lignina afavoreix la millor dispersió i homogenització de les fibres dins la matriu reciclada. Al utilitzar PP reciclat com a matriu, s'observa que el comportament mecànic millora lleugerament, ja que hi ha un interval de percentatge de fibra (20-30%) que augmenta la resistència a la tracció. La conclusió que es pot extreure d'aquests primers treballs utilitzant matrius reciclades no es massa positiva ja que els diferents tractaments que han sofert les fibres no han estat els adequats per formar compòsits amb millors característiques mecàniques.

L'any 1993 el grup de recerca de Gatenholm (Universitat de Goteborg) inicia una nova via en el procés de tractaments superficials per desenvolupar compòsits reforçats amb fibres lignocel·lulòsiques amb millor compatibilitat. Proposen utilitzar com a matriu una barreja de polímers per millorar tant la dispersió com l'adhesió de les fibres dins la matriu (Gatenholm *et al.*, 1993). Els resultats que obtenen demostren que s'aconsegueix un increment en les propietats mecàniques dels compòsits resultants en funció del grau de miscibilitat que tenen els polímer que formen la matriu.

Felix i Gatenholm (1994), proposen nous mecanismes d'adhesió entre matriu i reforç lignocel·lulòsic, relacionats amb l'efecte que la morfologia transcristal·lina provoca en l'interfase d'alguns compòsits. Comprova com en el cas concret d'utilitzar una matriu de PP es genera una morfologia transcristal·lina, actuant com a nucli de cristallització la superfície del mateix reforç, que millora notablement l'adhesió en l'interfase. El mateix any (Gatenholm i Mathiasson, 1994) publiquen un estudi sobre l'efecte sinèrgic que manifesten els compòsits amb reforç fibrós biodegradable.

Durant els anys 90 un grup de recerca força important que també treballa en el camp dels compòsits reforçats amb fibres lignocel·lulòsiques, és l'encapçalat per Sabu Thomas i C. Pavithan de la Universitat Mahatma Gandhi de Kerala i Indian Institute of Technology de Madras.

Aquest grup es centra bàsicament en l'estudi de reforços lignocel·lulòsics derivats del sisal. Diferents treballs sobre compòsits sense modificar (Kuruvilla *et al.* 1993a; 1993b) i tractats químicament (1996) de matriu poliolefínica estudien el seu comportament mecànic bàsic en funció de paràmetres tant diversos com el mètode de processat, contingut de reforç fibrós, llargària i orientació de la fibra. Els resultats obtinguts són que en tots els casos la presència de reforç fibrós millora les propietats mecàniques de la matriu de LDPE, i tractaments químics amb derivats del isocianat fan que aquesta millora sigui molt més important. Tanmateix Kuruvilla *et al.* (1995) publiquen un treball sobre l'efecte que la intempèrie provoca en compòsits de LDPE reforçat amb sisal tractat amb diisocianat i sense tractar, en el que es posa de manifest l'efecte del tractament amb diisocianat en la millora de les propietats mecànica d'aquests compòsits.

A principis i mitjans d'aquesta dècada el grup de recerca encapçalat per Kokta continua investigant nous agents d'acoblament (Raj *et al.*, 1990; Malda i Kokta, 1994) així com noves possibilitat utilitzant matrius reciclables (Malda i Kokta, 1995a i 1995b).

Seguint una línia de recerca paral·lela, Sain M.M., component del mateix grup, fa un estudi molt exhaustiu de compòsits amb matriu de polipropilè amb varis reforços fibrosos modificats amb diferents agents de tractament: mitjançant maleïmides (Sain i Kokta, 1993a), amb recobriments del reforç fibrós a base de reïnes de fenol-formaldehid

i epoxi (Sain i Kokta, 1993b) i recobriments amb m-fenilen bismaleimida i borax/àcid bòric (Sain *et al.* 1993; 1994).

Cada vegada apareixen treballs publicats per nous grups de recerca de compòsits reforçat amb fibres lignocel·lulòsiques característiques de la regió geogràfica on s'ubica aquest grup.

L'any 1994 un grup de recerca multidisciplinar format per membres del Departament de Ciència de Materials i Enginyeria Metal·lúrgica i el Departament d'Enginyeria Química de la UPC així com membres del Departament d'Enginyeria Química, Agrària i Tecnologia Agroalimentària de la Universitat de Girona amb contribució d'altres departaments de la mateixa Universitat, inicien una nova línia de recerca dins la caracteritzant microestructural i propietats mecàniques de compòsits reforçats amb fibres lignocel·lulòsiques. La majoria de publicacions d'aquest grup es centren en la caracterització mecànica de compòsits modificats amb diferents agents d'acoblament (Carrasco *et al.*, 1993; Carrasco i Pagès 1995b; 1997; Colom *et al.*, 1996) i en la caracterització microestructural (canvis configuracionals i conformacionals) de compòsits degradats (Colom 1994; Colom *et al.*, 1995, Pagès *et al.*, 1996; Saurina *et al.*, 1996; Colom *et al.*, 1998).

Herrera-Franco i Aguilar-Vega (1997) de la Universitat del Yucatán, publiquen un estudi molt complet de la millora de les propietats mecàniques de compòsits LDPE reforçats amb fibres de "henequen" (matoll característic d'aquella zona del Yucatán) que han estat sotmeses a diferents tipus de tractaments de normalitzat utilitzant diferents agents d'acoblament tipus silà, i comproven com el tipus de tractament i els diferents agents d'acoblament modifiquen el comportament mecànic i l'estructura interna (canvis de cristal·linitat) d'aquests compòsits. Per corroborar aquests resultats utilitzen DSC (estudi de cristal·linitat) i SEM (estudi morfològic).

Yongli Mi *et al.* (1997) de la Universitat de Honk Kong publiquen un treball sobre compòsits reforçats amb bambú, on estudien els canvis de cristal·linitat i la morfologia en l'interfase de diferents compòsits de matriu de polipropilè sense modificar i modificades amb maleat. Els resultats demostren que existeix una zona transcristal·lina en la superfície de bambú que millora l'adhesió interfacial, fet que ja va demostrar i

constatar Felix i Gatenholm (1994). Mitjançant DSC corroboren l'existència de dues zones cristal·lines (α i β), on la β s'ha generat degut a l'efecte de transcristal·linitat sobre la fibra de bambú amb refredament molt lent.

Cal assenyalar que tot i que aquests són els diferents grups de recerca que treballen i que estudien les múltiples possibilitats que presenten aquests compòsits reforçats amb una gran varietat de fibres lignocel·lulòsiques, durant els darreres anys nous investigadors han contribuït a augmentar el fons bibliogràfic amb noves publicacions de compòsits reforçats amb fibres d'origen natural biodegradable (biobased materials). Entre d'altres cal destacar Kazayawoko *et al.* (1997), força referenciat en aquesta tesi, Rezai i Warner (1997a; 1997b), Kalaprasad *et al.* (1997) i Chtourou *et al.* (1997).