

Material compuesto de matriz polipropileno (PP) y fibra de cedro: influencia del compatibilizante PP-g-MA

Cedar fiber / polypropylene (PP) matrix composites: influence of the compatibilizer PP-g-MA

Recibido: 11- 10 - 2015 Aceptado: 23-11-2015

Carolina Caicedo¹
Aldo Vázquez Arce²
Lina Marcela Crespo³
Hever de la Cruz⁴
Ómar Hernán Ossa⁵

¹ Colombiana, PhD Colciencias Centro de Asistencia Técnica a la Industria, Servicio Nacional de Aprendizaje - SENA. Grupo de investigación GIDEMP. e-mail: ccaicedo60@misena.edu.co.

² Mexicano, MsC. Centro de Asistencia Técnica a la Industria, Servicio Nacional de Aprendizaje - SENA. Grupo de investigación GIDEMP. e-mail: arvasqueza@sena.edu.co

³ Colombiana, MsC. Centro de Asistencia Técnica a la Industria, Servicio Nacional de Aprendizaje - SENA. Grupo de investigación GIDEMP. e-mail: lmcrespo3@misena.edu.co.

⁴ Colombiano, Ing. Mecatrónico. Centro de Asistencia Técnica a la Industria, Servicio Nacional de Aprendizaje - SENA. Grupo de investigación GIDEMP. e-mail: hdelacruz@misena.edu.co.

⁵ Colombiano, Ing. Mecánico. Centro de Asistencia Técnica a la Industria, Servicio Nacional de Aprendizaje - SENA. Grupo de investigación GIDEMP. e-mail: omar.ossa@sena.edu.co.

Resumen

Debido a que la fuerza de los compuestos de madera y plástico (CMP) se basa en la interacción fibra-matriz, se ha estudiado la influencia del agente compatibilizante al modificar la matriz plástica con diferentes proporciones de polipropileno injertado con anhídrido maléico (PP-g-MA). Por lo tanto, se evaluaron las propiedades térmicas y mecánicas de una nueva serie de CMP con 20% de fibra mediante la técnica de inyección. Cabe mencionar que en la etapa previa al proceso de inyección, estos materiales fueron mezclados en una extrusora de doble husillo corrotante, en condiciones suaves debido a que se logró disminuir en un 50% el tiempo de residencia de la fibra con respecto al polímero. Los resultados de los análisis termogravimétricos obtenidos de los productos extruidos de CMP presentaron una temperatura de degradación con valores intermedios de $T_{10} \sim 295$ °C respecto a los componentes de partida (Fibra, PP). Los productos finales presentaron una pérdida de ~3.4% asociada al segundo proceso térmico que sufrió el material. El análisis mecánico presentó un aumento en la resistencia a la tensión del 20.3% en el nuevo CMP, mientras que la resistencia a la flexión alcanzó un 46.2%. En el análisis micro-estructural de los productos finales se observó la incorporación de la fibra en la matriz mediante microscopía electrónica de barrido. Finalmente, se determinó la relación óptima de la mezcla para lograr un incremento significativo en las propiedades mecánicas.

Palabras claves: Compuesto de madera y plástico; polipropileno; inyección; propiedades mecánicas; análisis térmico.

Abstract

Because the strength of the wood plastic composite (WPC) is based on the fiber-matrix interaction, we have studied the influence of a coupling agent to

modify the plastic matrix with different proportions of maleic anhydride-grafted polypropylene (PP-g-MA). Therefore, the physical-mechanical properties of a novel series of WPC with 20% fiber by injection technique were evaluated. It is worth mentioning that in the previous step to the injection process, these materials were mixed in a co-rotating twin screw extruder under mild conditions, because it was possible to reduce by 50% the residence time of the fiber with regard to polymer. The thermogravimetric analysis (TGA) results for the WPC extrudates showed the onset temperatures of degradation with intermediate values T10 of ~ 295 °C compared to the starting components (fiber, PP). The final product had a loss of ~ 3.4% associated with the second thermal process suffered material. The mechanical analysis showed an increase in tensile strength of 20.3% in the new WPC, while the flexural strength reached 46.2%. In the micro-structural analysis of the final products incorporating the fiber into the matrix was made using Scanning Electron Microscopy (SEM). Finally, the optimal mixing ratio necessary to achieve a significant increase in mechanical properties is determined.

Keywords: Wood-plastic composite (WPC); injection; mechanical properties; polypropylene; thermal analysis.

Introducción

Existe una tendencia a través del tiempo donde los materiales convencionales han sido remplazados por el desarrollo de materiales compuestos de matriz polimérica y polímeros funcionales. (AL-Oqla *et al.*, 2015; Kang, *et al.*, 2015; Brenner, 2000). Hoy en día el uso de las fibras y material particulado se ha posicionado como un eficiente método de refuerzo con altos módulos de elasticidad y resistencia mecánica. (Pouzet *et al.*, 2015; Bledzki *et al.*, 2015; Van Vuure *et al.*, 2015; Kuo, 2009). El uso de las fibras naturales ha despertado un interés creciente en los investigadores por dos razones, la primera se debe al incremento en las propiedades mecánicas que le proporciona la celulosa y la segunda, es debido a los beneficios ecológicos y valor agregado al utilizar excedentes como es el caso del aserrín (Yang, 2015). Algunas ventajas adicionales en el desarrollo de compuestos de madera y plástico (CMP) asociadas, son la disminución en la densidad y la excelente relación costo/beneficio que les permite competir en el mercado. Los CMP son utilizados en una amplia gama de

aplicaciones dentro de las que se encuentran automoción y arquitectura. (Moritomi *et al.*, 2010; Kissel *et al.*, 2003). En esta última los CMP, en comparación a la madera, exhiben mayor durabilidad, requieren menos mantenimiento, absorben menos humedad haciéndolos más resistentes a los hongos superiores (Xu *et al.*, 2013). Sin embargo, la obtención de estos materiales sugiere un desafío en el control de los parámetros asociados a los componentes como tamaño, contenido de fibra y agente de acople que mejore la adhesión superficial en la interface fibra-matriz (Thakura y Thakurb, 2014). La función de la interface fibra-matriz es un factor determinante porque a través de esta se transfiere la carga aplicada de la matriz a las fibras; esto constituye una relación directa entre el nivel de disipación de energía y la resistencia al impacto como resultado del refuerzo (Moritomi *et al.*, 2010; Wielage *et al.*, 2013). No obstante, el proceso de homogeneización en los compuestos es de gran importancia debido a que los puntos de falla ocurren por los concentradores de esfuerzos, es decir, en regiones de aglomerados de fibra. Asimismo, la técnica para la obtención de materiales ligno-celulósicos con termoplásticos sugiere un alto grado de control del proceso (Shao-Yuan, 2012; Carlborn y Matuana, 2006; Zhang, 2009). Por lo tanto, las mezclas más homogéneas se han logrado por extrusión con equipos de doble husillo; las variables del proceso a considerar son: configuración de las diferentes zonas de los tornillos, puntos de alimentación del material, velocidad de giro de los husillos, velocidad de alimentación de los materiales y perfil de temperaturas del extrusor. En el presente estudio se presentan cinco nuevas mezclas de material compuesto de matriz termoplástica (PP) con material particulado de fibra de cedro al 20% y diferentes proporciones del agente compatibilizante PP-g-MA mediante inyección. El material fue mezclado inicialmente en una extrusora de doble husillo co-rotante utilizando dos tolvas de alimentación en diferentes puntos del cilindro con el fin de disminuir el tiempo de residencia de la fibra durante el proceso. Se determinaron las propiedades térmicas del material extruido e inyectado. Finalmente, se lograron estudiar las propiedades mecánicas y microestructurales de la nueva serie de CMP.

Metodología

Materiales

Se utilizó polipropileno copolímero random (PP-R) 02R01CA-1 producido por Propilco con un índice de fluidez de 1.6 g/10 min. El agente de acople empleado fue

polipropileno modificado con anhídrido maléico (licocene PP-g-MA 7452) de Clariant, con un nivel de injerto de 7%, punto de fusión de 156 °C, densidad de 0.91 g/cm³ y alta cristalinidad. La fibra de madera de cedro utilizada es proveniente de Mokufun Co. Ltd., Japón, con un tamaño de partículas entre 70 – 120 µm acorde a la norma ASTM C136-05. Cabe mencionar que antes de la extrusión, las fibras fueron acondicionadas a 60 °C por 4 horas y estabilizadas a temperatura ambiente en un desecador.

Determinación de las mezclas:

Se obtuvo una nueva serie de cinco materiales compuestos con 20% p/p de fibra de madera de cedro incorporada en la matriz de polipropileno. Las concentraciones de anhídrido maléico empleadas fueron: 6.6%, 5.0%, 3.3%, 1.6% p/p y un blanco (0%, sin agente de acople). Las muestras fueron referenciadas como se indica a continuación: MC[fibra]-[PP-g-MA]. Por ejemplo, MC20-6.6 es un material compuesto con 20% p/p de fibra y 6.6% p/p de PP-g-MA.

Ciclo de extrusión

Los materiales se mezclaron en una extrusora doble-husillo marca *Thermo Scientific* Modelo Haake Rheomex OS ptw 16 con husillos de 16 mm de diámetro y 40D de longitud total, en configuración paralelos co-rotantes, bajo las siguientes condiciones de operación: perfil de temperaturas con aumento gradual de 5 °C desde 155 °C en la primer zona de alimentación hasta 200 °C en el final de los tornillos, dividido en 10 zonas del cilindro, cada zona cubriendo una longitud de 4D. La boquilla se mantuvo a una temperatura de 200 °C siendo esta la máxima del proceso (se debe tener en cuenta que las mediciones de temperatura se hacen con sensores sin contacto directo con el polímero, sensores en contacto directo presentan en promedio 5 °C por encima del valor de los indirectos). Los sistemas de alimentación fueron ubicados sobre el cilindro en la posición 4D para el polímero y posición 24D para la fibra. A continuación se presenta una imagen (Figura 1) fidedigna del proceso de extrusión:

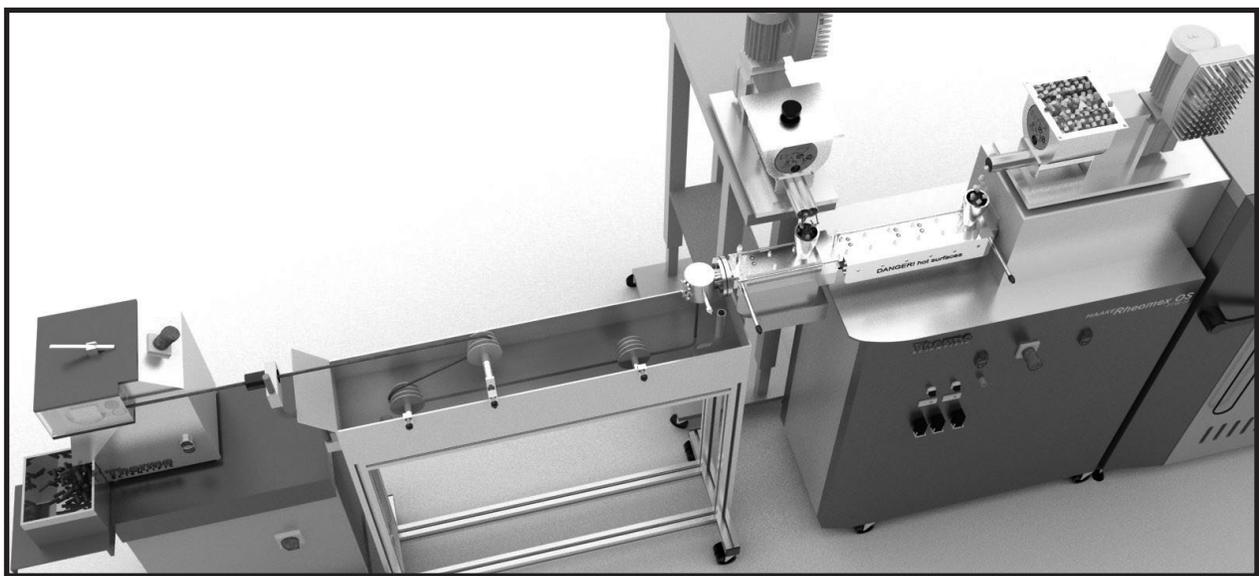


Figura 1. Imagen del proceso de extrusión
Fuente: Los autores

Ciclo de inyección

El CMP fue moldeado por inyección en una máquina inyectora DEMAG de 150 toneladas, modelo 1991, hidráulica y de válvulas insertables (capacidad máxima de plastificación, 230 g; distancia entre columnas, 460 mm; distancias de cierre, mínima 220 mm, máxima 450 mm; carrera máxima de apertura, 450 mm). El perfil de temperatura fue de 190 °C - 195 °C - 195 °C y 200 °C para

la boquilla. La presión de inyección se mantuvo constante a 80 bares; la temperatura del molde se fijó en 45 °C y se aplicó una velocidad de inyección constante de 30 cm³.s⁻¹. Los parámetros de inyección fueron los mismos para todas las mezclas. Las probetas obtenidas fueron tipo 1b “hueso” de acuerdo a la norma ISO 527-2.

Caracterización

Termogravimetría (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Las propiedades térmicas se determinaron en un analizador termogravimétrico TGA/DSC 2 STAR System, Mettler Toledo. Las muestras (10 ± 0.5 mg) se colocaron en crisoles de alúmina en un rango de temperatura entre 25 °C a ~ 300 °C bajo atmosfera de nitrógeno ($50 \text{ cm}^3/\text{min}$). Se trabajó según las normas ASTM E1131-98 y ASTM D3418-12, respectivamente.

Propiedades mecánicas - resistencia a la tensión y flexión

Las mediciones de las propiedades mecánicas de tensión se realizaron en una maquina universal Goodbrand de acuerdo con la norma ASTM D638 con una velocidad de ensayo de $500 \text{ mm}/\text{min}$ y una celda de carga de 500 kgf . Se determinaron los valores de alargamiento (por extensión de las mordazas) a la rotura y resistencia a la tensión. Se empleó una cámara ambiental Dies, un calibrador pie de rey Baker y un termohigrómetro Oakton. Los ensayos de flexión se realizaron en una maquina universal Instron 5500R de acuerdo con la norma ASTM D790-10 con una velocidad de ensayo de $5 \text{ mm}/\text{min}$ y una celda de 50 kgf . Se obtuvieron los módulos, resistencias y porcentaje de elongación. Se analizaron cinco muestras para cada mezcla CMP y se presentan los valores medios.

Análisis micro-estructural

Las muestras CMP desarrolladas fueron caracterizadas por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). Se obtuvieron micrografías en un microscopio JEOL de Mesa JCM 50000, donde se utilizó alto vacío y un voltaje de 5 kV . Las muestras fueron sometidas a un recubrimiento de oro usando PVD antes de su análisis por MEB. Cabe mencionar, que para cada análisis las muestras fueron acondicionadas a 25 °C en un ambiente de humedad relativa de $50 \pm 5\%$ durante 48 h .

Resultados

Análisis térmico

Las propiedades térmicas de las materias primas, productos intermedios y finales de CMP fueron determinadas por TGA y DSC como se muestra en las Figuras 2, 3 y 4, respectivamente. Se analizaron los valores de T_{10} que corresponden a temperatura de degradación al 10% de pérdida en peso y las temperaturas de fusión (T_m). En la Figura 2A, el PP-R y PP-g-MA presentan una $T_{10} \sim 405$ °C y $T_m \sim 150$ °C. Mientras que la fibra, presenta una T_{10} de 274.5 °C, se observa una pérdida de humedad alrededor de 100 °C y leve caída de la misma curva a 150 °C debido a la baja estabilidad térmica que presenta la lignina; en la curva de DSC se observa un pico ensanchado endotérmico a 255 °C correspondiente a la T_m de celulosa contenida en la fibra.

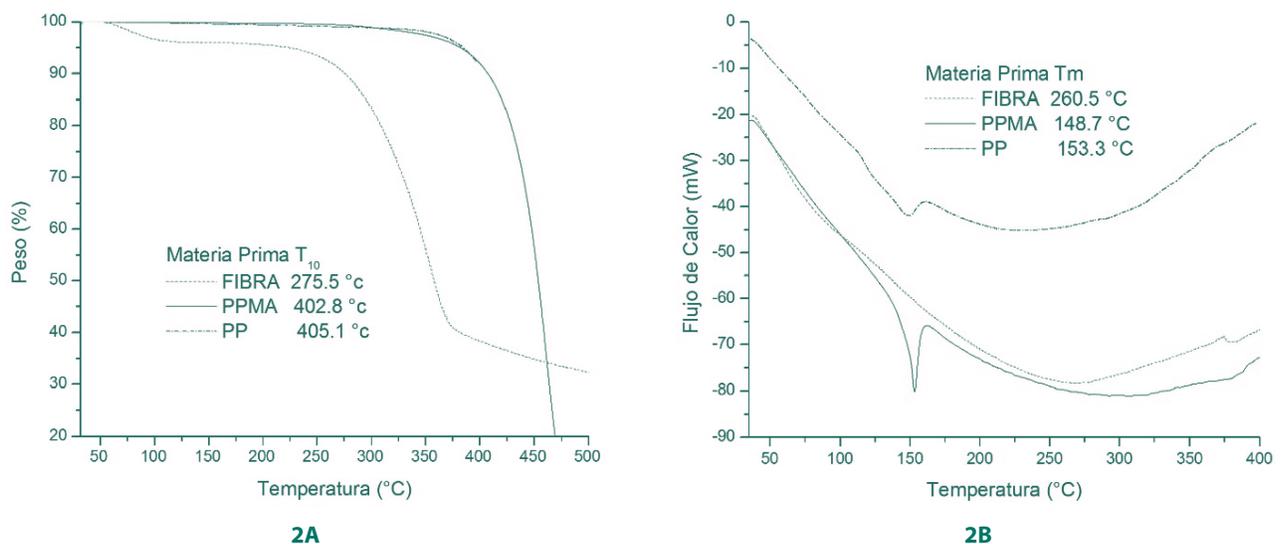


Figura 2. Análisis térmico de la materia prima A) TGA y B) DSC

Fuente: Los autores

Posteriormente, se determinaron las T_2 que corresponden a los valores de temperatura de degradación al 2% de pérdida en peso y T_m de los productos intermedios de CMP extruido (ver Figura 3), las mezclas MC20-5.0, MC20-6.6 con mayores porcentajes de anhídrido maléico en la matriz polimérica (PP-R) presentaron baja estabilidad térmica, como consecuencia de la alta afinidad por el agua como lo indican las curvas de TGA con pérdidas de peso iniciales a 100 °C. Las demás muestras, incluyendo el blanco, presentaron una T_2 ~297 °C, lo que sugiere características intermedias de los materiales de partida respecto a CMP. Los valores de T_m presentaron un leve aumento (~8 °C) confirmando el cambio en las propiedades del nuevo material.

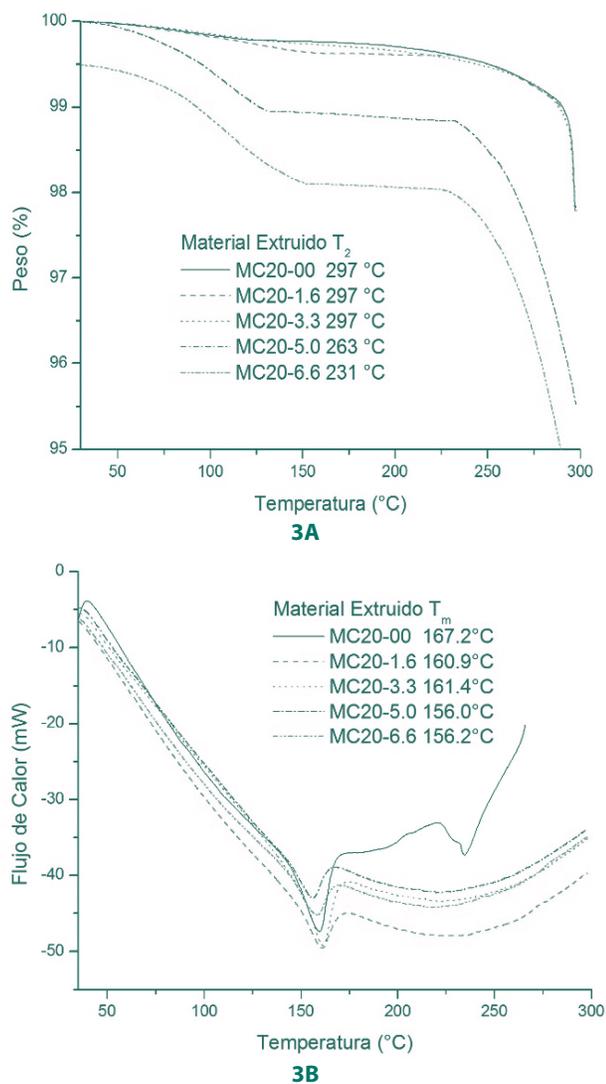


Figura 3. Análisis térmico del material compuesto extruido: A) TGA y B) DSC
Fuente: Los autores

En la etapa final del proceso, la serie de los CMP obtenidos mediante la técnica de inyección, mostraron una excelente estabilidad térmica con valores de T_2 alrededor de 287 °C, sin que se presentaran cambios significativos en los valores de la temperatura de degradación respecto al material extruido (Figura 4); estos resultados corroboran la importancia de mantener condiciones mínimas de temperatura y tiempos de residencia cortos para evitar en lo posible el deterioro del material. Por otra parte, el DSC para la muestra MC20-00 pone en evidencia la ausencia del agente de acople, debido a que la curva presenta dos cambios de fase de primer orden a 159.8 °C y 245 °C que corresponde a PP-R y fibra, respectivamente. Los materiales se encuentran en mezcla pero no enlazados químicamente tal como se observa en los termogramas para los CMP que contienen el PP-g-MA.

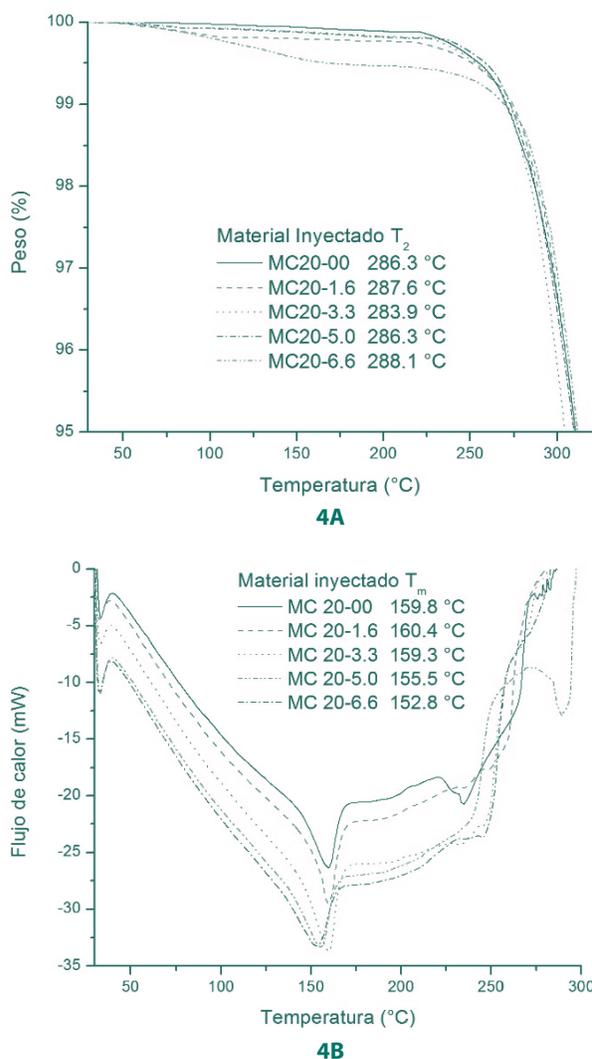
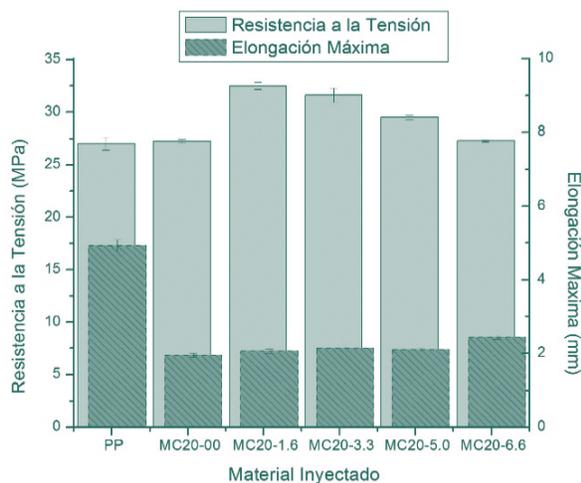


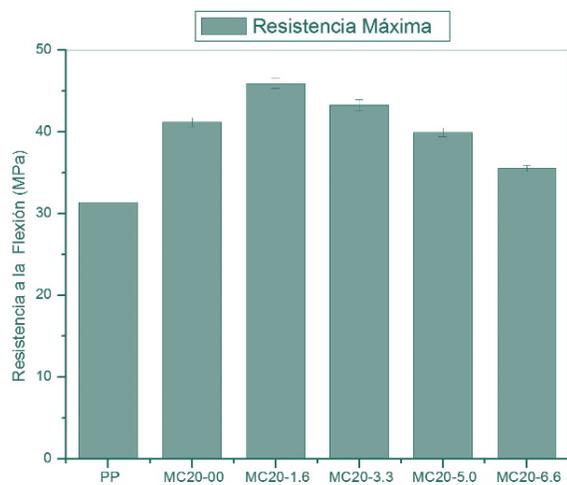
Figura 4. Análisis térmico del material compuesto inyectado: A) TGA y B) DSC
Fuente: Los autores

Análisis mecánico

Se evaluaron las propiedades mecánicas de la nueva serie de CMP mediante ensayos de tensión y flexión; los resultados son presentados a continuación en la Figura 5.



5A



5B

Figura 5. Efecto de la composición en la: A) resistencia a la tensión y elongación máxima, B) resistencia a la flexión.
Fuente: Los autores

La adición de fibra y agente de acople dio lugar a un refuerzo en la matriz de polipropileno en términos de rigidez y fuerza. Los resultados sugieren una buena dispersión de la fibra y un buen acoplamiento fibra-matriz como se esperaba. El desempeño mecánico más alto se observó en MC20-1.6 con la mínima cantidad de PP-g-MA propuesta en el diseño de mezcla; la tendencia es representada por una curva tipo gaussiana que permitió identificar la mezcla óptima (Figura 6). El MC20-00 no representa una desventaja frente al PP-R por lo que se

considera relleno para el desarrollo de madera plástica. Cabe resaltar que la resistencia a la flexión para MC20-1.6 alcanzó un valor de 46.2% de aumento.

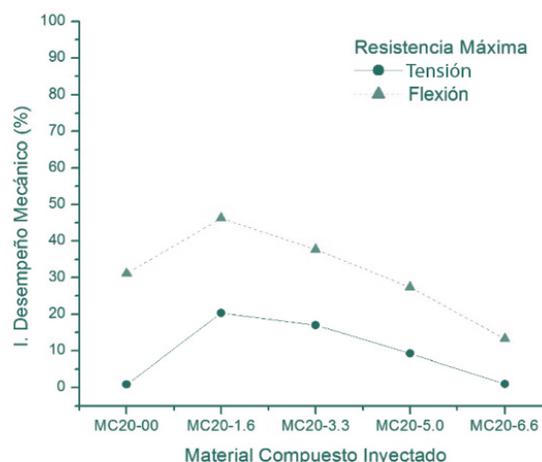


Figura 6. Índice de desempeño mecánico de CMP inyectado.
Fuente: Los autores

Análisis micro-estructural

El estudio morfológico se llevó a cabo por MEB; se analizaron los perfiles sobre las superficies de las probetas fracturadas del ensayo de tensión para el blanco MC20-00 y MC20-1.6. En la Figura 7 se observa la presencia de material particulado expuesto con un tamaño que varía entre 15 mm y 30 mm. La disminución del tamaño se debe principalmente a la migración de lignina y a la degradación de extractivos y hemicelulosa por los diferentes tratamientos térmicos (Soccalingame *et al.*, 2015).

Se compararon las imágenes del blanco con MC20-1.6 debido a que esta última presentó el mejor comportamiento térmico y mecánico. La Figura 7, muestra que se utilizaron aumentos de 40x, 90x, 350x y 500x; esto hace comparable las micrografías.

En la Figura 8, se observó una mejora de la compatibilidad entre la fibra y la matriz que se ve reflejada en la interface; esto se atribuye al efecto del PP-g-MA (Du *et al.*, 2013). Esta compatibilidad se logra evidenciar por el mojado de la fibra en la matriz, que incide en las propiedades mecánicas del material debido a que la interface permite la transferencia de esfuerzos de la matriz a la fibra. La compatibilidad entre las facetas tiene como posible consecuencia la disminución de la hidrofobicidad de la fibra, lo cual también contribuye con la mejora de las propiedades mecánicas.

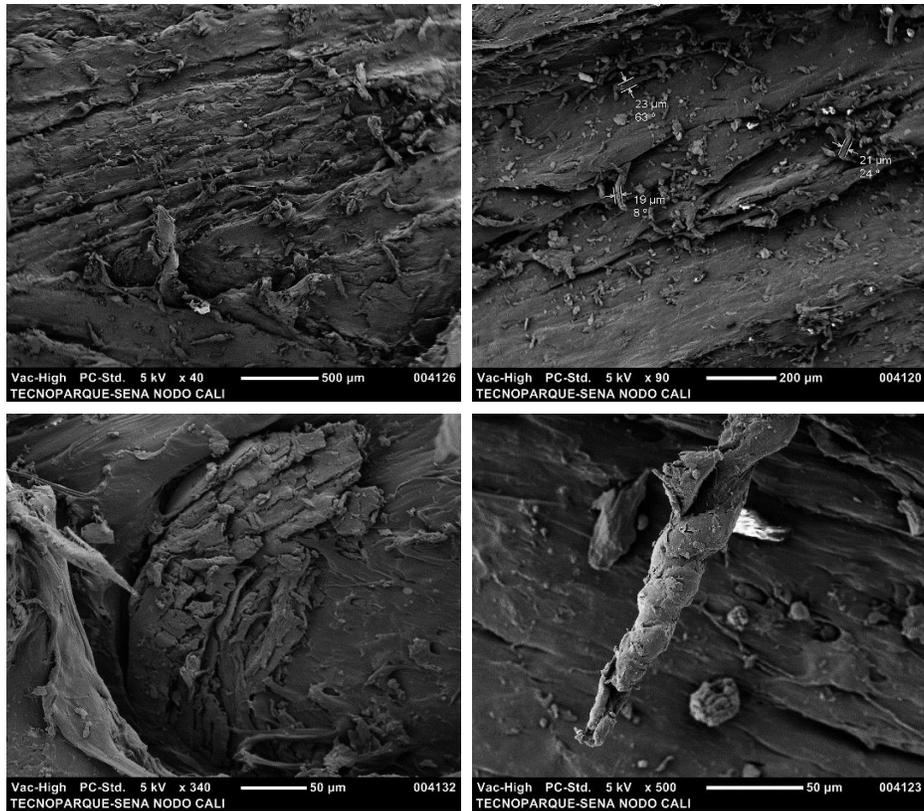


Figura 7. Micrografía CMP sin agente compatibilizante (MC20-00)

Fuente: Los autores

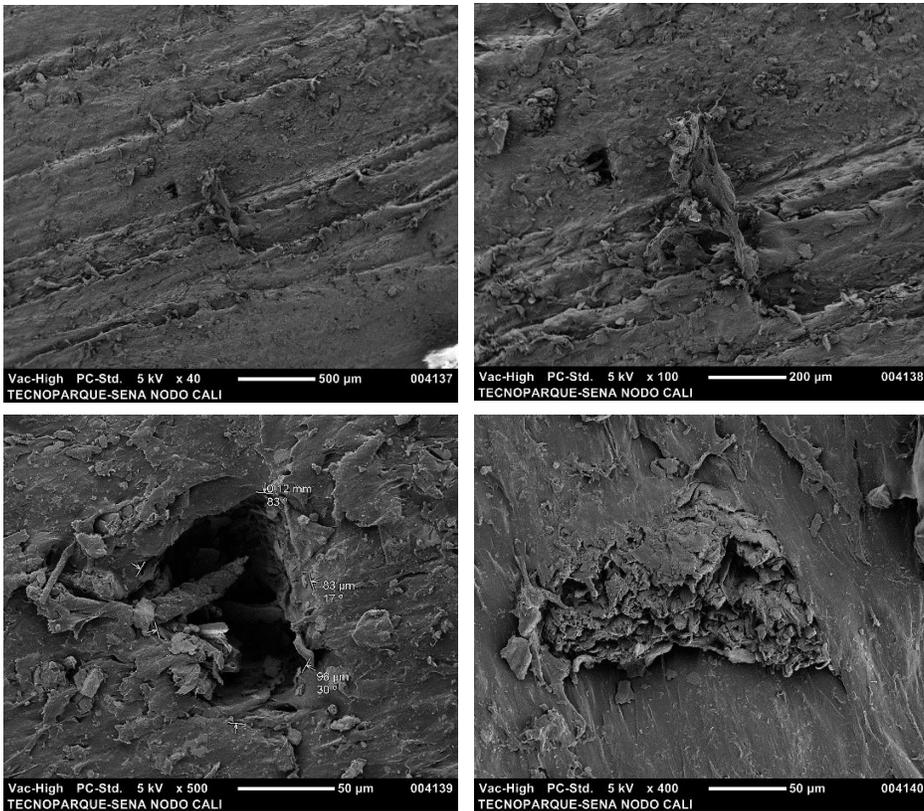


Figura 8. Micrografía CMP con agente compatibilizante (MC20-1.6)

Fuente: Los autores

Conclusiones

Este trabajo de investigación presenta resultados sobre las propiedades térmicas y mecánicas en el desarrollo de materiales compuestos con matriz termoplástica y fibras naturales, incluye como novedad el uso de fibras provenientes de la madera de cedro incorporada en un 20% p/p y distintas concentraciones de agente compatibilizante PP-g-MA. Algunos autores previamente mencionados así como el proveedor de PP-g-MA sugieren utilizarlo en un 3% p/p sobre la mezcla final, pero con los resultados encontrados consideramos importante optimizar el uso de aditivos con el fin de mejorar o mantener las propiedades mecánicas de los nuevos materiales. Por otra parte, el MC20-00 no representa desventaja termomecánica frente al PP-R. De acuerdo con lo anterior, se puede considerar como relleno la adición de material particulado de fibra de cedro. Los CMP desarrollados con valores superiores a 5% p/p de PP-g-MA tienen una mayor afinidad por el agua (hidrófilos) debido a que el remanente de PP-g-MA en la matriz puede inundar la superficie de la madera generando compuestos con características térmicas y mecánicas inferiores. Por lo tanto, una dosificación excesiva o insuficiente puede reducir el efecto de compatibilidad. Finalmente, El nuevo MC20-1.6 presentó un desempeño mecánico importante alcanzando 20.3% de aumento de resistencia a la tensión y 46.2 % resistencia a la flexión.

Agradecimientos

Este trabajo se desarrolló gracias al apoyo del Centro Astin-SENA y el Grupo de Investigación en Desarrollo de Materiales y Productos (GIDEMP), así como al Ing. S. Morita Voluntario Senior convenio SENA-JICA, al Departamento de Biotecnología del Tecnoparque Nodo Cali. C. C. agradece el soporte económico del contrato de financiamiento de recuperación contingente No. FP44842-259-2015, COLCIENCIAS-SENA.

Referencias

AL-Oqla, F. M.; Sapuan, S. M.; Anwer, T.; Jawaid, M.; Hoque, M. E. (2015). Natural fiber reinforced conductive polymer composites as functional materials: A review. *Synthetic Metals* 206: 42-54

Bledzki, A. K.; Franciszczak, P.; Osman, Z.; Elbadawi, M. (2015). Polypropylene biocomposites

reinforced with softwood, abaca, jute, and kenaf fibers. *Industrial Crops and Products* 70: 91-99

- Brenner, E. (2000). Polypropylene an Alternative? *Kunststoffe*, 4: 35
- Carlborn, K.; Matuana L. M. (2006). Functionalization of wood particles through a reactive extrusion process, *J. Appl. Polym. Sci.* 101: 3131-3142.
- Du, Y.; Wu, T.; Yan, N.; Kortschot, M. Farnood, T. R. (2013). (2013) Pulp fiber-reinforced thermoset polymer composites: effects of the pulp fibers and polymer. *Composites Part B: Engineering*, 48: 10-17.
- Kang, H.; Lu, X.; Xu, Y. (2015). Properties of immiscible and ethylene-butyl acrylate-glycidyl methacrylate terpolymer compatibilized poly (lactic acid) and polypropylene blends. *Polymer Testing* 43: 173-181
- Kissel, W. J.; Han, J. H.; Meyer, J. A. (2003). Chapter 2, *polypropylene: structure, properties, manufacturing processes, and applications*, in: H.J. Karian (Ed.), *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites*, second ed., Taylor and Francis, N. Y.
- Kuo, P. Y.; Wang, S. Y.; Chen, J. H.; Hsueh, H. C.; Tsai, M. J. (2009). Effects of material compositions on the mechanical properties of wood-plastic composites manufactured by injection molding. *Materials and Design* 30: 3489-3496
- Moritomi, S.; Watanabe, T.; Kanzaki, S. (2010). *Polypropylene compounds for automotive applications*. Sumitomo Kagaku 1: 1.
- Pouzet, M.; Gautier, D.; Charlet, K.; Dubois, M.; Béakou A. (2015). How to decrease the hydrophilicity of wood flour to process efficient composite materials. *Applied Surface Science* 353: 1234-1241
- Shao-Yuan, L.; Tsu-Hsien, Y.; Sheng-Fong, L.; Te-Hsin, Y. (2012). Optimized material composition to improve the physical and mechanical properties of extruded wood-plastic composites (WPCs). *Construction and Building Materials* 29: 120-127

- Soccalingame, L.; Bourmaud, A.; Perrin, D.; Benezet, J.-C.; Bergeret, A. (2015). Reprocessing of wood flour reinforced polypropylene composites: Impact of particle size and coupling agent on composite and particle Properties. *Polymer Degradation and Stability* 113: 72-85
- Thakura, V. K.; Thakurb, M. K. (2014). Processing and characterization of natural cellulose fibers/thermoset polymer composites. *Carbohydrate Polymers* 109: 102-117
- Van Vuure, A. W.; Baets, J.; Wouters, K. Hendrickx, K. (2015). Compressive properties of natural fibre composites. *Materials Letters* 149: 138-140
- Wielage, B.; Lampke, Th.; Utschick, H.; Soergel, F. (2003). Processing of natural-fibre reinforced polymers and the resulting dynamic-mechanical properties. *Journal of Materials Processing Technology* 139: 140-146
- Xu, K.; Li, K. Yun, H.; Zhong, T.; Cao X. (2013). A comparative study on the inhibitory ability of various wood-based composites against harmful biological species. *BioResources* 8(4): 5749-5760
- Yang, T. H.; Yang, T. H. W. Chao, C. Leu, S. Y. (2015). Characterization of the property changes of extruded wood-plastic composites during year round subtropical weathering. *Construction and Building Materials* 88: 159-168.
- Zhang, J.; Park, C. B.; Rizvi, G. M.; Huang, H.; Guo, Q. (2009). Investigation on the uniformity of high-density polyethylene/wood fiber composites in a twin-screw extruder. *J. Appl. Polym. Sci.* 113(4): 2081-2089.