

A.Valea^a, M.A.Corcuera^b, A.Eceiza^b, M.L. González^a^aDepartamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente. Escuela de Ingeniería de Bilbao II. Universidad del País Vasco. Bilbao 48012. España.^bDepartamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente. Escuela de Ingeniería de Donostia. Universidad del País Vasco. España

Modificación superficial de fibras de sisal para su utilización como refuerzo en materiales compuestos de matriz polipropileno

RESUMEN

Historia del artículo:

Recibido 5 de Mayo 2017

En la versión revisada 5 de Mayo 2017

Aceptado 31 de Mayo 2017

Accesible online 21 de Junio 2017

Palabras clave:

Fibra sisal

Refuerzos fibrosos naturales

Composites termoplásticos

Tratamientos superficiales

Caracterización superficial

Las fibras de sisal han recibido atención por parte de investigadores de materiales, como consecuencia de que son económicas, biodegradables y livianas [1]. Los materiales compuestos fabricados con fibras naturales podrían ser comparables a otros composites que incorporan refuerzos de fibras sintéticas o artificiales en muchos ámbitos de uso, como lo demuestran estudios previos [2-6]. Por esta razón, fibras o partículas procedentes de fuentes naturales, como madera, cáscaras de frutos secos, yute, kenaf, cáñamo, sisal, piña, etc. se están incorporando en la fabricación de composites [7-9]. La fibra de sisal, en este sentido, posee relevantes propiedades tanto económicas como ecológicas [10], razón por la que es uno de los refuerzos naturales más utilizados en la industria de la automoción, aeronáutica y construcción, pero morfológicamente se trata de una fibra lignocelulósica de carácter hidrofílico, por lo que su utilización con matrices hidrofóbicas resulta dificultosa, y se hace necesario utilizar agentes de acoplamiento con el fin de mejorar la adhesión interfacial con la matriz.

En el trabajo que se presenta, se parte de fibras de sisal sometidas a diferentes tipos de tratamiento primario, ya tratamientos secundarios de maleinización, mercerización, silanización, formación de isocianatos superficiales nacientes, carboxilación y tratamiento con metacrilato.

La eficacia de los tratamientos se ha evaluado mediante técnicas de caracterización morfológica por FTIR-ATR, microscopía electrónica (SEM). Sobre algunas de las fibras tratadas se ha procedido a la preparación de composites termoplásticos, que se han ensayado térmica y mecánicamente además de medir otras características fisicoquímicas de interés.

Surface modification of sisal fibers to be used as a reinforcement in polypropylene composite materials

ABSTRACT

Keywords:

Sisal fiber

Natural fibre reinforcements

Thermoplastic composites

Surface treatments

Fiber characterization

Sisal fibers have taken special focus by material investigators and commercial environment because they are economical, biodegradable and lightweight(1). Composite manufactured using natural fibers can supply properties that can be compared to other composites reinforced with synthetic fibers, as previous studies have shown (2-6). Thus, fibers that come from nature sources, such as wood, nuts fruit, yute, kenaf, hemp, sisal, etc. are being introduced in composite manufacturing (7-9). Sisal fiber has relevant economical and ecological properties (10), but it is a lignocelulosycal fiber with hydrophylic character, so it is difficult its usage with hydrophobic matrix, and it is required to use coupling agents in order to improve its interface adhesion.

This work starts with sisal fibers submitted to different types of primary treatments, and for each one of these treatments, sisal fibers are submitted to secondary treatments of maleinization, mercerization, silanization, formation of nascent surface isocyanates, carboxylation and methacrylate treatment.

The efficiency of these treatments has been evaluated using morphology characterization techniques by FTIR-ATR, electronic microscopy (SEM). With some of the treated fibers, thermoplastic composites have been prepared and these have been used to prepare standard probes that have been thermally and mechanically tested, as well as other additional interesting physicochemical characteristics.

1 Introducción

Las fibras de sisal han recibido mucha atención por parte de los científicos y de los ingenieros de materiales en las últimas décadas, ya que son baratas, ligeras y biodegradables [1]. Además, como fibra natural presenta algunas ventajas en relación con las fibras sintéticas, bajo coste, baja densidad, altas características específicas de resistencia y módulo, son materiales renovables, y biodegradables [2-4].

Ha habido muchos estudios que utilizan fibras que contienen celulosa para reforzar tanto termoestables como termoplásticos[5,6]. Por este motivo, fibras naturales como la madera, yute, kenaf, cáñamo, sisal, piña, cáscara de arroz, etc. se están aplicando con éxito para preparar materiales compuestos de plástico y mejorar sus propiedades[7-9]. El uso de la fibra de sisal como refuerzo en materiales compuestos, tiene interés económico y ecológico[10].

La fibra de sisal es una de las más utilizadas en el mundo y Brasil es uno de los mayores productores [11,12]. Está formada por un haz de microfibrillas huecas. Las paredes celulares de la fibra de sisal están reforzadas con celulosa dispuesta en espiral en una matriz de hemicelulosa y lignina. La celulosa y la hemicelulosa son polímeros que aportan una gran cantidad de grupos hidroxilo a la fibra de sisal [13].

Por tanto, el sisal es una fibra lignocelulósica que tiene carácter hidrofílico, y si debe utilizarse como refuerzo con termoplásticos hidrófobos, la compatibilidad entre ambos resulta pobre, por este motivo se utilizan agentes de acoplamiento para tratar la superficie favoreciendo una mejor en la adhesión fibra-matriz [14,15].

Es sabido que un buen comportamiento mecánico de un material composite reforzado con fibras depende básicamente de tres factores: 1) alta resistencia y alto módulo de la fibra; 2) resistencia de la matriz y estabilidad química; 3) buena unión en la interfase fibra-matriz para permitir que la tensión se transfiera de forma eficaz de la matriz a las fibras [16-18]. Por tanto, es de gran interés obtener tratamientos superficiales eficaces sobre las fibras de sisal. Este trabajo se centrará en el estudio de la eficacia del tratamiento superficial de las fibras de sisal mediante distintas sustancias, y de las propiedades alcanzadas por los composites preparados a partir de ellas.

El **objetivo** de este proyecto es modificar superficialmente las fibras de refuerzo de sisal, para compatibilizarlas con una matriz de polipropileno y preparar un composite con propiedades mejoradas.

Las fibras van a ser caracterizadas mediante FTIR y microscopía electrónica de barrido (SEM) para comprobar la eficacia de los tratamientos superficiales que se les han realizado.

Después serán seleccionadas 3 muestras de esas fibras tratadas, para las que se haya comprobado la eficacia del tratamiento, y se mezclarán en una proporción de 7 % wt. con una matriz de polipropileno. También se fabricará un composite utilizando sisal lavado con tolueno (pero sin tratamiento químico posterior) mezclado con polipropileno y en la misma proporción en peso, que se utilizará para construir el material de referencia, con el que se compararán las propiedades obtenidas para los otros tres composites, y se

evaluarán las modificaciones o mejoras en las propiedades de los materiales.

2 Metodología experimental

Los reactivos y productos utilizados han sido: Polipropileno Isplen PB 110 T2E (suministrado por Repsol). Fibra de sisal lavada con tolueno (referencia). **Fibras de sisal lavadas con Tolueno/Metanol:** posteriormente tratadas con: a) PP-g-MA (E-43 suministrado por Epolene, S.A) al 2%. b) tratadas con NaOH (Panreac, R.A) al 20% wt. c) Tratadas con metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPS, suministrado por Cymit Chem.) al 10%wt. d) Tratadas con viniltrimetoxisilano (VMTS, suministrado por Cymit Chem.) al 10%. e) Tratadas con derivado de isocianato naciente al 10%wt. f) Tratadas por acetilación (con anhídrido acético, Panreac, R.A.). g) Tratadas con formaldehído (Panreac, R.A) al 10% wt. h) Tratadas con glicidil metacrilato (suministrado por Cymit Chem.) al 20% wt. i) Tratadas con anhídrido maleico (Panreac, R.A.) al 20% wt. j) Tratadas con ácido propanoico (Panreac, R.A.) al 10% wt. k) Tratadas con ácido acrílico (suministrado por Cymit) al 10% wt.

Fibras de sisal lavadas con agua: 1) PP-g-MA (E-43 suministrado por Epolene, S.A) al 2%. 2) tratadas con NaOH (Panreac, R.A) al 20% wt. 3) Tratadas con metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPS, suministrado por Cymit Chem.) al 10%wt. 4) Tratadas con viniltrimetoxisilano (VMTS, suministrado por Cymit Chem.) al 10%. 5) Tratadas con derivado de isocianato naciente al 10%wt. 6) Tratadas por acetilación (con anhídrido acético, Panreac, R.A.). 7) Tratadas con formaldehído (Panreac, R.A) al 10% wt. 8) Tratadas con glicidil metacrilato (suministrado por Cymit Chem.) al 20% wt. 9) Tratadas con anhídrido maleico (Panreac, R.A.) al 20% wt. 10) Tratadas con ácido propanoico (Panreac, R.A.) al 10% wt. 11) Tratadas con ácido acrílico (suministrado por Cymit Chem.) al 10% wt.

Equipos

Espectrofotómetro Perkin Elmer FTIR Spectrometer Spectrum1000 con ATR. Extrusora: Davis-Standard 1825J. Peletizadora: Accrapak Systems Limited Series 750 pelletiser. Máquina de tracción: Ibertest ELIB-50-W. Balanza: AND Instruments LTD HM-120. Accesorios medida hidrostática. Durómetro: Bareiss Prüfgeräte D-7938 Oberdischinger. Typ: BS 61. Equipo de impacto: Péndulo Charpy (JBR) con péndulo de 7,5J. Equipo Análisis Termo-mecánico-dinámico (DMTA): Polymer Lab. Thermal Sciences DMTA-Mark II. Equipo de HDT: Jaime Bot i Riera (JBA), modelo 687.2. Calibre digital: Mitutoyo Digimatic Caliper CD-15D (0.01 mm). Estufa Selecta Digitem S-62 (± 0.1 °C). Sistema de Corte: Mutronic Diadisk 4200. Microscopía electrónica (SEM) Jeol 5511 y sistema de plasma Au/Pd Balzac.

2.1 Caracterización de las fibras

La caracterización de las fibras se hará con el objeto de determinar la eficacia de los tratamientos superficiales, con los distintos agentes de acoplamiento. Para determinar la presencia o el efecto de estos agentes de acoplamiento sobre la superficie de las fibras se utilizarán dos técnicas.



Espectrofotometría infrarroja FTIR-ATR, y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

Para hacer la caracterización de las fibras mediante FTIR se utilizará el accesorio de Reflectancia Total Atenuada **Golden Gate Single Reflection Diamond ATR**. Los parámetros del ensayo son Rango: $4000-600\text{cm}^{-1}$, nº barridos: 10, Resolución: 8, intervalo: $2,0\text{ cm}^{-1}$. Una vez obtenidas las bandas de absorción se comparan con datos bibliográficos y se identifican las bandas.

Las fibras se han colocado sobre stubs de Al (9 mm diámetro) mediante cinta de carbono. Seguidamente se recortan los extremos de las fibras. Finalmente se someten a sputtering con plasma de Au/Pd en un equipo Balzec SDC. Las muestras de composite de PP-sisal tratadas, se han montado sobre los stubs de Al mediante cinta de carbono y se les ha provisto de un camino conductor al stub mediante pintura de plata y finalmente se les ha sometido a sputtering con plasma Au/Pd en un equipo Balzec SDC, como en el caso anterior.

2.2 Fabricación de las probetas

La fabricación de las probetas consta de dos fases. En la primera fase se trata de mezclar homogéneamente el polipropileno y las fibras de sisal mediante una extrusora de husillo simple Davis Standard 1825J. Se han preparado 500 g de mezcla para cada tipo de muestra con un porcentaje en peso del 7 % wt. en fibras de sisal. La extrusora se ha programado con un perfil de temperaturas de 185°C en la zona de alimentación, 190°C en la zona de transición y de 195°C en la zona de la boquilla. Se ha procedido a extruir a velocidades altas (40-50 rpm) ya que el sisal, y en menor grado el polipropileno, sufren degradación térmica a esas temperaturas. Como se ha utilizado una extrusora de husillo simple, se repite el proceso de extrusión y peletizado 3 veces para favorecer el mezclado de los materiales.

La segunda fase para fabricar las probetas consta de la inyección del material (mediante una prensa de inyección Arburg 65t) en un molde específico para fabricar las probetas, y su posterior acondicionamiento eliminando las rebabas del material. La máquina de inyección se programa a un perfil de temperaturas de 190°C para la zona de alimentación y de transición, y de 195°C para la zona de la boquilla de inyección.

2.3 Caracterización de las probetas

Para determinar las propiedades del material se llevarán a cabo los siguientes ensayos: ensayo de densidad, ensayo de dureza Shore D, ensayo de HDT, ensayo de impacto Charpy, ensayo de tracción y ensayo DMTA.

Para obtener las medidas en el ensayo de densidad hay que preparar un medio formado por una disolución v/v = 70% metanol/30% agua a temperatura determinada y medir su densidad utilizando un densímetro electrónico KEM ($\pm 0.0001\text{ g/mL}$) con control de temperatura. Conocida la densidad del fluido de flotación se mide la masa de la probeta en el aire y dentro del líquido para obtener la densidad de la muestra.

El ensayo de dureza Shore D se realiza de acuerdo con la norma UNE 53-130. Para ello se ha utilizado un durómetro

BAREISS, donde se expresan los resultados en términos de dureza Shore D ($^{\circ}\text{ShD}$). La lectura de dureza que se anota corresponde a la que marca el durómetro a los 3s de aplicar la carga.

El ensayo HDT se realiza de acuerdo con la norma UNE 53-075, utilizando un equipo HDT de la firma Jaume Bot i Riera, expresándose los resultados en $^{\circ}\text{C}$.

El ensayo de impacto Charpy se realiza de acuerdo con la norma UNE 53-021. Para ello se ha utilizado un dinamómetro de impacto JB i R, donde se expresan los resultados en kg.cm. A todas las muestras se les deberá realizar una entalla previa de 45° y con una profundidad de aprox. 5 mm. En todos los casos la geometría se ha medido con un calibre digital Mitutoyo Digit ($\pm 0.01\text{ mm}$) y se le incuba por medio de una cuchilla una grieta siguiendo procedimiento estándar.

El ensayo de tracción se realiza de acuerdo con la norma UNE 53-023. Para ello se ha utilizado una máquina Ibertest ELIB-50-W. La célula utilizada es de 5 kN, se han utilizado probetas de tipo B (moldeadas por inyección), con un espesor de 4 mm y una anchura de $10\pm 0,5\text{ mm}$., previamente medidas mediante calibre digital Mitutoyo Digit ($\pm 0.01\text{ mm}$). La velocidad del ensayo es la de tipo B ($5\text{ mm/min} \pm 20\%$).

El ensayo de Análisis Termomecánico Dinámico (DMTA) se lleva a cabo sobre probetas obtenidas a partir de una pieza del composite, obtenida por inyección, a partir de las mezclas de polipropileno (PP) y fibra de sisal 7% wt. y para los diferentes tipos de fibras de sisal lavadas con metanol/tolueno y tratadas mediante los agentes de acoplamiento E-43, NaOH y MPS.

Una vez obtenidas las piezas mediante inyección se cortaron las probetas a unas dimensiones típicas para DMTA (alrededor de $50 \times 15 \times 4\text{ mm}^3$), las cuales se dimensionarán mediante calibre digital Mitutoyo Digit ($\pm 0.01\text{ mm}$).

Las medidas DMTA se han llevado a cabo mediante un equipo DMTA Polymer Lab. provisto de control de deformación y temperatura mediante programa informático. El barrido de temperatura se realizó desde temperatura ambiente hasta 200°C a una velocidad de 2°C/min . El modo de sollicitación ha sido en flexión, en dual cantilever, utilizando un marco "large" y con clamps del tipo A. El ensayo se ha llevado a cabo a las frecuencias de 0.1 Hz y 1.0 Hz. Los resultados de Tg y otras transiciones, así como los valores de los módulos se obtendrán de las curvas de E' y $\tan\delta$ -vs.-Temperatura.

3 Resultados y discusión

Mediante los ensayos FT-IR se ha observado que las **fibras lavadas con la mezcla de metanol/tolueno** (previamente al tratamiento) han dado lugar a modificaciones en los espectros, para todos los tratamientos empleados. En el caso de las **fibras lavadas con agua** los tratamientos también generan modificaciones en los espectros a excepción de las tratadas con ácido acético, ácido propanoico, ácido acrílico y formaldehído.

Los tres tratamientos que se han elegido entre todos los estudiados por FTIR corresponden al tratamiento con maleico (E-43), al tratamiento con NaOH (mercerizado) y al tratamiento



con metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPS), para fibras previamente lavadas con una mezcla de metanol/tolueno.

En las fibras tratadas con MPS, se puede observar la aparición de una banda a 2239 cm^{-1} con un pequeño hombro a 2291 cm^{-1} , relacionados con la absorción del enlace Si-O-H. A 2187 cm^{-1} hay una banda de combinación del grupo SiOH y del grupo SiO_4^{4-} . Se puede observar crecimiento relativo a los otros picos, en la banda asociada al grupo C=O a 1725 cm^{-1} , que es un grupo funcional que aporta la molécula de MPS. También se puede observar una ligera disminución del área de la banda a 3313 cm^{-1} , para el grupo OH, que indica reacción de dichos grupos contenidos en la fibra. Estos datos son representativos de la reacción entre la fibra de sisal y el MPS y avalan la eficacia del tratamiento. En el espectro de las fibras de sisal tratadas con NaOH, se puede observar la desaparición del pico a 1724 cm^{-1} relacionado con el grupo carbonilo (C=O) y la disminución de la intensidad de la banda a 1242 cm^{-1} asociada al grupo C-O-C. El análisis de los espectros indican que el NaOH ha interactuado con la celulosa, dando lugar a la práctica desaparición de la banda de carbonilo (C=O, en torno a $1740\text{-}1690\text{ cm}^{-1}$) y una disminución apreciable en la banda del entorno a 1240 cm^{-1} , relacionada con los enlaces C-O. La desaparición de la banda del grupo carbonilo se produce debido a la deslignificación y la eliminación de hemicelulosa por la interacción entre el sisal y el NaOH. En el espectro de las fibras de sisal tratadas con E-43 y se puede observar en 2915 cm^{-1} (banda de estiramiento C-H en grupos metilo) hay un incremento respecto a las dos bandas principales que son 3318 cm^{-1} para los grupos OH, y a 1020 cm^{-1} para los enlaces C-O-C, y que corresponde a un aumento de los grupos metilo y metileno que se incorporan por la unión del E-43. También se puede observar un incremento de la intensidad en la banda del grupo carbonilo a 1726 cm^{-1} , y en la banda de 1240 cm^{-1} para los enlaces C-O-C. Estos datos indican la aparición adicional de grupos carbonilo y enlaces C-O que se encuentran en la estructura del E-43 (PP-g-MA). Estas observaciones indicarían que el tratamiento de las fibras de sisal con E-43 ha sido eficaz.

Para estudiar las fibras de sisal y verificar la eficacia de los tratamientos superficiales también se han realizado micrografías SEM. En la figura 1 se ven varias fibras con superficie rugosa y de apariencia intacta, que indican la presencia de heterogeneidades sobre la superficie de la fibra de sisal. A la izquierda se observa una de las fibras quebrada y hueca en su interior. No se observa que el lavado de las fibras con tolueno haya afectado a la superficie de estas, y se observan heterogeneidades sobre la superficie (rugosidad).

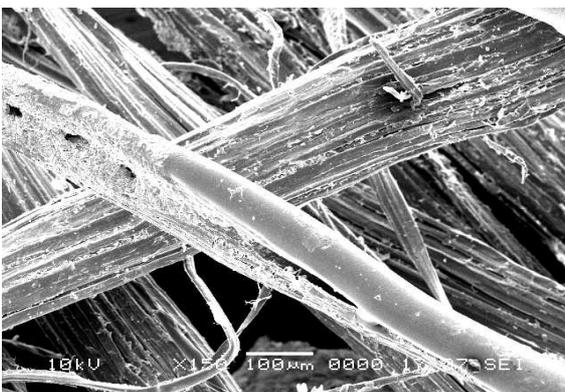


Figura 1: Micrografía SEM de un haz de fibras lavadas con tolueno

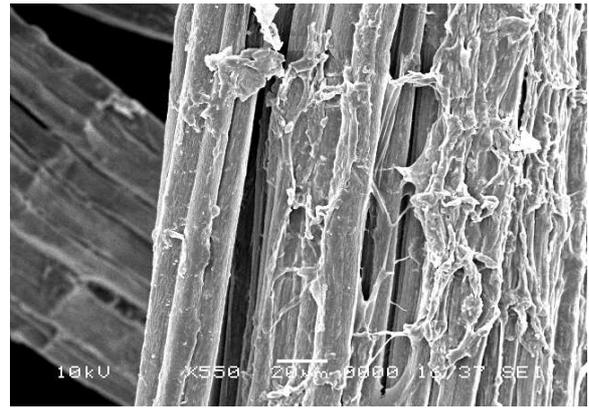


Figura 2: Micrografía SEM de un haz de fibras lavadas con NaOH

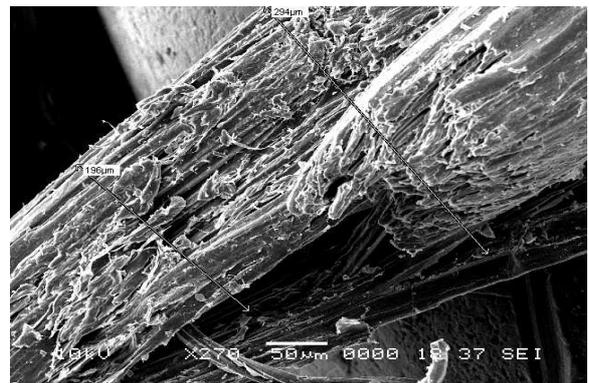


Figura 3: Micrografía SEM de un haz de fibras lavadas con E-43

Si se compara la figura 1 (sisal tratada con NaOH) con la figura 2, del sisal solo lavado con tolueno, se observa que la superficie de las fibras está más lisa y limpia, probablemente por la eliminación de las impurezas sobre la superficie debido a la reacción entre el NaOH y la fibra de sisal. También se ve la superficie de algunas fibras agrietadas y deterioradas por efecto de la descomposición de la lignina y la hemicelulosa, al reaccionar con el NaOH. Esto apoya las conclusiones alcanzadas en el ensayo FTIR anterior.

En la **figura 3** se observan fibras de sisal tratadas con E-43, y se puede comprobar que las fibras han sufrido una degradación considerable en la superficie, y parecen estar hinchadas. Este cambio muestra que el tratamiento ha producido cambios superficiales y apoya la conclusión de la eficacia del tratamiento, basándonos en los resultados de los espectros del FTIR.

En los ensayos realizados a las distintas muestras de composite fabricadas con polipropileno y sisal 7 % wt. no evidencian prácticamente cambios en densidad, HDT, DMTA y dureza, independientemente del tratamiento realizado sobre la fibra. En el caso de la densidad los resultados para las distintas muestras se sitúan entre $0,8996\text{-}0,9081\text{ g/cm}^3$. Esto es lo que cabe esperar ya que todas las muestras tienen igual proporción de PP-sisal. En el ensayo de HDT los resultados están en un rango de $45,0\text{-}45,9\text{ °C}$; la dureza Shore D en valores medios entre $56,1\text{-}59,2\text{ °ShD}$, y del ensayo DMTA se obtienen unos valores de temperatura de transición vítrea (T_g) entre $157,73\text{ °C}\text{-}158,96\text{ °C}$ (1 Hz) y $155,72\text{ °C}\text{-}156,47\text{ °C}$ (0,1 Hz). Los ensayos de HDT, DMTA y dureza no experimentan



apenas variación, ya que miden propiedades que dependen fundamentalmente de la matriz, que en todos los casos es PP.

En la Tabla 1 se recogen los resultados obtenidos para el ensayo de tracción de las distintas muestras PP-sisal. En esta Tabla 3.1 se expresan los incrementos en términos porcentuales del módulo elástico y la resistencia a la tracción de las muestras del composite con fibras tratadas con E-43, NaOH y MPS, respecto a las que solo fueron lavadas con tolueno (referencia).

Tabla 1: Incrementos en % del módulo elástico y resistencia a la tracción para las diferentes muestras de PP-sisal (7% wt).

	Incremento de la Resistencia tracción (%)	Incremento del módulo elástico (E) (%)
PP-Sisal 7%wt (E-43)	6,52	19,02
PP- Sisal 7%wt (NaOH)	4,18	17,41
PP- Sisal 7%wt (MPS)	-1,27	8,17

Para el caso de las probetas formuladas con PP reforzado con fibras de sisal tratadas con MPS, se ha reducido ligeramente en un 1,27% la resistencia en tracción y aumenta el 8,17% el módulo elástico. Para el caso de las probetas constituidas de polipropileno con fibras tratadas con NaOH, también se ha obtenido una ligera mejora del 4,18% en los valores medios de la resistencia máxima, y un aumento más significativo en los resultados medios para el módulo elástico de 17,41%. Esto indica que este tratamiento tiende a mejorar ligeramente las propiedades del material. El material de polipropileno con sisal tratado con E-43 es el que ha obtenido mayores mejoras en los parámetros de resistencia máxima, con un incremento medio del 6,52%, y del módulo elástico, con un incremento medio del 19,02%.

Teniendo en cuenta estos resultados se puede concluir que el E-43 es el compatibilizante que mejor comportamiento ha tenido aumentando la resistencia en tracción y módulo elástico. El mercerizado (tratamiento con NaOH) de las fibras también tiene eficacia como tratamiento compatibilizante y mejora la adherencia entre las fibras y la matriz, aunque produce mejoras inferiores al E-43, y presenta mayores dificultades durante el mezclado del material. De los tres agentes de acoplamiento utilizados, el MPS es el que menores mejoras ha producido, ciertamente produce una mejoría en el módulo elástico, pero su efecto es escaso y no llega a ser la mitad de la mejora que se logra en comparación con los otros dos tratamientos (E-43 y NaOH). Además no produce mejoras en la resistencia máxima del material. El tratamiento de MPS no ha demostrado ser comparativamente eficaz.

Los tratamientos de las fibras para mejorar la adherencia con el polipropileno (para un 7 %wt. de fibras), tienen un interés relativo, ya que el aumento conseguido en resistencia máxima mediante maleinización con E-43 ha sido solamente de 6,52%. En cuanto a la mejora del módulo elástico de los materiales, los tratamientos con NaOH y E-43 se obtienen mejoras del 17,41% y 19,02% respectivamente, superiores al 8.17% que se consiguen con MPS.

En el ensayo de impacto se ha obtenido una disminución de la resistencia al impacto de un 16,82 % en el material que contenía fibras tratadas con E-43 al 7% wt., con respecto a las probetas que contenían sisal solamente lavado con tolueno.

Para el tratamiento con NaOH la resistencia se mantuvo prácticamente sin cambios, aumentó ligeramente un 1,62 %, y para el caso de las fibras tratadas con MPS la resistencia al impacto aumentó un 8,92 %. Por otra parte, no es destacable que haya una mejora en la unión fibra-matriz observando los resultados obtenidos en impacto para los tratamientos con MPS y NaOH. En cuanto al alargamiento (%) los resultados son los que cabe esperar, es de alrededor del 14,2% para el tratamiento del sisal con MPS y E-43 y se reduce (-70,58%) para el composite de sisal tratado NaOH.

En las micrografías SEM realizadas para analizar la superficie de fractura (de las probetas de impacto) se ha observado que para las muestras de los composites fabricados con sisal lavado solo con tolueno y sisal tratado con MPS, se ven fibras que están despegadas de la matriz. El anclaje de estas fibras a la matriz es mecánico y no existe buena humectación entre las fibras y la matriz. En las micrografías para las muestras fabricadas con sisal tratado con E-43 y NaOH se observa una mayor humectación de las fibras con la matriz de polipropileno. Esto explica también que las muestras de sisal lavada con tolueno y tratada con MPS hayan obtenido resultados inferiores a las muestras tratadas con E-43 y NaOH en los ensayos mecánicos (módulo elástico y resistencia en tracción). A modo de ejemplo se muestra la figura 4, donde aparece una micrografía de la muestra de polipropileno-sisal (7% wt) lavada con tolueno en la que se aprecia la mala humectación fibra-matriz, y la figura 5, donde aparece una micrografía de la muestra de polipropileno-sisal (7% wt) tratado con E-43.

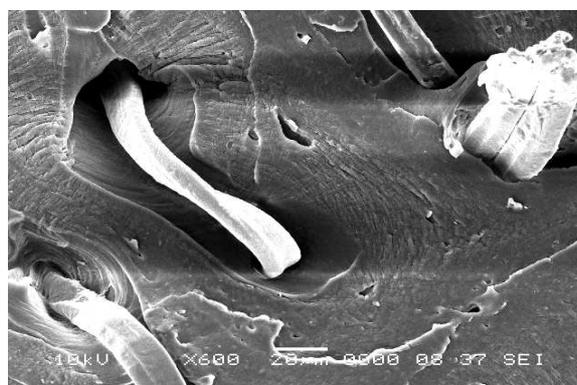


Figura 4. Micrografía SEM de fractura por impacto de un composite de polipropileno con sisal al 7%wt. lavada con tolueno.

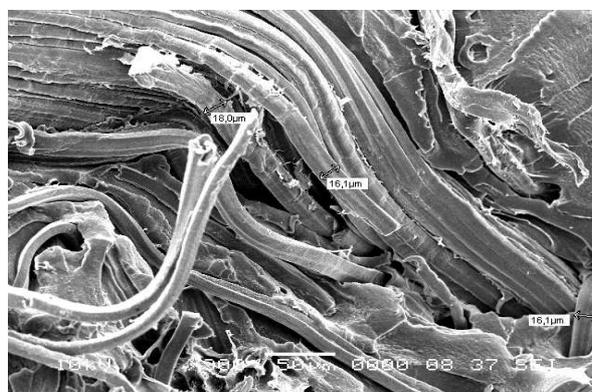


Figura 5. Micrografía SEM de fractura por impacto de un composite de polipropileno con sisal al 7%wt. tratada con E-43.



4 Conclusiones

1) Los resultados obtenidos por FTIR, apoyan la eficacia de los tratamientos superficiales sobre las fibras que previamente fueron lavadas con una disolución de metanol/tolueno. Las fibras que previamente fueron lavadas con agua y posteriormente tratadas con agentes de acoplamiento como el formaldehído, ácido acrílico, ácido propanoico, y ácido acético, no producen bandas en el espectro que justifiquen la eficacia del tratamiento. Parece que es más eficiente el lavado de las fibras de sisal con sustancia menos polares que el agua.

2) Los resultados obtenidos mediante FTIR, y las micrografías realizadas a las fibras de sisal tratadas con NaOH y E-43, indican que los tratamientos superficiales realizados con estos agentes han sido eficaces.

3) El composite formado por polipropileno reforzado con fibra de sisal tratada mediante maleinización con E-43 ha obtenido superiores mejoras en los parámetros de resistencia máxima, con un incremento medio del 6,52%, y del módulo elástico, con un incremento medio del 19,02%. El E-43 ha sido en este estudio el mejor de los 3 compatibilizantes seleccionados.

4) Para los composites constituidos por polipropileno con fibras sisal tratadas con NaOH, se ha obtenido una mejora del 4,18% en los valores (medios) de la resistencia máxima, y un aumento más significativo de los resultados (medios) para el módulo elástico de un 17,41%. El mercerizado (tratamiento con NaOH) de las fibras tiene eficacia como tratamiento compatibilizante y mejora la adherencia fibra-matriz de polipropileno ligeramente, aunque produce mejoras inferiores al E-43, y mayores dificultades durante el mezclado del material.

5) De los tres agentes de acoplamiento utilizados, el MPS es el que ha aportado resultados más limitados; muestra una mejoría en el módulo de elasticidad (+8,17%), por lo que tiene efecto positivo sobre la adherencia de las fibras de sisal con la matriz de polipropileno, pero es limitado y no llega a ser la mitad de la mejora que se logra en este parámetro en comparación con los otros dos tratamientos (E-43 y NaOH). Además, no se produce una mejora en los valores medios de resistencia máxima (se ha reducido ligeramente en un 1,27%). El tratamiento con MPS no ha demostrado ser eficaz en la mejora interfacial.

6) Los tratamientos de las fibras para mejorar la unión con el polipropileno (para un 7 %wt. sobre fibra), son poco interesantes si se pretende lograr un material con buenas características mecánicas. El máximo incremento (un 6,52%) se ha logrado con el tratamiento de E-43. En cuanto a la mejora del módulo elástico el tratamiento con MPS también arroja resultados escasos con 8,17% de incremento, aunque en el caso de los tratamientos con NaOH y E-43 se obtienen mejoras más notables del 17,41% y 19,02%, respectivamente.

7) Los valores de densidad obtenidos permanecen prácticamente constantes entre 0,8996-0,9081 g/cm³. Los distintos tratamientos superficiales no modifican la densidad del material compuesto, como era de esperar.

8) En el ensayo de DMTA los resultados obtenidos indican que los distintos tratamientos superficiales realizados en las fibras no modifican la Tg del material, cuando el composite tiene una proporción de fibras de sisal del 7%wt.

9) En el ensayo HDT Los resultados oscilan en un rango prácticamente constante entre 45,0 °C-45,9 °C, es decir, los tratamientos superficiales no producen modificación de la temperatura de flexión bajo carga para concentraciones de un 7 %wt. de sisal.

10) Los valores medios de dureza Shore D para las 4 muestras se mantienen prácticamente constantes en un rango de 56,1-59,2 °ShD. Los distintos tratamientos superficiales no producen cambios en la dureza del material para concentraciones de un 7 % wt. de sisal., como era de esperar.

11) Solo se ha obtenido una disminución de la resistencia en impacto para el material que contenía fibras tratadas por maleinización con E-43, para el que la resistencia disminuyó un 16,82 % con respecto a las probetas que contenían sisal lavado con tolueno al 7% en peso. Para el tratamiento con NaOH la resistencia se mantuvo prácticamente sin cambios, aumentó ligeramente un 1,62 %, y para el caso de las fibras tratadas con MPS, la resistencia al impacto aumentó un 8,92 %. A la vista de los resultados se comprueba la eficacia de la adherencia entre las fibras tratadas con E-43 y el polipropileno. Por otra parte, este resultado en concreto indica que no hay una mejora en la adherencia entre fibras de sisal y matriz de PP, observando los resultados obtenidos en el ensayo de impacto para los otros dos tratamientos con MPS y NaOH.

12) La formación de aglomerados de fibras dentro del material parece que impide una correcta dispersión de estas, y no permiten alcanzar una mejora significativa en las propiedades que probablemente se podría haber obtenido si se hubiera empleado otra extrusora que permitiese mezclar mejor el material (quizá una extrusora de doble husillo).

13) Las fibras tratadas por maleinización con E-43 han demostrado tener mayor afinidad con la matriz, tanto por los valores obtenidos en el ensayo como por la mejor dispersión de las fibras en la matriz, con respecto a las que fueron tratadas con MPS y NaOH.

14) Las micrografías realizadas sobre las superficies de fractura (obtenidas de los ensayos de impacto sobre las diferentes muestras de los composites) muestran fibras bien fijadas, humectadas por el polipropileno, y apoyan las conclusiones anteriores de que tanto el tratamiento de maleinización con E-43, como el NaOH mejoran la adherencia entre la matriz de polipropileno y las fibras de sisal, y que actúan como agentes de acoplamiento mejor que el MPS, o que la fibra de sisal lavada simplemente con tolueno.

5 Referencias

- [1] Li, Y.; Mai, Y.W.; 2007 "Interfacial Characteristics of Sisal Fiber and Polymeric Matrices"; *The Journal of Adhesion*, 82:527-554.
- [2] Panthapulakkal, S.; Law S.; Sain M.; 2005 "Enhancement of processability of rice husk filled high-density polyethylene composite profiles". *Journal of Thermoplastic Composite Materials*; 18:445-458.
- [3] García, D.; López, J.; Balart, R.; Ruseckaite, R. A.; Stefani P. M.; 2007 "Composites based on sintering rice huskwaste tire rubber mixtures". *Materials and Design*; 28:2234-2238.



- [4] Kim, H-S.; Yang, H-S.; Kim, H-J.; Park H-J.; 2004 "Thermogravimetric analysis of rice husk flour filled thermoplastic polymer composites". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*; 76, 395–404.
- [5] Bledzki, A. K.; Gassan, J.; 1999 "Composites reinforced with cellulose based fibres". *Prog Polym Sci*; 24:221.
- [6] Abdelmouleh, M.; Bouft, S.; Belgacem, M. N.; Duarte, A. P.; Salah, A. B.; Gandini, A.; 2004; *Int J Adhes Adhes*; 24:43.
- [7] Sgriccia, N.; Hawley, M.C.; 2007 "Thermal, morphological, and electrical characterization of microwave processed natural fiber composites". *Composites Science and Technology*; 67:1986–1991.
- [8] Fávoro, S.L.; Lopes, M.S.; de Carvalho, Neto, A.G.V.; Santana, R.R.; Radovanovic, R.; 2010 "Chemical, morphological, and mechanical analysis of rice husk/postconsumer polyethylene composites". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*; 41:154–160.
- [9] Sreekumar, P.A.; Thomas, S.P.; Saiter, J.M.; Joseph, K.; Unnikrishnan, G.; Thomas, S.; 2009 "Effect of fiber surface modification on the mechanical and water absorption characteristics of sisal/polyester composites fabricated by resin transfer molding". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*; 40:1777–1784.
- [10] Li, Y.; Mai, Y.W.; 2007 "Interfacial Characteristics of Sisal Fiber and Polymeric Matrices"; *The journal of adhesion*; 82:527-554.
- [11] Bourmaud, A.; Baley, C.; 2009 "Rigidity analysis of polypropylene/vegetal fibre composites after recycling". *Polymer Degradation and Stability*; 94:297–305.
- [12] Suppakarn, N.; Jarukumjorn, K.; 2009 "Mechanical properties and flammability of sisal/PP composites: Effect of flame retardant type and content". *Composites Part B: Engineering*; 40:613–618.
- [13] Li, Y.; Mai, Y.W.; 2007 "Interfacial Characteristics of Sisal Fiber and Polymeric Matrices"; *The journal of adhesion*; 82:527-554.
- [14] Panthapulakkal, S.; Law S.; Sain M.; 2005 "Enhancement of processability of rice husk filled high-density polyethylene composite profiles". *Journal of Thermoplastic Composite Materials*; 18:445–458.
- [15] Dhakal, H.N.; Zhang, Z.Y.; Richardson, M.O.W.; 2007 "Effect of water absorption on the mechanical properties of hemp fibre reinforced unsaturated polyester composites". *Composites Science and Technology*; 67:1674–1683.
- [16] Zhou, L.M.; Kim, J.K.; Mai, Y.-W.; 1992; *Compos. Sci. Technol.* 45:153–160.
- [17] Zhou, L.M.; Kim, J.K.; Mai, Y.-W.; 1993; *Compos. Sci. Technol.* 48:227–236.
- [18] Kim, J.K.; Mai, Y.-W.; 1998 "Engineered Interfaces in Fiber Reinforced Composites". Elsevier Science Ltd., Oxford, UK; pg. 401.

