

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 5. - CONCLUSIONS**

## 5.- CONCLUSIONS

Les conclusions d'aquesta tesi s'han estructurat seguint els apartats proposats en el capítol de resultats i discussió, per tal que el seguiment sigui més entenedor, coherent i homogeni. Tanmateix la primera conclusió fa referència a la pròpia definició de compòsit i quins són els requisits perquè un material sigui considerat com a tal.

- La incorporació de fibres lignocel·lulòsiques tractades adequadament dins una matriu poliolefinica, dona com a resultat un material amb propietats mecàniques úniques i generalment superiors a les que té cada component per separat, la qual cosa implica l'existència d'un efecte sinèrgic. Aquesta millora és la característica necessària que permet considerar aquests materials com a compòsits.
- **Compòsits HDPE/fibres lignocel·lulòsiques. Estudi de les interaccions entre components**
- **Caracterització del comportament mecànic**

La presència d'agents modificadors en el compòsit, bé sigui mitjançant tractament de la fibra amb silà o bé mitjançant modificació amb maleat d'etil, permeten aconseguir majoritàriament millors propietats mecàniques. Ara bé, els compòsits que millor es comporten són els tractats amb silà A-174, on la resistència a la tracció, que és una de les propietats mecàniques més significativa de les que s'han estudiat, es veu notablement incrementada.

Les altres propietats mecàniques, com ara el mòdul d'elasticitat, la deformació a trencament, la resiliència, i la tenacitat, segueixen evolucions semblants en els diferents compòsits estudiats. Ara bé, els valors obtinguts en els compòsits tractats amb silà són superiors als propis dels compòsits modificats amb maleat d'etil i principalment als valors dels compòsits que no han estat tractats.

Aquesta diferència de comportament mecànic entre els diferents compòsits és provocada per la presència de l'agent d'acoblament silà en la superfície de les fibres lignocel·lulòsiques, que possibilita una millor adhesió entre components permetent que aquest agent actuï com a vincle d'unió entre ells i possibilitant que els grups químics del reforç i els propis de la cadena hidrocarbonada puguin reaccionar i formar enllaços majoritàriament covalents.

Per altre costat, el maleat d'etil (epolè), que actua modificant la matriu amb la incorporació de grups que poden hidrolitzar-se i reaccionar amb els OH de la fibra lignocel·lulòsica, presenta un comportament més modest puix que el nombre d'enllaços químics (covalents i per pont d'hidrogen) és molt inferior, i per tant la unió és molt més feble. Aquest fet es posa de manifest en l'anàlisi de trencament que s'observa en les microfotografies dels diferents compòsits modificats amb epolè. Tanmateix el comportament mecànic dels compòsits sense tractar és molt més pobre ja que no existeix una unió química entre components contrastada.

En tots els casos el contingut de reforç fibrós (fins a un 40%), potencia la tendència manifestada per la pròpia presència de les fibres lignocel·lulòsiques.

- **Caracterització microestructural**

La compatibilitat entre components i la possibilitat de generar interaccions és un dels aspectes més importants que cal considerar en els compòsits caracteritzats. L'estudi de la interfase mitjançant FT-ir i SEM posen de manifest l'existència de diferents mecanismes d'unió característics de cada tipus de tractament.

Els resultats obtinguts mitjançant FT-ir assenyalen que la banda de  $1162\text{ cm}^{-1}$ , característica del pont èter, presenta una evolució creixent comparada amb la pròpia de l'espectre simulat, amb independència del tipus de tractament que s'hagi realitzat en el compòsit. Per tant hi ha interacció amb formació de pont èter entre les fibres lignocel·lulòsiques i la matriu poliolefínica. Ara bé, la intensitat de l'absorbància reduïda en les mostres tractades amb silà és notablement més alta que en la resta de compòsits, fet que implica que la presència d'enllaç covalent és predominant i significativament superior a la que poden presentar els altres compòsits.

Tanmateix la banda  $909\text{ cm}^{-1}$ , característica de les insaturacions de l'HDPE, presenta una absorbància reduïda decreixent amb una evolució diferent en funció dels tres tipus de compòsits estudiats. El decreixement més esmorteït és el que correspon als compòsits tractats amb silà, degut a que el propi silà presenta insaturacions en la seva composició.

La banda específica situada a  $1385\text{ cm}^{-1}$ , que és deguda a pertorbacions vibracionals sensibles als canvis estructurals de conformació de l'oxigen de l'enllaç glucosídic de l'esquelet cel·lulòsic, marca un dels aspectes més importants en l'estudi de les interaccions de compòsits reforçats amb fibres lignocel·lulòsiques, ja que posa de manifest que la matriu HDPE pertorba l'entorn del component cel·lulòsic del reforç generant canvis estructurals de tipus conformacional.

Altres bandes característiques que també permeten explicar la presència dels diferents tipus de mecanismes d'unió són la de  $1332\text{ cm}^{-1}$  assignada al grup OH i que augmenta en funció del contingut de fibres lignocel·lulòsiques però que presenta valors d'absorbància reduïda inferiors als de les mostres simulades, fet que corrobora la formació de l'enllaç èter, i la banda de  $1368\text{ cm}^{-1}$  que es veu afectada per un desplaçament de curt abast del grup  $(\gamma w)CH_2$ , implicant algun tipus d'interacció per forces de van der Waals.

- **Caracterització morfològica de l'adhesió en la interfase dels compòsits**

La tècnica de microscòpia electrònica de rastreig és una eina molt útil per caracteritzar qualitativament els diferents mecanismes d'adhesió que permeten la transmissió d'esforços entre components. Les diferents microfotografies així com els resultats obtinguts amb FT-ir permeten deduir mecanismes d'unió característics per a cada un dels compòsits estudiats.

Els compòsits sense tractar presenten una certa adhesió físico-mecànica molt feble coneguda com a interdifusió, que fa possible una forma d'unió entre dues superfícies polimèriques per difusió de les macromolècules d'ambdós polímers, en la zona amorfa de l'estructura de cada un d'ells. En els compòsits modificats amb epolè, la presència de

grups que poden hidrolitzar-se fa pensar en la possibilitat de que intervingui el mecanisme d'adsorció-humectació, el d'interdifusió i en menor quantia el d'unió química amb formació d'enllaços predominantment secundaris. Els compòsits tractats amb agent d'acoblament tipus silà presenten un mecanisme d'unió majoritàriament de tipus químic, amb formació d'enllaços covalents i possiblement ponts d'hidrogen, tot i que no es pot excloure el mecanisme d'interdifusió ni el d'adsorció-humectació.

- **Canvis en la cristal·linitat de la matriu**

La cristal·linitat de la matriu HDPE s'ha avaluat mitjançant la quantificació de la intensitat d'absorció FT-ir en dues bandes espectrals: una característica de la zona amorfa i l'altre de la cristal·lina. S'ha demostrat que la utilització de les bandes de  $1474/1464\text{ cm}^{-1}$ , tot i que és adequada en polímers purs, al analitzar compòsits no mereixen suficient confiança, atès que la subtracció espectral utilitzada per obtenir aquesta zona de l'espectre no elimina totalment una banda característica del reforç lignocel·lulòsic i els valors d'absorbància obtinguts no són suficientment vàlids, així doncs, s'ha optat per utilitzar la banda  $720/730\text{ cm}^{-1}$  com a més idònia i correcta.

La presència de reforç lignocel·lulòsic comporta una pèrdua del grau de cristal·linitat de la matriu de polietilè d'alta densitat, sent aquesta pèrdua molt més significativa en els compòsits que han estat tractats. Tanmateix l'evolució de la pèrdua de cristal·linitat en funció del contingut de fibres lignocel·lulòsiques permet assenyalar que tant l'agent d'acoblament silà com l'agent modificador epolè contribueixen a l'esmoreïment de la tendència decreixent de la cristal·linitat.

L'atenuació de la pèrdua de cristal·linitat per percentatges alts de reforç s'atribueix a l'estabilització de l'interfase provocada per la presència de silà, que impossibilita que el reforç lignocel·lulòsic absorbeixi una elevada quantitat d'humitat, evitant la presència de molècules d'aigua en l'interfase que pertorben i modifiquen l'estructura cristal·lina de la matriu poliolefínica. Per l'altre costat, el maleat d'etil estabilitza la interfase millorant la dispersió del reforç dins la matriu polimèrica.

Els compòsits que no han estat tractats mostren una evolució en la pèrdua de cristal·linitat en funció del contingut de fibres lignocel·lulòsiques molt més important i

significativa, atribuïda al contacte directe entre components i a la manca d'estabilitat hidrolítica de l'interfase. Aquest contacte possibilita que la pertorbació sigui mútua i segons en quines zones molt intensa, ja que la distribució del reforç és predominantment heterogènia.

- **Modificacions microestructurals que pateixen els compòsits degut als fenòmens d'envelliment**
- **Canvis en el comportament mecànic**

La disminució de les propietats mecàniques estudiades per degradació progressiva de l'estructura del compòsit és deguda al caràcter hidrofílic de les fibres lignocel·lulòsiques. Aquesta degradació es manifesta majoritàriament en aquells compòsits sense tractar i de forma més puntual en els modificats amb epolè, sent molt poc rellevant en els tractats amb silà.

Els compòsits tractats amb silà sotmesos a envelliment per exposició a condicions climàtiques dràstiques presenten una resistència a la tracció i un mòdul d'elasticitat superiors als de la matriu d'HDPE. Aquesta millora és possible gràcies a la forta adhesió entre components, així com a la protecció que l'agent d'acoblament confereix al reforç fibrós, evitant el contacte directa fibra-entorn.

Els compòsits sense tractar i els modificats amb epolè no condueixen a tan bons resultats, ja que la pròpia naturalesa hidrofílica els fa molt més sensibles a l'absorció d'aigua, disminuint notablement les interaccions i l'adhesivitat entre components.

S'ha demostrat com l'acumulació d'humitat en el reforç fibrós provoca un efecte d'inflament, relacionat amb la disminució del mòdul d'elasticitat, i que actua com a plastificant, provocant la solvatació i trencament dels ponts d'hidrogen inter/intracadena que mantenen la regularitat estructural de la fibra.

L'energia de deformació a trencament disminueix en tots el compòsits degut a l'alta rigidesa que confereixen les fibres lignocel·lulòsiques. Malgrat que la disminució és

significativa en els compòsits sense tractar i els modificats amb epolè degut al baix ancoratge de la unió, aquesta disminució és tan sols moderada en els compòsits tractats amb silà, ja que la forta adhesió possibilita una bona transmissió d'esforços des de la matriu a la fibra.

El contingut de fibres lignocel·lulòsiques no influeix de forma decisiva en les propietats mecàniques dels diferents compòsits sotmesos a condicions mediambientals severes. L'evolució característica de cada propietat per a diferents continguts de reforç fibrós s'ha esmentat en el punt segon d'aquestes conclusions.

- **Canvis microestructurals dels diferents components dels compòsits**

L'estudi de degradació dels compòsits mitjançant l'anàlisi de l'evolució de les distintes bandes espectrals, posa de manifest que els compòsits que absorbeixen més quantitat d'aigua es veuen més afectats pel procés de degradació, atès que la presència d'aigua catalitza el procés de degradació termooxidativa de la cel·lulosa i la hemicel·lulosa.

La banda característica de l'absorció d'aigua ( $1640\text{ cm}^{-1}$ ) presenta evolucions diferents en funció del tipus de compòsit estudiat. Els compòsits tractats amb silà, tot i el caràcter protector que l'agent d'acoblament confereix al reforç, presenten absorptions reduïdes més altes i amb evolucions més significatives que els altres compòsits, ja que el propi silà, amb un marcat caràcter hidròfil, absorbeix aigua per formar el mecanisme de unió reversible proposat per Plueddeman (1974).

Els productes de degradació que s'obtenen a partir de processos de fotodegradació, amb oxidació i escissió dels anells d'anhidroglucosa, com són les lactoses i els cetosucres, es manifesten en l'evolució creixent de la banda de  $1740\text{ cm}^{-1}$ . Tanmateix la banda de  $1330\text{ cm}^{-1}$ , assignada al grup OH i analitzada en l'estudi de compatibilitat entre components, permet corroborar el procés de fotodegradació.

La degradació de la lignina, amb formació de grups cromòfors, es manifesta en l'evolució negativa de la banda de  $832\text{ cm}^{-1}$  assignada a la vibració dels dos hidrògens adjacents de l'anell aromàtic del alcohol sinapil de la lignina.



L'evolució aleatòria de la banda de  $1385\text{ cm}^{-1}$ , assignada a canvis conformacionals de la cadena macromolecular de la cel·lulosa, posa de manifest la presència simultània dels efectes provocats pels dos paràmetres estudiats. Per un costat la banda evoluciona degut a fenòmens de tipus degradatiu i per l'altre, degut a la presència de pertorbacions provocades per la matriu poliolefínica.

Els resultats obtinguts amb FT-ir permeten confirmar les modificacions microestructurals de configuració que esdevenen en les cadenes macromoleculares de la matriu HDPE provocades per els diferents mecanismes que intervenen en la degradació: trencament de cadena amb formació de grups característics originats en la dissociació homolítica i heterolítica; formació de ramificacions, formació d'entrecreuaments que tenen lloc entre cadenes polimèriques veïnes mitjançant reacció d'addició en el doble enllaç i fenòmens oxidatius amb formació de peròxids, grups alcohol i compostos carboxílics.

- **Canvis de cristal·linitat en els components**

La pèrdua d'índex de cristal·linitat del reforç lignocel·lulòsic, com a conseqüència del procés de degradació per exposició medi ambiental, és molt més significativa en les mostres sense tractar que no en les mostres tractades amb silà o modificades amb epolè. Tanmateix aquesta pèrdua no està influenciada, en cap dels compòsits estudiats, pel percentatge de reforç fibrós, fet que queda perfectament constatat en els compòsit sense tractar, on la disminució del índex de cristal·linitat segueix tendències de variació en funció del temps semblants, independentment del percentatge de fibres lignocel·lulòsiques (i.e.  $(\delta I_c / \delta t) = \text{cte.}$ ).

Tot i que estudis precedents han demostrat com els mecanismes de degradació, que modifiquen la microestructura de la matriu d'HDPE, provoquen una progressiva disminució de la cristal·linitat a mesura que augmenta el temps d'exposició a la intempèrie, la presència de reforç lignocel·lulòsic emmascara possibles davallades de cristal·linitat de la matriu poliolefínica, atès que la pèrdua de cristal·linitat provocada per el propi reforç és molt important.

Els valors de les diferents entalpies de fusió en funció del temps d'exposició a l'intempèrie tampoc posen de manifest cap tendència clara, per tant es pot assenyalar que les diferents tècniques utilitzades: DSC i FT-ir no són suficientment potents per mesurar evolucions de cristal·linitat en compòsits on les interaccions físico-mecàniques (pertorbacions) son significatives.

- **Conclusió final**

Com a conclusió final es pot assenyalar que la presència del reforç lignocel·lulòsic tractat adequadament amb silà dins la matriu d'HDPE dona com a resultat un material amb propietats úniques i significativament superiors a les que té cada component per separat. Aquests materials, definits com a compòsits, tot i el caràcter hidrofílic del reforç mostren un comportament acceptable quan es sotmeten a processos d'envelliment sota condicions mediambientals dràstiques.

Tanmateix la possibilitat d'utilitzar fibres lignocel·lulòsiques i matrius termoplàstiques que provenen de materials reciclats i que contribueixen a la sostenibilitat global del planeta, permet considerar aquests compòsits com a nous materials amb un potencial d'aplicació que farà possible en un futur proper el seu definitiu relleu.

## **CAPÍTOL 6. - RECOMANACIONS**

## 6.- RECOMANACIONS

Un estudi que pot portar-se a terme és la modelització matemàtica de l'evolució de les propietats mecàniques bàsiques d'aquests compòsits en funció dels paràmetres analitzats: contingut de reforç fibrós, tipus de tractament i temps d'exposició.

Tanmateix també es pot intentar fer el seguiment d'aquestes mateixes propietats mecàniques utilitzant la "Metodologia de Resposta Superficial", on s'analitza l'evolució de cada propietat en funció de dues variables (temps d'exposició - contingut de reforç i contingut de reforç – tipus de tractament).

L'estudi de l'efecte transcristal·lí com a mecanisme d'unió que incrementa i millora les interaccions entre components és una altre possibilitat vàlida per continuar investigant la interfase dels compòsits. Aquest efecte s'ha estudiat en compòsits polipropilè/reforç fibrós cel·lulòsic (Felix i Gatenholm, 1994). Ara bé, el problema en compòsits on la matriu és HDPE el trobem en la morfologia cristal·lina del propi polímer, difícil d'apreciar mitjançant microscòpia òptica.

Seria prou interessant realitzar l'estudi, mitjançant FT-ir, dels canvis de cristal·linitat que pateix la cel·lulosa degut a la presència dels diferents agents de tractament utilitzats per millorar la interfase d'aquests compòsits, puix ens permetria valorar la influència del tractament i la influència de la pròpia matriu de forma independentment.

Dins l'estudi de cristal·linitats de la matriu HDPE es pot intentar relacionar, mitjançant programes de regressions no lineals, l'entalpia de fusió ( $\Delta H_m$ ) amb l'índex de cristal·linitat proposat per Zerbi, per a cada un dels diferents tipus de tractaments realitzats en els compòsits.

També podria fer-se una ampliació de l'estudi del procés de degradació que han patit els compòsits HDPE/fibres lignocel·lulòsiques així com la pròpia matriu, analitzat el grau de despolimerització de la matriu HDPE utilitzant la tècnica cromatogràfica de SEC

(Cromatografia per exclusió de tamanys). La realització d'un cromatograma SEC es complexa ja que es necessària una columna específica per HDPE, degut a l'especificitat pròpia del dissolvent (decalina, tetralina, p-xilè) i la temperatura (120°C).

A nivell molt més genèric i dins el camp dels materials de reforç biodegradable, àdhuc considerant el gran nombre de grups i de treballs que s'estan realitzant en l'actualitat, les possibilitats d'utilitzar diferents matrius polimèriques (termoplàstiques, termoestables i elastomèriques), una gran varietat de reforços biodegradables de qualsevol espècie vegetal i/o animal així com els diversos tractaments (químics, mecànics, termoquímico-mecànic, d'empeltat) fan que aquest camp sigui il·limitat en qualsevol de les diferents branques en les que es pugui treballar i investigar (síntesi desenvolupament de nous materials i caracterització).