

EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE
MATERIALES COMPUESTOS FABRICADOS A
PARTIR DE FIBRAS SEMIQUÍMICAS DE
LEUCAENA COLLINSII Y POLIPROPILENO

Luis Angel Granda Garcia

Per citar o enllaçar aquest document:
Para citar o enlazar este documento:
Use this url to cite or link to this publication:
<http://hdl.handle.net/10803/398953>



<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.ca>

Aquesta obra està subjecta a una llicència Creative Commons Reconeixement

Esta obra está bajo una licencia Creative Commons Reconocimiento

This work is licensed under a Creative Commons Attribution licence



TESIS DOCTORAL

**Evaluación de las propiedades de materiales
compuestos fabricados a partir de fibras
semiquímicas de *Leucaena collinsii* y polipropileno**

Luis Angel Granda Garcia

2016



TESIS DOCTORAL

**Evaluación de las propiedades de materiales
compuestos fabricados a partir de fibras
semiquímicas de *Leucaena collinsii* y polipropileno.**

Luis Angel Granda Garcia

2016

PROGRAMA DE DOCTORADO EN TECNOLOGÍA

Dirigida por: Dr. Francisco Javier Espinach Orús

Dr. José Alberto Méndez González

Tutor: Dr. Pere Mutjé Pujol

Memoria presentada para optar al título de doctor por la Universitat de Girona



Universitat de Girona

Dr. Francisco Javier Espinach Orús y el Dr. José Alberto Méndez González, profesores de la Universitat de Girona,

DECLARAN:

Que el trabajo titulado “Evaluación de las propiedades de materiales compuestos fabricados a partir de fibras semiquímicas de *Leucaena collinsii* y polipropileno”, que presenta el Sr. Luis Angel Granda Garcia para la obtención del título de doctor ha sido realizado bajo nuestra dirección.

Y para que así conste, lo firmamos,

Dr. Francisco Javier Espinach Orús

Dr. José Alberto Méndez González

Girona, 30 de marzo de 2016

Pero se diría que nada embota tan rápida y radicalmente las capacidades de un espíritu noble como la amarga y sutil fascinación del conocimiento.

Thomas Mann

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quisiera agradecer a los Dres. Francesc Xavier Espinach y José Alberto Méndez el gran esfuerzo y dedicación que han mostrado en la dirección de la presente tesis. Sus comentarios y consejos han mejorado con creces la calidad de este trabajo

Asimismo, quiero agradecer al Dr. Pere Mutje, tutor de esta tesis, la oportunidad de realizar esta investigación en el seno del grupo LEPAMAP.

Agradecer al equipo de los “Serveis Tècnics de Recerca” la ayuda y formación realizada. Especialmente a Joan Pere López de análisis térmico, y Carme Carulla y Daniel Reyes de la unidad de microscopía.

También quisiera agradecer a los compañeros y excompañeros de LEPAMAP que han colaborado en la elaboración de la parte experimental, especialmente relacionada con la caracterización y preparación de fibras: Quim Tarrés, Albert Serra, Elena Franco y Marc Clarà. Además de a Jordi Bayer, de quien sus consejos sobre pack Office han agilizado la ejecución y redacción de esta tesis.

Finalmente, quiero extender mi agradecimiento a mi familia por haberme apoyado en cada decisión tomada y haberme animado siempre a continuar formándome, así como a todos mis amigos por los ánimos y el interés mostrado por la evolución de la tesis.

A todos vosotros va dedicada esta tesis. Muchas gracias.

LISTADO DE PUBLICACIONES

Esta tesis se basa en un compendio de las siguientes publicaciones:

Granda, L. A., Espinach, F. X., López, F., García, J. C., Delgado-Aguilar, M., & Mutjé, P. (2016). Semichemical fibres of *Leucaena collinsii* reinforced polypropylene: Macromechanical and micromechanical analysis. *Composites Part B: Engineering*, 91, 384–391.

Factor de impacto 2014: 2.983, posición 5 de 85 en ENGINEERING, MULTIDISCIPLINARY, 1er Cuartil.

Granda, L. A., Espinach, F. X., Méndez, J. A., Tresserras, J., Delgado-Aguilar, M., & Mutjé, P. (2016). Semichemical fibres of *Leucaena collinsii* reinforced polypropylene composites: Young's Modulus analysis and fibre diameter effect on the stiffness. *Composites Part B: Engineering*, 92, 332–337.

Factor de impacto 2014: 2.983, posición 5 de 85 en ENGINEERING, MULTIDISCIPLINARY, 1er Cuartil.

Granda, L. A., Méndez, J. A., Espinach F. X., Puig, J., Delgado-Aguilar, M., & Mutjé, P. (2016). Polypropylene reinforced with semi-chemical fibres of *Leucaena collinsii*: Thermal properties. *Composites Part B: Engineering*, 94, 75–81.

Factor de impacto 2014: 2.983, posición 5 de 85 en ENGINEERING, MULTIDISCIPLINARY, 1er Cuartil.

Granda, L. A., Espinach, F. X., Méndez, J. A., Vilaseca, F., Delgado-Aguilar, M., & Mutjé, P. (2016). Semichemical fibres of *Leucaena collinsii* reinforced polypropylene composites: Flexural characterisation, impact behaviour and water uptake properties. *Composites Part B: Engineering*, 97, 176-182.

Factor de impacto 2014: 2.983, posición 5 de 85 en ENGINEERING, MULTIDISCIPLINARY, 1er Cuartil.

ABREVIATURAS

- σ_t^c : Resistencia máxima a tracción de material compuesto (MPa)
- σ_t^F : Resistencia intrínseca a tracción de la fibra (MPa)
- σ_t^{m*} : Resistencia mecánica de la matriz en el punto de rotura del material compuesto (MPa)
- σ_f^c : Resistencia máxima a flexión del material compuesto (MPa)
- V^F : Fracción volumétrica del refuerzo
- E_t^c : Módulo de Young (GPa)
- E_t^F : Módulo de Young intrínseco de la fibra (GPa)
- E_t^m : Módulo de Young de la matriz (GPa)
- E_f^c : Módulo de flexión del material compuesto (GPa)
- ε_t^c : Deformación del material compuesto en el punto de tensión máxima (MPa)
- f_c : Factor de compatibilidad
- χ_1 : Factor de orientación
- χ_2 : Factor de longitud e interfase
- η_e : Factor de eficiencia
- η_o : Factor de orientación
- η_l : Factor de longitud
- r : Radio de la fibra (μm)
- d^f : Diámetro medio de las fibras (μm)
- l_c : Longitud crítica (μm)
- l_a : Longitud aritmética de las fibras (μm)
- l_w : Longitud ponderada de las fibras (μm)
- M_t : Contenido de agua en un tiempo t
- M_{∞} : Contenido de agua en el equilibrio
- m_0 : Peso inicial de una probeta
- m_t : Peso de una probeta a un tiempo t

ν_m : Coeficiente de Poisson
 β : Factor del modelo de Hirsch
 α : Ángulo de orientación medio de las fibras
 α_0 : Ángulo de orientación límite de las fibras.
ROM: Regla de las mezclas
FTSF: Factor de resistencia a tracción de las fibras
LCN: fibras semiquímicas de *Leucaena collinsii*
MAPP: polipropileno con injertos de anhídrido maleico
PP: polipropileno
 I_c : Energía absorbida por impacto Charpy sin entalla (KJ/m²)
 I_{nc} : Energía absorbida por impacto Charpy con entalla (KJ/m²)
 w : Energía total absorbida en un trabajo de impacto (J)
 w_i : Energía absorbida en el inicio de una fractura (J)
 w_f : Energía absorbida por la propagación de la rotura a través del refuerzo (J)
 w_m : Energía absorbida por la propagación de la rotura a través de la matriz (J)
 w_{fm} : Energía absorbida por las interacciones fibra-matriz (J)
 n : Parámetro de la cinética de absorción de humedad
 k : Parámetro de la cinética de absorción de humedad
 D : Coeficiente de difusión (mm²/h)
 L : Espesor de la muestra
TGA: Análisis termogravimétrico
DSC: Calorimetría diferencial de barrido
TMA: Análisis termomecánico
DMA: Análisis dinámico-mecánico
 ΔH_f : Entalpía de fusión experimental
 ΔH_f^0 : Entalpía de fusión teórica de un polímero 100% cristalino
 X_{PP} : Fracción másica de polipropileno en el material compuesto

α_m : Coeficiente de dilatación térmica lineal

E' : Módulo de almacenamiento

E'' : Módulo de pérdidas

T_β : Temperatura de transición alfa

T_α : Temperatura de transición beta

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1	ÁNGULO DE CONTACTO Y TENSIONES SUPERFICIALES DE UNA GOTTA EN UNA SUPERFICIE SÓLIDA (HULL, 1981).	6
FIGURA 2	ESQUEMA INTERDIFUSIÓN (HULL, 1981).	6
FIGURA 3	ESQUEMA ATRACCIÓN ELECTROSTÁTICA (HULL, 1981).	7
FIGURA 4	ESQUEMA ADHESIÓN POR ENLACE QUÍMICO (HULL, 1981).	7
FIGURA 5	IMAGEN DE LA PLANTA DE <i>LEUCAENA COLLINSII</i> (“LEUCAENA COLLINSII,” N.D.).	13
FIGURA 6	ESTRUCTURA MOLECULAR DEL PP CON DISTINTA TACTICIDAD: A) ISOTÁCTICO, B) SINDIOTÁCTICO Y C) ATÁCTICO.	14
FIGURA 7	ESQUEMA DEL PROCESO DE CARACTERIZACIÓN DE LA MADERA DE <i>LEUCAENA COLLINSII</i> .	28
FIGURA 8	ESQUEMA DE ENSAYO A TRACCIÓN (MORALES, CANDAL, & ROBLES, 2009).	33
FIGURA 9	ESQUEMA ENSAYO DE FLEXIÓN (FEOLA, N.D.).	35
FIGURA 10	ESQUEMA ENSAYO DE IMPACTO (MONROY, DÍAZ ARIAS, & ACEVEDO, 2009).	36
FIGURA 11	ESQUEMA DE TERMOBALANZA ANALÍTICA (CHAN, 2006).	37
FIGURA 12	ESQUEMA DEL ENSAYO DE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (BIBI ET AL., 2015).	38
FIGURA 13	EVOLUCIÓN DE LA RESISTENCIA MÁXIMA EN FUNCIÓN DEL CONTENIDO DE MAPP.	83
FIGURA 14	INFLUENCIA DEL DIÁMETRO EN EL MÓDULO DE YOUNG INTRÍNSECO DE LA FIBRA.	85
FIGURA 15	TGA DE LOS MATERIALES COMPUESTOS, FIBRAS DE LCN Y PP SIN REFORZAR.	86
FIGURA 16	DTGA DE LOS MATERIALES COMPUESTOS, FIBRAS DE LCN Y PP SIN REFORZAR.	86
FIGURA 17	CURVAS DE FUSIÓN OBTENIDAS A PARTIR DE DSC.	87
FIGURA 18	CURVAS DE CRISTALIZACIÓN OBTENIDAS A PARTIR DE DSC.	87
FIGURA 19	MÓDULO DE ALMACENAMIENTO.	88
FIGURA 20	MÓDULO DE PÉRDIDAS.	89
FIGURA 21	IMÁGENES SEM DE LA SUPERFICIE DE LA FRACTURA DE PROBETAS ENSAYADAS A IMPACTO.	90
FIGURA 22	EVOLUCIÓN DEL CONTENIDO DE AGUA DE LOS COMPUESTOS DE PP REFORZADOS CON LCN.	91

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1 CLASIFICACIÓN DE FIBRAS DE VIDRIO.....	8
TABLA 2 PROPIEDADES DE LAS FIBRAS DE VIDRIO E Y S.	8
TABLA 3 RELACIÓN DE PROPIEDADES DEL PP CON DISTINTA TACTICIDAD.	14
TABLA 4 PODER CALORÍFICO DE COMBUSTIÓN DE DIFERENTES PLÁSTICOS Y COMBUSTIBLES.	20
TABLA 5 COMPARATIVA DE LA RESISTENCIA OBTENIDA EXPERIMENTALMENTE Y PREDICHA A PARTIR DEL MODELO DE KELLY Y TYSON. ENTRE PARÉNTESIS SE MUESTRA LA DESVIACIÓN ESTÁNDAR.....	84
TABLA 6 MÓDULO DE YOUNG Y DEFORMACIÓN EN EL PUNTO DE FUERZA MÁXIMA. ENTRE PARÈNTESIS SE MUESTRAN LA DESVIACIÓN ESTÁNDAR.....	84
TABLA 7 RESULTADOS DE RESISTENCIA A FLEXIÓN, MÓDULO ELÁSTICO A FLEXIÓN Y DEFORMACIÓN EN LA FUERZA MÁXIMA. LA DESVIACIÓN ESTÁNDAR SE MUESTRA ENTRE PARÉNTESIS.	89

ÍNDICE DE CONTENIDOS

Agradecimientos	xi
Listado de publicaciones	xiii
Abreviaturas	xv
Índice de figuras.....	xix
Índice de tablas	xx
Índice de contenidos	xxi
Resumen	xxiii
Resum	xxv
Abstract	xxvii
1 Introducción, Estructura y objetivos	1
1.1 MATERIALES COMPUESTOS	1
1.1.1 Composites de matriz cerámica (CMCs)	1
1.1.2 Composites de matriz metálica (MMCs).....	1
1.1.3 Composites de matriz polimérica (PMCs)	2
1.2 EVOLUCIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS	2
1.2.1 1ª generación: polímeros reforzados con fibras de vidrio (GFRPs).....	3
1.2.2 2ª generación: Composites de altas prestaciones en la era post-Sputnik.....	3
1.2.3 3ª generación: Búsqueda de nuevos mercados	4
1.2.4 4ª generación: Híbridos y nanocomposites	5
1.3 SISTEMAS DE COMPATIBILIZACIÓN FIBRA-MATRIZ.....	5
1.3.1 Anclaje por humectación	5
1.3.2 Adhesión por interdifusión.....	6
1.3.3 Atracción electrostática	7
1.3.4 Enlace químico	7
1.3.5 Adhesión mecánica	7
1.4 LA FIBRA DE VIDRIO.....	8
1.5 LAS FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS.....	9
1.5.1 Pasta mecánica de muela	10
1.5.2 Pasta termomecánica.....	11
1.5.3 Pasta química	11
1.5.4 Aprovechamiento de residuos agroforestales	11
1.6 LEUCAENA COLLINSII	12
1.7 EL POLIPROPILENO.....	13
1.7.1 Refuerzos y cargas	15
1.7.2 Aplicaciones.....	17
1.7.3 Reciclado	19
1.8 OBJETIVOS DE LA TESIS.....	23
1.9 ESTRUCTURA DE LA INVESTIGACIÓN REALIZADA.....	23
2 Metodología, cálculos y modelizaciones	27
2.1 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	27
2.1.1 Caracterización de la madera de <i>Leucaena collinsii</i>	27
2.1.2 Preparación de pasta semiquímica de <i>Leucaena collinsii</i>	28
2.1.3 Determinación de distribución de fibras y relación de aspecto.....	30
2.1.4 Obtención de los materiales compuestos	30

2.1.5	<i>Obtención de granza para inyección</i>	31
2.1.6	<i>Transformación de los compuestos por inyección</i>	31
2.1.7	<i>Ensayo de tracción</i>	33
2.1.8	<i>Ensayo de flexión</i>	35
2.1.9	<i>Ensayo de impacto</i>	36
2.1.10	<i>Extracción de la matriz</i>	37
2.1.11	<i>Termogravimetría analítica (TGA)</i>	37
2.1.12	<i>Calorimetría diferencial de barrido (DSC)</i>	38
2.1.13	<i>Determinación del coeficiente de dilatación</i>	39
2.1.14	<i>Análisis dinámico mecánico</i>	39
2.1.15	<i>Análisis microscópico</i>	40
2.1.16	<i>Absorción de humedad</i>	41
2.2	CÁLCULOS Y MODELIZACIONES	42
2.2.1	<i>Cálculo de la fracción volumétrica de los materiales</i>	42
2.2.2	<i>Cálculo de las longitudes ponderadas</i>	43
2.2.3	<i>Regla de las mezclas para la resistencia a tracción</i>	43
2.2.4	<i>Modelo de Kelly y Tyson</i>	44
2.2.5	<i>Regla modificada de las mezclas para el módulo</i>	45
2.2.6	<i>Modelo de Hirsch</i>	45
2.2.7	<i>Modelo de Cox y Krenchel</i>	46
2.2.8	<i>Determinación del ángulo de orientación</i>	46
2.2.9	<i>Modelización del módulo respecto el diámetro de la fibra</i>	47
3	Resultados	49
3.1	SEMICHEMICAL FIBRES OF <i>LEUCAENA COLLINSII</i> REINFORCED POLYPROPYLENE: MACROMECHANICAL AND MICROMECHANICAL ANALYSIS	49
3.2	SEMICHEMICAL FIBRES OF <i>LEUCAENA COLLINSII</i> REINFORCED POLYPROPYLENE COMPOSITES: YOUNG'S MODULUS ANALYSIS AND FIBRE DIAMETER EFFECT ON THE STIFFNESS	59
3.3	POLYPROPYLENE REINFORCED WITH SEMI-CHEMICAL FIBRES OF <i>LEUCAENA COLLINSII</i> : THERMAL PROPERTIES	67
3.4	SEMICHEMICAL FIBRES OF <i>LEUCAENA COLLINSII</i> REINFORCED POLYPROPYLENE COMPOSITES: FLEXURAL CHARACTERISATION, IMPACT BEHAVIOUR, AND WATER UPTAKE PROPERTIES	75
4	Discusión	83
5	Conclusiones	92
6	Referencias bibliográficas	95

RESUMEN

La presente tesis doctoral se ha realizado en el seno del grupo de investigación *Laboratori d'Enginyeria Paperera i Materials Polimers (LEPAMAP)* de la *Escola Politècnica Superior de la Universitat de Girona*. El trabajo consiste en la obtención y caracterización de materiales compuestos de polipropileno reforzados con poda de *Leucaena collinsii*. El rápido crecimiento, incluso en suelos pobres en nutrientes, y su capacidad de fijar nitrógeno en el suelo, hacen de este género leguminoso un candidato interesante para la recuperación de suelos desertizados.

La tesis presenta una introducción general en donde se define que es un material compuesto, se recoge la evolución histórica de estos materiales, se comentan las principales características de los materiales utilizados y se plantean los objetivos de la tesis. También se ha incluido un capítulo destinado a la descripción de los materiales, equipos y métodos utilizados durante el trabajo experimental de la tesis. Aunque esta información esté presente en las secciones de materiales y métodos de los respectivos artículos, se cree que el mayor detalle con el que se puede tratar este tema hace merecedor un capítulo en este documento.

El progreso de la tesis y de los artículos es análogo. De esta forma, el primer artículo expone los resultados de la caracterización de la fibra de *Leucaena collinsii*, así como el estudio de la cantidad de agente de acoplamiento necesaria para generar una buena interfase. En este artículo también se valora la precisión con la que distintos modelos predictivos pronostican la resistencia mecánica en función del contenido de fibra, comparándolos con resultados experimentales. En el segundo artículo se estudia el efecto de la fibra en la rigidez del material compuesto. Se observa un aumento lineal del módulo de Young al añadir LCN. Paralelamente, se realiza una modelización del módulo de Young en función del diámetro de la fibra y se discuten los resultados. En el tercer artículo se expone la respuesta térmica de los compuestos, donde se comprueba que la degradación térmica tiene lugar en dos fases, correspondientes a las de los compuestos; la adición de fibras de LCN disminuye el coeficiente de dilatación lineal; contenidos crecientes de fibras lignocelulósicas aumentan la conductividad térmica de los materiales; de los ensayos de DSC y DMA se observa un aumento de la cristalinidad del polímero al añadir LCN, pero las temperaturas de transición de los materiales no se ven afectadas por la adición de LCN (T_g , T_c , T_m). El cuarto artículo analiza las propiedades a flexión, impacto y absorción de agua, así como los parámetros cinéticos de este último. La evolución de la resistencia, la rigidez y la deformación en el punto de tensión máxima tienen un comportamiento análogo al que presentan a tracción. La respuesta a impacto es distinta dependiendo de si las probetas habían sido previamente entalladas o no. De esto se deduce que la energía para propagar la fractura aumenta al incrementar la cantidad de refuerzo, pero las tensiones acumuladas alrededor de las fibras hacen que originar una fractura resulte más fácil. De la absorción de agua se extrae que, aunque la cantidad de humedad que puede absorber un compuesto reforzado con fibras lignocelulósicas aumenta al añadir mayores cantidades de refuerzo, la velocidad de difusión del agua en el material es constante.

La tesis muestra la posibilidad de utilizar poda de *Leucaena collinsii* como refuerzo en materiales compuestos, ofreciendo un uso estructural y técnico. Por otra parte, este estudio pone en valor un residuo agroforestal que, de otra forma, sería quemado, o aprovechado para forraje.

RESUM

La present tesi doctoral s'ha realitzat en el si del grup de recerca *Laboratori d'Enginyeria Paperera i Materials Polímers (LEPAMAP)* de l'Escola Politècnica Superior de la Universitat de Girona. El treball consisteix en l'obtenció i caracterització de materials compostos de polipropilè reforçats amb poda de *Leucaena collinsii*. El ràpid creixement, inclòs en sols pobres en nutrients, i la seva capacitat per fixar nitrogen en el sòl, fan d'aquest gènere lleguminós un candidat interessant per la recuperació de sols desertitzats.

La tesi presenta una introducció general on es definexi que es un material compost, es recull la evolució històrica d'aquests materials, es comenten les seves principals característiques i es plantegen els objectius de la tesi. També s'ha inclòs un capítol destinat a la descripció dels materials, equips i mètodes utilitzats durant el treball experimental de la tesi. Tot i que aquesta informació està present en las seccions de materials i mètodes dels respectius articles, es creu que el major detall amb el que es pot tractar aquest tema fa mereixedor un capítol en aquest document.

El progrés de la tesi i dels articles és anàleg. D'aquesta forma, el primer article exposa els resultats de la caracterització de la fibra de *Leucaena collinsii*, així com l'estudi de la quantitat d'agent d'acoblament necessària per generar una bona interfase. En aquest article també es valora la precisió amb la que diferents models predictius pronostiquen la resistència mecànica en funció del contingut de fibra, comparant-los amb resultats experimentals. En el segon article s'estudia l'efecte de la fibra en la rigidesa del material compost. S'observa un augment lineal del mòdul de Young al afegir LCN. Paral·lelament, es realitza una modelització del mòdul de Young en funció del diàmetre de la fibra i es discuteixen els resultats. En el tercer article s'exposa la resposta dels compostos quan son sotmesos a temperatures elevades on es comprova que la degradació tèrmica té lloc en dos fases, corresponents a les dels compostos; l'addició de fibres de LCN disminueix el coeficient de dilatació lineal; continguts creixents de fibres lignocel·lulòsiques augmenten la conductivitat tèrmica dels materials; dels assajos de DSC i DMA s'observa un augment de la cristal·linitat del polímer al afegir LCN, però les temperatures de transició dels materials no es veuen afectades per l'addició de LCN (T_g , T_c , T_m). El quart article analitza les propietats mecàniques de flexió, impacte i absorció d'aigua, així com els paràmetres cinètics d'aquest últim. L'evolució de la resistència, la rigidesa i la deformació en el punt de tensió màxima tenen un comportament anàleg al que presenten a tracció. La resposta a impacte es diferent depenent de si les provetes havien estat prèviament entallades o no. D'això es dedueix que la energia per propagar la fractura augmenta al incrementar la quantitat de reforç, però les tensions acumulades al voltant de les fibres fan que originar una fractura sigui més fàcil. De l'absorció d'aigua s'extreu que, tot i que la quantitat d'humitat que pot absorbir un compost reforçat amb fibres lignocel·lulòsiques augmenta al afegir majors quantitats de reforç, la velocitat de difusió de l'aigua en el material es constant.

La tesi mostra la possibilitat d'utilitzar poda de *Leucaena collinsii* com a reforç en materials compostos, oferint un us estructural i tècnic. Per una altra banda, aquest estudi posa en valor un residu agroforestal que, d'altra manera, seria cremat o aprofitat per farratge.

ABSTRACT

The current thesis was performed in the bosom of the *Laboratori d'Enginyeria Paperera i Materials Polimers (LEPAMAP)* research group from the *Escola Politècnica Superior de la Universitat de Girona*. The work consisted on obtaining and characterizing composite materials of polypropylene reinforced with *Leucaena collinsii* pruning. The fast growth, even in poor soils, and the ability of legumes to fix nitrogen in the soil, makes this legume genus an interesting option for recovering deserted soils.

The thesis contains a general introduction where composite materials is defined, it offers the history of composites, the main characteristics of the used materials are commented and it exposes the objectives of the work. A chapter focused on the materials, equipment and methodology description has been included. Although those were is found in the materials and methods section of the corresponding articles, it is thought that a more detailed explanation should be done.

The progression from the thesis and the articles are analogue. In that way, the first article exposes the *Leucaena collinsii* characterization results, as well as the needing coupling agent quantity study in order to generate a good quality interface. This article also estimates the accuracy with three different predicting models prognosticate the tensile strength against the fibre content, comparing them with experimental data. The second article studies the stiffening effect of the fibre in the composite material. A lineal increasing trend is observed in the Young's modulus when increasing the LCN content. Concurrently, a diameter modelling of the stiffness was performed and the results are discussed. The third article exposes the materials' answers when they are brought to high temperatures where it has been stated that the thermal degradation takes place in two phases, regarded to both compounds in the composite; the addition of LCN fibres diminishes the expansion coefficient of composite materials; DSC and DMA tests show an enhancement in the polymer crystallinity when incorporating LCN, although no effect on the transition temperatures (T_g , T_c , T_m) was observed by the addition of lignocellulosic reinforcement. The forth article analyses the flexural and impact properties, as well as the water uptake behaviour. The flexural strength, flexural modulus and maximum deformation show a comparable behaviour to the tensile test. The impact test shows two different behaviours depending on if the samples were notched or not. From that fact is deduced that the fracture propagation energy is increased with the addition of reinforcement, but the accumulated tensions beneath the fibres eases the fracture origination. The water uptake results suggest that the lignocellulosic fibres addition increase the water sorption capacity of a composite material, although the diffusion coefficient of the fibre in the composite material remains constant.

The thesis shows the possibility of using *Leucaena collinsii* pruning for composite materials production, providing structural and technical applications. On the other hand, this study increases the value of an agroforest residue that, under other circumstances, would be burnt or used as fodder.

1 INTRODUCCIÓN, ESTRUCTURA Y OBJETIVOS

1.1 Materiales compuestos

El objetivo de la producción de materiales compuestos, o *composites*, es la obtención de materiales que combinen las propiedades de sus constituyentes. A diferencia de las mezclas, los componentes de los materiales compuestos son inmiscibles entre sí, dando lugar a la perfecta diferenciación de cada uno de ellos. Forman por tanto dos fases: una matriz que contiene el refuerzo, lo protege de posibles agentes que causen su deterioro y da forma a la pieza; y el refuerzo que soporta los esfuerzos transmitidos por la matriz (Hesser, 2015; Hull, 1981; J. P. López, Méndez, El Mansouri, Mutjé, & Vilaseca, 2011).

Generalmente, los materiales compuestos se clasifican según la naturaleza de la matriz. De esta forma, se pueden encontrar materiales compuestos de matrices cerámicas (CMCs), matrices metálicas (MMCs) y matrices poliméricas (PMCs) (Lukkassen & Meidell, 2007).

1.1.1 *Composites* de matriz cerámica (CMCs)

Las matrices cerámicas presentan una elevada resistencia ambiental y a la corrosión, una gran dureza y elevadas temperaturas de trabajo, superando comúnmente los 1000 °C. Las matrices cerámicas pueden subdividirse en matrices oxídicas como la alúmina, la sílice, la mullita o el aluminosilicato de bario; y no oxídicas como el carburo de silicio, nitruro de silicio o carburo de boro. Aunque las cerámicas oxídicas presentan una mayor resistencia medioambiental, sus propiedades mecánicas son inferiores.

Las matrices de CMCs suelen reforzarse con fibras de su misma naturaleza. Por tanto, las matrices no oxídicas se refuerzan con fibras no oxídicas y las matrices oxídicas con fibras oxídicas. Los CMCs son reforzados con carburos, boruros y óxidos. Fibras de carbono, carburo de silicio o alúmina son algunos de los refuerzos comúnmente usados en CMCs. También se utilizan refuerzos discontinuos como *whiskers*, copos o partículas de carburo de boro, carburo de silicio, etc.

Algunas de sus aplicaciones incluyen frenos de aeronaves, cojinetes o revestimientos protectores.

1.1.2 *Composites* de matriz metálica (MMCs)

Los MMCs ofrecen una excelente conductividad térmica, una elevada resistencia a la abrasión, altas temperaturas de trabajo y la posibilidad de ser producidos utilizando equipamiento convencional. Consisten en matrices metálicas reforzados con fibras como carburo de silicio, carbono, alúmina, tungsteno, titanio o molibdeno. Pueden ser reforzados tanto con fibra continua como con refuerzos discontinuos o *whiskers*.

El bajo precio del aluminio hace que sea la matriz metálica más utilizada, aunque algunas aplicaciones requieren el uso de superaleaciones, titanio, cobre, magnesio o hierro.

Respecto a los materiales monolíticos, los MMCs ofrecen una mayor resistencia y rigidez específicas, mayores resistencias a la fatiga, mayores temperaturas de trabajo, menores coeficientes de dilatación térmica y una mayor resistencia a agentes ambientales.

Estos materiales se encuentran en pistones y frenos de rotores en aplicaciones automovilísticas, cuadros de bicicletas, palos de golf y en diversos dispositivos electrónicos (Lukkassen & Meidell, 2007).

1.1.3 Composites de matriz polimérica (PMCs)

Los PMCs, también denominados “Fibre Reinforced Polymers” (FRP) son los *composites* más conocidos. Las matrices pueden ser tanto de naturaleza termoestable como termoplástica y pueden ser reforzadas con fibras continuas o discontinuas.

Estos materiales compuestos se caracterizan por sus buenas resistencia y rigidez específicas, debido a la baja densidad de sus matrices y al aporte significativo del refuerzo a estas propiedades. Además, controlando el contenido de cada componente podrán modificarse sus propiedades, haciendo que estos materiales sean altamente personalizables.

Sus principales aplicaciones son el equipamiento deportivo, el transporte, electrónica, construcción e infraestructuras, aplicaciones aeroespaciales y de defensa (Hull, 1981). La baja densidad, facilidad de transformación y bajo coste de los materiales plásticos ha provocado el desplazamiento de maderas y metales en algunas aplicaciones. En la producción de cascos de botes o cuadros de bicicleta, por ejemplo, la baja densidad es altamente valorada. No obstante, son aplicaciones que demandan una mayor exigencia mecánica que la que ofrecen los plásticos por si solos, haciendo necesaria la incorporación de refuerzos (Lukkassen & Meidell, 2007).

1.2 Evolución de los materiales compuestos

El uso de materiales compuestos se remonta a la prehistoria. Éste es el caso del adobe, un material compuesto de barro reforzado con paja cuyos orígenes datan del año 7000 aC en la ciudad de Çatalhöyük, en Anatolia, Turquía.

No obstante la industrialización de estos materiales se remonta a los años 40 del siglo pasado. Las razones que motivaron su producción fueron el desarrollo de materiales altamente resistentes como la fibra de vidrio, la necesidad de desarrollar vehículos militares ligeros, y la voluntad por parte de los productores de polímeros de expandir el mercado del plástico a aplicaciones más avanzadas. Se puede considerar que el desarrollo de estos materiales tuvo lugar en 4 fases, o generaciones.

1.2.1 1ª generación: polímeros reforzados con fibras de vidrio (GFRPs)

El origen de los materiales compuestos tal y como se conocen hoy en día se remonta a la década de los años 40. Fue entonces cuando se desarrollaron los materiales compuestos de matriz plástica reforzados con fibra de vidrio.

La alta fragilidad de las fibras de vidrio dificultaba su utilización en aplicaciones tales como alas o rotores para uso aeronáutico. Pequeñas imperfecciones superficiales podían reducir las altas resistencias mecánicas de éstas. Además, se descubrió que la cantidad de imperfecciones era dependiente del tamaño de la fibra. Entonces se propuso la utilización de fibras cortas, aunque en ese momento parecían difícilmente aplicables.

No tardó en descubrirse que la incorporación de estas fibras en matrices poliméricas (GFRPs) aumentaba las propiedades mecánicas de estas últimas. La utilización de tejidos de fibras de vidrio impregnados en resinas parcialmente curadas facilitó su producción. El primer campo de aplicación de GFRPs fue la industria naval. La baja densidad de estos materiales y su fácil producción supuso la sustitución de la madera y el metal en numerosas aplicaciones. En 1942 la marina de los Estados Unidos reemplazó los paneles de sus barcos por *composites* de melamina-fibra de vidrio o melamina-asbestos, aumentando así su aislamiento eléctrico. Debido a las buenas propiedades específicas y la baja densidad de los FRPs, la industria aeroespacial también se interesó por la incorporación de estos materiales en aviones. Esto resultó en el despegue del primer avión con fuselaje formado por GFRPs en 1944 (McMullen, 1984; Palucka & Bensaude-Vincent, n.d.).

Actualmente las fibras de vidrio continúan siendo las más demandadas y su consumo supone el 90% del total de fibras utilizadas. En el año 2014 la producción europea de GFRPs experimentó un ligero aumento (2% respecto al ejercicio del 2013) pasando de 1020 a 1043 kT. El país europeo con mayor producción fue Alemania con 200 kT. España y Portugal ocuparon el segundo lugar con 154 kT, seguida de Italia y las islas británicas (148 y 146 kT, respectivamente) (Elmar Witten, 2014).

1.2.2 2ª generación: *Composites* de altas prestaciones en la era post-Sputnik

Aunque el uso de fibra de vidrio reforzada se expandió rápidamente, las demandas aeroespaciales de los programas militares durante la guerra fría estimularon la evolución de los materiales compuestos. Las altas temperaturas que debían soportar los materiales que formaban las naves espaciales dificultaban el uso de matrices poliméricas. En esta situación se empezaron a utilizar MMCs. Las matrices metálicas son reforzadas generalmente con fibras o partículas cerámicas para incrementar la resistencia a altas temperaturas, reducir su peso y los elevados coeficientes de dilatación de los metales. Los refuerzos también pueden incrementar las prestaciones mecánicas de estos compuestos, pero su tenacidad se verá reducida.

En cuanto al desarrollo de refuerzos, la misma situación geopolítica propició la obtención de fibras de carbono y de boro. El rayón fue el primer precursor utilizado en la fabricación de

fibras de carbono alrededor de los años 60. Paralelamente, la empresa Texaco anunciaba la obtención de fibras de boro, que presentaban una resistencia y rigidez superiores. El menor coste y la mayor procesabilidad de las fibras de carbono estimularon su consumo frente a las fibras de boro. Posteriormente, A. Shindo substituyó el precursor de rayón por acrilonitrilo en la producción de fibras de carbono, obteniendo fibras de carbono con mayores prestaciones mecánicas que las obtenidas a partir de rayón. No obstante, su utilización quedó limitada a reforzar matrices plásticas debido a la reactividad del grafito con el aluminio y el magnesio hasta que este problema fue solventado mediante la impregnación de recubrimientos que impedían la reacción del carbono con los metales.

Las fibras de boro encontraron un nicho comercial en aplicaciones militares. Sus mayores prestaciones justificaban su elevado precio. No obstante, las fibras de boro presentan los siguientes problemas: es necesario depositar el boro sobre un hilo de tungsteno, hecho que aumenta su precio, y debe ser enrollado con un radio elevado. Además, la reactividad del boro con las matrices metálicas a temperaturas superiores a los 600 °C hace necesario el uso de recubrimientos antes de ser utilizadas como refuerzo en MMCs.

En 1964 S. Kwolek produjo fibras de aramida y en 1971 DuPont las presentó al mundo como alternativa a los cintures de acero de los neumáticos, reduciendo así el peso del vehículo y ahorrando combustible. La alta resistencia de estas fibras, cinco veces más alta que la del acero, permitiría su uso en aplicaciones como chalecos antibalas y cascos.

La diversidad de fibras y matrices impulsó el estudio de las interfases generadas al mezclar componentes inmiscibles. Se hizo crucial el desarrollo de aditivos que favorecieran el establecimiento de enlaces químicos entre las dos fases (McMullen, 1984; Palucka & Bensaude-Vincent, n.d.).

1.2.3 3ª generación: Búsqueda de nuevos mercados

La caída de la demanda de fibras del sector aeroespacial incentivó la búsqueda de aplicaciones civiles durante la década de los años 70. Los sectores automovilístico y deportivo pasaron a ser los principales consumidores de estos materiales. La substitución del acero y de la madera por polímeros reforzados con fibras de carbono redujo el peso de raquetas de tenis y palos de golf. El aumento significativo del rendimiento deportivo justificaba, en algunas situaciones, el elevado coste de este equipamiento.

En cuanto a la industria aeroespacial, centró sus objetivos en la fabricación de estructuras reutilizables, como la estación espacial MIR. Estas estructuras deberían soportar variaciones de temperaturas amplias y frecuentes. El desarrollo de fibras con altas resistencias térmicas, como la fibra de carburo de silicio, permitió el desarrollo de CMCs. Reforzar matrices cerámicas aumenta la tenacidad respecto al material monolítico, a diferencia de lo que sucede con los demás materiales compuestos, ya que las fibras actúan mitigando la propagación de la fractura. La excelente resistencia térmica de los CMCs les hace idóneos para aplicaciones tales como frenos de aeronaves.

Las fibras de carburo de silicio, desarrolladas por Yajima en 1976, posibilitan el control del coeficiente de dilatación en diversos metales. Además, la adición de estas fibras, juntamente con las fibras de boro o carbono, aumentan drásticamente el módulo de Young de algunos MMCs. No obstante, el elevado precio de estos *composites* ha impedido su incorporación en otros mercados (McMullen, 1984; Palucka & Bensaude-Vincent, n.d.).

1.2.4 4ª generación: Híbridos y nanocomposites

En los años 90 la concepción de materiales compuestos experimentó un cambio de paradigma. El diseño de materiales compuestos se centró en imitar sistemas naturales. De esta forma, se pretendía encontrar asociaciones espontáneas entre fases, dando lugar a estructuras estables.

Por otra parte, la aparición de refuerzos de escala nanométrica, y por tanto con una alta superficie específica, ofreció un incremento significativo en las propiedades del nanocompuesto utilizando bajas cantidades de nanorefuerzo. Además, se observó que su adición repercute significativamente en las propiedades barrera frente la permeación a gases del material sin reforzar (McMullen, 1984; Palucka & Bensaude-Vincent, n.d.).

1.3 Sistemas de compatibilización fibra-matriz

Existen varios mecanismos de interacciones entre la matriz y la fibra. El espacio en el que suceden estas interacciones se denomina interfase. La obtención de una interfase de calidad es un requisito indispensable para la correcta transmisión de los esfuerzos de la matriz al refuerzo. Los mecanismos de unión posibles son: adsorción y humectación, interdifusión, atracción electrostática, adhesión mecánica y enlace químico.

1.3.1 Anclaje por humectación

El mecanismo de adhesión por adsorción y humectación (Figura 1) es un tipo de interacción física que se produce cuando dos superficies eléctricamente neutras se encuentran suficientemente cerca como para provocar una atracción física. Las rugosidades de la superficie sólida hacen necesario que la otra fase sea líquida para que pueda adaptarse al sólido, cubriendo cada rugosidad de la fase sólida sin que quede aire entre las dos fases.

El fenómeno de la humectación puede entenderse a través de la ecuación de Dupré para el trabajo termodinámico de adhesión (W_A), donde y_1 e y_2 son las energías libres de la superficie del líquido y del sólido, respectivamente, e y_{12} es la energía libre de la interfase sólido-líquido.

$$W_A = y_1 + y_2 - y_{12} \quad (1)$$

Esta ecuación se puede relacionar con la situación física de una gota líquida sobre una superficie sólida mediante la ecuación de Young. Cuando se resuelve la ecuación de fuerzas en la dirección horizontal en el punto A, la ecuación de Young establece:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cdot \cos\theta \quad (2)$$

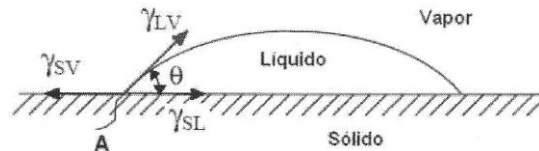


Figura 1 Ángulo de contacto y tensiones superficiales de una gota en una superficie sólida (Hull, 1981).

donde γ_{sv} , γ_{sl} y γ_{lv} son las energías libres de superficie o tensiones superficiales de las fases sólido – vapor, sólido – líquido y líquido – vapor, respectivamente, y θ es el ángulo de contacto. Para que se produzca una humectación espontánea, el valor de θ ha de ser 0° . La tensión superficial de los sólidos es muy difícil de medir, en cambio la tensión superficial de los líquidos puede ser determinada de manera relativamente sencilla. La medida de γ_{sv} se puede obtener a partir de la manera en que el líquido moja el sólido, si se conoce γ_{lv} .

Este anclaje físico es difícil de conseguir debido a que la superficie puede estar contaminada por lo que la energía superficial efectiva es mucho menor que la del sólido. La presencia de aire y otros gases atrapados en la superficie sólida y la aparición de grandes esfuerzos de contracción también dificultan el enlace físico. Aun así es un método muy recurrido en los procesos de fabricación de materiales compuestos.

1.3.2 Adhesión por interdifusión

El mecanismo de interdifusión (Figura 2) permite formar una unión entre dos superficies de polímeros. La fuerza de la unión dependerá del grado de entramado molecular y del número de moléculas implicadas. La interdifusión puede ser promovida por la presencia de agentes plastificantes y disolventes, y su efectividad dependerá del grado de difusión de la conformación molecular, de los constituyentes que intervienen y de la facilidad de movimiento molecular. El mecanismo de interdifusión ha sido llamado autoadhesión en relación con los adhesivos.

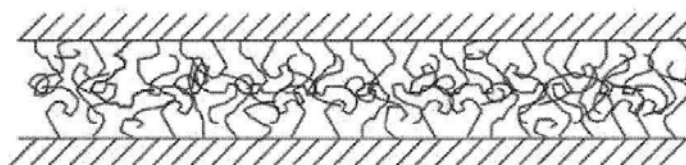


Figura 2 Esquema Interdifusión (Hull, 1981).

1.3.3 Atracción electrostática

El mecanismo de atracción electrostática (Figura 3) consiste en que las diferentes fases quedan unidas mediante la distinta polaridad de éstas. La calidad de esta interfase dependerá de la densidad de carga. Aunque la atracción electrostática probablemente no contribuirá de manera determinante a la unión refuerzo – matriz de los materiales compuestos, tendrá un papel importante en el proceso de fijación de los agentes que se unen sobre la superficie del refuerzo como en el caso de la fibra de vidrio.

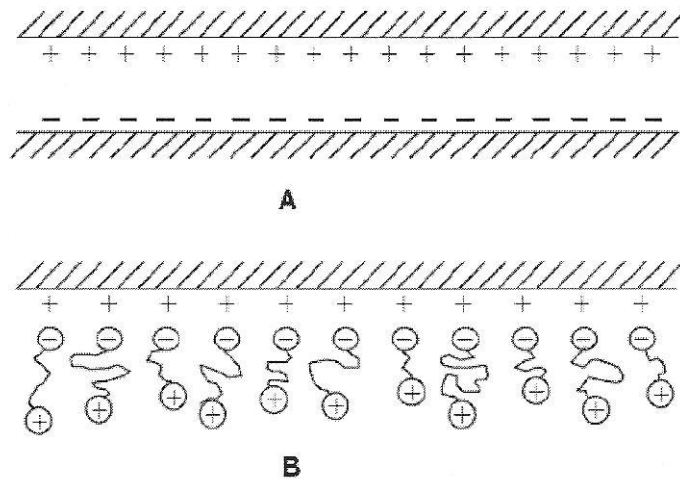


Figura 3 Esquema atracción electrostática (Hull, 1981).

1.3.4 Enlace químico

En los mecanismos de adhesión por enlace químico (Figura 4) se forma un enlace entre grupos químicos de la matriz y la superficie del refuerzo, la fuerza de unión dependerá del número y tipos de enlaces.

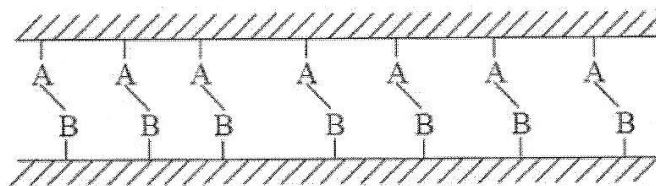


Figura 4 Esquema adhesión por enlace químico (Hull, 1981).

1.3.5 Adhesión mecánica

En el mecanismo de adhesión mecánica, la interacción se produce únicamente por la interpenetración mecánica de dos superficies. La resistencia a tracción y a cizalla dependerá del grado de rugosidad de la superficie de la fibra. También existen muchos esfuerzos internos dentro del material que afectan a la resistencia aparente de la unión fibra – matriz (Hull, 1981; J. K. Kim & Mai, 1998).

Un ejemplo de este sistema de adhesión se da en la producción de cuerdas a partir de hilos de PP y fibras lignocelulósicas (Rousakis & Tourtouras, 2014).

1.4 La fibra de vidrio

Tal y como se ha dicho, la fibra de vidrio (GF) es el refuerzo más utilizado en la producción de materiales compuestos de matriz polimérica debido a su relativo bajo coste, buenas resistencias a la degradación térmica y a la corrosión, y el buen aumento de propiedades mecánicas que aporta. De entre todos los refuerzos fibrosos, la fibra de vidrio es la que presenta el menor diámetro. Está formada principalmente por óxido de silicio, pero también incorpora pequeñas cantidades de otros óxidos. Las propiedades de estas fibras están estrechamente ligadas a su composición y a su procesado (Starr, 1993).

Dependiendo de su uso, se pueden clasificar en:

Tabla 1 Clasificación de fibras de vidrio.

Uso	Tipo de fibra de vidrio
Fibras multiusos	E
Resistentes a los ácidos	A, C, CR
Resistentes a los álcalis	R, S
De alta resistencia mecánica	R, S
Con buenas propiedades dieléctricas	D

Los dos tipos de fibras más comunes son la fibra E y la fibra S. Las fibras E son las más usadas, y presentan buenas propiedades eléctricas (no generan interferencias eléctricas). Las fibras S son resistentes, rígidas y reblandecen a temperaturas superiores. Se usan como refuerzo en sectores como la automoción, la industria naval o en equipamiento deportivo.

Algunas de sus propiedades se detallan a continuación:

Tabla 2 Propiedades de las fibras de vidrio E y S.

Fibra de vidrio E	Fibra de vidrio S
Reblandece sobre los 850 °C	Reblandece alrededor de los 1000 °C
Fibra de vidrio más barata	Es un 30% más resistente que la fibra de vidrio E
Es el refuerzo fibroso más usado	Es un 15% más rígida que la fibra de vidrio E
Usos como aislantes y en condensadores	Es 3 veces más cara que la fibra de vidrio E
	Se utiliza en aplicaciones técnicas

No obstante, su difícil eliminación y su baja reciclabilidad lo convierten en un refuerzo poco interesante atendiendo a criterios medioambientales. Los esfuerzos a cizalla a los que se ven sometidos estos materiales durante los distintos procesos de transformación acortan drásticamente su longitud. Este hecho repercute en una caída de las propiedades mecánicas del material compuesto, limitando su capacidad de reciclado. El aprovechamiento energético de estos compuestos también se ve perjudicado con el uso de GF. Las altas temperaturas de degradación de estas fibras disminuyen el poder calorífico de los materiales a la vez que generan una alta cantidad de cenizas. Por otro lado, la fibra de vidrio presenta distintos inconvenientes relacionados con su salubridad. Su alta abrasividad causa dermatitis al entrar en contacto con la piel (Donaldson & Tran, 2004; Wang, Lee, & Wang, 1993). Asimismo, se ha detectado que su manipulación también puede provocar enfermedades respiratorias como la silicosis (Greenberg, Waksman, & Curtis, 2007). Su abrasividad también resulta una desventaja en el mantenimiento de la maquinaria de procesado ya que erosiona los cilindros y husillos de extrusoras e inyectoras.

Planteados como una alternativa a las fibras de vidrio, los refuerzos lignocelulósicos se han introducido en el mercado en las últimas décadas. Los principales sectores en los que se utilizan son el de la construcción y la automoción (Carus et al., 2015). Aunque la capacidad de refuerzo de estas fibras es inferior a la de la fibra de vidrio, son fibras más ligeras y sus compuestos presentan una buena relación de propiedades específicas. Una de las virtudes más importantes de los refuerzos lignocelulósicos se deriva de su buena flexibilidad, en comparación a la de la fibra de vidrio, la cual permite una mayor capacidad de reciclado, ya que la disminución de la longitud de la fibra durante el procesado no es tan drástica como en el caso de las fibras de vidrio. La salubridad de estas fibras también supone una ventaja respecto a las anteriores. Al no ser abrasivas, no causan irritación al contacto con la piel. Esto también supone una ventaja en el mantenimiento de los utillajes, que se ven sometidos a un desgaste inferior. El uso de fibras naturales provenientes de la industria maderera, o sometidas a tratamientos mecánicos, térmicos y químicos análogos a los de la industria papelera, como refuerzos en PMCs ha sido extensamente estudiado (Ahmad et al., 2011; M.D.H. Beg & Pickering, 2008; Franco-Marquès et al., 2011a; Vilaseca, López, Llauro, Pèlach, & Mutjé, 2004).

1.5 Las fibras lignocelulósicas

La utilización de refuerzos lignocelulósicos en matrices plásticas se remonta a los años 80. Entre 1985 y 1993 Beshay (Beshay, Kokta, & Daneault, 1985) investigaron sobre la incorporación de fibras celulósicas de diverso origen: betula, picea o abeto balsámico. Utilizaron tanto serrines como fibras tratadas mediante procesos papeleros: fibras semiquímicas (CTMP), fibras termomecánicas (TMP), fibras obtenidas de pastas Kraft o blanqueadas. Las fibras semiquímicas de maderas duras fueron las que ofrecieron mayores prestaciones mecánicas, probablemente debido a su mejor relación de aspecto. No obstante, la diferente naturaleza química de las fibras lignocelulósicas respecto las matrices que reforzaban repercutía negativamente en la calidad de la interfase. Consecuentemente, se estudiaron distintas estrategias para compatibilizar materiales: impregnación o encapsulación

con polímero, recubrimientos de látex y buscando establecer enlaces químicos con la fibra a través de silanos, isocianatos, ácido linoleico y ácidos anhídricos.

En 1996 Hedenberg y Gatenholm (Hedenberg & Gatenholm, 1996) introdujeron grupos cetona, carboxi y hidroxiperoxi en la superficie de polietileno de baja densidad utilizando ozono como agente oxidante. Los grupos cetona y carboxi podían formar enlaces de hidrógeno con las fibras de celulosa, mientras que los grupos hidroxiperoxi podían descomponerse y formar enlaces covalentes con el refuerzo. En 1999 Kazayamoko sintetizó *composites* en los que la matriz y la celulosa se encuentran unidos mediante enlaces éster. Lo consiguió utilizando una matriz de PP que contenía injertos de anhídrido maleico (Letcher & Scott, 2012). Desde entonces, el PP con injertos de anhídrido maleico ha sido el aditivo más utilizado en la compatibilización de fases poliolefinicas con refuerzos polares (Franco-Marquès et al., 2011; J. P. López et al., 2011; J. P. López, Méndez, et al., 2012; Méndez et al., 2007; Mutjé et al., 2006).

Se ha visto que las fibras lignocelulósicas presentan distintas propiedades dependiendo de su composición, y por tanto de su origen. Según la consistencia del tallo de las plantas, se clasifican en:

- Herbáceas
- Leñosas
- Semileñosas
- Suculentas

Y según su ciclo de vida:

- Anuales
- Bianuales
- Vivaces

Las plantas leñosas vivaces son la principal fuente de celulosa en industrias como la papelera. La misma tecnología desarrollada por esta industria para fomentar las interacciones entre las fibras es útil también para obtener mayores interacciones entre matriz y refuerzo en materiales compuestos. Estos tratamientos consisten en desfibrar las maderas, obteniéndose una pasta, que según su proceso puede clasificarse en pasta mecánica de muela, pasta termomecánica y pasta química.

1.5.1 Pasta mecánica de muela

La separación de las fibras para obtener este tipo de pasta se hace mediante métodos mecánicos como es la abrasión de troncos con distintos tipos de molinos. Los molinos se remojan constantemente con agua para ayudar al desfibrado y para absorber el calor que se desprende debido a la abrasión de los troncos. Estos se colocan de tal manera que los ejes longitudinales del molino y del tronco estén en paralelo.

La madera es un material compuesto por un refuerzo de celulosa y una matriz de lignina. La lignina se reblandece debido al calor que se genera durante la abrasión, permitiendo que las fibras se separen fácilmente. No obstante, la lignina no se extrae ni elimina del material en este proceso. Esta metodología se llama preparación de la pasta en caliente ya que se lleva a cabo a la temperatura de reblandecimiento. Cuando la temperatura del proceso es inferior a la del reblandecimiento, el proceso se denomina en frío.

1.5.2 Pasta termomecánica

Esta pasta se obtiene según el procedimiento del refino. Éste consiste en impregnar astillas con vapor de agua a temperatura elevada, reblandeciendo la lignina y permitiendo una mejor separación de las fibras prácticamente sin dañarlas. A continuación se pasan a un refinador de discos. Estas fibras serán más largas y resistentes que las fibras obtenidas en el caso anterior. Normalmente el refino se realiza a presiones superiores a la atmosférica. Estas pastas requieren de mayor consumo energético para su realización.

1.5.3 Pasta química

La pasta química se somete a un tratamiento con una solución de hidróxido sódico caliente donde se disuelve la lignina y otras sustancias presentes en la matriz, hecho que facilita la formación de enlaces de hidrógeno entre las fibras durante la fabricación de papel. La extracción de la lignina resulta en un rendimiento inferior, pero las propiedades mecánicas aumentan debido a su alto contenido en celulosa.

La combinación de este proceso con el tratamiento termomecánico produce una pasta con menor rendimiento. Ésto se relaciona con un contenido superior en celulosa que la pasta termomecánica o la pasta mecánica. Esta pasta se denomina comúnmente semiquímica (Bierman, 1996).

1.5.4 Aprovechamiento de residuos agroforestales

Por otra parte, las plantas herbáceas y semileñosas anuales y bianuales también pueden ser una fuente de celulosa interesante por su rápido crecimiento y su alta producción. El abacá, el lino o el cáñamo son ejemplos de este grupo. Son plantas con un alto contenido en celulosa, cuyas fibras presentan unas altas prestaciones mecánicas. Se utilizan principalmente en la confección de tejidos y cuerdas. No obstante, el alto consumo de madera que genera la industria del papel, así como el alto valor añadido de algunas de las plantas herbáceas y semileñosas anuales hace de estas fuentes de materia prima un recurso caro.

Por otra parte, la alta generación de residuos del sector primario provenientes de la poda de árboles, o de la cosecha de granos, etc. genera una fuente de celulosa atractiva para su utilización como refuerzo de materiales compuestos. Generalmente estos residuos son utilizados como forraje o quemados. La utilización de éstos como refuerzos en materiales compuestos es una forma interesante de revalorizar el residuo y además, es una alternativa a la incineración que podría dar valor añadido a los cultivos.

La producción española de grano de trigo blando en la cosecha del curso 2013/2014 ascendió a 6,81 MT, la de trigo duro a 0,93 MT y la de cebada a 10,00 MT (Dirección General de producciones y mercados agrarios, 2015). Su uso como material de refuerzo en materiales compuestos de matriz polimérica podría ser una vía de revalorización de este subproducto.

También puede resultar interesante el aprovechamiento de papel utilizado. Por ejemplo, Serrano et al. (Serrano, Espinach, Tresserras, Pellicer, et al., 2014), Franco-Marquès et al. (Franco-Marquès et al., 2011) y López et al. (J. P. López, Mutjé, Carvalho, Curvelo, & Gironès, 2013) estudiaron la incorporación de papel de periódico en matrices de polipropileno y de almidón.

El aprovechamiento de residuos provenientes de la poda de árboles fruteros se ha propuesto como una alternativa más que interesante a la actual práctica de quemarla en los mismos campos de cultivo. Reixach et al. estudió ampliamente la incorporación de refuerzos provenientes de podas de naranjo en matrices termoplásticas como la del polipropileno (Reixach, Espinach, et al., 2013, 2015; Reixach, Franco-Marquès, et al., 2013; Reixach, Puig, et al., 2015).

1.6 *Leucaena collinsii*

La *Leucaena* es un género vegetal formado por unas 24 especies de árboles y arbustos. Pertenece a la familia de las leguminosas y a la subfamilia de las mimosas. Es nativa de distintas regiones de Centroamérica y Norteamérica. No obstante, en el siglo XVI los colonos españoles la introdujeron en Filipinas. Se calcula que actualmente hay entre 2 y 5 millones de hectáreas cultivadas en el Sudeste Asiático, África y en regiones del Pacífico. Sólo en Queensland se estiman que haya unas 50 000 hectáreas dedicadas a la plantación de *Leucaena* para fines comerciales (Lefroy, 2002). Presenta un crecimiento óptimo en regiones con estaciones cálidas largas. No obstante, muestran un gran potencial de cultivo en plantaciones productivas con diversidad de suelos y climas. El interés por este género ha crecido debido a la fácil adaptabilidad de éste a las condiciones ecológicas del Mediterráneo.

La *Leucaena collinsii*, (Figura 5) comúnmente llamada *chalip* en Guatemala, o *chijlip* en México es un árbol que presenta alturas de 4 a 7 m. Tiene una copa ancha y un ramaje denso. Se encuentra de forma natural a altitudes entre los 400 y 900 msnm. Su crecimiento es óptimo a temperaturas comprendidas entre los 22 y los 30 °C. Temperaturas inferiores a los 17 °C detienen su crecimiento. Las heladas pueden desde marchitar las hojas de la planta, hasta matar los brotes más jóvenes. No obstante, las plantas adultas pueden soportar heladas intensas.

Algunas especies de *Leucaena* tienen frutos y semillas comestibles, usadas como forrajes. También se utilizan como nutrientes de suelos o fuente de aceite vegetal para combustible. Su madera es aprovechada para la producción de biomasa ya que, además de su rápido crecimiento, la madera de *Leucaena* tiene un poder calorífico de 10 000 cal/kg (F. López et al., 2008), suponiendo el 40% del poder calorífico del petróleo.

Recientemente, se ha estudiado el uso de algunos géneros de *Leucaena* en aplicaciones tales como la recuperación de suelos desertizados. Se cree que la desertización de los suelos es, a la vez que el cambio climático, una de las principales causas del incremento de inundaciones, sequías y otros problemas medioambientales. No obstante, la disminución de la calidad del agua y el aumento del riesgo de epidemias son los efectos directos que provoca la desertización. La familia *Leucaena* presenta características que permiten la prevención de esta situación. Su capacidad de crecer en suelos pobres en nutrientes (Díaz et al., 2007), junto con la alta capacidad que tienen las leguminosas para fijar nitrógeno en el suelo (Mugwe et al., 2009) convierte a esta familia en un gran candidato para estas aplicaciones.



Figura 5 Imagen de la planta de *Leucaena collinsii* ("Leucaena collinsii," n.d.).

Además, se ha encontrado que proporciona una protección eficaz en la lixiviación de metales pesados de desechos de las minas a entornos vecinos (Díaz et al., 2007).

1.7 El polipropileno

El polipropileno es un polímero termoplástico semicristalino de gran consumo. Es el segundo polímero más consumido en Europa con un 19% de cuota. Otra poliolefina, el polietileno, es el polímero más demandado por el mercado, sumando el 29%.

Su alta capacidad de aditivación le confiere tal versatilidad que ha permitido el aumento de sus aplicaciones. Su bajo coste y su baja densidad han hecho que sea altamente demandado ya que ofrece flexibilidad y simplicidad para el reciclaje. Además presenta una elevada resistencia a agentes químicos.

El polipropileno es el plástico más ligero y ofrece una buena relación de propiedades térmicas (mayores que las del polietileno) y químicas, teniendo en cuenta sus moderadas propiedades mecánicas. Se caracteriza por ser un material tenaz, con una buena resistencia a la flexión, al impacto, por encima de los 0 °C, y una excelente resistencia química.

Se polimeriza a partir de propileno. El grupo metileno que se encuentra unido a la cadena principal aporta tacticidad al polímero. Las interacciones estéricas que provoca éste aumentan las propiedades mecánicas respecto a las del polietileno. El uso de catalizadores metallocenos o de Ziegler-Natta hace que la reacción sea altamente estereoespecífica. De esta forma se controla su tacticidad. La Figura 6 muestra las diferencias entre las estructuras isotácticas, sindiotácticas y atácticas en el PP.

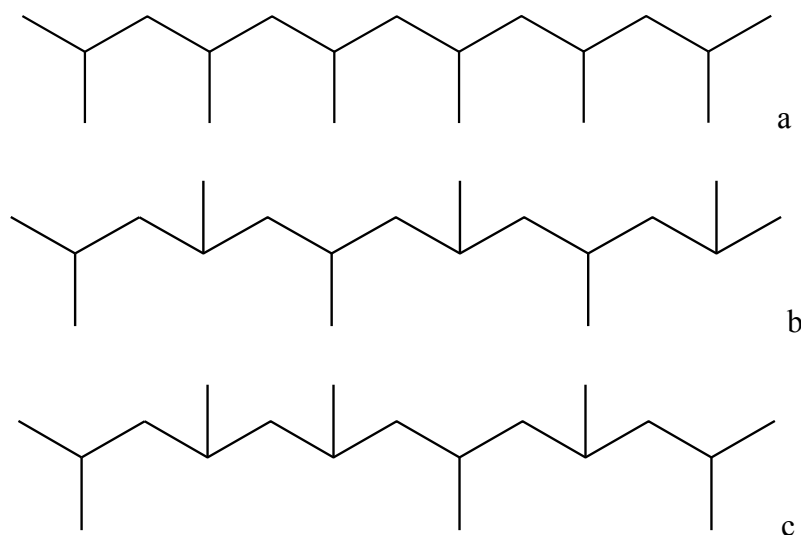


Figura 6 Estructura molecular del PP con distinta tacticidad: a) isotáctico, b) sindiotáctico y c) atáctico.

En la Tabla 3 se observan las propiedades de PP con distintas tacticidades. Las moléculas isotácticas presentarán una mayor cristalinidad que el PP sindiotáctico o el atáctico. La cristalinidad del polipropileno atáctico es tan baja que a temperatura ambiente es un fluido amorfo. El PP más usado es el isotáctico debido a su mayor resistencia mecánica, módulo y sus moderadas propiedades térmicas.

Tabla 3 Relación de propiedades del PP con distinta tacticidad.

Propiedad	Isotáctico	Sindiotáctico	Atáctico
Densidad (g/cc)	0,92-0,94	0,88-0,91	0,85-0,90
Punto de fusión (°C)	165	135	-
Solubilidad en HC a			
20 °C	Nula	Media	Alta
Resistencia mecánica	Alta	Media	-

El control del peso molecular del polipropileno repercutirá en sus propiedades. Por ejemplo, el aumento del peso molecular provocará un incremento de la viscosidad del fundido. Los valores de peso molecular promedio en peso (\bar{M}_w) generalmente se sitúan entre 220 000 - 700 000 g/mol. Los índices de fluidez (MFI) suelen encontrarse entre 0,3-1 000 g/10 min a 230 °C/2,16 kg, condicionando su procesabilidad por inyección y extrusión.

Asimismo, la polidispersidad también afectará a sus propiedades de fluencia. De tal forma que una distribución de pesos moleculares ancha aumentará la sensibilidad del plástico a los esfuerzos de cizalla, disminuyendo su viscosidad. En cambio, una baja polidispersidad provocará que la influencia de los esfuerzos de cizalla sobre la viscosidad del fluido sea más baja.

El control de las propiedades de fluencia permite producir polipropilenos destinados a su procesado por inyección, o extrusión. Los distintos requisitos demandados por estos procesos hacen necesario la síntesis de polímeros fluidos para inyección y polímeros viscosos y menos sensibles a las fuerzas de cizalla para extrusión.

1.7.1 Refuerzos y cargas

La incorporación de cargas es una práctica habitual en diversas industrias transformadoras. El principal objetivo de la adición de cargas es el abaratamiento del precio final de la pieza producida. Las principales cargas utilizadas son:

Carbonato cálcico

El carbonato cálcico es uno de los minerales más abundantes en la corteza terrestre. Su bajo precio hace que sea la carga más usada. Su alta densidad permite cargar el material con porcentajes muy elevados. Su adición provocará un aumento de la rigidez del material y conferirá al material de un color blanco y brillante. De esta forma, la cantidad de dióxido de titanio puede reducirse hasta un 50% al añadir carbonato cálcico, dando lugar a un abaratamiento del producto final. La disminución del tamaño de partícula provocará aumentos más significativos en las mencionadas propiedades. No obstante, la adición de carbonato cálcico provoca una disminución de la resistencia a ácidos orgánicos.

Algunos carbonatos cálcicos comerciales son tratados superficialmente con sustancias lipofílicas como ácido esteárico o estearato cálcico para aumentar la dispersión en la matriz. Además, este tratamiento contribuye a aumentar la resistencia al impacto, la deformación a rotura y reduce el desgaste en la maquinaria de transformación. Adicionalmente, la resistencia a la oxidación se ve mejorada.

Barita

El sulfato de bario, también conocida como barita, se encuentra entre las principales cargas minerales con las que se refuerza el PP. Este refuerzo tiene una buena resistencia química a ácidos, bases y a todos los disolventes orgánicos conocidos. No ofrece aumentos significativos de propiedades mecánicas, pero tiene un índice de refracción elevado. Estas características la hacen ideal para su uso en insonorización de salas, o aplicaciones que requieran una alta resistencia química.

Talco

El talco es un silicato de magnesio hidratado, con pequeñas cantidades de aluminio, hierro y óxidos de calcio. Su composición dependerá del lugar de extracción. Es el material más blando y presenta una textura resbaladiza. Su estructura de óxido e hidróxido de magnesio entre capas de dióxido de silicio dota al talco de una muy buena resistencia a agentes químicos. Es estable hasta por encima de los 900 °C y tiene unas conductividades térmicas y eléctricas bajas.

Se usan en porcentajes del 10 al 40% en el PP. Mejora la rigidez y la resistencia a altas temperaturas. Aunque no altera la resistencia a tracción, puede disminuir la resistencia al impacto si no se añade en partículas muy finas.

Mica

La mica es un aluminosilicato obtenido de la moscovita, la phlogopita, o de la biotita. Los metales de la composición de estos minerales no serán un problema ya que se encuentra en formas no reactivas. Su forma de plato proporciona al material un refuerzo en el plano.

Los copos de mica son flexibles, elásticos y resistentes. Son más suaves que las fibras de vidrio y por tanto menos abrasivas. Presentan un mejor aspecto superficial ya que la mica se orienta en paralelo al molde durante la inyección.

Si se obtiene una buena interfase, la mica provoca un aumento de la resistencia a tracción, del módulo de Young y de la estabilidad dimensional a altas temperaturas. Además, es un buen aislante acústico. Por otra parte, provoca la disminución de la resistencia al impacto. Confiere al PP de una buena resistencia a los ácidos, excepto al ácido fluorhídrico y a las mezclas de sulfúrico y fosfórico concentradas.

Se usa como una alternativa más económica a la fibra de vidrio. Sus principales aplicaciones son el sector automovilístico, en tableros de mando o rejillas para sistemas de acondicionamiento.

Wollastonita

La wollastonita es un mineral formado por dióxido de silicio y óxido de calcio. Presenta un rango de relaciones de aspecto de 3 a 20. Tiene una densidad de 2,9 g/cm³, un pH alto (9,9) y una elevada temperatura de fusión (1540 °C). Este mineral compite con el talco y la mica en el refuerzo del PP. La combinación de éste con fibra de vidrio es interesante para conseguir un material con un buen equilibrio precio-propiedades. Es un refuerzo abrasivo, lo que repercutirá en perjuicio del mantenimiento del utillaje de procesado.

Esferas de vidrio

Aún y no ser el refuerzo más usual en plásticos, se usa como tal en el polipropileno. Pueden ser sólidas o huecas. Estas últimas se usan principalmente para reducir la densidad del

producto. Pueden encontrarse en tamaños que oscilan entre los 5 y los 5000 μm de diámetro, aunque las esferas con 30 μm son las más usadas en plásticos. Proporcionan rigidez y aumentan la resistencia a compresión. Su forma esférica mejora la distribución de esfuerzos y aumenta la fluidez del material, ya que actúan como rodamientos.

Fibras de vidrio

En el polipropileno se usa tanto en fibras largas como en fibras cortas. Las fibras largas son aquellas que miden más de 1 cm de longitud. Para considerarse inyección de fibras largas, la longitud de éstas en la pieza final también debe ser superior al centímetro.

Debido a la alta fragilidad de estas fibras, se han desarrollado husillos y utillaje especiales para procesar los compuestos disminuyendo el daño sobre las fibras de vidrio.

Las fibras se orientan en la dirección del flujo de inyección. Consecuentemente, será en esa dirección en la que muestren una mayor capacidad para sostener esfuerzos. Asimismo, el resto de mejoras que aporta este refuerzo, como la disminución en la contracción, será superior en la dirección en que queden orientadas las fibras. No obstante, la fibra de vidrio no tendrá presencia en las líneas de soldadura. Estas zonas serán, consecuentemente, zonas susceptibles a tener en cuenta en el diseño tanto de la pieza como del molde.

Fibras de carbono

Estas fibras presentan una elevada resistencia mecánica y rigidez específicas. En el polipropileno se usa en aplicaciones automovilísticas y para utensilios de deporte a nivel profesional. Su adición provoca un aumento de la conductividad del material. Este hecho hace que su mayor aplicación sea en elementos que requieren interferencia magnética, o de radiofrecuencia.

Refuerzos celulósicos

El principal refuerzo lignocelulósico utilizado industrialmente es el serrín proveniente del rechazo del sector maderero. Esto lo hace una materia prima fácil de encontrar, barata y ligera. Se encuentran en forma de partículas de diámetros que varían entre los 70 y los 500 μm . Aumenta la rigidez del material. Por ejemplo, un compuesto de PP con un 40% de serrín presenta un módulo elástico alrededor de los 3 GPa, claramente superior al del PP sin reforzar (alrededor de los 1,5 GPa). Su principal inconveniente es la baja temperatura de degradación, alrededor de los 200 °C. Además, la distinta naturaleza química del PP y de la celulosa hace que la interfase generada sea de baja calidad, dificultando la transferencia de esfuerzos de la matriz al refuerzo.

1.7.2 Aplicaciones

El PP tiene aplicaciones en diversos sectores desde la automoción al envasado. A continuación se detallan algunas de estas aplicaciones:

Sector de la automoción

El polímero termoplástico más utilizado en este sector es el PP, tanto en interiores, como exteriores o en componentes mecánicos. Se usa principalmente reforzado o aditivado con espumantes, fibras de vidrio, refuerzos minerales, etc., aunque recientemente también se ha empezado a reforzar con refuerzos lignocelulósicos (Carus et al., 2015).

Se utiliza en parachoques o protectores laterales modificados con elastómeros y reforzados con talcos. También puede encontrarse en los interiores de coches, ya sea en los pomos de las puertas o en las carcasas de los paneles de control. Otras aplicaciones en el automóvil serían rejillas, filtros para aceites o ventiladores. En algunas de estas aplicaciones, el material estará debidamente reforzado para aumentar la temperatura de trabajo del material.

Aplicaciones en electrodomésticos

Sus aplicaciones en el sector de los electrodomésticos están orientadas principalmente a la producción de carcasas para electrodomésticos pequeños como exprimidores, planchas, cafeteras, etc. En electrodomésticos de gran tamaño se usan en algunos componentes como el cuerpo de una bomba, o el dispensador de detergente y suavizante de lavadoras.

Sector médico

Se usan principalmente en la producción de material de soporte como jeringuillas, pastilleros, tubos para centrífugas, o tubos conectores.

Industria textil

El PP puede encontrarse en aplicaciones textiles tan diversas como cuerdas, ropa para exteriores, ropas quirúrgicas, filtros, pañales o *big-bags*.

Industria del envasado

Las funciones del envase son informar sobre el uso, tamaño, ingredientes, etc. y proteger el producto de ataques biológicos y daños mecánicos. El envasado de comida es el subsector que más plástico consume.

La extrusión del PP en film se aplica a la producción de bolsas de patatas fritas, palomitas, decorativos florales o envasado de ropa. También pueden encontrarse en aplicaciones rígidas como en botellas, vasos, contenedores de comida, cajas de CD's, yogures, etc. No obstante, la conservación de productos alimenticios, y de sus propiedades organolépticas, requiere ser envasado con materiales que presenten buenas propiedades barrera. Por ejemplo, el envasado de algunos alimentos se realiza en atmósferas de nitrógeno o de CO₂ que evitan ataques de microorganismos. La necesidad de conservar esta atmósfera requiere la combinación de distintos materiales. Las botellas de leche, por ejemplo, son sistemas multicapas que combinan distintos materiales con este fin.

Otras aplicaciones del PP se encuentran en artículos para la casa como cestas, contenedores, fiambreras, cubertería de un solo uso, etc. También es extensamente usado en la fabricación de juguetes como coches, muñecos, etc. (Karian, 2003).

1.7.3 Reciclado

La reutilización de plásticos añade valor a un residuo que de otra forma, no podría ser aprovechado. Esto permite la conservación de los recursos fósiles y reduce el impacto ambiental de su extracción y procesado. La resistencia y durabilidad de muchos plásticos los convierte en buenos candidatos para su reutilización. Aunque el reciclado está ganando aceptación en el sector de la automoción, la electrónica y la industria eléctrica, la recuperación de producto final es reducida. Por ejemplo, la recuperación de plásticos en estados unidos durante el 2005 supuso un 5,7% del total generado. El polietilentereftalato fue el polímero más recuperado con un 18,9% del total generado. En cambio, la recuperación de PP tan solo supuso el 0,25% de la producción anual.

Los principales obstáculos que dificultan el reciclado son:

Pérdida de propiedades mecánicas

Los procesos de transformación de materiales poliméricos termoplásticos someten a las cadenas poliméricas a grandes esfuerzos de cizalladura. Éstos provocan la rotura de las cadenas, disminuyendo sus propiedades mecánicas. Los requisitos mecánicos de algunas piezas hacen que el reciclado de residuos sea evitado.

Falta de estructuras de recuperación

Los plásticos ofrecen una gran diversidad de características técnicas adquiridas tanto de la síntesis del polímero, como de la aditivación y refuerzo del plástico. La formulación de cada fabricante estará estrechamente ligada a los requisitos del producto final. Ésto hace poco atractivo el uso de materiales reciclados de composición desconocida provenientes de otros transformadores.

La creación de estructuras que permitieran al industrial recuperar un producto transformado por el mismo al final del ciclo estimularía el reciclado.

Diseño de producto pensando en el reciclado

El diseño de conjuntos que sean fácilmente desarmables ayuda a la clasificación de los materiales utilizados en la producción de una pieza. Esto resulta un requisito imprescindible para promover el reciclado.

Percepción por parte del consumidor

El aspecto final de algunas piezas recicladas resulta poco atractivo para los consumidores. Diversos autores proponen un abaratamiento de estos productos para estimular su consumo (Calkins, 2009).

Los residuos plásticos pueden gestionarse mediante distintos procedimientos: la incineración, deposición en vertederos, el reciclaje tanto mecánico como químico y el compostaje. A continuación se detallan los procesos con menor impacto ecológico a los que el PP es susceptible de ser aprovechado:

Incineración o aprovechamiento energético

El objetivo de la incineración es el aprovechamiento del alto poder calorífico de los plásticos. El plástico se somete a una combustión en un horno diseñado para transformar esta energía. Su principal inconveniente es la emisión de gases halogenados como el cloruro de hidrógeno o las dioxinas debido a la degradación térmica de polímeros como el policloruro de vinilo (PVC) o el politetrafluoroetileno (PTFE).

En la Tabla 4 se muestra el poder calorífico de combustión de distintos combustibles para la generación de energía.

Tabla 4 Poder calorífico de combustión de diferentes plásticos y combustibles.

Material	Potencia calorífica (MJ/kg)
Polipropileno	44
Polietileno	44
Poliestireno	37
Poliamida	37
Polietilen tereftalato	33
Polimetacrilato de metilo	25
Policloruro de vinilo	20
Gas natural	48
Fueloil	44
Hulla	29
Lignito	20
Cuero	19
Papel	17
Madera	16
Basura doméstica	8

Reciclaje mecánico

Este reciclaje consiste en identificar, separar y triturar el residuo. A continuación se realiza un lavado para eliminar contaminantes. Finalmente el material es secado y almacenado en silos en los que se realiza una homogeneización para evitar fluctuaciones en la calidad. Una vez clasificados, los plásticos son triturados y, en algunas ocasiones, extruidos para obtener granza.

Los polímeros termoplásticos son los únicos que pueden ser reciclados mediante reciclaje mecánico, ya que es necesario fundir el material para transformarlo nuevamente.

No obstante, no es posible el reciclado infinito de los materiales poliméricos. Los procesos de transformación someten los polímeros a tales esfuerzos de cizalla que provocan la rotura de las cadenas, repercutiendo en las propiedades mecánicas del plástico (Goodship, 2001).

Reciclaje químico

El reciclaje químico consiste en la valorización de residuos a partir de reacciones químicas. Se clasifican en:

Pirólisis:

Las moléculas de plásticos son sometidas a un craqueo por calentamiento, rompiendo las cadenas del polímero para dar lugar a moléculas más pequeñas como hidrocarburos. Durante el proceso, el polímero se calienta a una temperatura entre 400 y 800 °C en atmósfera inerte.

Hidrogenación:

La hidrogenación consiste en la adición de hidrógeno a altas temperaturas, lo que provocará la rotura de las cadenas en fracciones menores.

Gasificación:

En la gasificación se calienta el residuo en presencia de aire u oxígeno. Los productos obtenidos serán gases de síntesis como el monóxido de carbono y el hidrógeno. Ambos pueden ser utilizados para la producción de metano o amoníaco.

Solvólisis:

La solvólisis consiste en provocar la reacción inversa a la polimerización, obteniendo los monómeros de partida. Esta metodología únicamente será aplicable a polímeros de condensación (Goodship, 2001).

1.8 Objetivos de la tesis

Los objetivos de la presente tesis son:

1. Formulación de materiales compuestos de fibras de *Leucaena collinsii* y polipropileno que garanticen una buena interfase.
2. Estimar la precisión con la que distintos modelos predictivos de la resistencia máxima a tracción se ajustan a los resultados experimentales.
3. Determinar la influencia del contenido de fibras de *Leucaena collinsii* en el comportamiento mecánico de los *composites* mediante su ensayo a tracción, flexión e impacto.
4. Analizar la influencia del diámetro del refuerzo en el módulo de Young intrínseco de las fibras.
5. Definir el efecto de la adición de *Leucaena collinsii* en la degradación térmica del *composite*, en las temperaturas de transición del polipropileno, así como la conductividad térmica o el coeficiente de dilatación. Asimismo, se pretende estudiar el comportamiento mecanodinámico de los materiales compuestos.
6. Determinar cómo afecta el contenido de refuerzo en la capacidad de absorción de agua del *composite*, así como su coeficiente de difusión.

1.9 Estructura de la investigación realizada

Tras el estudio de la bibliografía científica existente, se ha podido constatar que hoy en día la producción de materiales compuestos reforzados con fibras celulósicas es una realidad industrial en la producción de productos relacionados con la automoción y la construcción (Carus et al., 2015). Asimismo, se ha observado que la utilización de residuos celulósicos del sector agrícola como refuerzos es una vía interesante para el aprovechamiento y valorización del subproducto. Esto supone además una reducción del coste de fabricación respecto a la utilización de fibras celulósicas provenientes de otros recursos (Reixach, Franco-Marquès, et al., 2013).

La *Leucaena collinsii* muestra propiedades interesantes para la recuperación de suelos desertizados (Santana, Martínez, Macchiavelli, Rodríguez, & Guzmán, 2003). La tesis investiga el uso de sus podas para la obtención de materiales compuestos de matriz termoplástica. La mayor flexibilidad de los refuerzos lignocelulósicos permite una mayor reciclabilidad que las fibras de vidrio, lo que supone otra ventaja medioambiental añadida. Finalmente, también se busca desarrollar una nueva aplicación para sus fibras y así ayudar a la revalorización económica del residuo.

En primer lugar se realizó un estudio de la composición del refuerzo. Una vez determinado se procedió a la preparación del refuerzo. Las fibras semiquímicas de LCN se prepararon someténdolas a un tratamiento con una disolución acuosa que contenía un 12,5% de NaOH y un 0,1% de antraquinona y calentándolas hasta los 180 °C durante una hora. El primer artículo derivado de esta tesis doctoral (Granda, Espinach, López, et al., 2016), “*Semichemical fibres of Leucaena collinsii reinforced polypropylene: Macromechanical and micromechanical analysis*”, también compara características como la relación de aspecto o el número Kappa de estas fibras con las de una pasta blanqueada de eucaliptus. El número Kappa, relacionado con el contenido de lignina, de ambas fibras divergía significativamente entre ellas. Una vez caracterizado el refuerzo, se cuantificó la cantidad de agente de acoplamiento necesaria para conseguir la máxima transmisión de esfuerzos posibles. Esto se determinó midiendo la resistencia máxima de materiales que contenían cantidades crecientes de agente de acoplamiento. Una vez definida la cantidad de agente de acoplamiento necesaria (6%, respecto el contenido de fibra), se valoró la capacidad predictiva de distintos modelos: suponiendo que el aumento de la resistencia mecánica de un material compuesto aumenta linealmente, que el aporte del refuerzo (FTSF) es constante, y mediante la modelización de Kelly-Tyson (Kelly & Tyson, 1965). La predicción siguiendo el modelo de Kelly-Tyson utilizó la distribución de fibras del *composite* reforzado con un 30% de LCN para predecir la resistencia mecánica de compuestos con un 20, 40 y 50% de refuerzo. Posteriormente, se produjeron materiales compuestos con distintos contenidos de fibra y se analizaron sus propiedades mecánicas. Aunque el valor del 50% quedó sensiblemente sobreestimado, se encontró que el modelo más preciso fue el de Kelly-Tyson. La sobreestimación de la resistencia mecánica probablemente se deba a las diferencias entre las distribuciones del 30 y del 50%.

Una vez establecida la resistencia de los compuestos, el segundo paso fue estudiar su rigidez. En el segundo artículo (Granda, Espinach, Méndez, Tresserras, et al., 2016), titulado “*Semichemical fibres of Leucaena collinsii reinforced polypropylene composites: Young’s modulus analysis and fibre diameter effect on the stiffness*”, se recogen los datos del módulo de Young de los *composites* previamente ensayados. Se encontró que la rigidez aumentaba un 400% al añadir un 50% de LCN. Se realizó un estudio micromecánico para determinar el módulo de Young intrínseco de la LCN y resultó situarse en la zona alta del rango de módulos que suelen presentar las fibras lignocelulósicas. Además, se estudió el efecto del diámetro de la fibra en su rigidez mediante modelización ya que es un tema que genera debate en la bibliografía. Se encontró que la rigidez de la fibra no depende del diámetro. No obstante, se recomienda comprobar este hecho con fibras de distintos perfiles antes de llegar a cualquier conclusión definitiva.

Los anteriores artículos estudian las propiedades estáticas de los materiales compuestos y establecen que las mismas son adecuadas para su posible uso industrial. No obstante, es importante conocer las propiedades térmicas y mecanodinámicas de dichos materiales compuestos. En el tercer artículo (Granda, Méndez, et al., 2016), “*Polypropylene reinforced with semi-chemical fibres of Leucaena collinsii: Thermal properties*”, se determinaron las características térmicas del *composite*. Por una parte se analizaron las temperaturas de

degradación mediante termogravimetría analítica (TGA), viéndose que ambas degradaciones eran independientes entre ellas. Asimismo se determinó si existía algún efecto en las temperaturas de transición del polímero por la presencia de refuerzos lignocelulósicos mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis mecanodinámico (DMA). No se encontró que la presencia de refuerzo afectara la temperatura de transición vítrea, de cristalización o de fusión de la fase polimérica. No obstante, mediante DSC se comprobó que el porcentaje de cristalinidad del polímero aumenta a medida que se aumenta la cantidad de refuerzo, lo que lleva a pensar que actúa como agente nucleante. Mediante análisis térmico mecánico (TMA) se determinaron los coeficientes de dilatación de los materiales compuestos. El menor coeficiente de dilatación de las fibras de LCN provocaba una disminución lineal del coeficiente del *composite* a medida que se añadía cantidades crecientes de LCN. También se analizó la conductividad térmica de los compuestos y se comprobó que la adición de fibras de LCN aumentaba la conductividad térmica de los *composites*, probablemente debido a que la conductividad térmica del refuerzo es un parámetro estrechamente ligado al tamaño del lumen de las fibras de celulosa. Mediante DMA también se analizó el módulo de almacenamiento de los compuestos. Pudo constatarse que la adición de LCN permite obtener rigideces similares a las del PP sin reforzar a temperaturas claramente superiores.

Debido a la anisotropía de los materiales compuestos reforzados con fibras es importante conocer las propiedades a flexión. De la misma forma, la adición de refuerzos lignocelulósicos provoca una caída de la tenacidad de los materiales. Esto hace necesario caracterizar el comportamiento de los materiales a impacto, para conocer su capacidad de absorción de energía. Por otra parte, la naturaleza hidrofílica de las fibras lignocelulósicas, y su capacidad de absorción de agua, hace deseable el estudio de este fenómeno. Así se concluyó la caracterización de estos compuestos mediante los ensayos de flexión, impacto y absorción de humedad (Granda, Espinach, Méndez, Vilaseca, et al., 2016), publicados bajo el título “*Semichemical fibres of Leucaena collinsii reinforced polypropylene composites flexural characterisation, impact behaviour, and water uptake properties*”. Diversas aplicaciones de los materiales compuestos reforzados con fibras naturales trabajan bajo esfuerzos a flexión. El comportamiento a flexión es análogo al observado a tracción y publicado en el primer artículo. No obstante, los valores medidos son distintos debido al carácter anisotrópico de estos *composites*. Se observó una caída importante de la resiliencia del *composite* al incrementar el contenido de refuerzo. Sin embargo, las probetas que habían sido previamente entalladas aumentaban su capacidad de absorber energía al incrementar el contenido de refuerzo ya que la superficie de fractura también aumentaba. Se realizaron microfotografías de estas probetas y se analizó la propagación de la fractura. Se observó la existencia de fracturas fibrilares y granulares en el refuerzo. Mientras que las fracturas granulares se dan en fibras de celulosa secas, las fibrilares tienen lugar en fibras con cierto contenido de agua. Esto se relaciona con la importancia del estudio de la cinética de absorción de humedad. La presencia de agua, además de afectar al mecanismo de fractura de las fibras, disminuye las propiedades mecánicas del refuerzo y, consecuentemente, las del *composite*. Se comprobó que los compuestos que incorporaban mayores cantidades de fibra

absorbían más agua, pero esto no parecía afectar al coeficiente de difusión del material compuesto.

2 MÉTODOLÓGÍA, CÁLCULOS Y MODELIZACIONES

2.1 Metodología experimental

2.1.1 Caracterización de la madera de *Leucaena collinsii*

En primer lugar se procedió a la caracterización de la madera de *Leucaena Collinsii* (Universidad de Huelva, Huelva). Para ello se trituró una pequeña cantidad de madera y se determinó su sequedad con el analizador de humedad (Sartorius, Goettingen).

A continuación se extrajeron colas, ceras y algunas resinas mediante extracción sohxlet con etanol-benceno en proporciones volumétricas de 1:2. Todo este proceso se llevó a cabo según las especificaciones técnicas Tappi T204 cm-97.

Paralelamente a esta caracterización, la madera de *Leucaena collinsii* se calentó a una temperatura de 900 °C para obtener el contenido mineral de la madera según las especificaciones Tappi T 413 om-93.

El contenido de lignina fue determinado mediante el procedimiento Tappi T222 om-02, que consiste en la eliminación de la fracción celulósica con ácido sulfúrico.

Una vez determinado el contenido de lignina, se calcula el contenido de holocelulosas, obtenido mediante el cálculo de la diferencia entre el contenido de materia sin extractivos y el contenido de lignina.

La determinación de la cantidad de α -celulosas se ha llevado a cabo siguiendo la norma Tappi T203 cm-99 que consiste en extraer la lignina, hemicelulosas y β -celulosas con hidróxido sódico.

La Figura 7 muestra el esquema del proceso.

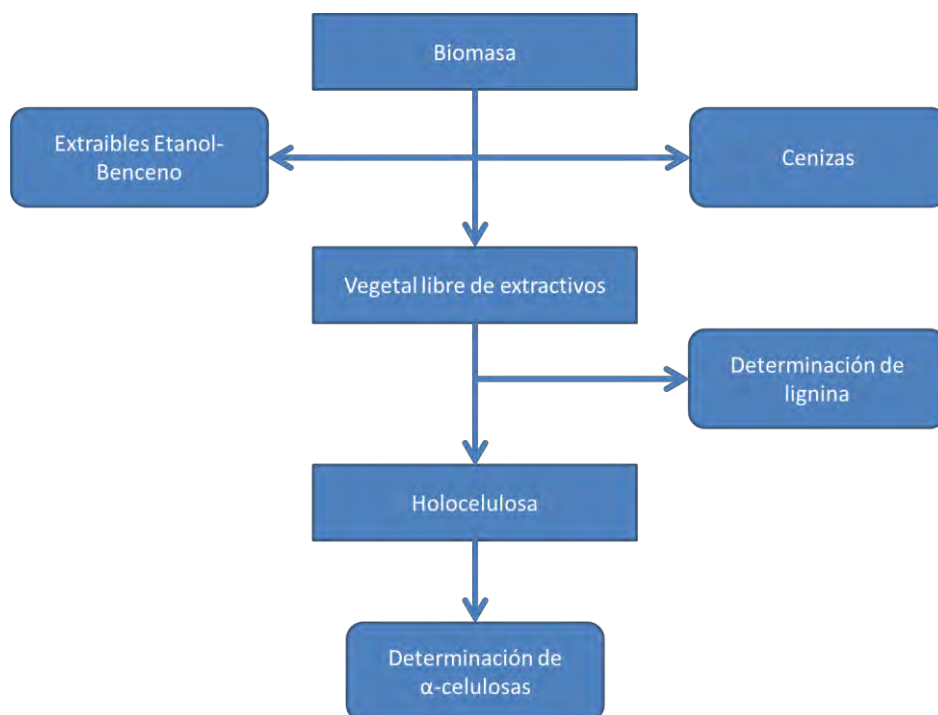


Figura 7 Esquema del proceso de caracterización de la madera de *Leucaena collinsii*.

2.1.2 Preparación de pasta semiquímica de *Leucaena collinsii*

La pasta semiquímica de *Leucaena collinsii* se ha preparado mediante la siguiente metodología:

En primer lugar se ha procedido a la trituración de los restos de poda de dicha planta. Antes de proceder al tratamiento químico se comprobó el grado de humedad del producto con el analizador de humedad. A continuación se calculó la cantidad de hidróxido sódico y antraquinona a utilizar.

Antes de incorporar la fibra al reactor, éste debe ser calentado en vacío y abierto a 80 °C a una velocidad de calentamiento aproximada de 1 °C/min. Una vez el reactor adquirió la temperatura deseada, se procedió a la carga de medios y reactivos siguiendo el orden detallado a continuación:

- Agua destilada (1 parte).
- Material fibroso.
- Hidróxido sódico y antraquinona.
- El resto de agua destilada hasta completar el volumen de reacción.

Luego se tapó el reactor comprobando que la válvula de descompresión estaba cerrada y que el conducto de salida de vapor quedase orientado hacia el exterior.

A continuación se encendió el extractor de humos, se programó el controlador a la temperatura deseada, se accionó el motor del reactor para que comenzara a girar y controlar el tiempo y la temperatura de cocción.

Una vez transcurrido el tiempo de reacción establecido, se detuvo la agitación asegurando que la boca de descarga estuviera mirando hacia arriba, y se abrió la válvula de descompresión lentamente hasta que comenzara a salir vapor. Después se extrajo la tapa del reactor, se vació y se limpió con agua destilada. A continuación se filtró y limpió la fibra para eliminar reactivos que hubieran podido ser arrastrados en este proceso.

Las características de cocción fueron las siguientes:

- 12,5% NaOH (hidróxido sódico).
- 0,1% de antraquinona.
- 180 °C/60 min.

Una vez seca, se analizó el grado de humedad de la madera tratada. El rendimiento del proceso se calculó dividiendo el peso de fibra seca después de la reacción entre el peso seco de fibra antes de ser tratada.

Posteriormente se procedió al desfibrado de la *Leucaena collinsii* tratada en el desintegrador (Sprout-Waldron, Muncy). A continuación se detallan los pasos seguidos:

El desintegrador consiste en dos discos dentados que aprisionan y presionan el material alimentado provocando su desfibrado. En primer lugar se limpió el interior del desintegrador con agua destilada cerrando los discos dentados tanto como fuera posible.

Seguidamente se introdujo la *Leucaena collinsii* en el desintegrador, donde la cizalla que ejercen las ruedas contra la madera provocó el desfibrado de ésta. Un material poco desfibrado no presentará tantas fibras de celulosa individualizadas, repercutiendo en las propiedades del producto, pero una fibra excesivamente desfibrada estará demasiado dañada y será demasiado corta para un aporte satisfactorio de propiedades. Por tanto, la presión de las ruedas contra la madera supone un parámetro importante a controlar. Después de este proceso también se obtuvo el rendimiento del tratamiento.

Se extrajo una pequeña cantidad de fibra para realizar una medida de distribución de las distintas longitudes y diámetros de las fibras en el equipo Morfi (Techpap, Grenoble).

Finalmente, la LCN se secó en la estufa (Dycometal, Sant Boi de Llobregat) para poder mezclarla con la matriz plástica.

2.1.3 Determinación de distribución de fibras y relación de aspecto

La distribución de fibras y la relación de aspecto promedio se miden empleando el equipo Morfi. Se determinaron la distribución de las fibras antes y después de ser mezcladas con la matriz para comprobar el deterioro sufrido durante el proceso de mezcla y transformación. La caracterización morfológica de las fibras después del proceso es necesaria para determinar las propiedades intrínsecas de las fibras en el material compuesto.

Para realizar este análisis se procede a preparar un sistema de diluciones para obtener cuatro vasos con una concentración de 0,025 mg de fibra en 1 l de agua destilada. El equipo necesita otro litro de agua destilada (sin fibras) para limpiar el lector óptico. Este ensayo se realiza por cuadruplicado para asegurar la reproducibilidad de los valores.

A continuación se ejecuta la lectura en el software. El aparato introduce el sensor óptico en el interior del vaso que contiene fibra y borbotea agua para agitar el sistema. En esta etapa el equipo medirá la longitud y el diámetro de las fibras al mismo tiempo que las cuenta para separarlas y clasificarlas por segmentos. Cuando el equipo ha medido la cantidad de fibras que se le ordena que analice (15 000), para y procede automáticamente a su limpieza con agua destilada.

El software trata los datos adquiridos y ofrece tanto los valores medios obtenidos como una distribución de fibras según sus características morfológicas.

2.1.4 Obtención de los materiales compuestos

La obtención de los materiales compuestos se ha llevado a cabo en el mezclador cinético de alta intensidad (Draiswerke, Mahwah). La forma habitual de proceder es la siguiente:

- Se cierra la compuerta de descarga del material. Seguidamente se carga el material a 400 rpm, aproximadamente, a través de una pequeña tolva que se emplaza en la zona de alimentación. El material cae sobre un husillo, el cual lo empujará a la cámara de mezclado. El orden de alimentación es el siguiente: en primer lugar se introduce el refuerzo y, una vez haya entrado en la cámara de mezclado, se añade el agente de

acoplamiento previamente dispersado en la matriz. Todo este proceso se realiza a temperatura ambiente.

- Cuando todos los materiales se encuentren en la cámara de mezclado, se cierra la compuerta de alimentación para evitar fugas del material por dicha zona debido al gran aporte de energía cinética que se dota al material.
- El siguiente paso corresponde al de la plastificación de la matriz y obtención del material compuesto. Se aumentan las revoluciones de giro de la máquina hasta 2600 rpm. De esta forma, la fricción a la que se someten los materiales en la cámara de mezclado provoca tal calentamiento que la matriz funde e incorpora el refuerzo. Finalmente se obtiene el material compuesto, mediante accionamiento neumático de la compuerta, con una correcta dispersión del refuerzo en la matriz.

El cambio de estado de la matriz provoca un aumento de potencia en la máquina. Cualquier aumento de temperatura posterior a la incorporación de la totalidad del refuerzo provocará un descenso en la viscosidad del producto y, consecuentemente, del consumo de energía del mezclador. Este será el momento de liberar el material.

- Finalmente, la limpieza del husillo en la zona de alimentación se realiza con agua para eliminar restos de fibra que hayan podido quedar en éste. Para limpiar el tambor se utiliza polipropileno con un 5% en peso de ácido esteárico para facilitar su extracción de la cavidad de mezclado. Se eleva la temperatura siguiendo el mismo procedimiento que en la obtención de materiales compuestos hasta la descarga.

2.1.5 Obtención de granza para inyección

El material obtenido en el mezclador cinético de alta intensidad se tritura en un molino de cuchillas (Reisch, Hann) para obtener una granza de granulometría adecuada a la alimentación de la inyectora. El molino se limpia después de triturar cada material para evitar contaminaciones con el siguiente. Después del triturado de materiales compuestos y antes de su inyección, se secan en la estufa a 80 °C durante 1 h.

2.1.6 Transformación de los compuestos por inyección

La inyectora (Mateu&Solé, Barcelona) se alimenta a través de la tolva, cayendo sobre un husillo. Éste transporta y plastifica el material debido a los esfuerzos de cizalla y a la calefacción de las resistencias del cilindro calefactor. Una vez plastificado y compactado en

el tramo final de la inyectora, el husillo empuja el material al interior de un molde, dando la forma deseada y enfriando a su vez la pieza.

Las condiciones con las que se inyectaron los porcentajes más fluidos (20, 30%) fueron:

- 1ª zona: 165 °C
- 2ª zona: 180 °C
- 3ª zona: 200 °C
- Calefacción en la boquilla: 30%
- Velocidad de inyección: 30%
- Velocidad del husillo: 220 rpm
- Carga: 55 mm
- Descompresión del material: 76 mm
- Primera presión: 130 kg/cm²
- Segunda presión: 20 kg/cm²
- Graduación segunda presión: 80 mm

Para inyectar los porcentajes más viscosos (40 y 50%) se incrementó la duración de la primera presión de inyección y la segunda presión se aumentó progresivamente de 20 a 40 kg/cm².

No se optimizó el tiempo de ciclo ya que no formaba parte de los objetivos de este trabajo. Los tiempos con los que se ha trabajado son:

- tiempo de inyección: 10 s
- tiempo de carga: 9,9 s
- tiempo de refrigeración: 10 s

Se ha inyectado en régimen semiautomático. Esto implicaba que cada vez que se completaba un ciclo era necesario levantar y pisar nuevamente algún pulsador final de carrera para iniciar

un nuevo ciclo. Estos elementos se encuentran en el cierre del molde y en un elemento de seguridad en la boquilla.

Una vez inyectadas, las probetas son acondicionadas en una cámara climática (Dycometal, Sant Boi de Llobregat) según la norma ASTM D618 durante 48 horas antes de proceder a la caracterización mecánica. Para ello se colocan en la cámara climática que mantiene una atmósfera de 23 °C y 50% humedad.

Finalmente, antes de proceder a los ensayos mecánicos, se mide la anchura y el espesor de cada muestra con un micrómetro.

2.1.7 Ensayo de tracción

El ensayo consiste en medir la fuerza necesaria para deformar las probetas normalizadas en una máquina universal de ensayos mecánicos (IDMtest, San Sebastián) al ser estiradas por sus extremos, tal y como muestra la Figura 8. Las probetas han sido previamente inyectadas y acondicionadas a una velocidad de estiramiento constante.

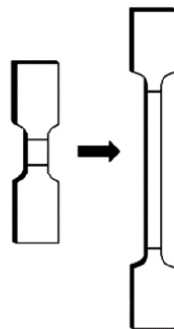


Figura 8 Esquema de ensayo a tracción (Morales, Candal, & Robles, 2009).

La fuerza necesaria para deformar las probetas depende, entre otras características, de sus dimensiones. Por tanto, no se expresa la fuerza, sino el esfuerzo nominal (MPa). De esta manera se obtienen las características propias del material sin la influencia de sus dimensiones.

Los ensayos se pueden realizar a diferentes temperaturas y velocidades de deformación. La metodología empleada en este trabajo sigue la norma ISO 527-1:2000.

La probeta se sujeta a dos mordazas. Una de ellas permanece fija y la otra se desplaza a velocidad controlada, estirando la probeta. La velocidad de deformación es la velocidad de desplazamiento de la mordaza móvil. El ensayo se ha ejecutado a una velocidad constante y de 2 mm/min.

La obtención del módulo de Young se realiza con extensómetro (Walter+bai, Löhningen). La utilización de éste hace que las condiciones de ensayo sean distintas dependiendo de si está midiendo el módulo o llevando la probeta a rotura. El proceso seguido para obtener el módulo de rigidez consiste en colocar la probeta en las mordazas y colocar el extensómetro en ésta. Seguidamente se ejecuta el ensayo. El propio programa identifica los valores iniciales como cero. El módulo de Young se calcula entre los valores 0,05 y 0,25% de deformación, deteniéndose el ensayo una vez superada la deformación máxima requerida para su cálculo. De esta manera se protege la integridad del extensómetro. Una vez acabado el ensayo se procede a retirar el extensómetro. El mismo equipo proporciona el módulo de rigidez.

Cuando se lleva la probeta al punto de rotura, se trabaja sin extensómetro. El procedimiento es similar al caso anterior, pero se permite una elongación máxima superior a la que se supone que ofrecerá la probeta. La separación inicial entre las mordazas es de 11,5 cm. El valor de deformación lo mide y determina el cabezal móvil de la máquina universal de ensayos.

Se han ensayado diez probetas de cada material siguiendo ambos procedimientos para obtener un valor promediado y una desviación estándar.

De estos ensayos se han obtenido:

La deformación del material en el punto de máxima fuerza: relación del incremento de longitud de las probetas en el punto en que la fuerza es máxima y la longitud inicial previa a la deformación, que coincidirá con la distancia entre mordazas.

El esfuerzo máximo: corresponde al valor de esfuerzo máximo alcanzado durante el ensayo expresado en MPa.

La rigidez del material: expresada como Módulo de Young, indica la dificultad de un material para deformarse. Se mide en unidades de fuerza/superficie (GPa). Al obtenerse en la zona elástica, puede aplicarse la ley de Hook:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (3)$$

donde σ es el esfuerzo expresado en MPa, E el módulo de Young y ε es la deformación expresada como incremento de longitud dividido entre la longitud inicial.

Como se ha dicho anteriormente, la norma establece que el módulo debe tomarse de la pendiente entre los valores de deformación (ε) de 0,0005 y 0,0025. Por tanto la máquina calcula el módulo de Young según los valores de esfuerzo obtenidos entre estas deformaciones.

2.1.8 Ensayo de flexión

La ejecución del ensayo de flexión ha seguido la norma ISO 178. Consiste en aplicar una deformación en el centro de una probeta apoyada en los dos extremos, tal y como se muestra en la Figura 9. Al igual que a tracción, pueden aplicarse distintas velocidades de ensayo. En este estudio, las probetas han sido ensayadas a 2 mm/min.

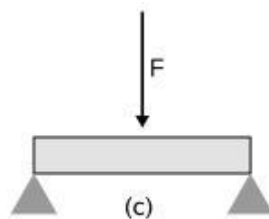


Figura 9 Esquema ensayo de flexión (Feola, n.d.).

La resistencia a flexión se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$\sigma_F = \frac{3 \cdot F \cdot L}{2 \cdot w \cdot h^2} \quad (4)$$

donde σ_F es la resistencia máxima a flexión, F la fuerza máxima registrada, L la distancia entre los dos puntos de apoyo de la probeta, y w y h son la anchura y el espesor de las probetas, respectivamente.

El módulo elástico se mide en la región elástica según la ecuación:

$$E_F = \frac{L^3 \cdot F}{4 \cdot w \cdot h^3 \cdot \delta} \quad (5)$$

donde E_F es el módulo elástico y δ la deflexión o flecha de la probeta al aplicarse una fuerza F .

Antes de comenzar los ensayos, se han introducido los parámetros del ensayo y las dimensiones de las probetas en el programa Registra III. La velocidad de deformación es constante (2 mm/min).

Durante el ensayo, el programa registra la fuerza en función del incremento de elongación y una vez acaba, el programa da los datos solicitados anteriormente: esfuerzo máximo, alargamiento máximo y módulo de flexión.

2.1.9 Ensayo de impacto

Los ensayos de impacto permiten conocer el comportamiento de una material ante una fuerza ejercida a una velocidad elevada.

Principalmente existen dos procedimientos distintos de ejecutar el ensayo de impacto: Charpy e Izod, según indican las normativas ISO 179 e ISO 180, respectivamente. En este trabajo se ha seguido únicamente la metodología Charpy utilizando probetas entalladas y sin entallar.

El procedimiento es similar para ambas metodologías: se deja caer el martillo (Ceast, Pianezza) que golpea la probeta. La probeta absorbe energía al recibir el impacto. Después del impacto, el martillo alcanza una nueva altura que corresponderá a la energía potencial residual. Por tanto la diferencia de energías potenciales corresponderá a la energía absorbida por la probeta durante el impacto (Figura 10). El mismo equipo la calcula y la muestra en su pantalla.

En la metodología Charpy, la probeta se emplaza sobre una base con dos soportes. El valor de energía absorbida se expresa en forma nominal: kJ/m^2 . El martillo utilizado pesaba 2,75 J. Se han ensayado cinco probetas entalladas y cinco sin entallar mediante esta metodología.

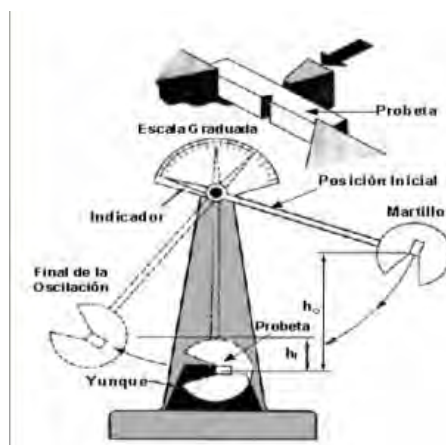


Figura 10 Esquema ensayo de impacto (Monroy, Díaz Arias, & Acevedo, 2009).

2.1.10 Extracción de la matriz

Se extrajo la matriz para recuperar las fibras de probetas ensayadas a tracción. Esto ha permitido comprobar el efecto del procesado en las fibras y determinar la distribución morfológica de éstas, necesaria para la modelización de resultados. Se trituró una probeta ya ensayada a tracción de cada material reforzado y se procedió a la extracción utilizando un equipo de extracción soxhlet con decahidronaftaleno (Scharlau, Sentmenat) como disolvente a reflujo.

2.1.11 Termogravimetría analítica (TGA)

Se realizó una termogravimetría analítica (Figura 11) para conocer el comportamiento degradativo de los materiales estudiados.

El procedimiento estándar consiste en introducir unos 15 mg del material a ensayar en una cápsula de alúmina. Se cierra y se introduce en la termobalanza analítica (Mettler Toledo, L'Hospitalet de Llobregat). A continuación se introduce las características del ensayo. Se ha trabajado en atmósfera inerte introduciendo un caudal de nitrógeno de 40 ml/min.

En cuanto al perfil de temperaturas, primeramente se ha estabilizó el equipo a 30 °C. A continuación se procedió al calentamiento de la muestra a razón de 10 °C/min hasta llegar a los 700 °C. El equipo está conectado a un ordenador cuyo software registra la evolución del peso en función de la temperatura.

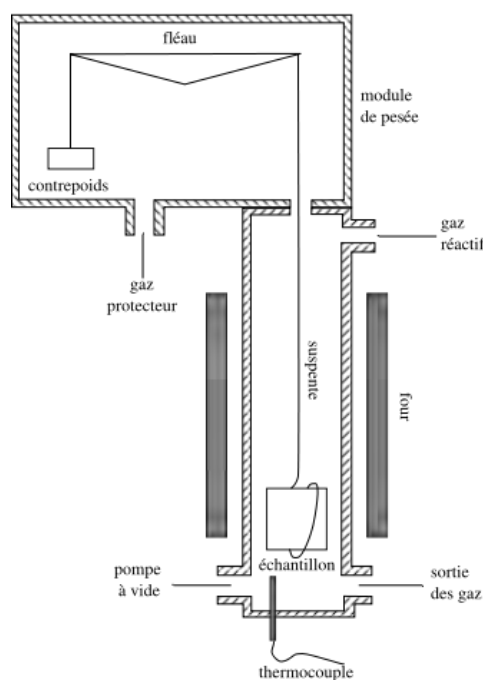


Figura 11 Esquema de termobalanza analítica (Chan, 2006).

La muestra se obtuvo a partir de probetas inyectadas, de esta manera en todos los ensayos térmicos se utilizó material o probetas que habían sufrido los mismos procesos térmicos, incluido el de transformación.

2.1.12 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (Figura 12) ha permitido conocer la temperatura de fusión y de cristalización del material, así como la cristalinidad de la fase continua.

El equipo (Mettler Toledo, L'Hospitalet de Llobregat) mide la diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia. A partir de esta diferencia determina el aporte o absorción de energía de la muestra en el sistema. El procedimiento se ha llevado a cabo cumpliendo los requisitos de la norma ASTM E 1269.01 en una atmósfera inerte.

Las cápsulas de muestra y de referencia son de aluminio, por su alta conductividad térmica. Tienen una capacidad de 40 μl y contenían una cantidad aproximada de 10 mg de muestra. Se prensaron para aumentar el contacto de la muestra con la cápsula y seguidamente se perforaron para que el nitrógeno pudiera atravesarlas fácilmente.

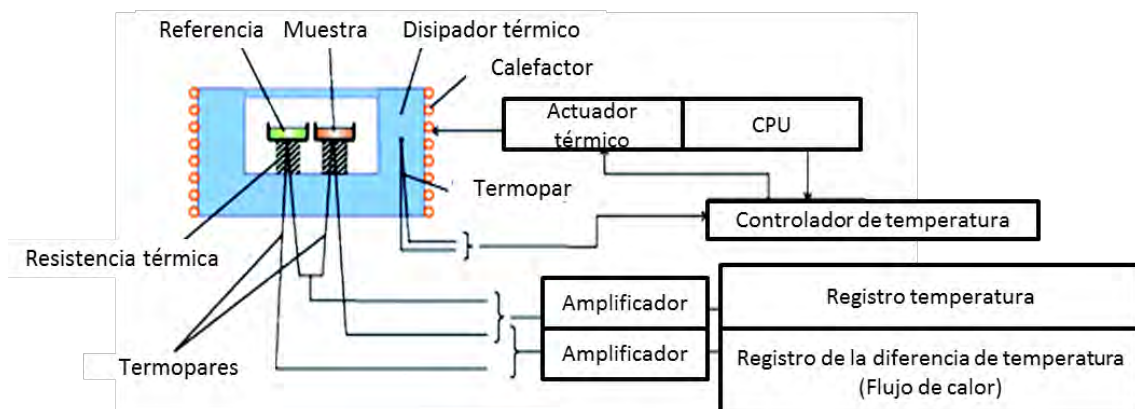


Figura 12 Esquema del ensayo de calorimetría diferencial de barrido (Bibi et al., 2015).

Nuevamente, se ha trabajado con un caudal de nitrógeno de 40 ml/min para asegurar las condiciones de atmósfera inerte. La muestra se ha calentado hasta los 210 °C, enfriado nuevamente hasta los 40 °C, y calentado nuevamente hasta los 210 °C. La velocidad de calentamiento y enfriamiento ha sido de 10 °C en todo momento. El primer calentamiento permite principalmente eliminar la historia térmica y ver alguna influencia del procesado en el comportamiento de la fusión y cristalización.

Una vez parametrizado el ensayo, se han emplazado las cápsulas sobre el soporte cerámico y se ha procedido al ensayo.

2.1.13 Determinación del coeficiente de dilatación

El método utilizado en este análisis sigue la normativa ASTM E 831 y se realiza en un equipo de análisis termomecánico (Setaram, Caluire-et-Curie).

En primer lugar se mecanizaron tres probetas de dimensiones 3x3x5 mm de cada material. A continuación se montó el útil para realizar un ensayo a compresión y se programó una carga de 5 g (49 mN) para asegurar el contacto entre el útil y la muestra. La velocidad de calentamiento escogida fue de 3 °C/min. Esta velocidad de calentamiento es inferior a la que exige la norma, de esta manera obtenemos una mayor sensibilidad. Una vez más, el ensayo se ha realizado en atmósfera inerte con un caudal de 40 ml/min.

Se seleccionó un segmento en que la progresión fuese lineal. Los valores de incremento de longitud y temperatura entre los dos puntos permitieron calcular el coeficiente de dilatación lineal a partir de la ecuación 6. El segmento seleccionado se situaba entre las temperaturas de 50 y 100 °C.

$$\alpha_L = \frac{1}{L_0} \frac{\Delta L}{\Delta T} \quad (6)$$

2.1.14 Análisis dinámico mecánico

El análisis dinámico mecánico permite determinar las propiedades mecánicas del material a medida que se incrementa la temperatura. El equipo (Mettler Toledo, L'Hospitalet de Llobregat) ejerce fuerza y deformaciones variables para obtener datos del módulo de almacenamiento, de pérdidas, complejo y el factor de pérdidas ($\tan\delta$).

Este equipo está preparado para trabajar siguiendo distintos procedimientos experimentales como tracción, flexión a tres puntos, flexión empotrada o biempotrada. En el presente trabajo se han montado los utensilios propios de una flexión biempotrada (*dual cantilever*).

Los utensilios de *dual cantilever* consisten en un punzón que aplicará una fuerza sobre la probeta que estará doblemente sujeta a un soporte. Este soporte presenta unas roscas para fijar los extremos de las probetas. La fijación se realiza con una llave especial que mide el par de apriete que se está aplicando. Se apretará la probeta hasta asegurar una fijación con un par de apriete de 0,5 N/m.

En cuanto se haya colocado la muestra, se cierra el horno y se ejecuta el ensayo con las condiciones que se detallan a continuación.

- Se ejerce una precarga de 3 N. Éste será el punto de inicio del ensayo. De esta manera se asegura que en todo momento existe contacto entre el punzón y la muestra.
- El equipo controla el desplazamiento máximo por fuerza y amplitud, de tal forma que si llega a uno de los dos límites establecidos, cambiará de sentido. De esta forma se evitan desplazamientos y fuerzas excesivas. Los límites establecidos fueron 2 N y 30 μm .
- Los ciclos se realizaron a una frecuencia de 1 Hz.
- Se calentaron a una velocidad de 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. El rango de temperaturas de trabajo fue de -30 a 120 $^{\circ}\text{C}$.
- Se trabajó en atmósfera de aire ya que el gran volumen de la cámara de ensayo del equipo dificulta la generación de una correcta atmósfera inerte y porque el rango de temperaturas en el que se ha trabajado no presenta un peligro para la oxidación o degradación del material.

2.1.15 Análisis microscópico

Se ha observado la fractura de la probeta ensayada a impacto a nivel microscópico utilizando un microscopio electrónico de barrido (Zeiss, Madrid). Para la preparación de la muestra, en primer lugar se tapó la fractura para protegerla de contaminaciones. A continuación se cortó un trozo de probeta próximo a la fractura, se retiró la protección y se montó en un soporte. Como es habitual en la gran mayoría de muestras, se utiliza una cola para fijar la muestra al soporte. La cola se pinta con una pintura que contiene partículas de plata que asegurará la continuidad eléctrica de la muestra al soporte.

Una vez fijada, se procede a recubrir la muestra con oro. Este paso se realiza en un recubridor sputter. Los recubridores sputter son cámaras de plasma con una baja capacidad de descarga que irradia un objeto con metales pesados con átomos de argón. El metal irradiado es oro porque tiene una buena emisión de electrones secundarios.

Finalmente se introducen las muestras en el microscopio electrónico de barrido, se realiza el vacío en la cámara y se procede a la observación. Se tomaron fotos a 60, 500 y 1000 aumentos.

2.1.16 Absorción de humedad

La absorción de agua de las fibras lignocelulósicas se produce por formación de enlaces de hidrógeno entre el agua y los grupos hidroxilo de la superficie de la celulosa, hemicelulosa y lignina en la pared celular.

La absorción de humedad por parte del refuerzo puede ser un factor negativo a tener en cuenta en el material debido a que puede limitar sus aplicaciones por cuestiones dimensionales, ya que la absorción de agua provoca hinchamiento en los materiales.

El contenido de humedad en equilibrio a 23 °C y 50% de humedad relativa puede ser utilizado para comparar la cantidad de agua absorbida por los diferentes tipos de materiales compuestos cuando se exponen a la humedad. La norma UNE-EN ISO 62:1999 describe los procedimientos para determinar la cantidad de agua absorbida por una probeta de plástico de dimensiones definidas cuando se expone a las condiciones de temperatura y humedad relativa.

Se ha medido la absorción de humedad de tres probetas de cada material preparado. El proceso ha consistido en secarlas y pesarlas para conocer el peso inicial del material. A continuación se han expuesto a 23 °C y 50% de humedad en la cámara climática y se han pesado regularmente, según indica la norma, hasta que el peso de las probetas se ha estabilizado.

De cada probeta se ha calculado el porcentaje de cambio de masa (% humedad absorbida), relativa a la masa inicial, según la ecuación:

$$M_t = \frac{m_t - m_0}{m_0} \cdot 100 \quad (7)$$

donde M_t es el porcentaje de absorción de agua, m_t es la masa de la probeta en un tiempo t del ensayo y m_0 es la masa de la probeta seca (tiempo inicial del ensayo).

La absorción de agua se correlaciona con la ley de Fick, y se puede calcular el coeficiente de difusión que hace referencia a la velocidad de permeación del agua a través de la probeta. El parámetro que controla esta velocidad es el coeficiente de difusión (D) expresado en m^2/s .

Si se representa la siguiente función:

$$\log\left(\frac{M_t}{M_\infty}\right) = \log(k) + n \log(t) \quad (8)$$

Que es tan solo la linealización de:

$$\left(\frac{M_t}{M_\infty}\right) = kt^n \quad (9)$$

donde k y n son constantes, y M_∞ la masa de agua porcentual cuando ha alcanzado el estado de equilibrio de absorción.

Se pueden obtener los coeficientes n y k , donde n será la pendiente de la recta ajustada y k su ordenada en el origen.

Si se trata de materiales Fickianos, la n se aproximará a 0,5. Para valores de M_t/M_∞ inferiores a 0,5, se puede utilizar la Ecuación 10 con el objeto de calcular el coeficiente de difusión:

$$\left(\frac{M_t}{M_\infty}\right) = \frac{4}{L} \left(\frac{D}{\pi}\right)^{0,5} \cdot t^{0,5} \quad (10)$$

donde L es el espesor de la probeta y t el tiempo de exposición. Podremos obtener así el coeficiente de difusión.

2.2 Cálculos y modelizaciones

A continuación se presentan los cálculos y modelos usados.

2.2.1 Cálculo de la fracción volumétrica de los materiales

El cálculo de la fracción volumétrica de los compuestos se realiza a partir de la siguiente expresión:

$$V^F = \frac{w^F \cdot \rho^m}{w^m \cdot \rho^F + w^F \cdot \rho^m} \quad (11)$$

donde w^F y w^m son las fracciones máxicas de la fibra y de la matriz, y ρ^F y ρ^m las densidades de la fibra y de la matriz.

La densidad de la fibra se obtiene a partir del siguiente cálculo:

$$\rho^F = \frac{w^F \cdot \rho^m \cdot \rho^c}{(w^F + w^m) \cdot \rho^m - w^m \cdot \rho^F} \quad (12)$$

donde ρ^c es la densidad del material compuesto de fracción másica w^F .

Las densidades ρ^c y ρ^m se obtienen experimentalmente siguiendo la norma ISO 118-3.

2.2.2 Cálculo de las longitudes ponderadas

En la modelización de la resistencia máxima y del módulo de Young se han usado longitudes ponderadas. Aunque el mismo equipo ofrece este dato, la Ecuación 13 y la Ecuación 14 muestran los métodos de cálculo de la longitud aritmética y ponderada, respectivamente:

$$l_a^F = \frac{\sum_i n_i \cdot l_i}{\sum_i n_i} \quad (13)$$

$$l_w^F = \frac{\sum_i n_i \cdot l_i^2}{\sum_i n_i \cdot l_i} \quad (14)$$

donde l_i es la longitud de cada fibra y n_i el porcentaje de fibras que presentan la longitud l_i .

2.2.3 Regla de las mezclas para la resistencia a tracción

El progreso lineal de la resistencia mecánica en función de la cantidad de fibra hace que se le puedan aplicar modelos lineales. Uno de estos modelos es la regla de las mezclas, que expresa:

$$\sigma_t^C = f_c \cdot \sigma_t^F \cdot V^F + (1 - V^F) \cdot \sigma_t^{m*} \quad (15)$$

donde σ_t^C es la resistencia máxima del material compuesto, σ_t^F es la resistencia máxima de la fibra, σ_t^{m*} la resistencia de la matriz en el punto de deformación máxima del material compuesto y f_c es el factor de eficacia. Éste se expresa según la Ecuación 16 y tiene en cuenta la pérdida de propiedades debido a la orientación de las fibras en el compuesto, la longitud de las fibras y la interfase entre fibra y matriz.

$$f_c = \chi_1 \cdot \chi_2 \quad (16)$$

donde χ_1 es el factor de orientación y χ_2 el factor de longitud e interfase. A su vez, χ_2 se expresa como:

$$\chi_2 = \frac{L^F}{2 \cdot L_C^F} \text{ cuando } L^F < L_C^F \quad (17)$$

$$\chi_2 = 1 - \frac{L_c^F}{2 \cdot L^F} \text{ cuando } L^F \geq L_C^F \quad (18)$$

donde L_C^F es la longitud de fibra mínima para cargar completamente una fibra, llamada longitud crítica y definida según el modelo de *shear lag* (Tucker & Liang, 1999) a partir de la Ecuación 19.

$$L_c^F = \frac{d^F \cdot \sigma_t^F}{2 \cdot \tau} \quad (19)$$

donde d^F es el diámetro de la fibra y τ la tensión interfacial.

La reordenación de la Ecuación 15 da lugar al concepto “factor de resistencia a tracción de la fibra” (*FTSF*) que representa la resistencia efectiva que es capaz de proporcionar un refuerzo, y se expresa como:

$$FTSF = \frac{\sigma_t^C - (1 - V^F) \cdot \sigma_t^{m*}}{V^F} = f_c \cdot \sigma_t^F \quad (20)$$

Este concepto ha sido utilizado en la tesis para estimar su capacidad predictiva.

2.2.4 Modelo de Kelly y Tyson

Kelly y Tyson (Kelly & Tyson, 1965) modelaron el comportamiento de la resistencia a tracción de materiales compuestos reforzados con fibras orientadas a partir de la siguiente expresión.

$$\sigma_t^C = \sum_i \left[\frac{\tau \cdot l_i^F \cdot V_i^F}{d^F} \right] + \sum_j \left[\sigma_t^F \cdot V_j^F \left(1 - \frac{\sigma_t^F \cdot d^F}{4 \cdot \tau \cdot l_j^F} \right) \right] + (1 - V^F) \cdot \sigma_t^{m*} \quad (21)$$

Este modelo reformula la regla de las mezclas agrupando las fibras por longitud de manera que cuanto mayor sea la fibra, mayor será su aporte. Además, separa el aporte de las fibras con longitudes inferiores a la longitud crítica, de las que presentan una longitud igual o superior a la crítica.

Cuando las fibras no están orientadas, se incorpora el factor de orientación al modelo.

$$\sigma_t^C = \chi_1 \left(\sum_i \left[\frac{\tau \cdot l_i^F \cdot V_i^F}{d^F} \right] + \sum_j \left[\sigma_t^F \cdot V_j^F \left(1 - \frac{\sigma_t^F \cdot d^F}{4 \cdot \tau \cdot l_j^F} \right) \right] \right) + (1 - V^F) \cdot \sigma_t^{m*} \quad (22)$$

Este modelo presenta cuatro incógnitas: χ_1 , τ , σ_t^F y L_c^F , que discriminará que fibras presentan características supercríticas o subcríticas. Bowyer y Bader propusieron un método que permitía la resolución de esta ecuación (Bowyer & Bader, 1972).

Esta ecuación se expresa en función de τ . En la elaboración de esta tesis, se ha reformulado la expresión de Kelly-Tyson para expresarla en función de la longitud crítica, obteniéndose la siguiente ecuación:

$$\sigma_t^C = \chi_1 \left(\sum_i \left[\frac{l_i^F \cdot V_i^F}{2 \cdot L_c^F} \right] + V_j^F \cdot \sum_j \left[\left(1 - \frac{L_c^F}{2 \cdot l_j^F} \right) \right] \right) \cdot \sigma_t^F + (1 - V^F) \cdot \sigma_t^{m*} \quad (23)$$

2.2.5 Regla modificada de las mezclas para el módulo

La regla modificada de las mezclas también puede aplicarse, al seguir el módulo de Young una evolución lineal al aumentar la cantidad de fibra, al modelado de esta propiedad. Su formulación para materiales semiorientados y reforzados con fibras cortas es:

$$E_t^C = \eta_e \cdot E_t^F \cdot V^F + E_t^m \cdot (1 - V^F) \quad (24)$$

donde E_t^C y E_t^m son el módulo del material compuesto y de la matriz, respectivamente, obtenidos experimentalmente; E_t^F es el módulo del refuerzo y η_e el factor de eficiencia. Asimismo, η_e es producto del factor de eficiencia de orientación η_0 y el factor de eficiencia de longitud η_l .

Esta ecuación presenta dos incógnitas: el módulo de Young de la fibra y el factor de eficiencia. El módulo de la fibra, podrá ser obtenido fácilmente a partir del modelo de Hirsch.

2.2.6 Modelo de Hirsch

El modelo de Hirsch (Hirsch, 1962), modela el módulo de Young de los materiales compuestos. Se deriva de los modelos serie y paralelo, y se formula como:

$$E_t^C = \beta \cdot (E_t^F \cdot V^F + E_t^m \cdot (1 - V^F)) + (1 - \beta) \cdot \frac{E_t^F \cdot E_t^m}{E_t^m \cdot V^F + E_t^F \cdot (1 - V^F)} \quad (25)$$

donde E_t^C y E_t^m son el módulo del material compuesto y de la matriz, respectivamente, obtenidos experimentalmente; E_t^F es el módulo del refuerzo y β es un parámetro que determina la eficiencia de transmisión de esfuerzos entre la fibra y la matriz. En la bibliografía se encuentra que valores de 0,4 se ajustan con el comportamiento de materiales compuestos con fibras cortas semialineadas.

2.2.7 Modelo de Cox y Krenchel

Una vez obtenido el módulo de Young de la fibra, utilizando la Ecuación 24 se podrá aislar η_e . No obstante, se necesitará de un modelo alternativo para la obtención de η_l y η_0 . A través del modelo de Cox y Krenchel (Cox, 1952; Krenchel, 1964) podrá obtenerse fácilmente η_l y consecuentemente, η_0 .

$$\eta_l = 1 - \frac{\tanh\left(\frac{\beta \cdot L^F}{2}\right)}{\frac{\beta \cdot L^F}{2}} \quad (26)$$

donde β es:

$$\beta = \frac{1}{r} \sqrt{\frac{E_t^m}{E_t^F \cdot (1 - \nu) \cdot L_n \sqrt{\pi/4 \cdot V^F}}} \quad (27)$$

siendo r el radio de las fibras, y ν el coeficiente de Poisson de la matriz.

2.2.8 Determinación del ángulo de orientación

Fukuda y Kawata (Fukuda & Kawata, 1974; Sanomura & Kawamura, 2003) estudiaron la orientación del refuerzo en el interior de la fibra asumiendo una distribución rectangular de la fibra en la matriz. La función de la distribución de la orientación de las fibras se expresa en la Ecuación 28.

$$\eta_0 = \begin{cases} 1/\alpha, & (0 \leq \alpha_0 \leq \alpha) \\ 0, & (\alpha < \alpha_0) \end{cases} \quad (28)$$

donde α es el ángulo de orientación medio, y α_0 el ángulo de orientación límite de la fibra.

El factor de eficiencia de orientación también puede expresarse como:

$$\eta_0 = \frac{\sin(\alpha_0)}{\alpha_0} \left(\frac{3 - \nu_m}{4} \frac{\sin(\alpha_0)}{\alpha_0} + \frac{1 + \nu_m}{4} \frac{\sin(3\alpha_0)}{3\alpha_0} \right) \quad (29)$$

De esta forma puede calcularse el ángulo de orientación medio de la fibra.

2.2.9 Modelización del módulo respecto el diámetro de la fibra

Se procedió al modelado del módulo de Young en función del diámetro de la fibra para determinar la influencia de éste en la rigidez del material. Para ello se reformuló la Ecuación 24 teniendo en cuenta el volumen de cada fibra que configura el refuerzo. A continuación se muestra la expresión utilizada:

$$E_t^c = \eta_e \sum_{i=1}^n V_i^F \cdot E_{ti}^F + (1 - V^F) \cdot E_t^m \quad (30)$$

donde E_{ti}^F es el módulo de Young de cada fibra y V_i^F la fracción volumétrica de cada fibra, calculada a partir de la siguiente ecuación:

$$V_i^F = \frac{r_i^2 \sum_{j=1}^m L_j \cdot n_j}{\sum_{i=1}^n r_i^2 \left(\sum_{j=1}^m L_j \cdot n_j \right)} \quad (31)$$

dónde r_i y L_j es el radio y la longitud de las fibras.

3 RESULTADOS

3.1 Semichemical fibres of *Leucaena collinsii* reinforced polypropylene: Macromechanical and micromechanical analysis

Publicada en Composites Part B: Engineering. Factor de impacto 2014: 2.983, posición 5 de 85 en ENGINEERING, MULTIDISCIPLINARY, 1er Cuartil.

DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.01.035>



Semichemical fibres of *Leucaena collinsii* reinforced polypropylene: Macromechanical and micromechanical analysis



L.A. Granda^a, F.X. Espinach^b, F. López^{c,d}, J.C. García^{c,d}, M. Delgado-Aguilar^a, P. Mutjé^{a,*}

^a Group LEPAMAP, Department of Chemical Engineering, University of Girona, C/M. Aurèlia Capmany, n°61, Girona, 17071, Spain

^b Design, Development and Product Innovation, Dpt. of Organization, Business Management and Product Design, University of Girona, C/M. Aurèlia Capmany, n°61, Girona, 17071, Spain

^c Chemical Engineering Department, Center for Research in Products Technology and Chemical Process (Pro²TecS), University of Huelva, Avda. 3 de marzo s/n. 21071 Huelva, Spain

^d Campus of International Excellence Agrifood (CeIA3), Huelva, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 6 October 2015

Received in revised form

9 November 2015

Accepted 6 January 2016

Available online 3 February 2016

Keywords:

A. Wood

A. Polymer-matrix composites (PMCs)

B. Mechanical properties

C. Analytical modelling

E. Injection moulding

ABSTRACT

Leucaena collinsii (LCN) is a fast growing legume. Due to the ability of legumes to fix nitrogen in the ground and the wide range of soils where they can grow up, *Leucaena* genus has been proposed for recovering deserted soils. Furthermore, the incorporation of fibres into the bosom of a polymeric matrix increases the tensile strength. This study examines the options of a treated fibre of *L. collinsii* to be added as reinforcement to a polypropylene matrix. The influence on the tensile properties of different percentages of coupling agent and reinforcement were studied. A local maximum for the tensile strength was noticed when increasing the amount of coupling agent up to 6% for 30% w/w LCN contents. Afterwards, a tensile strength characterisation for 20–50% w/w LCN contents with the same amount of coupling agent was performed. The fibres from the composite reinforced with a 30% of LCN were recovered by extraction. The theoretical tensile strengths for composites from 20 to 50% w/w LCN content were modelled using the fibre distribution of the 30% composite material and compared with the experimental results. A good correlation between experimental and theoretical values was confirmed.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Leucaena is a vegetal genus formed by 24 species of bushes and trees. They can be found in North and Central America, and belong to the legume family and Mimosoidea subfamily. Its growing is optimum in places with long warm seasons, although they have a big potential for growing in productive plantations with a wide range of weather and soil. The interest about the productivity in some of those species has increased due to the easy adaptability to the ecological conditions of Mediterranean climate [1].

It is believed that soil degradation, together with climate change are the primary causes of the more frequent floods, droughts and other environmental problems [2]. But the direct effects that soil degradation have on the environment are a reduction on the vegetative cover, a diminution of water quality and an enhancement of pests risk [3]. In Europe, a 16% of the total land area has been affected either by water or wind erosion [3], and *Leucaena*

genus characteristics provide different options to prevent that situation. In that sense, some authors have suggested the idea of using *Leucaena* in soil recovering [4,5] as it has a high biomass productivity as well as being able to grow in deserted soils [6]. This fact, jointly with the ability of legumes to fix nitrogen in the ground [7], makes *Leucaena* an interesting candidate for soil recovering applications. Other applications of *Leucaena* include fodder, which is the traditional application of the *Leucaena* genus. Another application is biomass production; beside the fact of its fast growing production, *Leucaena* wood has a caloric value of 10,000 cal/kg (almost the 40% of petroleum caloric value) [3].

Composites materials allow combining the properties from the materials formed by. In polymers is well known the use of glass (GF) and carbon fibres as reinforcement in order to increase its tensile strength and stiffness [8,9]. Although the high structural benefits those reinforcements provide, GF, the most frequently used reinforcement, presents some important issues. Healthwise, GF can cause dermatitis and breathing problems to people who stay in contact with it [10,11]. Besides, it is a very abrasive material which will reduce the life of machinery. Furthermore, GF perform a lower

* Corresponding author.

E-mail address: pere.mutje@udg.edu (P. Mutjé).

recyclability because of the high fragility of those fibres; moreover, the elimination of the residue by incineration is difficult, leaving an inorganic waste.

To reinforce polyolefin matrices with natural fibres (NF) such as sawdust is nowadays a common technology in decking production and automotive markets [12]. The environmental advantages on using natural fibres are noteworthy when compared with other reinforcements. For instance, NF allow agricultural residues like sawdust or pruning to be recycled [13]. Furthermore, the incineration of NF composites does not leave any waste. Additionally, the higher flexibility of the cellulose compared to GI, may offer economic advantages as it allows a higher recyclability. Finally, the low density of cellulosic fibres confers high specific properties [14,15]. On the other hand, there is an important drawback in reinforcing polyolefins with cellulose-based fibres. The polarity of the cellulose conferred by the hydroxyl groups hinders the interaction with non-polar matrices such as polypropylene (PP) or polyethylene (PE), which has a negative effect on the stress transmission from the matrices to the reinforcement [8]. The addition of maleic anhydride grafted polypropylene (MAPP) has been widely reported to solve that problem. The maleic anhydride part of that additive will react with the hydroxyl groups of the cellulose, creating ester bonds [16–18]. Otherwise, as the main constituent of MAPP is PP, the coupling agent diffuses correctly in the bosom of the polymeric matrix. These two facts make the MAPP a good coupling agent able to improve the interface matrix-reinforcement quality, allowing a better stress transmission and conferring greater strength to the material [19–22].

In this work, *Leucaena collinsii* (LCN) reinforcement was prepared and characterized. Mechanical properties of LCN composite materials were measured and evaluated when increasing the amount of MAPP. Right after, composite materials from 20 to 50% w/w of fibre were extruded with the 6% of MAPP. Then, the fibre from the 30% w/w reinforced composite was recovered by means of extraction and a micromechanical analysis was performed in order to estimate the orientation factor and the intrinsic tensile strength of the fibre. At the end, the micromechanical properties were used, together with a Kelly-Tyson modified equation (KT), to model the tensile strength of composites with other reinforcement quantities. The theoretical values were compared with the experimental ones proving the chance of using the fibre distribution of a composite with an intermediate percentage of reinforcement to acceptably model the tensile behaviour of composites with different amounts of reinforcement.

2. Experimental

2.1. Materials

Polypropylene Isplen PP090 K2M supplied by Repsol-YPF (Tarragona, Spain) was used as polymeric matrix; the reinforcement was obtained from a chemical and thermal treated fibre of LCN kindly supplied by the University of Huelva (Huelva, Spain); a maleic anhydride grafted polypropylene Epolene G3015 with a Mn of 24,800 Da, and an acid number of 15 mg KOH/g, supplied by Eastman Chemical Products (San Roque, Spain) was used as coupling agent between matrix and reinforcement.

Sodium hydroxide and anthraquinone were used in the fibre preparation. Sodium hydroxide was supplied by Scharlau, S.L. (Sentmenat, Spain), and anthraquinone by BASF (Barcelona, Spain).

Poly-DADMAC (pDADMAC) 0.001 N, used for the polarity determination, was supplied by BTG Instruments GmbH (Herrsching, Germany).

The decahydronaphthalene, also supplied by Scharlau, S.L. (Sentmenat, Spain), was used in the matrix extraction for recovering the reinforcement.

Unbleached kraft fibre from *Eucalyptus globulus* (hardwood) supplied by Torras papel S.A. (Zaragoza, Spain) was characterized for comparing its composition with LCN's.

The production and characterisation of the composite material followed the chart flow shown in Fig. 1.

2.2. Wood and fibre characterisation

It is known that wood is composed by lignin, extractives, hemicellulose and cellulose. The lignin and the extractives hinder the fibre-matrix interactions [23]. Otherwise, α -cellulose high crystallinity [24] lead that wood component to a higher reinforcing effect [25]. A characterisation following the regarding Tappi standards was carried out in order to know the amount of every component present in the LCN. Thus, it was possible to preview which treatment showed most promising for obtaining higher amounts of hydroxyl groups in the fibres surface as a pointer of a possibly good interface quality.

The extractives (fatty acids, resin acids, terpenes and waxes) were determined by extraction with ethanol–benzene following the Tappi standard T204 cm-97.

The mineral content of the wood quantification followed the standard Tappi T413 om-93.

The Kappa number was determined through the UNE 57-034-91.

Once determined the lignin content, the holocellulose amount was calculated through the difference between the total, the extractives and the lignin. α -cellulose quantification followed the Tappi standard T203 cm-99 which consisted on extracting the lignin and hemicellulose with sodium hydroxide.

The Kappa number from the fibre obtained after the preparation process explained below was characterised again, assuring the effectiveness of the treatment.

2.3. Evaluation of polarity

The polarity evaluation of the fibres was determined by titration of a powdered suspension of fibre with pDADMAC as cationic reagent added in excess. The excess of pDADMAC, which did not interact with the substrate, was measured by a streaming current detector, the Mutek (TM) Particle Charge Detector PCD-04 from BTG Instruments BmbH (Germany).

2.4. Fibre preparation

LCN wood was milled and subjected to thermal and chemical treatment with a 12.5% of sodium hydroxide solution and a 0.1% of anthraquinone at 180 °C during 60 min. Afterwards, it was shred and dried. Finally, the fibre was dried for 24 h at 80 °C to remove moisture.

An amount of fibre was saved in order to obtain the morphological distribution of the fibre before the compounding and injection processes and its chemical characterisation.

2.5. Composite materials extrusion and samples obtaining

The composites were obtained through high intensity kinetic mixing in a Gelimat mixer, where the materials were introduced at 300 rpm and, once inside the mixing chamber, the speed was increased to 2500 rpm. When the temperature of the blend reached over 190 °C, the material was discharged and turned to pellet in a knives mill.

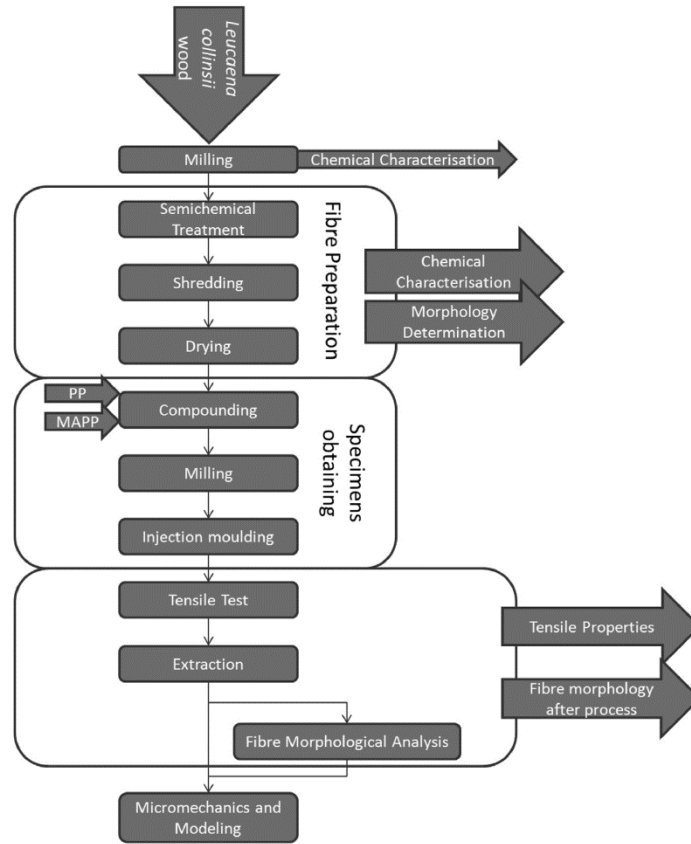


Fig. 1. Research process chart flow.

Finally, composite materials were injected according to standard ISO 527-1:2000 shape samples using a Meteor-40 injection machine. Later on, and before testing their tensile properties, the specimens were stabilized for 48 h into a climatic chamber.

Once the amount of coupling agent was set, composite materials were prepared with a 20, 30, 40 and 50% of LCN and a 6% of MAPP.

2.6. Tensile test

The methodology followed in this work was the standard ISO 527-1:2000. Ten samples of each composite formulation were tested to rupture, obtaining the maximum strengths and strains. The equipment used in this test was a dynamometer DTC-10 supplied by IDMttest (San Sebastián, Spain) equipped with a load cell of 5000 N.

2.7. Coupling agent optimization

The required amount of MAPP which drove to the highest enhancement on tensile strength was determined. With this aim, composite materials of polypropylene reinforced with a 30% of LCN

and a 0, 2, 4, 6 and 8% of MAPP (over the weight of fibre) were prepared and injected as standard dog bone specimens. Once tensile tested, the material with the percentage of MAPP which caused the highest improvement in the tensile strength was used to perform a macromechanical and a micromechanical analysis and modelling. That optimum percentage w/w_{fibre} was set for preparing the formulations which incorporated from 20 to 50 w/w % of fibre.

2.8. Reinforcement morphology determination

The fibre morphology distribution was determined before the mixing and after injection moulding. The lengths and widths of the fibres were measured by MorFi equipment following the standard ISO/FDIS 160652. MorFi renders arithmetic (l_a) and weight in length (l_w) lengths, which are calculated as follows:

$$l_a = \frac{\sum_i n_i \cdot l_i}{\sum_i n_i}; \quad l_w = \frac{\sum_i n_i \cdot l_i^2}{\sum_i n_i \cdot l_i} \quad (1)$$

To get the reinforcement from the bosom of the matrix, the composite was subjected to soxhlet extraction with

decahydronaphthalene, allowing the recuperation of the fibre by dissolving the matrix.

3. Results and discussion

It is known that the tensile strength of a composite material mainly depends on the matrix and reinforcement natures and properties, the dispersion and orientation of the reinforcement against load, the morphological characteristics of the reinforcement (aspect ratio) and the quality of the interface between fibre and reinforcement [26]. Consequently, the first step of this research was stabilising the chemical nature of the reinforcing fibres.

3.1. *L. collinsii* raw material and fibre characterization

The raw material was characterized before and after the thermal and chemical treatment. The results are shown in Table 1.

The holocellulose content, which is composed by cellulose and hemicellulose, of LCN was similar to hard woods such as *Eucalyptus globulus* [3] and higher than softwoods.

Regarding the α -cellulose contents, LCN offered a significantly lower content than both fibres that was compared with. α -celluloses are cellulose molecules which suffered a low degradation. Furthermore, they perform a high crystallinity which leads to higher intrinsic properties.

The lignin content of LCN was lower than both wood fibres; the difference was especially significant when compared with softwood fibres. The lignin content is a variable linked to the stiffness [27]. However, lignin reduces the bonding capacity between matrix and reinforcement.

The extractives in ethanol–benzene found in LCN were higher than either *Pine pinaster* or *Eucalyptus globulus*. Finally, the ashes content was low and similar to soft wood and hard wood.

Once the LCN raw material composition was determined, it was submitted to a soda-anthraquinone treatment. Table 2 shows the characterisation of LCN treated fibres and compares it with an industrial unbleached eucalyptus fibre.

LCN yield corresponds with the least's of semichemical pulps. The yield of the industrial eucalyptus unbleached kraft fibre, provided by the manufacturer, was lower than LCN's. This led to a higher degree of delignification (Kappa 14.1 vs Kappa 98.5). This could led to fibres with a higher stiffness, but lower bonding capacity than eucalyptus fibres [27].

In Table 2 can be seen that the polarity of LCN was approximately the same as *Eucalyptus globulus*. The polarity of the analysed PP resulted in a value of $0.065 \cdot 10^{-6} \mu\text{eq pDADMAC/g}_{\text{sample}}$. That big difference between the matrix and the fibre hindered spontaneous interactions between both components, leading to a bad interface [18].

The fibre length and diameter distributions and means were obtained through the morphological analysis. Fig. 2 shows the fibre length distribution before the compounding and after injection moulding in order to avoid further duplicities.

Table 1
Chemical composition of LCN compared with *Pine pinaster* and *Eucalyptus globulus*.

Components	LCN	Soft wood (<i>Pine pinaster</i>)	Hard wood (<i>Eucalyptus globulus</i>)
Holocellulose (%)	81.0	69.6	80.5
α -cellulose (%)	43.5	55.9	52.8
Lignin (%)	16.6	26.2	20.0
Extractives in ethanol–benzene (%)	4.70	2.57	1.15
Ashes (%)	0.50	0.54	0.56

Table 2
Properties of LCN treated fibres compared to industrial unbleached kraft eucalyptus fibres.

Property	LCN fibres	Eucalyptus fibres
Yield (%)	62.57	57.10
Kappa number	98.55	14.12
Polarity ($\mu\text{eq pDADMAC/g}_{\text{sample}}$)	62.5	58.7
Length (μm) ^a	589.9	583.7
Fibre diameter (μm)	21.2	19.8
Aspect Ratio (L/D) ^a	27.8	29.5
Viscosity (mPa·s)	983	927

^a Arithmetical average length values.

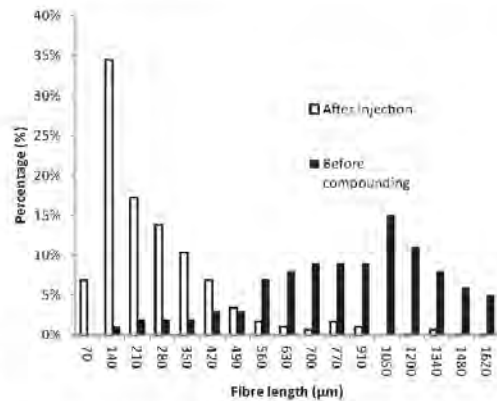


Fig. 2. Length distributions of LCN fibres before compounding and after injection.

It is known that the aspect ratio has influence in the mechanical properties of a composite, and aspect ratios above 10 are considered good values for short fibre reinforcements. The arithmetical mean length of LCN fibres was similar to a hardwood fibre such as *Eucalyptus*, as well as the fibre diameter. Both facts resulted in a good aspect ratio value (Table 2), which indicates good morphological properties.

As mentioned in the introduction, the different nature of hydrophobic PP and hydrophilic LCN fibres causes a poor improvement in the strength of the composite material when compared with PP [28]. This was corroborated by the wide differences between PP and LCN cationic demands, which result in a lack of spontaneous interactions between matrix and reinforcement. That phenomenon made necessary the use of coupling agents in order to achieve a correct stress transmission. The addition of MAPP can increase the composite material strength by improving the interface quality. However, the correct quantity added to the material should be set and controlled. Below, the MAPP was dosed to obtain the quantity of

MAPP that allowed the maximum enhancement on the tensile strength.

3.2. Dosage of MAPP coupling agent

The required amount of MAPP was determined by measuring the tensile strength of 30% reinforced composite materials which contained increasing quantities of coupling agent (0–8% w/w_{fibre}). Fig. 3 shows that the formulation which incorporated no MAPP shown a 16% of improvement in the tensile strength of the composite regarding PP's. This reinforcing effect was probably due to PP diffusion in the fibre porous surface, which allows mechanical anchoring, although uncoupled composites show a poor wettability of the fibres [29]. Adding increasing percentages of MAPP led to significant increases in the composite strength. This increase was fast for MAPP 2–4% w/w fibre and slower for higher MAPP percentages, locating an experimental local maximum for a MAPP content of 6%. Higher amounts of coupling agent caused a slight decrease in the tensile strength probably due to the self-entanglement of the MAPP chains rather than with the PP that could occur when there exists an excess of coupling agent, thus resulting in slippage [8,20,30–32].

The improvement on the tensile strength could be quantified as 34.3% or 56% when a 6% of coupling agent was added (over weigh of fibre) when compared with the same composite without coupling agent or the PP matrix.

The enhancement of composite strength was attributed to the improvement in the quality of the interface between matrix and reinforcement [33,34]. The interface bonding is improved by MAPP through two simultaneous reactions. Firstly, the polymeric chains of the MAPP entangle and co-crystallize with the PP matrix, which provides mechanical integrity to the host material [30]. Secondly, the maleic anhydride (MA) groups interact chemically with the functional groups on the fibre surface. Likely, the maleic anhydride group forms ester bonds and hydrogen bonds with the hydroxyl groups of the cellulose [35].

3.3. Macromechanical modelling

Composite materials with a good interface between the matrix and the reinforcement tend to show a lineal behaviour of the tensile strength against the fibre volume fraction [18,19,28,36]. In that sense, it is easy to hypostasize that the strength of the composites will be on the line defined between the matrix and the 30% composite strength, in accord with a rule of mixtures (RoM) [37] (Eq. (2)):

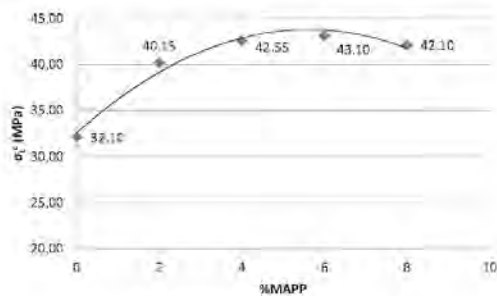


Fig. 3. Tensile strength vs MAPP content.

$$\sigma_t^c = f_c \cdot \sigma_t^f \cdot V^F + (1 - V^F) \cdot \sigma_t^m \quad (2)$$

where σ_t^c and σ_t^f are the maximum tensile strength of the composite and the fibre, respectively, σ_t^m the tensile strength of the matrix in the breaking point of the composite, V^F is the volumetric fraction of the fibre, and f_c is the compatibility factor. Anyway, with the experimental data at hand, we have one equation and three unknowns, the intrinsic strength of the fibre, the contribution of the matrix and the compatibility factor. While there are methods to measure σ_t^f , the size of the fibre makes this difficult or impossible to predict. The authors proposed, in a previous work, a fibre tensile strength factor (FTSF) [28,36–38], by rearranging the RoM (Eq. (3)).

$$FTSF = \frac{\sigma_t^c - (1 - V^F) \cdot \sigma_t^m}{V^F} = f_c \cdot \sigma_t^f \quad (3)$$

where the term $f_c \cdot \sigma_t^f$ is regarded with the fibres contribution to the composite tensile strength. Knowing σ_t^c , σ_t^f and V^F , FTSF is easily calculated and rendering a value of 102.2 MPa.

When representing $\sigma_t^c - (1 - V^F) \cdot \sigma_t^m$ in function of V^F , it results in straight line, where the slope of the line is equal to FTSF [28,36]. In this work, the 30% w/w FTSF value was used for calculating σ_t^f for composites reinforced from 20 to 50% w/w.

Fig. 4a shows the linear regression using the tensile strength data, and Fig. 4b the tensile strength calculated using the FTSF.

The differences between the results could be attributed to the way both methods incorporate the matrix contribution. The first predicting method is only based on the observed experienced that showed a lineal trend of the evolution of the tensile strength for composites which incorporate fibre contents below 60%. The second method uses the RoM to model the tensile strength discounting the matrix contribution and adding the net contribution of the reinforcement.

3.4. Analysis of the tensile strength

Following the 20, 40 and 50% w/w composites (with a 6% of MAPP content) were submitted to tensile test. The experimental data of tensile strength, strain at maximum force, matrix contribution to tensile strength, FTSF and toughness are shown in Table 3, jointly with the standard deviations (between brackets).

It was found that tensile strength almost doubled the matrix value when a 50% of LCN was added. This improvement indicated a good interface quality. Any treatment that promoted the reinforcement-matrix compatibility would also enhance the tensile strength [16]. For instance, the removal of extractives with NaOH from stone-ground wood (SGW) reinforced composites increased a 21% the tensile strength of the composite [28], rendering values of 68.1 MPa. However, GF reinforced PP correctly coupled with MAPP performs higher tensile strength. For instance, PP with a 40% of GF sized might perform 101.2 MPa, which represents an increasing ratio of 272% over the tensile strength of the matrix [28].

In Fig. 5 can be seen the linear increase of the tensile strength as the amount of reinforcement was raised.

That linear trend verifies the assumption exposed above, when predicting the tensile strength of the fibre by the lineal tendency that commonly show composite materials with similar amounts of fibre.

The average FTSF of LCN composites resulted in 102.7 MPa (Table 3). This value was slightly lower than the 111.24 MPa found in the case of old newspaper reinforced PP [39]. Regarding the SGW's FTSF value, it performed a factor of 132.35 MPa [28], which is about a 30% higher than LCN's. Thus, the tensile strength factor indicates

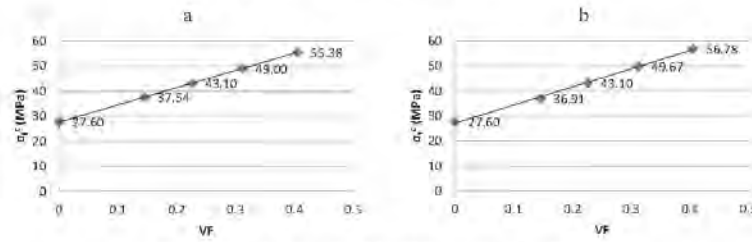


Fig. 4. Predicted tensile strength through lineal regression (a) and FTSF (b).

Table 3
Tensile properties of the polypropylene, and the composite materials reinforced with 20–50% w/w of fibre

	VF (%)	σ_t^c (MPa)	f_{max} (%)	$\sigma_t^{m^*}$ (MPa)	FTSF (MPa)	Toughness (kJ/m ²)
PP	0	27.6 (0.5)	9.50 (0.20)			–
PP+20%LCN+6%M	14.5	38.9 (0.8)	5.65 (0.50)	27.46	106.4	1628 (57)
PP+30%LCN+6%M	22.6	43.1 (1.4)	4.25 (0.30)	25.83	102.2	1433 (41)
PP+40%LCN+6%M	31.2	49.3 (1.0)	3.75 (0.30)	24.98	103.0	1302 (36)
PP+50%LCN+6%M	40.5	54.5 (0.9)	3.30 (0.30)	23.99	99.3	1216 (38)

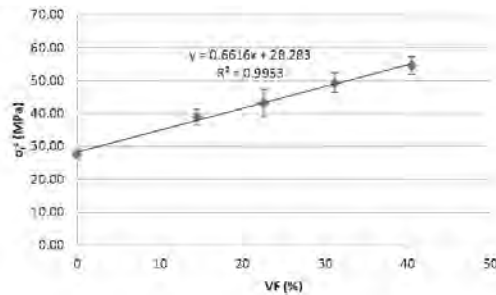


Fig. 5. Evolution of the tensile strength as the fibre volumetric fraction is raised.

that LCN has less strengthening potential than other fibres, and may be located in the low part from the typical values for woods.

Using the data obtained from the stress–strain tests of the matrix, it was possible to approximate the curve to a 4th degree polynomial and was used to compute the contribution of the matrix to the final strength of the composite. In the case of the PP used, the polynomial was:

$$\sigma_t^{m^*} = -0.0159 \cdot (e_f^c)^4 + 0.3712 \cdot (e_f^c)^3 - 3.3674 \cdot (e_f^c)^2 + 14.8953 e_f^c + 0.0493 \quad (4)$$

Table 3 shows decreasing values of $\sigma_t^{m^*}$ as the amount of fibre increases. That reduction of the matrix contribution to the tensile strength of the composite was not only due to the decrease of the volumetric fraction of the matrix, but also because the composite turned fragile when increasing amounts of fibre were incorporated, and consequently decreased the ability of the composite to deform without breaking.

Regarding the toughness evolution, no value was obtained for PP as it did not break during the test. Increasing LCN content diminished the composite material toughness. For instance, the 50% reinforced composite toughness value represents about the 74% of the 20% LCN one.

Comparing the macromechanical predictions with the experimental data, it can be seen that the lineal regression calculation performs a more accurate prediction than the FTSF one, performing values within the standard deviation tolerance in all fibre contents, excluding the 20% w/w of LCN case. The worse predicting accuracy of the FTSF might be due to the decreasing matrix contribution in the tensile strength shown in Table 3, as well as the differences on the length distribution between composites with different fibre content, being usually longer for lower contents and shorter for higher contents. The table shows that the 20% w/w composite strength was underestimated and the 40 and 50% w/w overestimated. With the intention to estimate the effect of the fibre length and matrix contributions on the tensile strength of the composite a micromechanical analysis was proposed.

The composite with a 6% of MAPP and a 30% of reinforcement was used to perform the micromechanical modelling and also to analyse the morphological properties of the fibres inside the composite.

3.5. Micromechanical modelling

The process of extraction and evaluation of the fibres morphology from the 30% w/w composite material needs specific equipment and takes long hours for each sample. Fig. 2 shows the length distributions of the fibres before the compounding and after the injection moulding.

It was found a noticeable change in the shape of the distribution, with a strong reduction of the mean length, as well as the percentage of long fibres. The global reduction of the fibres lengths could be attributed to the attrition phenomena and the high shear stress that the fibre was submitted during the processing [40,41]. It is known that fibre lengths are reduced when increasing the percentage of reinforcement, and consequently it is expected that the shape of the length distributions for composites with higher and lower reinforcement contents differ. However, the shortening effect observed when increasing the percentage of reinforcement is lower than that caused by attrition, observed when comparing the length before compounding and after injection.

In this work, only the morphological analysis of the 30% w/w composite was carried out and, later, the results were used to

model the tensile strength of the composites with other reinforcement contents.

One of the most accepted models that use the fibre length distribution is the Kelly-Tyson model [37,42] (Eq. (5))

$$\sigma_c^f = \chi_1 \left(\sum_i \left[\frac{\tau \cdot l_i^f \cdot V_i^f}{d^f} \right] + \sum_j \left[\sigma_i^f \cdot V_j^f \cdot \left(1 - \frac{\sigma_i^f \cdot d^f}{4 \cdot \tau \cdot l_i^f} \right) \right] + (1 - V^f) \cdot \sigma_c^{m^*} \right) \quad (5)$$

where l_i^f and d^f represent the fibre length and diameter, respectively, and finally, τ is the interfacial shear strength.

The original formula of Kelly-Tyson comes from the analysis of "Load transfer between matrix and fibre", where the critical length could be defined as:

$$l_c^f = \frac{d^f \cdot \sigma_i^f}{2 \cdot \tau} \quad (6)$$

where l_c^f is the critical length of the fibre, the minimum length that needs a fibre to get completely load.

As it can be observed in the Eq. (5), the Kelly-Tyson equation is function of τ , but it is possible to reformulate it, making it function of the critical length (l_c^f) [43]:

$$\sigma_c^f = \chi_1 \left(\sum_i \left[\frac{l_i^f \cdot V_i^f}{2 \cdot l_c^f} \right] + V_j^f \sum_j \left[1 - \frac{l_c^f}{2 \cdot l_i^f} \right] \right) \sigma_i^f + (1 - V^f) \cdot \sigma_c^{m^*} \quad (7)$$

Then, the unknowns are the orientation factor (χ_1), the critical length (l_c^f) and the intrinsic tensile strength of the fibre (σ_i^f).

In a previous section the interface between fibre and matrix was optimized for a 30% w/w of fibre. This allows us to make the hypothesis that the interface would be practically optimal. Then, a modified rule of mixtures (Eq. (2)) was used to compute the intrinsic strength of the fibres (σ_i^f):

In the case of very good interfaces, as it seems to be the case, f_c could be supposed to be 0.2 [44]. Hence, the intrinsic tensile strength of the fibre was evaluated and resulted on 511.1 MPa. Following the same logic, the interfacial shear strength was calculated by the Von Misses criteria ($\tau = \sigma_i^f / 3^{1/2}$), obtaining a value of 15.935 MPa. Previous studies show that wood fibre reinforced PP composites, with optimized MAPP contents, rendered interfacial shear strengths very similar to Von Misses predictions.

Once known τ , σ_i^f and d^f , it was possible to use Eq. (6) to predict a critical length value of 337 μm . Then, with all the data, Eq. (7) was used to obtain a value for the orientation factor. Using a doubly weighted length, the orientation factor was 0.289. It is known that the orientation factor has a strong dependency on the equipment used in the material transformation. Using the same equipment, the orientation factor rendered values between 0.25 and 0.35 in other studies [8,45–47].

Table 4
Theoretical tensile strength modelled by Kelly-Tyson and experimental values.

	V ^f (%)	σ_c^f (Mpa)	σ_c^{KT} (Mpa)
PP+20%LCN+6%M	14.5	38.9 (0.8)	38.34
PP+30%LCN+6%M	22.6	43.1 (1.4)	43.10
PP+40%LCN+6%M	31.2	49.3 (1.0)	49.12
PP+50%LCN+6%M	40.5	54.5 (0.9)	55.70

Right after, the micromechanical properties were used, jointly with Eq. (7), for modelling the tensile strength of the other composite materials (σ_c^{KT}). The fibre distribution used was the one obtained from the 30% w/w. Table 4 shows the obtained results, along with the experimental ones:

The modelled results showed a good correlation with the experimental ones. The most different case was the one related with the composite reinforced with a 50% of fibre. The cause of the differences could be mainly attributed to differences in the fibre distribution respect the composite reinforced with a 30% w/w.

In general, the theoretical tensile strength obtained from the micromechanical modelling shows, regarding the experimental data, closer values than the ones obtained through the lineal regression between two points calculated above. However, the tensile strength of the composite which incorporates a 50% w/w of LCN obtained through lineal regression showed more accurate results than the obtained through micromechanical modelling. That higher deviation might be due to the differences in the fibre distribution.

4. Conclusions

LCN semi-chemical fibres exhibit a good behaviour reinforcing polypropylene matrixes. This offers an interesting and more environmentally friendly alternative to burning the pruning of that plant, which is nowadays practice. This would push up the value of the pruning, as could be used in goods producing.

It was observed that the tensile strength enhanced as the coupling agent dosage increased up to 6%. Higher percentages of MAPP caused shrinkage of the tensile strength of the composite. The mainspring of this phenomenon is the cross-linking between the same maleic anhydride grafted polypropylene molecules.

A macromechanical modelling was performed for predicting the maximum tensile strength of the fibre through following two different methodologies. The first one considered that the evolution of the tensile strength follows a lineal trend. The second was based on the FTSE. It was found that the lineal tendency predicting model was more accurate than the one which used the FTSE. This is a fast and cheap way to predict the tensile strength behaviour, although you have to obtain very good experimental data.

A lineal evolution of the tensile strength was confirmed, which indicated that the produced composites had a very good interface and good fibre dispersion inside the matrix. The addition of a 50% of LCN enhanced the tensile strength a 97% regarding the matrix one.

The morphological distribution measured in the 30% w/w composite was used for modelling the maximum tensile strength of other reinforcement quantities. It was found that there exists a good correlation between theoretical and experimental data. It was also observed that the orientation factor and the interfacial shear strength were the micromechanical properties that had a higher impact on the composite strength prediction. Hence, seems possible to use the morphological data of a composite material with intermediate reinforcement percentages for modelling the behaviour of other percentages through micromechanics using the Kelly-Tyson formula.

The prediction of the tensile strength through micromechanical modelling was the most accurate, except for the 50% w/w of LCN, probably due to the higher differences with the 30% w/w fibre distribution's.

Acknowledgement

We hereby thank the help from the renewal resources and environmental pollution technologies research group from the University of Huelva, and specially his chief researcher, Dr.

Francisco Lopes Baldovin, for providing us with the *Leucaena colinsii* biomass, and their invaluable advice.

References

- [1] Rout GK, Samantaryay S, Das P. Chromium, nickel and zinc tolerance in *Leucaena leucocephala* (K8). *Silvae Genet* 1999;48:151–7.
- [2] Tao FL, Yokozawa M, Hayashi Y, Lin ED. A perspective on water resources in China: interactions between climate change and soil degradation. *Clim Change* 2005;68:169–97. <http://dx.doi.org/10.1007/s10584-005-6013-1>.
- [3] Lopez F, Garcia MM, Yanez R, Tapias R, Fernandez M, Diaz MJ. *Leucaena* species valoration for biomass and paper production in 1 and 2 year harvest. *Bioresour Technol* 2008;99:4846–53. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2007.09.048>.
- [4] Sharma NK, Singh PN, Tyagi PC, Mohan SC. Effect of leucaena mulch on soil-water use and wheat yield. *Agric Water Manag* 1998;35:191–200. [http://dx.doi.org/10.1016/S0378-3774\(97\)00047-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0378-3774(97)00047-4).
- [5] Vanlauwe B, Sangina N, Méréx R. Recovery of leucaena and dactyloctenium residue nitrogen-15 in alley cropping systems. *Soil Sci Soc Am J* 1998;62:454–61.
- [6] Diaz MJ, Garcia MM, Eugenio ME, Tapias R, Fernandez M, Lopez F. Variations in fiber length and some pulp chemical properties of *Leucaena* varieties. *Ind Crops Prod* 2007;26:142–50. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2007.02.003>.
- [7] Mugwe J, Mucheru-Muna M, Mugendi D, Kung'u J, Bationo A, Mairura F. Adoption potential of selected organic resources for improving soil fertility in the central highlands of Kenya. *Agrofor Syst* 2009;76:467–85. <http://dx.doi.org/10.1007/s10457-009-9217-y>.
- [8] Lopez JP, Mendez JA, El Mansouri NE, Mutje P, Vilaseca F. Mean intrinsic tensile properties of stone ground wood fibers from softwood. *Bioresour* 2011;6:5037–49.
- [9] Hesser F. Environmental advantage by choice: ex-ante LCA for a new Kraft pulp fibre reinforced polypropylene composite in comparison to reference materials. *Compos Part B Eng* 2015;79:197–203. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.04.038>.
- [10] Wang BJ, Lee JY, Wang RC. Fiberglass dermatitis: report of two cases. *J Formos Med Assoc* 1993;92:755–8.
- [11] Donaldson K, Tran CL. An introduction to the short-term toxicology of respirable industrial fibres. *Mutat Res Mol Mech Mutagen* 2004;553:5–9. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mrfmmm.2004.06.011>.
- [12] Carus AM, Eder A, Dammner L, Korte H, Scholz L, Essel R, et al. Wood-Plastic composites (WPC) and natural fibre composites (NFC): European and global markets 2012 and future trends in automotive and construction. 2015.
- [13] Reizach R, Espinach FX, Franco-Marques E, de Cartagena FR, Pellicer N, Tresserras J, et al. Modeling of the tensile moduli of mechanical, thermo-mechanical, and chemi-thermo-mechanical pulps from orange tree pruning. *Polym Compos* 2013;34:1840–6. <http://dx.doi.org/10.1002/polb.22589>.
- [14] Ku H, Wang H, Pattarachaiyakoo P, Trada M. A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites. *Compos Part B Engineering* 2011;42:856–73. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2011.01.010>.
- [15] Kumar V, Tyagi L, Sinha S. Wood flour-reinforced plastic composites: a review. *Rev Chem Eng* 2011;27:253–64. <http://dx.doi.org/10.1515/revce.2011.006>.
- [16] Bledzki AK, Gassan J. Composites reinforced with cellulose based fibres. *Prog Polym Sci* 1999;24:221–74. [http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6700\(98\)00018-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6700(98)00018-5).
- [17] Mohanty AK, Misra M, Hinrichsen G. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: an overview. *Macromol Mater Eng* 2000;276:1–24. [http://dx.doi.org/10.1002/\(sici\)1439-2054\(20000301\)276:1<1::aid-mame1>3.0.co;2-w](http://dx.doi.org/10.1002/(sici)1439-2054(20000301)276:1<1::aid-mame1>3.0.co;2-w).
- [18] Mendez JA, Vilaseca F, Pelach MA, Lopez JP, Barbera L, Turon X, et al. Evaluation of the reinforcing effect of ground wood pulp in the preparation of polypropylene-based composites coupled with maleic anhydride grafted polypropylene. *J Appl Polym Sci* 2007;105:3588–96. <http://dx.doi.org/10.1002/app.26426>.
- [19] Franco-Marques E, Mendez JA, Pelach MA, Vilaseca F, Bayer J, Mutje P. Influence of coupling agents in the preparation of polypropylene composites reinforced with recycled fibers. *Chem Eng J* 2011;166:1170–8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2010.12.031>.
- [20] Beg MDH, Pickering KL. Mechanical performance of Kraft fibre reinforced polypropylene composites: influence of fibre length, fibre beating and hygrothermal ageing. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2008;39:1748–55. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2008.08.003>.
- [21] Sain M, Subara P, Law S, Boulloux A. Interface modification and mechanical properties of natural fiber-polyolefin composite products. *J Reinf Plast Compos* 2005;24:121–30. <http://dx.doi.org/10.1177/0731684405041717>.
- [22] Zabbizadeh SM, Ebrahimi G, Enayati AA. Effect of compatibilizer on mechanical, morphological, and thermal properties of chemi-mechanical pulp-reinforced PP composites. *J Thermoplast Compos Mater* 2011;24:221–31. <http://dx.doi.org/10.1177/0892705710387048>.
- [23] Mutje P, Girones J, Lopez A, Llop MF, Vilaseca F. Hemp strands: PP composites by injection molding: effect of low cost physico-chemical treatments. *J Reinf Plast Compos* 2006;25:313–27. <http://dx.doi.org/10.1177/0731684406059784>.
- [24] Betteieb F, Khiri R, Dufresne a, Mhenni MF, Pataux JL, Boufi S. Nanofibrillar cellulose from *Posidonia oceanica*: properties and morphological features. *Ind Crops Prod* 2015;72:97–106. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.12.060>.
- [25] Asim M, Abdan K, Jawaid M, Nasir M, Dashtizadeh Z, Isbak MR, et al. A review on pineapple leaves fibre and its composites. *Int J Polym Sci* 2015;2015:1–17.
- [26] Vilaseca F, Valadez-Gonzalez A, Herrera-Franco PJ, Pelach MA, Lopez JP, Mutje P. Biocomposites from abaca strands and polypropylene. Part I: evaluation of the tensile properties. *Bioresour Technol* 2010;101:387–95. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2009.07.066>.
- [27] Neagu RC, Gamstedt EK, Berthold F. Stiffness contribution of various wood fibers to composite materials. *J Compos Mater* 2006;40:663–99. <http://dx.doi.org/10.1177/0021988305055276>.
- [28] Lopez JP, Mendez JA, Espinach FX, Julian F, Mutje P, Vilaseca F. Tensile strength characteristics of polypropylene composites reinforced with stone ground-wood fibers from softwood. *Bioresour* 2012;7:3188–200.
- [29] Vilaseca F, Lopez A, Llauro X, Pelach MA, Mutje P. Hemp strands as reinforcement of polystyrene composites. *Chem Eng Res Des* 2004;82:1425–31. <http://dx.doi.org/10.1205/cerd.82.11.1425.52038>.
- [30] Sanadi AR, Caulfield DF, Jacobson RE, Rowell RM. Renewable agricultural fibers as reinforcing fillers in plastics – mechanical-properties of kenaf fiber-polypropylene composites. *Ind Eng Chem Res* 1995;34:1889–96. <http://dx.doi.org/10.1021/ie00044a041>.
- [31] Rana AK, Mandal A, Mitra BC, Jacobson R, Rowell R, Banerjee AN. Short jute fiber-reinforced polypropylene composites: effect of compatibilizer. *J Appl Polym Sci* 1998;69:329–38. [http://dx.doi.org/10.1002/\(sici\)1097-4628\(19980711\)69:2<329::aid-app14>3.3.co;2-d](http://dx.doi.org/10.1002/(sici)1097-4628(19980711)69:2<329::aid-app14>3.3.co;2-d).
- [32] Beg MDH, Pickering KL. Reprocessing of wood fibre reinforced polypropylene composites. Part I: effects on physical and mechanical properties. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2008;39:1091–100. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2008.04.013>.
- [33] Kazayawoko M, Balatinez JJ, Matuana LM. Surface modification and adhesion mechanisms in woodfiber-polypropylene composites. *J Mater Sci* 1999;34:6189–99. <http://dx.doi.org/10.1023/a:1004790409158>.
- [34] Keener TJ, Stuart RK, Brown TK. Maleated coupling agents for natural fibre composites. *Compos Part A-Appl Sci Manuf* 2004;35:357–62. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2003.09.014>.
- [35] Doan TTL, Gao SL, Mader E. Jute/polypropylene composites I. Effect of matrix modification. *Compos Sci Technol* 2006;66:952–63. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.08.009>.
- [36] Reizach R, Espinach FX, Arbat G, Julián F, Delgado-Aguilar M, Puig J, et al. Tensile properties of polypropylene composites reinforced with mechanical. *Thermomech Chem-Thermomech Pulps Orange Pruning* 2015;10:4544–56.
- [37] Thomason JL. Interfacial strength in thermoplastic composites – at last an industry friendly measurement method? *Compos Part A-Appl Sci Manuf* 2002;33:1283–8. [http://dx.doi.org/10.1016/S1359-835X\(02\)00150-1](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-835X(02)00150-1).
- [38] Lopez JP, Girones J, Mendez JA, Pelach MA, Vilaseca F, Mutje P. Impact and flexural properties of stone-ground wood pulp-reinforced polypropylene composites. *Polym Compos* 2013;34:842–8. <http://dx.doi.org/10.1002/polb.22486>.
- [39] Serrano A, Espinach FX, Tresserras J, Pellicer N, Alcalá M, Mutje P. Study on the technical feasibility of replacing glass fibers by old newspaper recycled fibers as polypropylene reinforcement. *J Clean Prod* 2014;65:489–96. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.10.003>.
- [40] Bourmaud A, Baley C. Investigations on the recycling of hemp and sisal fibre reinforced polypropylene composites. *Polym Degrad Stab* 2007;92:1034–45. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polyndegradstab.2007.02.018>.
- [41] Karmaker AC, Youngquist JA. Injection molding of polypropylene reinforced with short jute fibers. *J Appl Polym Sci* 1996;62:1147–51. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(199612\)62:8<1147::AID-APP2>3.0.CO;2-I](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(199612)62:8<1147::AID-APP2>3.0.CO;2-I).
- [42] Kelly A, Tyson WR. Tensile properties of fibre-reinforced metals – copper/tungsten and copper/molybdenum. *J Mech Phys Solids* 1963;13:329. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-5096\(65\)90035-9](http://dx.doi.org/10.1016/0022-5096(65)90035-9).
- [43] Lee K-Y, Atomaki Y, Berglund LA, Oksman K, Bismarck A. On the use of nanocellulose as reinforcement in polymer matrix composites. *Compos Sci Technol* 2014;105:15–27. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2014.08.032>.
- [44] Sanadi AR, Rowell RM, Young RA. Evaluation of wood-thermoplastic-interphase shear strengths. *J Mater Sci* 1993;28:6347–52.
- [45] Reizach R, Franco-Marques E, El Mansouri NE, de Cartagena FR, Arbat G, Espinach FX, et al. Micromechanics of mechanical, thermo-mechanical, and chemi-thermo-mechanical pulp from orange tree pruning as polypropylene reinforcement: a comparative study. *Bioresour* 2013;8:3231–46.
- [46] Vallejos ME, Espinach FX, Julian F, Torres I, Vilaseca F, Mutje P. Micro-mechanics of hemp strands in polypropylene composites. *Compos Sci Technol* 2012;72:1209–13. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.04.005>.
- [47] Serrano A, Espinach FX, Julian F, del Rey R, Mendez JA, Mutje P. Estimation of the interfacial shear strength, orientation factor and mean equivalent intrinsic tensile strength in old newspaper fiber/polypropylene composites. *Compos Part B Eng* 2013;50:232–8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.02.018>.

3.2 Semichemical fibres of *Leucaena collinsii* reinforced polypropylene composites: Young's Modulus analysis and fibre diameter effect on the stiffness

Publicada en Composites Part B: Engineering. Factor de impacto 2014: 2.983, posición 5 de 85 en ENGINEERING, MULTIDISCIPLINARY, 1er Cuartil.

DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.02.023>



Semichemical fibres of *Leucaena collinsii* reinforced polypropylene composites: Young's modulus analysis and fibre diameter effect on the stiffness



L.A. Granda ^{a,*}, F.X. Espinach ^b, J.A. Méndez ^a, J. Tresserras ^b, M. Delgado-Aguilar ^a,
P. Mutjé ^a

^a Group LEPAMAP, Department of Chemical Engineering, University of Girona, C/M. Aurèlia Capmany, n° 61, Girona 17071, Spain

^b Design, Development and Product Innovation, Dpt. of Organization, Business Management and Product Design, University of Girona, C/M. Aurèlia Capmany, n° 61, Girona 17071, Spain

ARTICLE INFO

Article history:
Received 15 December 2015
Received in revised form
8 January 2016
Accepted 10 February 2016
Available online 21 February 2016

Keywords:

A. Wood
A. Polymer-matrix composites (PMCs)
B. Mechanical properties
C. Analytical modelling
E. Injection moulding

ABSTRACT

Leucaena genus offers environmental benefits related with soil recovering. The use of natural fibres as reinforcement in composites materials is a current technology for strengthening and stiffening polymeric materials. Besides, some authors suggest the idea that the diameter has a strong influence on the material stiffness. The material's stiffness is one of the most important design parameters. This work studies the *Leucaena collinsii* influence on the polypropylene composite materials stiffness. A tensile test was performed for measuring the Young's moduli from composite materials reinforced with 20–50% of fibre. Furthermore, the diameter influence on that property has been studied through modelling. The mechanical results show a high *L. collinsii* stiffness contribution, increasing its stiffness a 400%. The fibre intrinsic Young modulus was located in the high range of natural fibre's intrinsic Young's modulus. The fibre diameter rendered little influence on the fibre intrinsic stiffness.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

One of the most relevant material properties when designing structural applications are the dimensional stability and the stiffness [1], as it is frequently pretended that the designs suffer low deformation during its application. The Young's modulus measures the average slope in the elastic region [1], which is related with the stiffness and is experimentally measured between the strain interval of 0.05–0.25%.

In a composite material, the resulting Young's modulus is mainly related with the volumetric fraction of the fibre in the composite material, the matrix Young's modulus and the intrinsic Young's modulus of the fibre. Despite it is difficult or in some cases impossible to measure the intrinsic Young's modulus of short fibres nowadays, it is easy to calculate it by the application of different models. The most frequently used are the modified rule of mixtures (RoM), the Hirsch model and Halpin–Tsai equations.

The combined properties between matrix and reinforcement in polymer composite materials offer different advantages such as

good specific properties which led them, especially when reinforced with mineral fibres (glass fibres), to have a strong presence in aerospace, automotive, construction and sporting industry [2].

The addition of wood fibres is an industrial mechanism to increase the stiffness as well as the strength by combining the properties of each phase. The main application sectors are construction and automotive [3]. Nevertheless, it has been proved that they can also be used in structural applications like in pump producing [4], or in rope making [5].

A great number of studies about using wood fibres for reinforcing thermoplastic polymeric matrixes can be found in the literature [6–11]. Although natural fibres perform a reasonably good enhancement on the composite material mechanical properties, they show lower reinforcement effect than mineral fibres such as glass fibres (GF) [12]. However, the higher flexibility of natural fibres when compared with glass fibres leads them to a higher recyclability [13], fact that is gaining importance as an environmental benefit.

Regarding the matrix, the use of thermoplastic polymers has a clear environmental advantage when compared with thermosets. The non-existing chemical bonds between different polymeric chains allow the material to be melted and recycled [2]. Nevertheless, thermoset polymers allow an easy fibre orientation,

* Corresponding author.

E-mail address: luisangel.granda@udg.edu (L.A. Granda).

alignment and to obtain different textile structures when working with bast fibres [14,15]. It is also noteworthy that natural fibres have been also studied as reinforcement in ceramic matrixes composites, especially destined to building and constructive applications [16,17].

In the literature are different works that evaluate the fibre diameter influence on the fibre intrinsic Young's modulus. Apparently, the fibre diameter is strongly linked with the intrinsic tensile stiffness of the fibre [18–21]. However, other studies, which analyse the Young's moduli of fibres with different diameters, show that the fibre stiffness is not influenced by the fibre diameter [22], due to variation in the cellulose content for the location randomness, besides the crack defects along every fibre.

Although the wide range of fibres studied for reinforcing composite materials, regarding *Leucaena collinsii* (LCN), no previous works have been published using it in composites materials production. Despite not being studied in that field, the fast growing characteristics on poor soils of *Leucaena* genus [23], together with the ability of legumes to fix nitrogen in the ground, have proved that they show good soil recovering characteristics [24–26]. This big environmental potential has led some authors to investigate the use of *Leucaena* genus in different fields such as papermaking and biomass production [27].

In this work, LCN semichemical fibres coming from pruning residues was used as reinforcement in thermoplastic composite production. Besides, composite's Young's moduli were measured through tensile test in order to analyse the stiffness evolution when increasing the LCN content. Furthermore, the intrinsic Young's modulus of the fibre composite reinforced with a 30% w/w was studied, as well as the orientation angle of the fibres in the bosom of the matrix. Additionally, and in order to corroborate the fibre diameter influence on that property, a diameter modelling was performed.

2. Materials and methods

2.1. Materials

Polypropylene PP090 K2M, used as polymeric matrix, was kindly supplied by Repsol-YPF (Tarragona, Spain).

The reinforcement was obtained from subjecting a *L. collinsii* fibre supplied by University of Huelva (Huelva, Spain) to a chemical and thermal treatment.

In order to improve the interface quality of the composite material, a maleic anhydride grafted polypropylene was used. It was an Epolene G3015 supplied by Eastman Chemical Products (San Roque, Spain). It had a 24,800 Da Mn and a 15 mg KOH/g acid number.

Decahydronaphthalene, supplied by Scharlau, S.L. (Sentmenat, Spain) was used as solvent in the polypropylene extraction for recovering the fibres from the samples.

2.2. Composite and sample obtaining

A kinetic mixer was used for obtaining the composite material. The materials were introduced through the machine's feeder at 300 rpm and, after the fibre and matrix were inside the mixing room, the speed was enhanced to 2500 rpm. When the blend temperature exceeded 190 °C, the composite was discharged and turned to pellet in a knives mill. Composite materials with fibre contents from 20 to 50% were obtained. All the composites added a 6% of MAPP w/w_{fibre}. From now on the materials will be referred as PP + XLCN + 6M, were PP is the matrix, X is the weight percentage of LCN fibres, and 6M the 6% of MAPP.

Afterwards, the composite materials were injected according to ISO 527-1:2000 shape specimens standard with a Meteor-40 injection machine.

The samples were stabilized for 48 h in a climatic chamber at 23 °C and 50% of relative humidity.

2.3. Tensile test

The standard ISO 527-1:2000 was followed in this study. For every material, ten samples were tested to tensile in a DSC-10 dynamometer supplied by IDMtest (San Sebastián, Spain) for determining the Young's modulus. An MFA 2 extensometer was used for a more precise deformation measurement.

2.4. Fibre morphology determination

The fibre diameter and length were determined after injection moulding. The fibres were recovered from the composite material samples by extracting the polypropylene matrix with decahydronaphthalene. The lengths and diameters were measured following the standard ISO/FDIS 160652 by a MorFi equipment.

3. Results and discussion

3.1. Young's modulus analysis

As it is found in the literature, the addition of more rigid and not soluble components to a polymer matrix, increases the composite material stiffness [8,28–30].

Table 1 shows the measured Young's moduli and the strain when the stress is maximum obtained by tensile test. The standard deviations are given inside brackets.

Table 1 shows that the incorporation of LCN increases the stiffness of the material, performing an enhancement of 400% when a 50% of fibre was added. This phenomenon was due to the addition of a more rigid phase than the matrix [31]. Some authors also suggest that the reinforcement impedes the mobility of the polymers, resulting in an enhancement on the composite material stiffness [8].

Although the reasonably high improvement on the stiffness that LCN confers to the composite when compared with soft ground wood fibres [32], or with old newspaper fibres reinforced composites [33], GF composites render higher Young's modulus values. For example, tensile samples of PP reinforced with a 30% w/w of GF performed a Young's modulus of 5.6 GPa [4], a slightly higher result than the one obtained in this study with a 40% w/w of LCN.

Fig. 1 shows the lineal evolution of the stiffness when increasing contents of LCN were added.

It is foreseeable that the flexural properties of the material will follow a lineal tendency between the same studied percentages [34], although the flexural moduli are expected to be lower than the ones found by tensile test [8].

The lineal evolution of that property is related to a lineal contribution of each component that forms the composite material.

Table 1
Fibre volumetric fractions, Young's modulus and deformation experimental results.

	V _f (%)	E _f (GPa)	ε _f (%)
PP	0	1.5 (0.1)	9.5 (0.2)
PP + 20LCN + 6M	14.5	3.6 (0.2)	5.7 (0.5)
PP + 30LCN + 6M	22.6	4.3 (0.1)	4.3 (0.3)
PP + 40LCN + 6M	31.2	5.4 (0.2)	3.8 (0.3)
PP + 50LCN + 6M	40.5	6.0 (0.2)	3.3 (0.3)

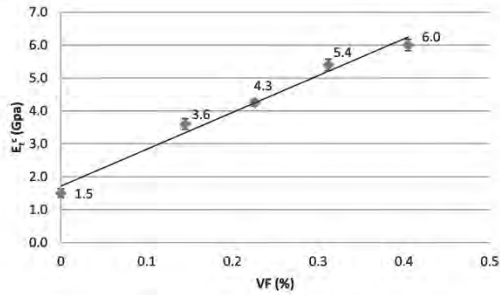


Fig. 1. Young's modulus evolution of LCN reinforced PP composites.

Therefore, it can be modelled by a lineal model such as a modified rule of mixtures (RoM), which is expressed as:

$$E_c^c = \eta_e \cdot E_t^f \cdot V^f + (1 - V^f) \cdot E_t^m \quad (1)$$

where E_c^c and E_t^m are the composite and the matrix Young's modulus, respectively; E_t^f is the fibre intrinsic Young's modulus, V^f the fibre volumetric fraction and η_e the efficiency factor.

In accordance with the stiffness evolution, Fig. 2 shows a decreasing tendency of the deformation. Polypropylene shows a deformation of 9.5%. The addition of a 50% of LCN dropped the composite strain to values of 3.3%, which approximately represents a third part of the matrix deformation.

Fig. 2 shows the evolution of that property. It can be seen that this time the evolution does not approximate to a lineal regression.

The second order polynomial evolution of that property is probably related with the combined phenomena of the mobility reduction because of the increasing addition of a rigid reinforcement, and the enhancing interfacial surfaces created in the bosom of the composite material.

3.2. Intrinsic fibre Young's modulus calculation

The E_t^f and the micromechanical parameters such as length efficiency factor (η_l) and the orientation efficiency factor (η_o) were calculated for the composite reinforced with a 30% w/w of fibre. That, subsequently, allows modelling E_c^c against the diameter size.

Eq. (1) offers two unknowns that cannot be measured experimentally: E_t^f and η_e . However, E_t^f might also be calculated through the Hirsch model [35]:

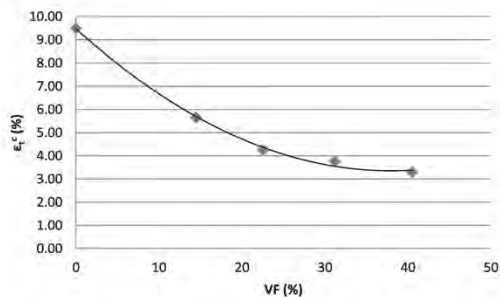


Fig. 2. Deformation evolution of LCN reinforced PP composites.

$$E_c^c = \beta \cdot (E_t^f \cdot V^f + E_t^m \cdot (1 - V^f)) + (1 - \beta) \cdot \frac{E_t^f \cdot E_t^m}{E_t^m \cdot V^f + E_t^f \cdot (1 - V^f)} \quad (2)$$

where β is a parameter which determines the stress transmission efficiency between the fibre and the matrix. Literature says a β value of 0.4 agrees with a semi aligned fibres composite material mechanical behaviour [36]. This value was also used in this particular work for the fibre intrinsic Young's modulus calculation.

The resolution of Eq. (2) results in E_t^f of 29.8 GPa. The natural fibres intrinsic Young's modulus obtained through modelling found in literature are located into a range from 20 to 30 GPa [28,32,37]. Hence, the intrinsic stiffness of LCN is placed in the high end of that range. However, that value is clearly lower than GF's, around 70 GPa [32]. Thereafter, η_e was easily calculated by using Eq. (1), which rendered a value of 0.47.

Furthermore, η_e can be expressed as the length efficiency (η_l) and the orientation efficiency factors (η_o) product.

The length efficiency factor may be calculated by Cox–Krenchel model, which is expressed as follows [38]:

$$\eta_l = 1 - \frac{\tanh\left(\frac{\beta \cdot L^f}{2}\right)}{\frac{\beta \cdot L^f}{2}} \quad (3)$$

where L^f is the weighted fibre length and β the stress concentration rate at the end of the fibres coefficient, expressed in Eq. (4):

$$\beta = \frac{1}{r} \sqrt{\frac{E_t^m}{E_t^f \cdot (1 - \nu_m) \cdot \ln\left(\sqrt{\frac{\pi}{4 \cdot V^f r}}\right)}} \quad (4)$$

where r is the radius mean of the fibre and ν_m the Poisson coefficient. A value of 0.36 was used as Poisson coefficient [39].

Thus, η_l results in 0.78. Hence, η_o rendered a value of 0.60, and is related with the fibre orientation. Fukuda and Kawata [40,41] studied the fibre orientation inside a matrix assuming a rectangular distribution of the discontinuous phase inside the matrix, which can also be called square packing. The orientation distribution function is represented by Eq. (5).

$$\eta_o = \begin{cases} 1/\alpha, & (0 \leq \alpha_0 \leq \alpha) \\ 0, & (\alpha < \alpha_0) \end{cases} \quad (5)$$

where α is the average orientation angle, and α_0 the fibre orientation limit angle.

And the orientation factor can be also calculated by Eq. (6).

$$\eta_o = \frac{\sin(\alpha_0)}{\alpha_0} \left(\frac{3 - \nu_m \sin(\alpha_0)}{4} + \frac{1 + \nu_m \sin(3\alpha_0)}{4 \cdot 3\alpha_0} \right) \quad (6)$$

The solution of this equation results in a fibre mean direction angle of 47.17°. That result is close, but slightly lower to the one obtained in hemp reinforced PP composites [39].

3.3. Diameter modelling

Some authors have suggested the idea that the stiffness is closely linked to the fibre diameter, observing a descendant lineal evolution for increasing fibre diameters [18–21]. In order to check that hypothesis, a modelling was performed to obtain the Young's modulus contribution regarding the fibres diameters.

It could be seen that the composite stiffness increased lineally when increasing content of fibre was added. Hence, the

reinforcement contribution to the composite stiffness performs a lineal evolution. Thus, lineal models can be applied to model that property. The expression used to model the reinforcement Young's modulus regarding its diameter is shown below and consists on a modification of Eq. (1):

$$E_i^c = \eta_e \sum_{i=1}^n V_i^f \cdot E_{ii}^f + (1 - V^f) E_m^m \quad (7)$$

where E_{ii}^f is the Young's modulus of every fibre and V_i^f is the volumetric fraction of every fibre, which is calculated from Eq. (8):

$$V_i^f = \frac{r_i^2 \sum_{j=1}^m L_j \cdot n_j}{\sum_{i=1}^n r_i^2 \left(\sum_{j=1}^m L_j \cdot n_j \right)} \quad (8)$$

where L_j is the fibre length and r_j its radius. To accurately calculate V_i^f , the distribution length and diameter map that the morFi equipment offers, shown in Fig. 3, was used. In the figure, the diameter is presented as width, as the morFi equipment measures the projected width of the fibres.

With that data, the stiffness contribution regarding the fibre diameter calculated using Eq. (7) rendered the following results:

Table 2 shows that the stiffness from fibres with 11 μm only rendered 1.9 GPa more than fibres with 77 μm , a 6.8% higher. Those differences are low, compared with the bibliography [18–21]. In Fig. 4, it can be graphically seen the low dependence of the intrinsic Young's modulus with the fibre diameter when those are comprehended in the range from 11 to 77 μm .

A theoretical Young's modulus maximum was calculated using Eq. (1) supposing that all the fibres had the minimum diameter measured, which rendered the highest Young's modulus. This calculation resulted in a value of 4.3 GPa, which supposes only a 1.2% of enhancement on the Young's modulus. Hence, this reinforces the fact that actions to control the reinforcement diameter have little effect on the material stiffness.

Probably, literature studies actually focused their works on bunch of fibres diameters instead of single fibres diameters. The

Table 2
Fibre's intrinsic Young's modulus regarding the fibre diameter.

$2r_j$ (μm)	E_{ii}^f (GPa)
11	29.6
22	29.3
37	28.9
57	28.3
77	27.7

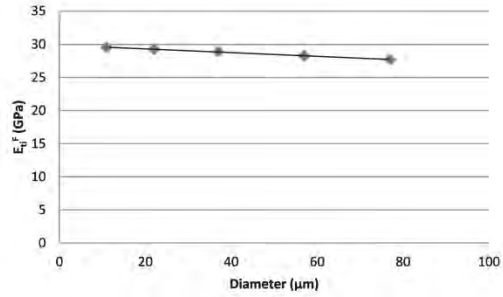


Fig. 4. E_{ii}^f evolution regarding fibre diameter.

correct dispersion of reinforcement in the matrix led to a higher improvement on the Young's modulus [6,38,42], while associations between fibres reduce the surface contact between matrix and fibres.

Nevertheless, the flat diameter distribution of LCN shown in Fig. 5 might be the reason why the Young's modulus modelling rendered close stiffness values for the studied range of diameters.

For that reason, further research should be performed with reinforcements with different diameter distributions in order to arrive to a certain conclusion.

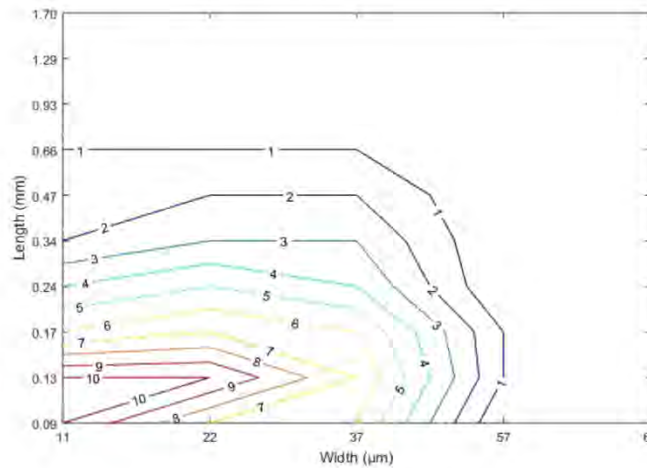


Fig. 3. Length and width distribution map.

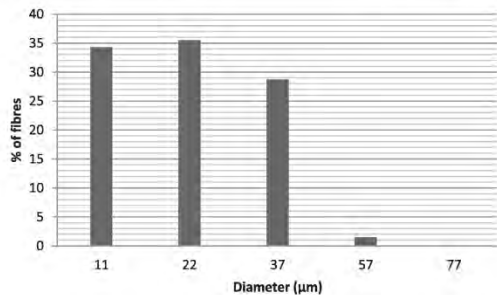


Fig. 5. Diameter distribution of LCN fibres.

4. Conclusions

The addition of increasing content of LCN fibres from 20 to 50% w/w increases the polypropylene stiffness, arriving to an enhancement of the 400% on the Young's modulus. It was found that the 50% w/w reinforced composites stiffness was slightly higher than wood fibres reinforced composites with the same fibre content. This phenomenon is due to the addition of a more rigid component in the bosom of the polymeric matrix.

Consequently, the composite maximum strain decreased with the addition of discontinuous phase. The evolution of that property suggests that the maximum strain is reduced by both the addition of a more rigid component, as well as to the enhancement of the interface surface.

The fibre intrinsic Young's modulus found by modelling is located in the high range of the wood fibres, comprehended between 20 and 30 GPa.

By modelling the Young's modulus regarding the fibre's diameter, it was found that the diameter does not have a strong influence on the intrinsic stiffness of the fibre when compressed between 11 and 77 µm. There are authors that suggest otherwise. Probably it is because they refer to bundle of fibres diameter. However, further research with different diameter dispersion should be performed before arriving to a definitive conclusion.

References

- [1] Neagu RC, Gamstedt EK, Berthold F. Stiffness contribution of various wood fibers to composite materials. *J Compos Mater* 2006;40:663–99. <http://dx.doi.org/10.1177/0021998305055276>.
- [2] Cheung H, Ho M, Lau K, Cardona F, Hui D. Natural fibre-reinforced composites for bioengineering and environmental engineering applications. *Compos Part B Eng* 2009;40:655–63. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2009.04.014>.
- [3] Carus M, Eder A, Dammer L, Korte H, Scholz L, Essel R, et al. Wood-Plastic composites (WPC) and natural fibre composites (NFC): European and global markets 2012 and future trends. 2015.
- [4] Serrano A, Espinach FX, Tresserras J, Pellicer N, Alcalá M, Mutje P. Study on the technical feasibility of replacing glass fibers by old newspaper recycled fibers as polypropylene reinforcement. *J Clean Prod* 2014;65:489–96. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.10.003>.
- [5] Rousakis TC, Tourtouras IS. RC columns of square section – passive and active confinement with composite ropes. *Compos Part B Eng* 2014;58:573–81. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.11.011>.
- [6] Karmaker AC, Youngquist JA. Injection molding of polypropylene reinforced with short jute fibers. *J Appl Polym Sci* 1996;62:1147–51. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19961121\)62:8<1147::AID-APP2>3.0.CO;2-I](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19961121)62:8<1147::AID-APP2>3.0.CO;2-I).
- [7] Ku H, Wang H, Pattarachaiyakoop N, Trada M. A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites. *Compos Part B Eng* 2011;42:856–73. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2011.01.010>.
- [8] Franco-Marques E, Mendez JA, Pelach MA, Vilaseca F, Bayer J, Mutje P. Influence of coupling agents in the preparation of polypropylene composites reinforced with recycled fibers. *Chem Eng J* 2011;166:1170–8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2010.12.031>.

- [9] Liu K, Takagi H, Osugi R, Yang ZM. Effect of physicochemical structure of natural fiber on transverse thermal conductivity of unidirectional abaca/bamboo fiber composites. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2012;43:1234–41. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2012.02.020>.
- [10] Scarponi C. Hemp fiber composites for the design of a Naca cowling for ultralight aviation. *Compos Part B Eng* 2015;81:53–63. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.06.001>.
- [11] Hao A, Zhao H, Chen JY. Kenaf/polypropylene nonwoven composites: the influence of manufacturing conditions on mechanical, thermal, and acoustical performance. *Compos Part B Eng* 2013;54:44–51. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.04.065>.
- [12] Lopez JP, Mendez JA, Espinach FX, Julian F, Mutje P, Vilaseca F. Tensile strength characteristics of polypropylene composites reinforced with stone ground-wood fibers from softwood. *Bioresources* 2012;7:3188–200.
- [13] Lopez JP, Girones J, Mendez JA, Puig J, Pelach MA. Recycling ability of biodegradable matrices and their cellulose-reinforced composites in a plastic recycling stream. *J Polym Environ* 2012;20:96–103. <http://dx.doi.org/10.1007/s10924-011-0333-1>.
- [14] Codispoti R, Oliveira DV, Olivito RS, Lourenço PB, Fangueiro R. Mechanical performance of natural fiber-reinforced composites for the strengthening of masonry. *Compos Part B Eng* 2015;77:74–83. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.03.021>.
- [15] Weclawski BT, Fan M, Hui D. Compressive behaviour of natural fibre composite. *Compos Part B Eng* 2014;67:183–91. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.07.014>.
- [16] Cevallos OA, Olivito RS. Effects of fabric parameters on the tensile behaviour of sustainable cementitious composites. *Compos Part B Eng* 2015;69:256–66. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.10.004>.
- [17] Cevallos OA, Olivito RS, Codispoti R, Ombres L. Flax and polypropylene benzobisoxazole cementitious composites for the strengthening of masonry elements subjected to eccentric loading. *Compos Part B Eng* 2015;71:82–95. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.10.055>.
- [18] Lamy B, Balek C. Stiffness prediction of flax fibres-epoxy composite materials. *J Mater Sci Lett* 2000;19:979–80.
- [19] Mwaikambo LY, Ansell MP. Mechanical properties of alkali treated plant fibres and their potential as reinforcement materials. I. Hemp fibres. *J Mater Sci* 2006;41:2483–96. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-006-5098-x>.
- [20] Mwaikambo LY, Ansell MP. Mechanical properties of alkali treated plant fibres and their potential as reinforcement materials II. Sisal fibres. *J Mater Sci* 2006;41:2497–508. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-006-5075-4>.
- [21] Monteiro SN, Lopes FPD, Ferreira AS. Weibull analysis for the diameter dependence of the elastic modulus of curaua fibers. *Matéria (Rio J)* 2013;18:46–54. <http://dx.doi.org/10.1590/S1517-70762013000100007>.
- [22] Charlet K, Jernot J-P, Breard J, Gomina M. Scattering of morphological and mechanical properties of flax fibres. *Ind Crops Prod* 2010;32:220–4. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.04.015>.
- [23] Rout GR, Samantaray S, Das P. Chromium, nickel and zinc tolerance in *Leucaena leucocephala* (K8). *Silvae Genet* 1999;48:151–7.
- [24] Vanlauwe B, Sangina N, Merckx R. Recovery of leucaena and daetyladenia residue nitrogen-15 in alley cropping systems. *Soil Sci Soc Am J* 1998;62:454–60.
- [25] Sharma NK, Singh PN, Tyagi PC, Mohan SC. Effect of leucaena mulch on soil-water use and wheat yield. *Agric Water Manag* 1998;35:191–200. [http://dx.doi.org/10.1016/S0378-3774\(97\)00047-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0378-3774(97)00047-4).
- [26] Santana RR, Martinez G, Macchiavelli R, Rodriguez JE, Guzmán JL. Potential of trees, grasses and turf legumes for restoring eroded soils. *Commun Soil Sci Plant Anal* 2003;34:2149–62. <http://dx.doi.org/10.1081/CSS-120024054>.
- [27] Lopez F, García MM, Yanez R, Tapias R, Fernandez M, Diaz MJ. Leucaena species valoration for biomass and paper production in 1 and 2 year harvest. *Bioresour Technol* 2008;99:4846–53. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2007.09.048>.
- [28] Reixach R, Espinach FX, Franco-Marques E, de Cartagena FR, Pellicer N, Tresserras J, et al. Modeling of the tensile moduli of mechanical, thermo-mechanical, and chemi-thermo-mechanical pulps from orange tree pruning. *Polym Compos* 2013;34:1840–6. <http://dx.doi.org/10.1002/polb.22589>.
- [29] Serrano A, Espinach FX, Tresserras J, del Rey R, Pellicer N, Mutje P. Macro and micromechanics analysis of short fiber composites stiffness: the case of old newspaper fibers-polypropylene composites. *Mater Des* 2014;55:319–24. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2013.10.011>.
- [30] Lopez JP, Mutje P, Pelach MA, El Mansouri NE, Boufi S, Vilaseca F. Analysis of the tensile modulus of polypropylene composites reinforced with stone ground-wood fibers. *Bioresources* 2012;7:1310–23.
- [31] Vilaseca F, Mendez JA, Lopez JP, Vallejos ME, Barbera L, Pelach MA, et al. Recovered and recycled kraft fibers as reinforcement of PP composites. *Chem Eng J* 2008;138:586–95. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2007.07.066>.
- [32] Lopez JP, Mendez JA, El Mansouri NE, Mutje P, Vilaseca F. Mean intrinsic tensile properties of stone ground-wood fibers from softwood. *Bioresources* 2011;6:5037–49.
- [33] Serrano A, Espinach FX, Julian F, del Rey R, Mendez JA, Mutje P. Estimation of the interfacial shears strength, orientation factor and mean equivalent intrinsic tensile strength in old newspaper fiber/polypropylene composites. *Compos Part B Eng* 2013;50:232–8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.02.018>.
- [34] Girones J, Lopez JP, Vilaseca F, Bayer RJ, Herrera-Franco PJ, Mutje P. Biocomposites from *Musa textilis* and polypropylene: evaluation of flexural

- properties and impact strength. *Compos Sci Technol* 2011;71:122–8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2010.10.012>.
- [35] Hirsch Tj. Modulus of elasticity of concrete affected by elastic moduli of cement paste matrix and aggregate. *J Am Concr Inst* 1962;59:427–51.
- [36] Kalaprasad G, Joseph K, Thomas S, Pavithran C. Theoretical modelling of tensile properties of short sisal fibre-reinforced low-density polyethylene composites. *J Mater Sci* 1997;32:4261–7. <http://dx.doi.org/10.1023/a:1018651218515>.
- [37] Vallejos ME, Espinach FX, Julian F, Torres L, Vilaseca F, Mutje P. Micro-mechanics of hemp strands in polypropylene composites. *Compos Sci Technol* 2012;72:1209–13. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.04.005>.
- [38] Vilaseca F, Valdez-Gonzalez A, Herrera-Franco PJ, Pelach MA, Lopez JP, Mutje P. Biocomposites from abaca strands and polypropylene. Part I: evaluation of the tensile properties. *Bioresour Technol* 2010;101:387–95. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2009.07.066>.
- [39] Espinach FX, Julian F, Verdaguer N, Torres L, Pelach MA, Vilaseca F, et al. Analysis of tensile and flexural modulus in hemp strands/polypropylene composites. *Compos Part B Eng* 2013;47:339–43. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.11.021>.
- [40] Fukuda H, Kawata K. On Young's modulus of short fibre composites. *Fibre Sci Technol* 1974;7:207–22.
- [41] Sanomura Y, Kawamura M. Fiber orientation control of short-fiber reinforced thermoplastics by Ram extrusion. *Polym Compos* 2003;24:587–96. <http://dx.doi.org/10.1002/pc.10055>.
- [42] Mutje P, López A, Vallejos ME, López JP, Vilaseca F. Full exploitation of *Cannabis sativa* as reinforcement/filler of thermoplastic composite materials. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2007;38:369–77. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2006.03.009>.

3.3 Polypropylene reinforced with semi-chemical fibres of *Leucaena collinsii*: Thermal properties

Publicada en Composites Part B: Engineering. Factor de impacto 2014: 2.983, posición 5 de 85 en ENGINEERING, MULTIDISCIPLINARY, 1er Cuartil.

DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.03.017>



Polypropylene reinforced with semi-chemical fibres of *Leucaena collinsii*: Thermal properties



L.A. Granda ^{a,*}, J.A. Méndez ^a, F.X. Espinach ^b, J. Puig ^a, M. Delgado-Aguilar ^a, P. Mutjé ^a

^a Group LEPAMAP, Department of Chemical Engineering, University of Girona, C/M. Aurelia Capmany, n°61, Girona 17071, Spain

^b Design, Development and Product Innovation, Dpt. of Organization, Business Management and Product Design, University of Girona, C/M. Aurèlia Capmany, n°61, Girona 17071, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 August 2015

Received in revised form

4 February 2016

Accepted 11 March 2016

Available online 19 March 2016

Keywords:

A. Wood

A. Polymer-matrix composites (PMCs)

B. Thermal properties

B. Thermomechanical

ABSTRACT

The incorporation of reinforcements with lower thermal stability than the matrix is one of the main handicaps of wood fibre composites. This work studies the influence of the incorporation of increasing quantities of semichemical *Leucaena collinsii* derived fibres on thermal properties, such as degradation temperature, glass transition, crystallization and melting temperatures, thermal conductivity and thermal expansion coefficient. With that aim, materials were tested by means of differential scanning calorimetry, thermogravimetric analysis, thermal conductivity analysis, thermomechanical analysis and dynamic mechanical analysis. It has been established that the thermal degradation occurs in two different phases, corresponding to the reinforcement around 260 °C and the matrix at 350 °C. It has not been observed any influence on thermal transitions by the addition of reinforcement. The crystalline phase of the polymer enhances from 56 to 63% when a 50%w/w of fibres was added. Thermal conductivity increased by 44% when the fibre content was enhanced from 0 to 50%w/w. The thermal expansion coefficient evolution establishes that the conductivity drops when increasing the reinforcement composition.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The low density and the easy transformation that polymers offer made them important materials, for a wide range of applications, especially in packaging. The low price and moderate mechanical properties that commodities show are the main reasons that make them the most used polymers in the market. Polypropylene (PP) and polyethylene are polyolefins classified as semicrystalline commodity polymers. The total demand of plastic in Europe is around 47 million of tones. The 48% of the whole demand corresponds to polypropylene and the different kinds of polyethylene. The polypropylene is the second polymer most demanded in Europe with a 19% of the total consume, just after polyethylene, which gathers the 29% of the total (both high and low density polyethylene) [1].

The moderate mechanical properties limit the use of those materials in some structural applications. To avoid such handicap, the incorporation of synthetic fibres like glass fibres has appeared

as a solution which increases the tensile strength and Young's modulus, although it decreases the ductility and the material's impact strength [2–7]. This allows the substitution of higher properties polymers, which are frequently more expensive, for those composites in some applications.

But the low recyclability that those fibres show and their difficult elimination by incineration when the product arrives to the end of its use life made them a non-environmental friendly reinforcement, being an aggressive residue for a long time [8]. The growing environmental concern on society leads to find an alternative on reinforcing polymers to reach similar properties but with higher environmental friendly character. In addition, it has been established that there exists occupational diseases related to jobs in which workers are exposed to high concentrations of free crystalline silica [9–11], causing dermatitis and lung diseases.

The use of natural fibres on reinforcing thermoplastic polymer matrices can be considered as a more sustainable way of producing polymer composites as they allow the use of agricultural and sawmill residues like sawdust or pruning waste. Another advantage is that the elimination of the residue by incineration does not leave any residues as it happens with mineral reinforcements. Those

* Corresponding author.

E-mail address: luisangel.granda@udg.edu (L.A. Granda).

materials may also present an economic benefit because of the higher recyclability compared to more fragile fibres like glass fibres (GF) [12]. Moreover, the low density of cellulose fibres has a positive effect on the specific properties; the tensile strength of GF reinforced composites is not as high when taking into account the density of the material [8,13,14], reducing the specific properties of the composite material.

The *Leucaena* genus has proved good characteristics for soil recovering [15,16] and for fixing nitrogen on the ground [17]. Besides, they present fast growing qualities and are able to grow in deserted soils [18]. Altogether, *Leucaena collinsii* (LCN) shows interesting environmental traits. Typically, *Leucaena* genus is used as fodder although other industrial applications has been suggested like biomass production or papermaking [19]. Composite production might be another alternative to the previous ones that could enhance the pruning residue value.

The main drawback of using lignocellulosic fibres is that they offer a lower degradation temperature than synthetic ones [20–22] and even lower than the degradation temperatures of most of commercial polymers. This makes necessary to study the degradation temperature of the fibres, but also the melting temperature of the matrix that will be used. The processing temperature should be settled between both temperatures.

Some possible applications may bring the material to high temperatures. For that reason it is essential to know the mechanical behaviour of the composite material when heated, as well as phase changes or the degradation temperatures.

Thermal properties were also studied by LEPAMAP research group in previous works [21,23,24]. Some of which were also focused on the revalorisation of pruning waste [21].

In this work, a thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), thermomechanical analysis (TMA), dynamic mechanical analysis and a thermal conductivity measurement were performed for determining if there was any influence on the degradation temperature, thermal transitions, crystalline fraction in the matrix, thermal conductivity and thermal expansion coefficient by the addition of natural fibres such as LCN.

2. Experimental

2.1. Materials

The composites were prepared using PP (Isplen PP099 K2M) kindly supplied by Repsol-YPF (Tarragona, Spain) as polymeric matrix. Maleic anhydride grafted polypropylene (MAH-PP), Epolene G3015, with an acid number of 15 mg/KOH and a Mn of 24800 Da, supplied by Eastman Chemical Products (San Roque, Spain) has been used as a coupling agent. The fibre used as reinforcement came from LCN pruning kindly supplied by the University of Huelva (Huelva, Spain); the fibre was treated with a 12.5% of sodium hydroxide and 0.1% of anthraquinone, and heated to 180 °C for 1 h [25]. Afterwards it was shred. Thus, interactions between matrix and reinforcement were improved [9,26].

2.2. Compounding and processing of composite materials

A total of four composite materials were prepared, reinforcing PP with increasing composition in LCN fibres in the range of 20–50% w/w. Each formulation incorporated a 6% of MAH-PP (regarding the weight of fibre). All the materials were mixed by means of a high intensity kinetic mixer, assuring good reinforcement dispersion in the bosom of the matrix.

The first step consisted on drying the fibre at 80 °C for 24 h to remove the absorbed water. The mixing of the composite material through kinetic mixing may be divided in two stages: 1) Feeding:

the different materials that will form the composite are introduced in the mixing chamber at a low mixing rate (300 rpm). 2) Mixing: once all the materials were inside the chamber, the speed of the machine was enhanced to 2500 rpm. The friction of the materials inside the mixing chamber increased the materials' temperature and melted the polymer, wetting the fibre. The composites were discharged when they reached 200 °C.

Afterwards, the composites were cooled and milled. Finally, every material was injected to obtain 3 × 13 × 130 mm samples using a Meteor-40 injection machine.

2.3. Thermogravimetric analysis (TGA)

The specimens tested were obtained from milling injected samples, assuring that the tested specimens by TGA had the same thermal history as the TMA and DMA ones.

TGA was performed using a Mettler Toledo SDTA 851 thermo-balance to analyse the weight loss on the composites when heated at controlled temperature. The temperature range selected was from 30 °C to 700 °C. The test was executed in a nitrogen atmosphere with a flow rate of 40 ml/min and a heating rate of 10 °C/min.

2.4. Differential scanning calorimetry (DSC)

As in TGA, the samples for DSC were obtained by milling injected samples. DSC test has been run following the standard method ASTM E 1269.01 using a Mettler Toledo DSC822^e calorimeter.

The samples were heated from 40 to 210 °C in order to eliminate the thermal history of the material. After that, the samples were cooled from 210 to 40 °C and heated again until reaching 210 °C with a heating and cooling rate of 10 °C/min. The test was run under inert atmosphere with a nitrogen flow of 40 ml/min.

2.5. Thermal conductivity analysis

The equipment used in the thermal conductivity analysis was formed by a hot plate and two standard trays with known thermal conductivity. The samples trays were introduced between the two standards and heated until all the system reached a constant temperature. The temperatures were measured with resistance temperature detectors. Afterwards, the thermal conductivity is calculated. This calculation admits as hypothesis that the heating flow remains constant through the different materials layers: the standard trays and the sample.

The samples trays were obtained by thermoforming with a press equipped with heating plates using a mould that allowed a correct material compacting.

2.6. Thermomechanical analysis: thermal expansion coefficient determination

The test followed the method ASTM E 831 using Setaram Setsys Evolution 16 equipment.

The tested samples were cut from injected specimens in the perpendicular direction of the flow into prism shape of 5 × 3 × 3 mm.

A compression tool has been used to measure the expansion of the samples. The equipment force parameters were given in mass units for a more comfortable setting when low forces were applied. The load applied was 5 g to assure a good contact between the sample and the compression tool. All the samples were heated from 30 to 120 °C with a heating rate of 3 °C/min under an inert atmosphere (40 ml/min of N₂). Finally, the thermal expansion coefficient

was calculated between two temperatures that show a lineal profile between them.

2.7. Dynamic mechanical analysis (DMA)

DMA samples were obtained by half-cutting the injected samples. DMA was performed for seeing the materials' rigidity evolution when heated. DMA was run using a dual cantilever with a preload of 3 N, a frequency of 1 Hz, a temperature range from -30 to 120 °C and a heating rate of 3 °C/min in air atmosphere. A Mettler Toledo DMA/SDTA 861 was used for running the test.

3. Results and discussion

3.1. Thermogravimetric analysis

In Figs. 1 and 2 the weight loss of the composite materials studied are represented in function of temperature and the first derivative of those functions (DTGA), respectively.

In the thermogram, two degradative areas were clearly identified. The first degradative step occurs between 260 and 370 °C, which corresponded to the glucosidic bonds breaking on the lignocellulosic reinforcement. The second degradative process happened over 360 °C. This degradation was related with the carbon-carbon bonds in the polymer. It should be underlined that the lignocellulosic reinforcement is formed by different components, principally lignin, hemicellulose and cellulose. The thermal degradation of each component will also be different: lignin decomposed around 250 °C, and hemicellulose and cellulose between 300 and 350 °C [23]. This phenomenon may be intuited in Fig. 2 as a change in the slope on the DTGA evolution.

A 5% of weight loss was observed in the LCN between 60 and 105 °C. This was related with the water content in form of moisture on the fibre. Thus, a drying process was observed between those temperatures.

The DTGA represented in Fig. 2 backs up the existence of two main degradative phases.

Onset degradation temperatures are exposed in Table 1, as well as the weight loss ratio of each degradative process and the residue at 490 °C after the second weight loss.

It may be noticed that the onset degradation temperature from the first degradative process was similar for all the reinforced materials: between 264 and 269 °C, showing no clear effect on the onset degradation temperature by the increase of reinforcement. Regarding the second degradative step, all the temperatures were found between 363 and 374 °C, except for the PP, which was lower

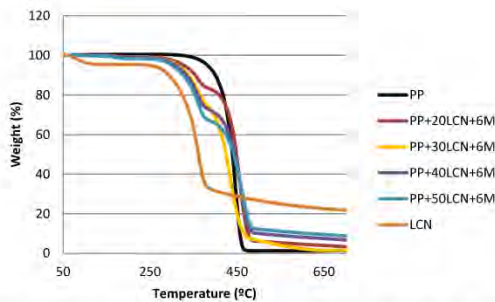


Fig. 1. TGA profiles of the weight loss of composites reinforces with increasing quantities of *Leucaena collinsii*.

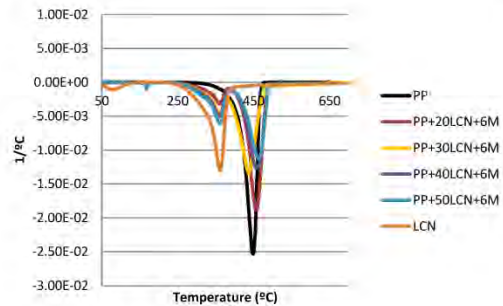


Fig. 2. First derivative of the weight loss.

(345.6 °C). That result was related with the polymer degradation, and overlaps with the end of the LCN degradation. This was consistent with the matrix and reinforcement DTGA representations. It could be seen that the polypropylene degradation began around 320 °C. At that temperature, LCN was degrading at its highest rate. Other proves of that overlapping on the composite materials could be seen in DTGA diagrams, as they didn't arrive to zero before the polymer degradation. That overlapping is probably the reason of the observed onset temperature enhancement, and not the increase of the polymer degradative temperature.

The reinforcement addition did not seem to affect the degradation temperature of the polypropylene, and as it could be observed in Fig. 3, neither the presence of the matrix changed the reinforcement degradative kinetic. Fig. 3 showed the reinforcement degradative process normalized in weight of fibre for each material.

All the thermograms showed an identical evolution. So it can be concluded that the matrix had no influence on the thermal degradation of the reinforcement.

The normalized representation of the second degradative process could not be done because of the already explained overlapping.

Regarding the weight loss percentage in both degradative processes, an expected enhancement has been observed from Table 1 on the first degradative step when increasing the LCN content, as it is related with the LCN degradation. On the other hand, the weight loss of the second degradative step dropped when increasing the reinforcement content, as also the polypropylene content diminishes.

A residue at the end of the polymeric degradative process was identified. That residue was nearly zero in the polypropylene material, and it increased its value at the same time that the discontinuous phase was increased. LCN TGA revealed that this residue came from inorganic loads present in the semichemical fibres of reinforcement. It also could be seen that this residue continued degrading slowly.

The overlapping of the continuous and discontinuous phase made the weight loss results inconsistent with the theoretical values.

3.2. Differential scanning calorimetry

DSC was run to determine any possible influence on melting and crystallization behaviour due to the reinforcement presence.

Two thermograms are shown below: a heating thermogram with the thermal history previously erased, and a cooling thermogram, showing a melting endotherm and a crystallization exotherm processes, respectively for every material.

Table 1
Extracted properties from thermograms shown in Figs. 1 and 2.

	Tonset1 (°C)	1st Loss weight (%)	Tonset2 (°C)	2nd Loss weight (%)	Residue at 490 °C (%)
PP	–	–	345.6	95.2	1.3
LCN	265.9	61.5	–	–	27.6
PP + 20%LCN + 6M	269.3	14.1	372.2	77.2	7.6
PP + 30%LCN + 6M	267.4	18.1	365.6	72.4	8.3
PP + 40%LCN + 6M	265.0	24.7	363.5	61.3	12.6
PP + 50%LCN + 6M	263.7	29.4	374.3	54.8	13.7

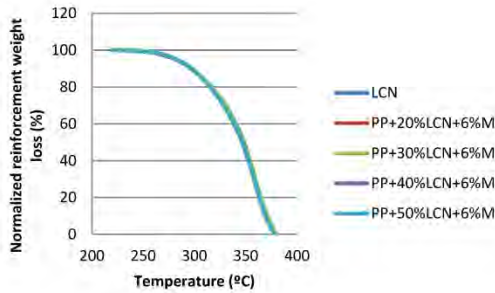


Fig. 3. First degradative process normalized in weight of *Leucaena collinsii*.

Melting and crystallization temperatures were taken from the minimum and maximum value, respectively, on each thermogram and summarised in Table 2. It was observed no significant influence in the melting and crystallization temperature when adding fibres such as LCN ones, as well as the range in which those transitions occur.

However, there existed a clear difference between the areas below the peaks. It could be seen that the area diminished when increasing the LCN content. This phenomenon happened because of a reduction on the polymer content in the test. In order to know if the reinforcement exerted any influence in the matrix crystallization, the crystallized fraction of polypropylene was calculated on every composite material.

The crystallized fraction was calculated from the melting thermogram by dividing the melting enthalpy between the theoretical one, taking into account 100% crystallized polymer. The melting enthalpy could be used because it is a process that just affects to the crystalline phase of the polymer; hence, the melting enthalpy is proportional to the crystallized material. The theoretical 100% crystalline melting enthalpy used was 190 J/g [27]. The crystallized phase only affects the matrix, so the polypropylene fraction on the formulation must be taken into account. Finally, the crystallization calculi resulted in the following expression:

$$\%C = 100 \cdot \frac{\Delta H_f}{X_{pp} \cdot \Delta H_f^0}$$

where ΔH_f is the melting enthalpy of the material, X_{pp} the mass fraction of polypropylene in the composite material and ΔH_f^0 the theoretical melting enthalpy when the material is 100% crystalline.

The summary of the results is offered in Table 2.

The results offered in Table 2 showed a crystallinity enhancement from 55.8 to 62.8% when a 50% of LCN was added. This can be explained because the reinforcement probably acts also as a nucleating agent in the matrix, facilitating the formation of crystals around the fibres [27]. Hence, it could be said that the enthalpies reduction showed in Figs. 4 and 5 was related with the reduction of the polypropylene fraction, and actually hid the crystallinity enhancement caused by the nucleating characteristics of the fibre.

3.3. Thermal conductivity

Fig. 6 summarises the thermal conductivity results of polypropylene and composites materials of PP reinforced with LCN.

The addition of LCN, as reinforcement agent, caused an enhancement of the thermal conductivity of the material. Specifically, the addition of a 50% of reinforcement increases by 44% this property. Besides, the lineal evolution of the thermal conductivity when increasing the discontinuous phase suggests that it resulted

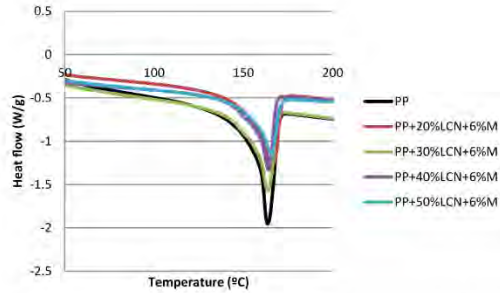


Fig. 4. DSC thermogram of the melting endotherm of composites materials studied in this work.

Table 2
Thermal properties obtained from the calorimetric study of polypropylene and its composites.

	Melting temperature (°C)	Crystallization temperature (°C)	Melting enthalpy (J/g PP)	Crystallinity (%)
PP	163.7	124.6	106.0	55.8
PP + 20%LCN + 6%M	165.8	124.8	99.5	52.4
PP + 30%LCN + 6%M	163.7	126.4	114.2	60.1
PP + 40%LCN + 6%M	164.0	125.8	116.1	61.1
PP + 50%LCN + 6%M	165.6	123.8	119.2	62.8

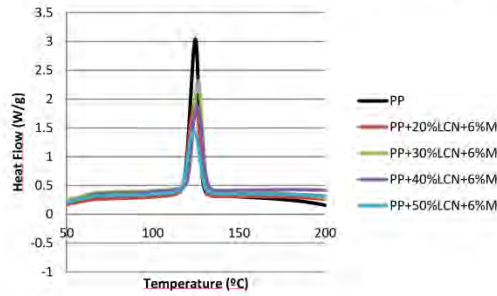


Fig. 5. DSC thermogram of the crystallization exotherm of composites materials studied in this work.

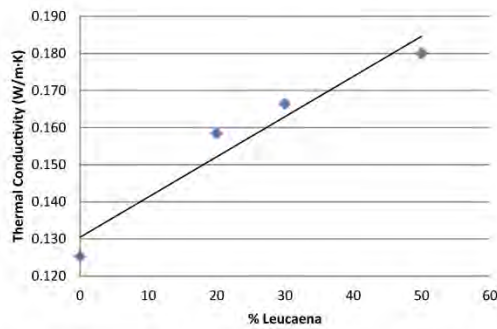


Fig. 6. Thermal conductivity of composites materials and polypropylene studied in this work.

from the proportion between the different components that form the composite.

Thus, the reinforcement presented a higher thermal conductivity. The thermal conductivity of lignocellulosic reinforcement is closely linked with the lumen presence in the fibres [28].

3.4. Thermal-mechanical analysis

A thermal-mechanical analysis was performed for measuring the thermal expansion coefficient. It was used a compression tool with a low load just to assure the contact between the sample and the sensor. The equipment heated the sample and measured the displacement of the sensor as the sample pushed it because of the thermal expansion.

The anisotropy of the polymeric materials makes necessary highlight the direction of the test. The samples were cut in the transversal direction of the sample injection flow, and tested in the same direction. It also should be said that different wall thickness, process temperatures and injection pressure will subject the material to different shear stresses which probably would change this property.

Table 3 offer the results obtained in the test. The thermal expansion coefficient was measured between 50 and 100 °C.

The addition of LCN diminished the thermal expansion coefficient. This happened because the fibre has a lower thermal expansion coefficient than the polypropylene one [29,30].

Table 3 Thermal expansion coefficients of composites materials with PP and *Leucaena collinsii*. (s.d): standard deviation.

	α_m (ppm/K)
PP	155.4 (3.3)
PP + 20LCN + 6M	136.3 (21.2)
PP + 30LCN + 6M	127.7 (29.6)
PP + 40LCN + 6M	117.1 (16.7)
PP + 50LCN + 6M	104.1 (10.5)

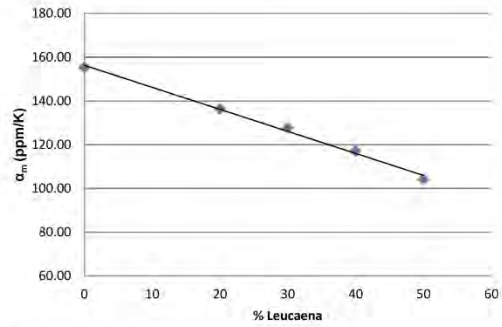


Fig. 7. Evolution of the thermal expansion coefficient by the mass fraction of *Leucaena collinsii*.

Fig. 7 shows the lineal evolution of the thermal expansion versus de percentage of reinforcement.

The lineal evolution suggests that, in composite materials reinforced with 20–50w/w of lignocellulosic reinforcement, this property is related with the thermal expansion coefficient of each component, and their content in the composite. As it happens with the tensile strength [14,25,31] or the Young's Modulus [32], that property also seems to be subjected to a rule of mixtures.

3.5. Dynamic mechanical analysis (DMA)

DMA tests were run with the objective of seeing the evolution of the composite materials' stiffness when increasing the temperature, as well as identify differences in the viscoelastic behaviour when increasing a lignocellulosic reinforcement like LCN.

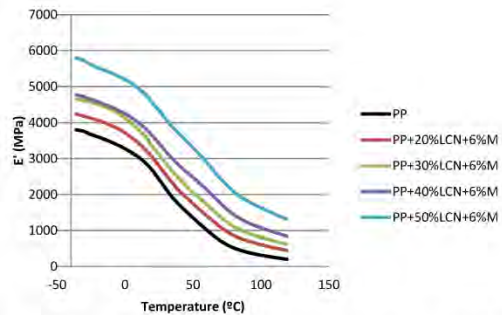


Fig. 8. Storage Modulus comparative DMTA thermograms of PP and *Leucaena collinsii* composites.

Fig. 8 shows the storage modulus, which is defined as the ability for returning the mechanical energy supplied to the system.

It could be seen that increasing temperature dropped the storage modulus. The reason of this phenomenon is that the polymeric molecules increased their mobility when heated. The addition of LCN increased the storage modulus values in the whole range of temperatures.

The temperatures to reach the same storage modulus value, for composites and PP were compared. 2.4 GPa of storage modulus of PP was recorded at 25 °C, whereas the same value for composites reinforced with a 50% of LCN was obtained at 70 °C. This result allows thinking in the use of polypropylene composites as alternative for structural applications where some stiffness under higher temperatures is required.

A slope change was intuited to occur around 10 °C related with the glass transition (T_g). However, it was not clear enough for getting representative conclusions about how the reinforcement affects the T_g . For this reason, the T_g is determined through the loss modulus graph shown in Fig. 9. Besides the T_g , a slight diminishing in the slope was observed around 80 °C.

Two relaxations were observed in the loss modulus. The peak observed in all the materials around 25 °C (T_{β}) was related with the glass transition. It was observed no significant effect of the addition of reinforcement on the glass transition temperature. Table 4 offers the detailed results.

Additionally, another transition (α) was observed around 75 °C. The material without reinforcement did not show that peak, although it rendered a slight shoulder close to 65 °C. The bibliography agrees that this phenomenon is the result of molecular movements in the crystalline phase [33,34]. Either amorphous chains entrapped in crystalline segments [35], rotations in crystals [36] or lamellar slip [36,37].

Table 4 shows that the reinforcement addition significantly enhances the peak temperature of this relaxation, as well as its area. Both phenomena are related and confirm the crystallinity increment observed by DSC, supposedly because acts as a nucleant agent [27].

4. Conclusions

PP reinforced with LCN semichemical fibres composites were obtained with the objective of thermal characterisation and evaluated by means of TGA, DSC, TMA, thermal conductivity and DMA.

Reinforced materials with LCN semichemical fibres offer the two degradative steps of both components formed by.

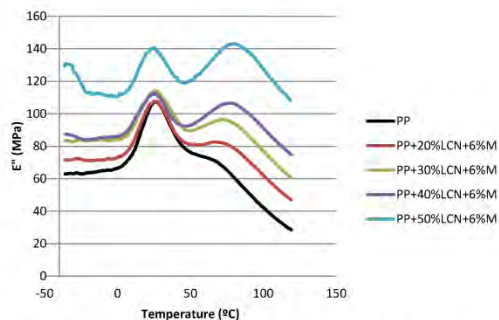


Fig. 9. Comparative loss modulus thermograms of polypropylene and *Leucaena collinsii* composites.

Table 4

Obtained relaxations in the loss modulus thermogram.

	T_{β}	T_{α}
PP	26.8	—
PP + 20%LCN + 6%M	26.1	67.1
PP + 30%LCN + 6%M	25.3	71.4
PP + 40%LCN + 6%M	24.4	76.6
PP + 50%LCN + 6%M	24.2	80.2

The presence of lignocellulosic fibres did not cause any alterations in the main transition temperatures of the polymeric phase: glass transition, crystallization and melting temperatures. However, the addition of lignocellulosic fibres increased the crystallinity percentage as could be stated by DSC and DMA. So it could be said that those fibres act as nucleant agent.

The thermal conductivity increases when increasing the amount of LCN content. The thermal conductivity of the cellulose has a close dependence with the lumen diameter.

The thermal expansion coefficient diminishes lineally when increasing the amount of reinforcement. This is due to the lower thermal expansion coefficient than the matrix one.

The addition of stiffer reinforcements than the matrix causes an enhancement in the storage modulus. That property decreases when heating because the polymeric chains increase their mobility. Increasing the storage modulus by adding lignocellulosic reinforcement allowed obtaining similar storage modulus to polypropylene at higher temperatures. So reinforcing with lignocellulosic reinforcements can be used for applications where certain rigidity is necessary at high temperatures.

Acknowledgement

We hereby thank the help from the renewal resources and environmental pollution technologies research group from the University of Huelva, and specially his chief researcher, Dr. Francisco Lopes Baldovin, for providing us with the *Leucaena collinsii* biomass, and their invaluable advice.

References

- [1] Análisis de la producción, la demanda y la recuperación de plásticos en Europa en 2010. 2011.
- [2] Ku H, Wang H, Pattarachaiyakop N, Trada M. A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites. *Compos Part B Eng* 2011;42:856–73. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2011.01.010>.
- [3] Kumar V, Tyagi L, Sinha S. Wood flour-reinforced plastic composites: a review. *Rev Chem Eng* 2011;27:253–64. <http://dx.doi.org/10.1515/revce.2011.006>.
- [4] Lopez JP, Mendez JA, El Mansouri NE, Mutje P, Vilaseca F. Mean intrinsic tensile properties of stone groundwood fibers from softwood. *BioResources* 2011;6:5037–49.
- [5] Lopez JP, Mutje P, Pelach MA, El Mansouri NE, Boufi S, Vilaseca F. Analysis of the tensile modulus of polypropylene composites reinforced with stone groundwood fibers. *BioResources* 2012;7:1310–23.
- [6] Lopez JP, Mendez JA, Espinach FX, Julian F, Mutje P, Vilaseca F. Tensile strength characteristics of polypropylene composites reinforced with stone groundwood fibers from softwood. *BioResources* 2012;7:3188–200.
- [7] Serrano A, Espinach FX, Tresserras J, del Rey R, Pellicer N, Mutje P. Macro and micromechanics analysis of short fiber composites stiffness: the case of old newspaper fibers-polypropylene composites. *Mater Des* 2014;55:319–24. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2013.10.011>.
- [8] Serrano A, Espinach FX, Tresserras J, Pellicer N, Alcalá M, Mutje P. Study on the technical feasibility of replacing glass fibers by old newspaper recycled fibers as polypropylene reinforcement. *J Clean Prod* 2014;65:489–96. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.10.003>.
- [9] Reixach R, Franco-Marques E, El Mansouri NE, de Cartagena FR, Arbat G, Espinach FX, et al. Micromechanics of mechanical, thermomechanical, and chemi-thermomechanical pulp from orange tree pruning as polypropylene reinforcement: a comparative study. *BioResources* 2013;8:3231–46.
- [10] Donaldson K, Tran CL. An introduction to the short-term toxicology of respirable industrial fibres. *Mutat Res Mol Mech Mutagen* 2004;553:5–9. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mrfmmm.2004.06.011>.

- [11] Greenberg MI, Waksman J, Curtis J. Silicosis: a review. *Dm Dis* 2007;53:394–416. <http://dx.doi.org/10.1016/j.disamonth.2007.09.020>.
- [12] Lopez JP, Girones J, Mendez JA, Puig J, Pelach MA. Recycling ability of biodegradable matrices and their cellulose-reinforced composites in a plastic recycling stream. *J Polym Environ* 2012;20:96–103. <http://dx.doi.org/10.1007/s10924-011-0333-1>.
- [13] Shinoy S, Visvanathan R, Panigrahi S, Kochubabu M. Oil palm fiber (OPF) and its composites: a review. *Ind Crops Prod* 2011;33:7–22. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.09.009>.
- [14] Vilaseca F, Mendez JA, Lopez JP, Vallejos ME, Barbera L, Pelach MA, et al. Recovered and recycled kraft fibers as reinforcement of PP composites. *Chem Eng J* 2008;138:586–95. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2007.07.066>.
- [15] Sharma NK, Singh PN, Tyagi PC, Mohan SC. Effect of leucaena mulch on soil-water use and wheat yield. *Agric Water Manag* 1998;35:191–200. [http://dx.doi.org/10.1016/S0378-3774\(97\)00047-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0378-3774(97)00047-4).
- [16] Vanlauwe B, Sangina N, Merckx R. Recovery of leucaena and dactyladenia residue nitrogen-15 in alley cropping systems. *Soil Sci Soc Am J* 1998;62:454–60.
- [17] Mugwe J, Mucheru-Muna M, Mugendi D, Kung'u J, Bationo A, Mairura F. Adoption potential of selected organic resources for improving soil fertility in the central highlands of Kenya. *Agrofor Syst* 2009;76:467–85. <http://dx.doi.org/10.1007/s10457-009-9217-y>.
- [18] Diaz MJ, Garcia MM, Eugenio ME, Tapias R, Fernandez M, Lopez F. Variations in fiber length and some pulp chemical properties of leucaena varieties. *Ind Crops Prod* 2007;26:142–50. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2007.02.003>.
- [19] Lopez F, Garcia MM, Yanez R, Tapias R, Fernandez M, Diaz MJ. Leucaena species valoration for biomass and paper production in 1 and 2 year harvest. *Bioresour Technol* 2008;99:4846–53. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2007.09.048>.
- [20] Barneto AG, Carmona JA, Ferrer JAC, Blanco MJD. Kinetic study on the thermal degradation of a biomass and its compost: composting effect on hydrogen production. *Fuel* 2010;89:462–73. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2009.09.024>.
- [21] Reixach R, Puig J, Mendez JA, Girones J, Espinach FX, Arbat G, et al. Orange wood fiber reinforced polypropylene composites: thermal properties. *BioResources* 2015;10:2156–66.
- [22] Naghmouchi I, Mutje P, Boufi S. Polyvinyl chloride composites filled with olive stone flour: mechanical, thermal, and water absorption properties. *J Appl Polym Sci* 2014;131:10. <http://dx.doi.org/10.1002/app.41083>.
- [23] Lopez JP, Girones J, Mendez JA, El Mansouri NE, Llop M, Mutje P, et al. Stone-ground wood pulp-reinforced polypropylene composites: water uptake and thermal properties. *BioResources* 2012;7:5478–87.
- [24] Lopez JP, Mutje P, Carvalho AJF, Curvelo AAS, Girones J. Newspaper fiber-reinforced thermoplastic starch biocomposites obtained by melt processing: evaluation of the mechanical, thermal and water sorption properties. *Ind Crops Prod* 2013;44:300–5. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.11.020>.
- [25] Granda LA, Espinach X, López F, García JC, Delgado-Aguilar M, Mutje P. Semicheical fibres of leucaena collinsii reinforced polypropylene: macro-mechanical and micromechanical analysis. *Compos Part B Eng* 2016;91:384–91. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.01.035>.
- [26] Reixach R, Espinach FX, Arbat G, Julián F, Delgado-Aguilar M, Puig J, et al. Tensile properties of polypropylene composites reinforced with mechanical, thermomechanical, and chemi-thermomechanical pulps from orange pruning. *BioResources* 2015;10:4544–56.
- [27] Amash A, Zugenmaier P. Morphology and properties of isotropic and oriented samples of cellulose fibre-polypropylene composites. *Polym Guildf* 2000;41:1589–96. [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00273-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00273-6).
- [28] Liu K, Takagi H, Osugi R, Yang ZM. Effect of physicochemical structure of natural fiber on transverse thermal conductivity of unidirectional abaca/bamboo fiber composites. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2012;43:1234–41. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2012.02.020>.
- [29] Pollanen M, Suvanto M, Pakkanen TT. Cellulose reinforced high density polyethylene composites – morphology, mechanical and thermal expansion properties. *Compos Sci Technol* 2013;76:21–8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.12.013>.
- [30] Kim HS, Choi SW, Lee BH, Kim S, Kim HJ, Cho CW, et al. Thermal properties of bio flour-filled polypropylene bio-composites with different pozzolan contents. *J Therm Anal Calorim* 2007;89:821–7. <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-006-7941-3>.
- [31] Thomason JL. Interfacial strength in thermoplastic composites – at last an industry friendly measurement method? *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2002;33:1283–8. [http://dx.doi.org/10.1016/S1359-835X\(02\)00150-1](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-835X(02)00150-1).
- [32] Espinach FX, Julian F, Verdaguer N, Torres L, Pelach MA, Vilaseca F, et al. Analysis of tensile and flexural modulus in hemp strands/polypropylene composites. *Compos Part B Eng* 2013;47:339–43. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.11.021>.
- [33] Rosa SML, Nachtigall SMB, Ferreira CA. Thermal and dynamic-mechanical characterization of rice-husk filled polypropylene composites. *Macromol Res* 2009;17:8–13.
- [34] Sarlin J, Immonen K. Poly (propylene) composite with hybrid nanofiller: dynamic properties. *J Appl Polym Sci* 2013;128:3734–42. <http://dx.doi.org/10.1002/app.38532>.
- [35] Tajvidi M. Static and dynamic mechanical properties of a kenaf fiber-wood flour/polypropylene hybrid composite. *J Appl Polym Sci* 2005;98:665–72. <http://dx.doi.org/10.1002/app.22093>.
- [36] Amash A, Zugenmaier P. Study on cellulose and xylan filled polypropylene composites. *Polym Bull* 1998;40:251–8. <http://dx.doi.org/10.1007/s002890050249>.
- [37] Quan H, Li ZM, Yang MB, Huang R. On transcrystallinity in semi-crystalline polymer composites. *Compos Sci Technol* 2005;65:999–1021. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2004.11.015>.

3.4 Semichemical fibres of *Leucaena collinsii* reinforced polypropylene composites: flexural characterisation, impact behaviour, and water uptake properties

Publicada en Composites Part B: Engineering. Factor de impacto 2014: 2.983, posición 5 de 85 en ENGINEERING, MULTIDISCIPLINARY, 1er Cuartil.

DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.04.063>



Semichemical fibres of *Leucaena collinsii* reinforced polypropylene composites: Flexural characterisation, impact behaviour and water uptake properties



L.A. Granda ^{a,*}, F.X. Espinach ^b, J.A. Méndez ^a, F. Vilaseca ^a, M. Delgado-Aguilar ^a, P. Mutjé ^a

^a Group LEPAMAP, Department of Chemical Engineering University of Girona, C/M. Aurèlia Capmany, n°61, Girona, 17071, Spain

^b Design, Development and Product Innovation, Dpt. of Organization, Business Management and Product Design, University of Girona, C/M. Aurèlia Capmany, n°61, Girona, 17071, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 17 March 2016
Received in revised form
12 April 2016
Accepted 24 April 2016
Available online 5 May 2016

Keywords:

A. Wood
A. Polymer-matrix composites (PMCs)
B. Mechanical properties
B. Impact behaviour
E. Injection moulding

ABSTRACT

Leucaena collinsii is a legume genus with interesting properties for soil recovering. This study uses it as reinforcement in polypropylene reinforced composites. Composites from 20 to 50% w/w composites with a 6% of coupling agent (over the weight of fibre) were produced and injected. Flexural, impact and water uptake behaviour was studied. The flexural strength and stiffness increased as the reinforcement was increased. The impact strength decreased for un-notched samples, but increased for notched samples. The sample's fracture was observed by SEM. Both fibrillar and granular fibre fractures could be recognized. Regarding the water uptake, despite observing no influence on the diffusion coefficient, the maximum water uptake capacity enhanced when the *L. collinsii* was increased.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Leucaena collinsii is a fast growing plant (even in poor soils) and its ability to fix nitrogen in the ground, make of it a good option for recovering deserted soils [1–4]. The high wood production rate that this genus presents has lead researchers to suggest different applications such as biomass or paper production [5].

In previous works, *L. collinsii* semichemical fibres (LCN) were used as reinforcement in polypropylene (PP) composite materials. Its tensile strength, tensile stiffness and the micromechanical characteristics of the composites were evaluated [6,7]. Besides, LCN addition effect on thermal degradation, crystallinity, thermal expansion coefficient and thermal transitions were also evaluated [8]. Although the flexural properties follow similar trends to the tensile properties when incorporating lignocellulosic reinforcements [9–11], the anisotropic characteristics of those materials make necessary the study of flexural properties when a complete characterisation is required. Moreover, for some applications the flexural behaviour results of greater interest than the

tensile one [12]. For example, the most common application of wood polymer composites is decking profiles [13]. The profile will have to support a flexural load between the points that hold the profile.

Besides, impact test will give information of the absorbed energy when subjecting the material to high speed loads. The low impact resistance of composite materials may limit the use of those materials in some application. This important limitation could explain why impact strength studies have been widely studied both for synthetic fibres [14,15] or cellulose fibres [16–18].

Furthermore, the hydrophilic characteristics of lignocellulosic fibres drive to an enhancement on the water absorption, which can cause undesirable effects on the composites' dimensional stability and mechanical properties [19,20]. The water diffusion through natural fibre composites takes place through three different processes: water diffusion inside the microgaps between polymer chains, capillary diffusion in the interface flaws, and by microgaps present in the matrix, which might be originated during the compounding process [21]. The diffusion behaviours can be classified according to the water mobility: in *Case I*, or Fickian diffusion, the diffusion rate is lower than the polymer relaxation processes; *Case II (and Super Case II)* is characterized by a faster diffusion rate than the polymer segment mobility; and in *Non-Fickian or anomalous*

* Corresponding author.

E-mail address: luisangel.granda@udg.edu (L.A. Granda).

diffusion the penetrant and polymer mobility are similar [21,22].

The objective of this work is to characterise the flexural behaviour of the composites, as well as the influence addition of LCN on the impact strength, to analyse the fracture propagation using SEM observation, and the effect of the addition of LCN on the water uptake properties. For that reason, PP composite materials reinforced with 20–50% LCN contents were mixed, injected into the shape of standard samples and tested under flexural and impact stresses. Besides, the weight evolution under controlled atmosphere conditions was measured in order to determine the moisture content in the equilibrium and the water uptake kinetics.

2. Materials and methods

2.1. Materials

Polypropylene PP090 K2M provided by Repsol-YPF (Tarragona, Spain) was used as polymeric matrix.

L. collinsii fibre was supplied by University of Huelva (Huelva, Spain). That wood was subjected to chemical and thermal treatment [6] in order to obtain the desired chemical composition for the reinforcement.

Epolene G3015 provided by Eastman Chemical Products (San Roque, Spain) was used as coupling agent for improving the interface quality of composite materials. This coupling agent is based on maleic anhydride grafted polypropylene (MAPP) with a 24.800 Da Mn and a 15 mg KOH/g acid number.

2.2. Methods

2.2.1. Composite production

PP composite materials reinforced with 20–50% of LCN were mixed with a G-5S kinetic mixer provided by Draiswerke (Mahwah, USA). The materials were fed at 300 rpm and heated until they reached 200 °C by increasing the speed up to 2500 rpm. Afterwards, they were discharged, cooled and milled.

2.2.2. Sample obtaining

Standard samples were injected complying with ASTM D3641 employing a Meteor-40 injection machine provided by Mateu&Solé (Barcelona, Spain). The temperatures were set between 165 and 195 °C, the injection and second pressures were increased as the LCN content in the composite increased from 30 to 70 bars, and from 10 to 30 bars, respectively. The flexural and impact samples were pre-conditioned at 23 °C and a 50% of moisture according to ISO D618.

2.2.3. Flexural test

The flexural strength, flexural modulus and deformation at the maximum load were determined through a flexural test following the standard ASTM D790. A DTC-10 dynamometer supplied by IDMtest (San Sebastián, Spain) equipped with a 5000N load cell was used in the determination of the flexural strength, flexural modulus, flexural deformation from seven samples.

2.2.4. Impact test

The absorbed energy under impact conditions was determined by notched and un-notched Charpy impact test following the ISO 178 standard. A Resil 5,5 hammer supplied by Ceast (Pianezza, Italy) was used for measuring the absorbed energy. Five of the ten tested samples of each material were notched in order to obtain information about the absorbed energy during the fracture propagation. The other five samples were tested as injected for measuring the crack formation and propagation absorbed energy.

2.2.5. SEM observation

Microphotographs of the impact fracture surface were taken by means of SEM in order to obtain information about the topography of the fracture, as well as the behaviour in the fracture evolution. A DSM 960A microscope supplied by Zeiss (Madrid, Spain) was used for the observation.

2.2.6. Water uptake study

The moisture sorption of three samples for every material was evaluated by drying them and measuring the weight evolution under controlled conditions. The standard UNE-EN ISO 62:1999 was followed in a 23 °C and a 50% of relative moisture atmosphere.

2.2.7. ANOVA analysis

A one way ANOVA analysis was carried out to estimate whether the obtained diffusion coefficients were significantly different, or not. The null hypothesis was that the means of the diffusion coefficient were equal. And the alternative hypothesis was that they were different. The significance level (p) was 0.05.

3. Results and discussion

3.1. Flexural characterisation

Table 1 offers the fibre volumetric fraction (V^f), the mean flexural strength (σ_f^m), flexural modulus (E_f^m) and elongation (ϵ_f^m) for LCN composites against fibre content. The materials would be identified by the matrix acronym (PP) and the fibre content (XLCN) where “X” is the weight fraction. Despite the fact that all the materials include coupling agent, this is not explicitly included in the identification.

A maximum strength of 103.0 MPa was achieved with the addition of a 50% w/w of LCN fibres. This supposes an enhancement of about the 150% on the flexural strength regarding the non-reinforced matrix. The addition of LCN also increased the tensile strength [6], although the effect was not that high (97.5% regarding the matrix tensile strength when 50% w/w of LCN was incorporated). This result is coherent with the ones found in the literature where natural fibres reinforced PP render comparable results for similar fibre contents. For instance, Stone Ground Wood (SGW), Abaca and Old Newspaper paper (ONP) polypropylene composites rendered 98.6 MPa [9], 103.9 MPa [12] and 86.9 MPa [23], respectively.

Fig. 1 shows the flexural strength evolution against fibre content. Its behaviour can be considered linear for composites reinforced with fibre content up to 50% w/w. Hence, when correctly coupled, the PP-LCN composite flexural strength will highly depend on the flexural strength of each component, and their ratios. Hence, it can be said that this property could be modelled by using a rule of mixtures (RoM) [11,14,24,25].

Table 1 shows an increase on the flexural modulus from 1.1 to 5.3 GPa when adding a 50% w/w of LCN. This represents an enhancement of the 380% regarding the non-reinforced matrix. The flexural modulus rendered by other PP composites reinforced with a 50% w/w of SGW, Abaca and ONP fibres were 5.4 [9], 6.0 [12] and

Table 1
Flexural strength, modulus and elongation. The standard deviation is given between brackets.

	V^f (%)	σ_f^m (MPa)	E_f^m (GPa)	ϵ_f^m (mm)
PP	0	41.4 (1.0)	1.1 (0.1)	9.1 (0.2)
PP20LCN	14.5	70.0 (1.6)	2.7 (0.1)	7.8 (0.7)
PP30LCN	22.6	84.5 (1.2)	3.8 (0.0)	6.8 (0.5)
PP40LCN	31.2	92.0 (1.8)	4.6 (0.1)	5.6 (0.5)
PP50LCN	40.5	103.0 (2.1)	5.3 (0.1)	4.8 (0.5)

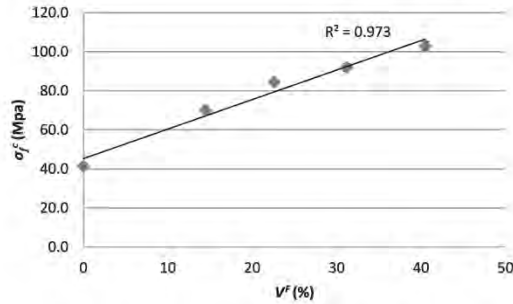


Fig. 1. Flexural strength evolution regarding the fibre content.

4.1 GPa [23], respectively. Again, the same behaviour was observed on the Young's modulus [7].

The flexural modulus also shows a lineal trend for composites reinforced with LCN content up to 50% when increasing the amount of fibre, as it can be seen in Fig. 2. Therefore, this property could also be modelled by using a rule of mixtures for the flexural modulus.

Analogously to the maximum strain obtained on the tensile characterisation [7], the elongation at the maximum stress diminished a 47.3% with the addition of a 50% w/w of LCN fibres. Hence, the addition of LCN fibres increases the fragility of the material possibly due to a reduction on the polymer mobility [17] and an increase on the interface surface [9].

However, and as it can be seen on Fig. 3, the flexural elongation evolution followed a lineal tendency, while the tensile strain (ϵ_f^t) evolution could only be approximated to a 2nd order polynomial regression.

3.2. Impact characterisation

Samples were tested to impact strength in order to evaluate how the fibre incorporation affected the composite materials' resilience.

Table 2 shows that the addition of LCN fibre produces opposite effects if the samples were previously notched or not. For un-notched samples, impact strength (F_c) diminishes while increasing the fibre content. This can be related with the increasing fragility observed in the flexural test due to stress concentration nearby the fibres, as well as the decrease of flexible and tough material content. The non-reinforced PP did not break during the test. However, the 50%LCN reinforced material experimented a 44.4% of reduction regarding the 20% LCN composite material.

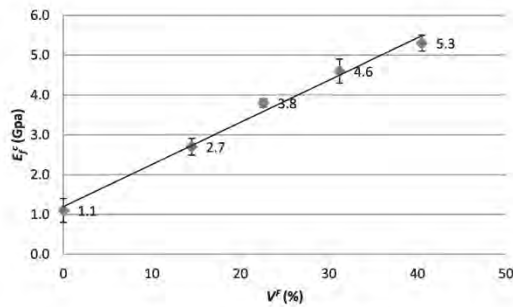


Fig. 2. Flexural modulus evolution regarding the fibre content.

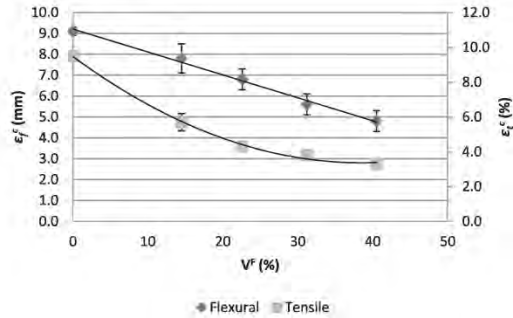


Fig. 3. Elongation evolution regarding to fibre content. The tensile data was obtained through tensile test [7].

Table 2

Impact resilience from the three different methodologies: Charpy notched (F_{nc}) and un-notched (F_c). The deviation is given between brackets.

	F_c (KJ/m ²)	F_{nc} (KJ/m ²)
PP	-	3.8 (0.1)
PP20LCN	23.4 (1.9)	4.2 (0.4)
PP30LCN	19.0 (0.2)	4.5 (0.1)
PP40LCN	14.9 (1.3)	4.8 (0.1)
PP50LCN	13.0 (1.1)	5.2 (0.1)

In Fig. 4a can be seen that the impact strength follows a lineal evolution when increasing the reinforcement content.

Notched samples rendered an opposite behaviour. The impact strength (F_{nc}) enhanced a 37% when incorporating a 50% of discontinuous phase. The crack trends to propagate through the most brittle component in a composite material [26], either matrix, fibre or interface. Despite the interface is assumed to be the weakest element in a composite material, the addition of LCN and its corresponding enhancement on the interface area does not diminish the impact strength. Microphotographs from 20 and 50% w/w LCN notched impact samples after being tested are shown in Fig. 5.

The topographic differences between the low amplification images shown in Fig. 5a and b are notorious. The increasing addition of discontinuous phase enhances the fracture roughness and thus, the total energy absorbed during the fracture propagation. A considerably high amount of slipped fibres are shown in all images, specially taken into account the good interface quality previously studied [6]. However, in Fig. 5e and f broken fibres can be easily identified.

Altogether could be explained by the fracture propagation behaviour. As it has been said, the interface is expected to be the weakest composite's component. Hence, as the crack advances through it, makes easier to find fibres which are not cut short to the fractured matrix surface. The matrix would be the second component in which the crack could propagate. The reduction of the matrix content, and the increasing interface surface as increasing the LCN content could justify the enhancement on the crack roughness, and thus, the experimented impact strength increase for notched samples. Finally, the reinforcement would be the toughest component of the composite [26], although details of broken fibres can be observed in Fig. 5e and f. The good interface characteristics of the composite materials allowed that, in some cases, the crack progressed through the fibre [27,28].

Two different breaking processes can be observed in the fibre:

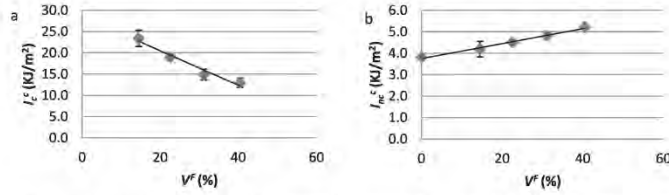


Fig. 4. Impact strength regarding the fibre content for non-notched samples (a) and notched samples (b).

granular breaks and fibrillar breaks [29]. While dried cotton fibres perform a granular break, due to the better stress transmission between cellulose fibres, wet fibres rupture tends to show fibrillar breaks [29]. Cotton is mainly composed by cellulose, and shows low lignin content [30,31]. Thus, as interactions are mainly based on hydrogen bonds between fibres, their behaviour might show a higher sensibility to the water content than LCN ones. However, even though LCN fibres' lignin content is higher than cotton [6,30], Fig. 5 shows fibrillated fractures. Hence, this fact backs up the importance of the water uptake study in the composite material.

The evolution of the notched Charpy absorbed energy is represented in Fig. 4b. It shows a lineal trend, related with the increase in the interface's surface of the composite material.

The needed energy to break a sample could be expressed with the formula below [9,12]:

$$w \approx w_i + w_f + w_m + \sum w_{fm} \quad (1)$$

where w is the total energy, w_i the energy for starting the rupture, w_f and w_m the work to fracture fibre and matrix, respectively. The term $\sum w_{fm}$ is related with the lifted energy due to the different fibre-matrix interaction like sliding, fibre pullout, etc. [9,17]. This model assumes that, in the moment of the impact, one part of the energy is transferred directly to the sample and the remainder is consumed during the fracture.

w_i will only be applied for un-notched samples, as the stress concentration of a notched sample is that high, that the needed energy for initiate the rupture can be contemptible. This value can be calculated by the difference between the un-notched and the notched absorbed energy.

In Fig. 6, the theoretical fracture initiation work is represented. The fracture initiation work diminishes when increasing the LCN content as a result of the diminishing trend of un-notched samples and the enhancing trend of the notched ones. This reinforces the idea that the resilience decreases when incorporating lignocellulosic reinforcements such as LCN.

3.3. Water uptake

The diffusion behaviour (whether the material shows a Fickian, Case II, Super Case II, or anomalous diffusion) will be easily distinguishable by the shape of the sorption curve, represented in the expression below:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = kt^n \quad (2)$$

where M_t is the water content at a time t , and M_∞ in the equilibrium state; k and n are kinetic constants. M_t is defined as:

$$M_t = \frac{m_t - m_0}{m_0} \cdot 100 \quad (3)$$

where m_t is the sample mass at t hours of experiment, and m_0 the sample mass at the beginning of the experiment.

n parameter will define the sorption behaviour. Case II will show n values close to 1, Super Case II higher than one, Non-Fickian behaviour n values will be located between $1 < 0.5$, and finally, Fickian materials will render n values close to 0.5.

PP is a polyolefin with a very low water absorption capability when it incorporates neither polar reinforcement nor additives. That reason makes difficult to evaluate the water absorption capacity in a 23 °C and a 50% of relative moisture atmosphere. The maximum water absorption obtained value for PP was 0.04%, being the measure error higher than the proper value in several measures. This is why no PP results are included.

Fig. 7 shows the average water uptake (M_t) evolution, calculated by Equation (3).

It suggests that the addition of a polar lignocellulosic reinforcement increases the capacity of a composite material for absorbing water. Table 3 shows that the moisture content in the equilibrium of the 50% w/w LCN composite is almost the double of the PP + 20%LCN + 6%M one.

Furthermore, the increase in the maximum capacity of water absorption follows a lineal tendency, as shown in Fig. 8. Hence, that capacity is related with the maximum water uptake capacity of each component and their content.

If linearizing Equation (2), the following expression is obtained:

$$\log\left(\frac{M_t}{M_\infty}\right) = n \log t + \log k \quad (4)$$

Thus, n value would be easily calculated from the slope obtained by representing $\log(M_t/M_\infty)$ in function of $\log t$. Table 3 show that n values are located between 0.392 and 0.449. Hence, it can be said that those materials render a Fickian behaviour [22,23,32–34].

Once determined n and the Fickian behaviour of the studied composites, it is possible to calculate the diffusion coefficient (D), which is the most important parameter in the Fick's model because it defines the solvent capacity for penetrating a material [21]. It is possible to apply the following expression for small times ($M_t/M_\infty \leq 0.5$) [22]:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{L} \left(\frac{D}{\pi}\right)^{0.5} t^{0.5} \quad (5)$$

where L is the sample's thickness.

The diffusion coefficient was calculated from the linear regression obtained from the graphical representation of $(M_t/M_\infty)^2$ in function of t and is shown in Table 3. The obtained diffusion coefficients are similar to other composites' diffusion coefficient that can be found in the literature [22,23]. Although the ANOVA analysis rendered differences between all the materials ($p = 0.05$), except for the 30 and 40%w/w reinforced composites, no influence was observed in the diffusion behaviour regarding the fibre content. This is consistent with other studies [19,23]. The study of the

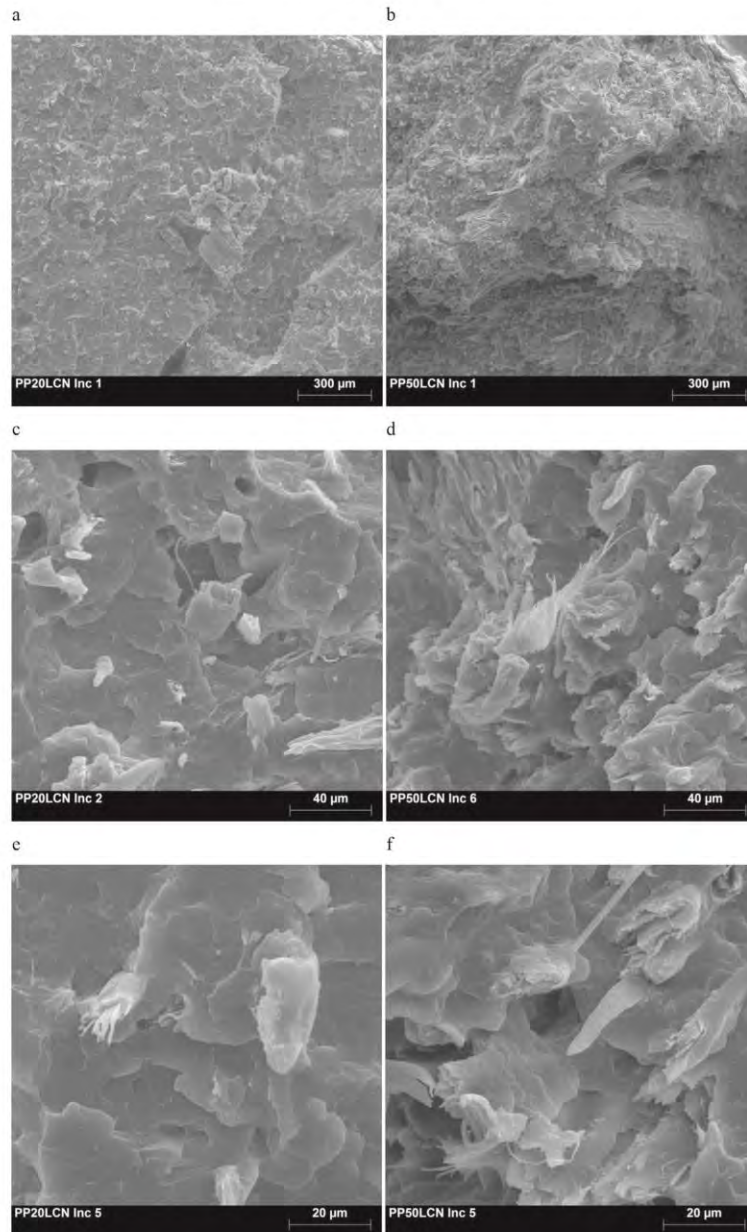


Fig. 5. SEM photographs from 20 and 50% w/w LCN reinforced composites at 60 \times (a and b), 500 \times (c and d) and 1000 \times (e and f).

diffusion coefficient of Franco-Marques et al. [23] shows that the fibre and additives characteristics have higher influence than the fibre content on the water diffusion coefficient.

4. Conclusions

LCN reinforced composites were successfully obtained and

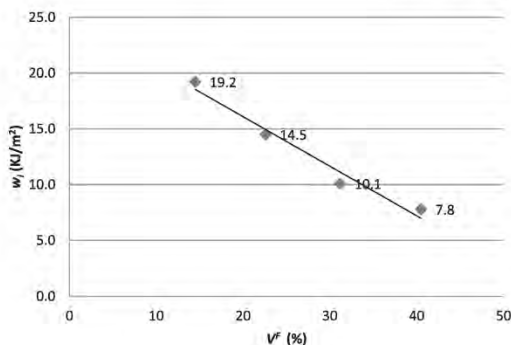


Fig. 6. Fracture initiation work regarding the fibre content.

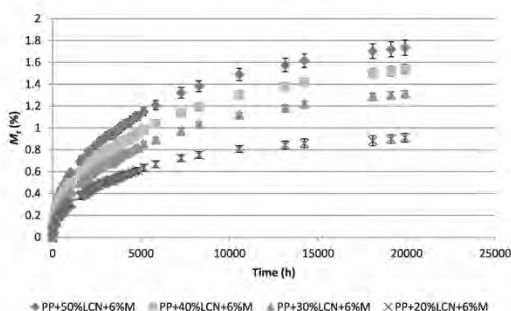


Fig. 7. Water uptake evolution of LCN reinforced composites.

Table 3
Result summary of water uptake kinetic study.

	M _∞ (%)	n	k	D (mm ² /h)
PP20LCN	0.91	0.391	0.023	2.011E-04
PP30LCN	1.32	0.448	0.014	1.676E-04
PP40LCN	1.54	0.399	0.020	1.676E-04
PP50LCN	1.73	0.396	0.022	1.843E-04

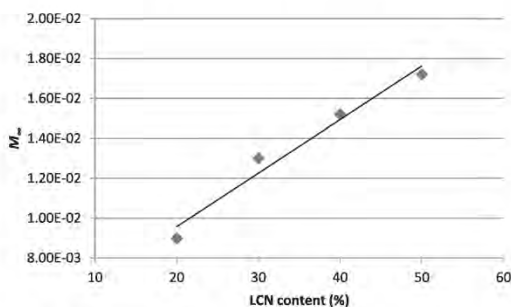


Fig. 8. Maximum water uptake capacity for LCN reinforced composites.

mould injected. A flexural test was performed together with impact test, both Charpy notched and un-notched, and a water uptake study.

It has been observed an increase on flexural strength by 150% due to the reinforcing effect that LCN have in the PP when correctly coupled. It was also stated that this enhancement was superior to the observed in tensile testing. The flexural stiffness increased by 380% regarding PP flexural modulus. Finally, a diminution on the materials' elongation at the maximum force of 47% was observed.

The impact strength showed an opposite behaviour depending on the presence of notch in the testing specimen. While notched samples increase the absorbed energy when increasing the reinforcement content, the un-notched samples' showed a diminishing trend. The fracture propagation takes place in the interface, but it advances through the matrix from fibre to fibre, which increases the fracture surface. Granular and fibrillar fractures were observed in the reinforcement. This seems to back up the idea that also some of the fibres are broken during the fracture. Hence, the higher fracture surface drives to increase the energy absorbed by notched samples. On the contrary, the stress concentration nearby the fibres and the diminution of the matrix (which is the tough component of the composite) leads to a decreasing tendency on the absorbed energy by un-notched samples.

Altogether, the fracture initiation work was calculated. LCN composite materials show a high decrease on the cracking absorbed energy.

The water uptake study exhibits a lineal enhancement on the maximum capacity for absorbing water as the LCN content is increased. However, the addition seems not to affect the diffusion coefficient, probably because that parameter is more related with the chemical nature of the components present in the mixture than with their quantity.

Altogether, it can be concluded that LCN can be used in composite producing, which would increase the pruning value regarding the current use, and develop the economy of the producing geographic areas.

References

- [1] Sharma NK, Singh PN, Tyagi PC, Mohan SC. Effect of leucaena mulch on soil-water use and wheat yield. *Agric Water Manag* 1998;35:191–200. [http://dx.doi.org/10.1016/S0378-3774\(97\)00047-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0378-3774(97)00047-4).
- [2] Vanlauwe B, Sanginga N, Merckx R. Recovery of leucaena and dactyloctenium residue nitrogen-15 in alley cropping systems. *Soil Sci Soc Am J* 1998;62:454–60.
- [3] Diaz MJ, Garcia MM, Eugenio ME, Tapias R, Fernandez M, Lopez F. Variations in fiber length and some pulp chemical properties of Leucaena varieties. *Ind Crops Prod* 2007;26:142–50. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2007.02.003>.
- [4] Mugwe J, Mucheru-Muna M, Mugendi D, Kung'u J, Batiano A, Mairura F. Adoption potential of selected organic resources for improving soil fertility in the central highlands of Kenya. *Agrofor Syst* 2009;76:467–85. <http://dx.doi.org/10.1007/s10457-009-9217-y>.
- [5] Lopez F, Garcia MM, Yanez R, Tapias R, Fernandez M, Diaz MJ. Leucaena species valoration for biomass and paper production in 1 and 2 year harvest. *Bioresour Technol* 2008;99:4846–53. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2007.09.048>.
- [6] Granda LA, Espinach X, López F, García JC, Delgado-Aguilar M, Mutje P. Semicheical fibres of Leucaena collinsii reinforced polypropylene: macro-mechanical and micromechanical analysis. *Compos Part B Eng* 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.01.035>.
- [7] Granda LA, Espinach X, Méndez JA, Tresserras J, Delgado-Aguilar M, Mutje P. Semicheical fibres of Leucaena collinsii reinforced polypropylene composites: Young's Modulus analysis and fibre diameter effect on the stiffness. *Compos Part B Eng* 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.02.023>.
- [8] Granda LA, Méndez JA. Polypropylene reinforced with semi-chemical fibres of Leucaena collinsii: thermal properties. *Compos Part B Eng* 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.03.017>.
- [9] López JP, Gironés J, Méndez JA, Pelach MA, Vilaseca F, Mutje P. Impact and flexural properties of stone-ground wood pulp-reinforced polypropylene composites. *Polym Compos* 2013;34:842–8. <http://dx.doi.org/10.1002/pc.22486>.
- [10] Lopez JP, Mendez JA, Espinach FX, Julian F, Mutje P, Vilaseca F. Tensile strength

- characteristics of polypropylene composites reinforced with stone ground-wood fibers from softwood. *Bioresources* 2012;7:3188–200.
- [11] Espinach FX, Julian F, Verdaguier N, Torres L, Pelach MA, Vilaseca F, et al. Analysis of tensile and flexural modulus in hemp strands/polypropylene composites. *Compos Part B Eng* 2013;47:339–43. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.11.021>.
- [12] Girones J, Lopez JP, Vilaseca F, Bayer J, Herrera-Franco PJ, Mutje P. Biocomposites from *Musa textilis* and polypropylene: evaluation of flexural properties and impact strength. *Compos Sci Technol* 2011;71:122–8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2010.10.012>.
- [13] Carus M, Eder A, Dammer L, Korte H, Scholz L, Essel R, et al. Wood-Plastic Composites (WPC) and Natural Fibre Composites (NFC): European and Global Markets 2012 and Future Trends. 2015.
- [14] Thomason JL. The influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre reinforced polypropylene: 5. Injection moulded long and short fibre PP. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2002;33:1641–52. [http://dx.doi.org/10.1016/S1359-835X\(02\)00179-3](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-835X(02)00179-3).
- [15] Badawy AAM. Impact behavior of glass fibers reinforced composite laminates at different temperatures. *Ain Shams Eng J* 2012;3:105–11. <http://dx.doi.org/10.1016/j.asej.2012.01.001>.
- [16] Canché-Escamilla G, Rodríguez-Laviada J, Cauch-Cupul JI, Mendizábal E, Puig JE, Herrera-Franco PJ. Flexural, impact and compressive properties of a rigid-thermoplastic matrix/cellulose fiber reinforced composites. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2002;33:539–49. [http://dx.doi.org/10.1016/S1359-835X\(01\)00136-1](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-835X(01)00136-1).
- [17] Espigule E, Vilaseca F, Puigvert X, Espinach FX, Julian F, El Mansouri NE, et al. Biocomposites from starch-based biopolymer and rape fibers. Part II: stiffening, flexural and impact strength, and product development. *Curr Org Chem* 2013;17:1641–6. <http://dx.doi.org/10.2174/13852728113179990074>.
- [18] Bax B, Mussig J. Impact and tensile properties of PLA/Cordenka and PLA/flax composites. *Compos Sci Technol* 2008;68:1601–7. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.01.004>.
- [19] Dhakal H, Zhang Z, Richardson M. Effect of water absorption on the mechanical properties of hemp fibre reinforced unsaturated polyester composites. *Compos Sci Technol* 2007;67:1674–83. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2006.06.019>.
- [20] Berthet M-A, Gontard N, Angellier-Coussy H. Impact of fibre moisture content on the structure/mechanical properties relationships of PHBV/wheat straw fibres biocomposites. *Compos Sci Technol* 2015;117:386–91. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2015.07.015>.
- [21] Osman E, Vakhgueli A, Sbarski I, Mutasher S, Sciences I. Water absorption behavior and its effect on the mechanical properties of Kenaf natural fiber unsaturated polyester composites. In: 18th International Conference on Composite Materials; 2011. p. 2–7.
- [22] Espert A, Vilaplana F, Karlsson S. Comparison of water absorption in natural cellulosic fibres from wood and one-year crops in polypropylene composites and its influence on their mechanical properties. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2004;35:1267–76. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2004.04.004>.
- [23] Franco-Marques E, Mendez JA, Pelach MA, Vilaseca F, Bayer J, Mutje P. Influence of coupling agents in the preparation of polypropylene composites reinforced with recycled fibers. *Chem Eng J* 2011;166:1170–8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2010.12.031>.
- [24] Thomason JL. Interfacial strength in thermoplastic composites - at last an industry friendly measurement method? *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2002;33:1283–8. [http://dx.doi.org/10.1016/S1359-835X\(02\)00150-1](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-835X(02)00150-1).
- [25] Espinach FX, Delgado-Aguilar M, Puig J, Julian F, Boufi S, Mutje P. Flexural properties of fully biodegradable alpha-grass fibers reinforced starch-based thermoplastics. *Compos Part B Eng* 2015;81:98–106. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.07.004>.
- [26] Guettler BE, Moresoli C, Simon LC. Mechanical properties and crack propagation of soy-polypropylene composites. *J Appl Polym Sci* 2013;130:175–85. <http://dx.doi.org/10.1002/app.39151>.
- [27] Yang HS, Kim HJ, Park HJ, Lee BJ, Hwang TS. Effect of compatibilizing agents on rice-husk flour reinforced polypropylene composites. *Compos Struct* 2007;77:45–55. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compstruct.2005.06.005>.
- [28] Sallaja RRN, Girija BG, Madras G, Balasubramanian N. Effect of compatibilization on mechanical and thermal properties of polypropylene-soy flour composites. *J Mater Sci* 2008;43:64–74. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-007-2094-8>.
- [29] Elices M, Llorca J. *Fiber fracture*, vol. 1. Elsevier; 2002.
- [30] de Moraes Teixeira E, Correa AC, Manzoli A, de Lima Leite F, de Ribeiro Oliveira C, Mattoso LHC. Cellulose nanofibers from white and naturally colored cotton fibers. *Cellulose* 2010;17:595–606. <http://dx.doi.org/10.1007/s10570-010-9403-0>.
- [31] Morais JPS, Rosa MDF, De Souza Filho MDSM, Nascimento LD, Do Nascimento DM, Cassales AR. Extraction and characterization of nanocellulose structures from raw cotton linter. *Carbohydr Polym* 2013;91:229–35. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.08.010>.
- [32] Kord B, Danesh MA, Veysi R, Shams M. Effect of virgin and recycled plastics on moisture. *Bioresources* 2011;6:4190–9.
- [33] Du L, Li Y, Lee S, Wu Q. Water absorption properties of heat-treated bamboo fiber and high density polyethylene composites. *Bioresources* 2014;9:1189–200.
- [34] Chasemi I, Kord B. Long-term water absorption behaviour of polypropylene/wood flour/organoclay hybrid nanocomposite. *Iran Polym J* 2009;18:683–91.

4 DISCUSIÓN

En el artículo de propiedades mecánicas, titulado “Semichemical fibres of *Leucaena collinsii* reinforced polypropylene: Macromechanical and micromechanical analysis” (Granda, Espinach, López, et al., 2016), se observa como la adición de agente de acoplamiento provoca un aumento de la resistencia máxima a tracción hasta alcanzar un valor máximo en torno al 6% de MAPP (Figura 13). La adición de cantidades superiores repercute en una ligera caída de la resistencia máxima, este resultado está en consonancia con los reportados por Beg et al., López et al., Rana et al. y Sanadi et al. (M D H Beg & Pickering, 2008; M.D.H. Beg & Pickering, 2008; J. P. López et al., 2011; Rana et al., 1998; Sanadi, Rowell, & Young, 1993). Una vez evaluada la cantidad que permite un aumento máximo de propiedades mecánicas, se procedió a valorar la efectividad predictiva de la resistencia máxima mediante tres modelos diferentes.

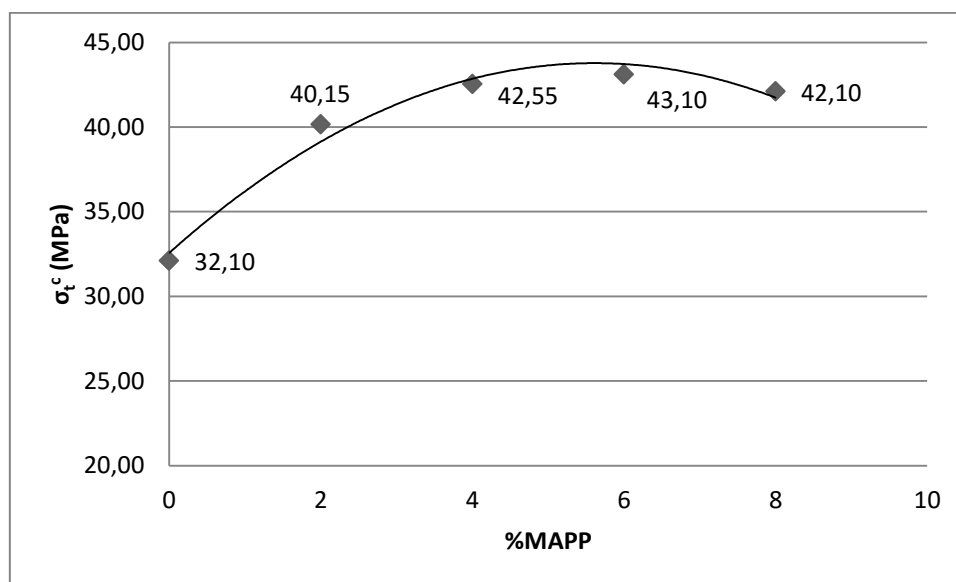


Figura 13 Evolución de la resistencia máxima en función del contenido de MAPP

Por una parte se conoce que la adición de refuerzo lignocelulósicos repercute en un incremento lineal de la resistencia mecánica de los materiales compuestos cuando están correctamente compatibilizados (Franco-Marquès et al., 2011; J. P. López, Méndez, et al., 2012; Sanadi et al., 1993). Uno de los modelos por tanto, consideraba que la resistencia máxima de los *composites* se podría obtener a partir de una recta obtenida a partir de los puntos de resistencia máxima del compuesto reforzado con un 30% de LCN y la matriz sin reforzar. El segundo modelo consideraba que el *fibre tensile strength factor* es constante independientemente del contenido de fibra. Finalmente, la tercera previsión se basaba en el modelo de Kelly-Tyson (Kelly & Tyson, 1965) y utilizaba la distribución de fibra del 30% para predecir los valores del resto de materiales compuestos. Seguidamente, se procedió a la preparación de materiales compuestos con cantidades crecientes de refuerzo, todos ellos aditivados con un 6% de agente de acoplamiento. De esta forma se compararon los resultados predichos con los obtenidos experimentalmente.

El modelo que más se ajustaba a los valores experimentales era el de Kelly-Tyson. No obstante, el error de predicción aumenta al modelar la resistencia máxima de materiales compuestos con contenidos de fibra distantes al utilizado para medir la distribución de fibras, tal y como se muestra en la Tabla 5. Esto se debe al hecho que las fibras de materiales compuestos más reforzados presentan longitudes inferiores a las de *composites* menos cargados. El aumento de la viscosidad, al añadir refuerzos que no tienen capacidad para fluir, aumenta los esfuerzos de cizalla durante la transformación del material, acortando la longitud de las fibras (Bourmaud & Baley, 2007; Karmaker & Youngquist, 1996).

Tabla 5 Comparativa de la resistencia obtenida experimentalmente y predicha a partir del modelo de Kelly y Tyson. Entre paréntesis se muestra la desviación estándar.

	V^f (%)	σ_t^c (MPa)	$\sigma_t^{c,KT}$ (MPa)
PP+20LCN+6M	14,5	38,9 (0,8)	38,34
PP+30LCN+6M	22,6	43,1 (1,4)	43,10
PP+40LCN+6M	31,2	49,3 (1,0)	49,12
PP+50LCN+6M	40,5	54,5 (0,9)	55,70

Se observó que la resistencia máxima aumenta de forma lineal al añadir cantidades crecientes de fibras de *Leucaena collinsii*. Se consiguieron valores de resistencia máxima de 54,5 MPa al añadir un 50% de refuerzo celulósico.

Tal y como se puede comprobar en el segundo artículo titulado “Semichemical fibres of *Leucaena collinsii* reinforced polypropylene composites: Young’s modulus analysis and fibre diameter effect on the stiffness” (Granda, Espinach, Méndez, Tresserras, et al., 2016) la adición de un refuerzo tal como el de la LCN sobre una matriz plástica provoca un aumento de la rigidez del *composite* (Franco-Marquès et al., 2011; J. P. López, Mutjé, et al., 2012; Reixach, Espinach, et al., 2013; Serrano, Espinach, Tresserras, del Rey, et al., 2014). Este aumento se ajusta satisfactoriamente a una progresión lineal (Tabla 6). El módulo de Young obtenido del material compuesto reforzado con un 50% fue de 6,0 GPa, lo que supone un incremento del 300% respecto el de la matriz.

Tabla 6 Módulo de Young y deformación en el punto de fuerza máxima. Entre paréntesis se muestran la desviación estándar.

	V^f (%)	E_t^c (GPa)	ε_t^c (%)
PP	0	1,5 (0,1)	9,5 (0,2)
PP+20LCN+6M	14,5	3,6 (0,2)	5,7 (0,5)
PP+30LCN+6M	22,6	4,3 (0,1)	4,3 (0,3)
PP+40LCN+6M	31,2	5,4 (0,2)	3,8 (0,3)
PP+50LCN+6M	40,5	6,0 (0,2)	3,3 (0,3)

La disminución de la deformación en el punto de resistencia máxima se ajusta a una regresión polinómica de segundo orden. Esta disminución se debe a la adición de un elemento sin

capacidad de deformación (Franco-Marquès et al., 2011), que además provoca la aparición e incremento de una interfase en la que pueden propagarse fracturas fácilmente.

Se modeló el módulo de Young de las fibras utilizando las distribuciones de longitud y diámetro extraídas de los estudios morfológicos (Morfi) realizados a los refuerzos. Esta caracterización permitió determinar la influencia del diámetro de la fibra sobre la rigidez del refuerzo y, por extensión, sobre la del material compuesto. El aumento lineal del módulo de Young respecto el contenido de fibra permite el uso de modelos lineales tal como el de la regla de las mezclas.

En primer lugar se calculó el módulo de Young intrínseco de la fibra a partir de la Ecuación 25 que se muestra en el apartado 2.2.6. En este trabajo se modificó una regla de las mezclas (Ecuación 24) para modelar el módulo de Young respecto el diámetro del refuerzo resultando en la Ecuación 30, expresadas en los apartados 2.2.5 y 2.2.9, respectivamente.

La Figura 14 muestra la baja influencia del diámetro de la fibra en el módulo de Young intrínseco de ésta. Probablemente, el comportamiento observado en algunas referencias bibliográficas se corresponda a la medición del módulo de haces de fibras en vez de fibras perfectamente individualizadas (Fukuda & Kawata, 1974). No obstante, la distribución del diámetro de estas fibras tiene un perfil plano, que tal vez podrían enmascarar una verdadera influencia. Antes de llegar a conclusiones definitivas respecto a este tema, se considera que son necesarios estudios análogos utilizando fibras con distintas distribuciones.

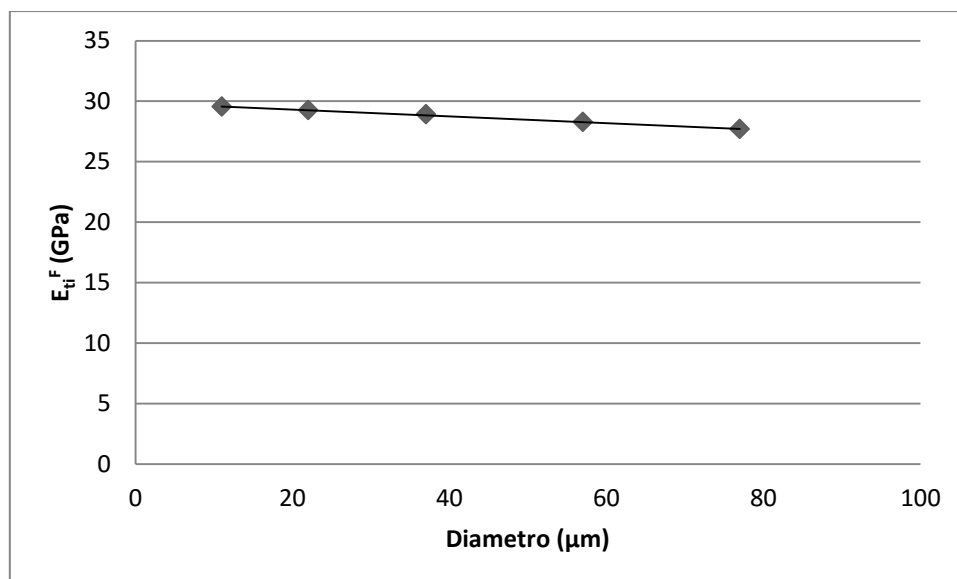


Figura 14 Influencia del diámetro en el módulo de Young intrínseco de la fibra

En cuanto al análisis de las propiedades térmicas, publicado bajo el título “Polypropylene reinforced with semi-chemical fibres of *Leucaena collinsii*: Thermal properties” (Granda, Méndez, et al., 2016), se pudo observar como la adición de un refuerzo, con una menor estabilidad térmica que el PP, provocaba una reducción en la temperatura de degradación de los materiales compuestos. No obstante, las degradaciones del refuerzo y la matriz son independientes y la cantidad de refuerzo no afecta a la cinética de degradación de la matriz, y

viceversa. Aunque en la Figura 15 parece apreciarse un aumento de la temperatura de degradación del PP, en realidad se debe al acoplamiento de las degradaciones de cada uno de los componentes. En la representación de la derivada del TGA (Figura 16) se puede ver como se inicia el segundo proceso degradativo antes de acabar el primero.

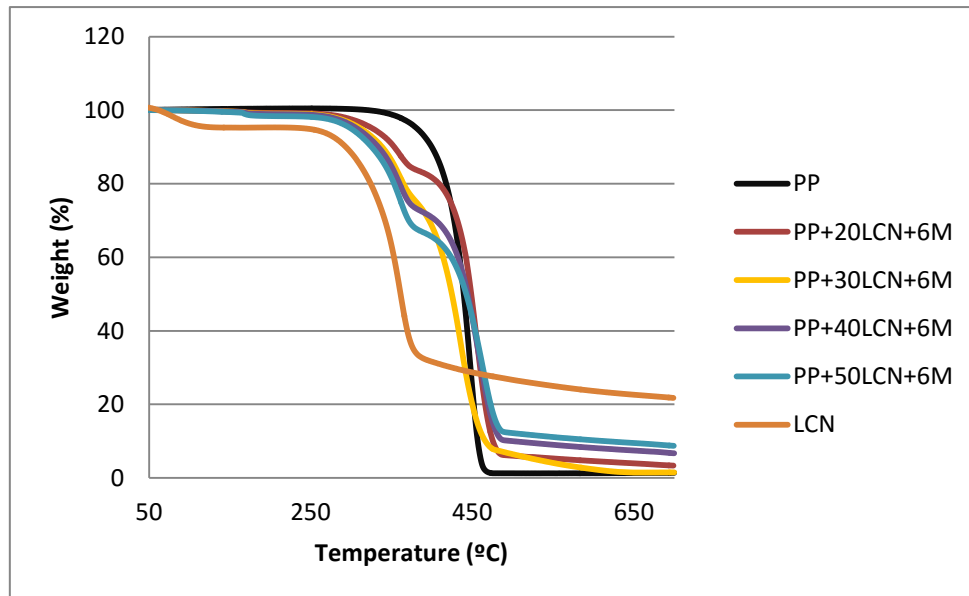


Figura 15 TGA de los materiales compuestos, fibras de LCN y PP sin reforzar

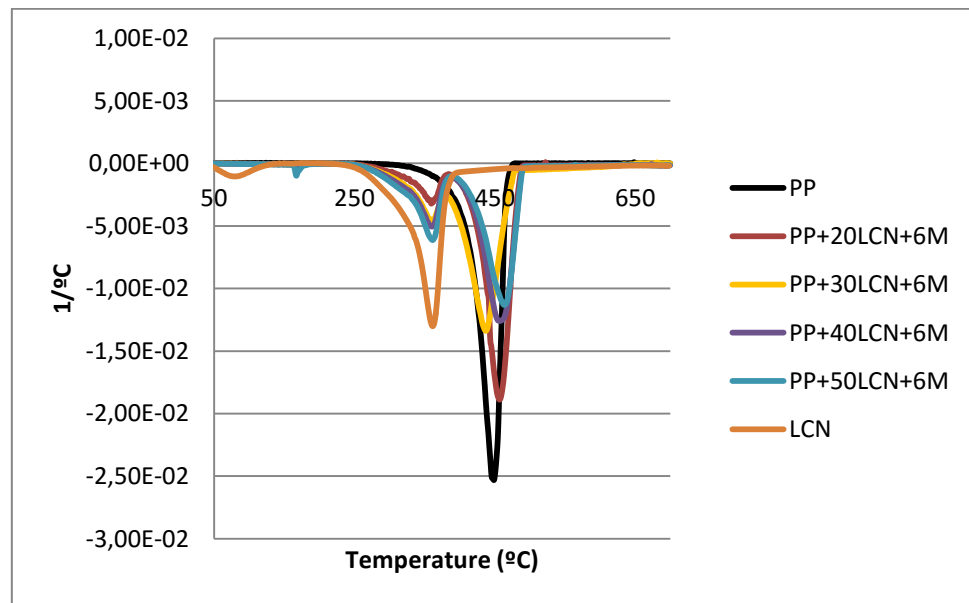


Figura 16 DTGA de los materiales compuestos, fibras de LCN y PP sin reforzar

También se ejecutó un estudio térmico mediante calorimetría diferencial de barrido. Esta técnica permite identificar las principales temperaturas de transición como la temperatura de transición vítrea, la temperatura de cristalización y la temperatura de fusión. Adicionalmente también permite determinar el calor necesario para fundir o cristalizar un material, ambos relacionados con el porcentaje de fase cristalina en el PP.

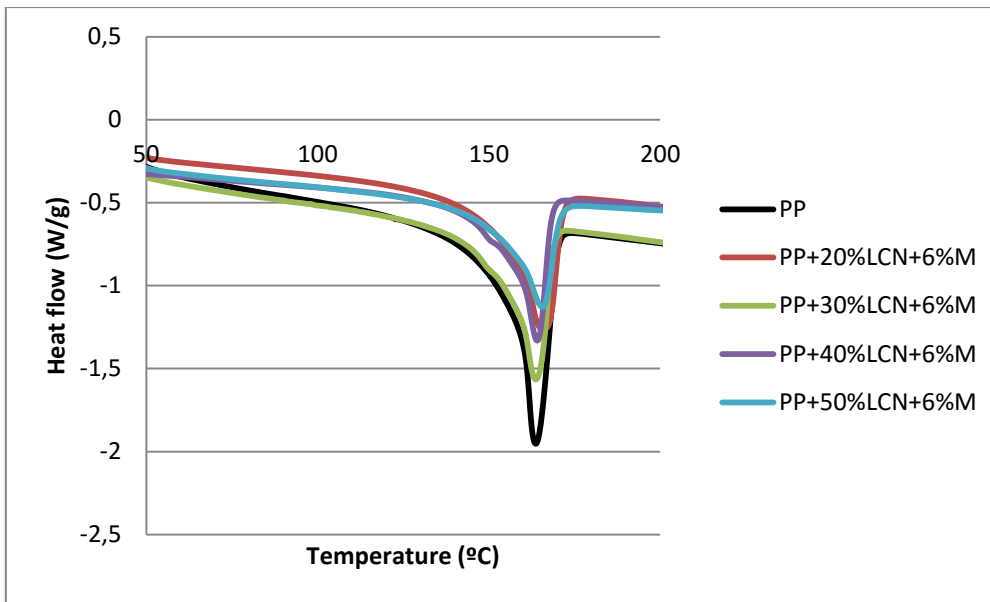


Figura 17 Curvas de fusión obtenidas a partir de DSC

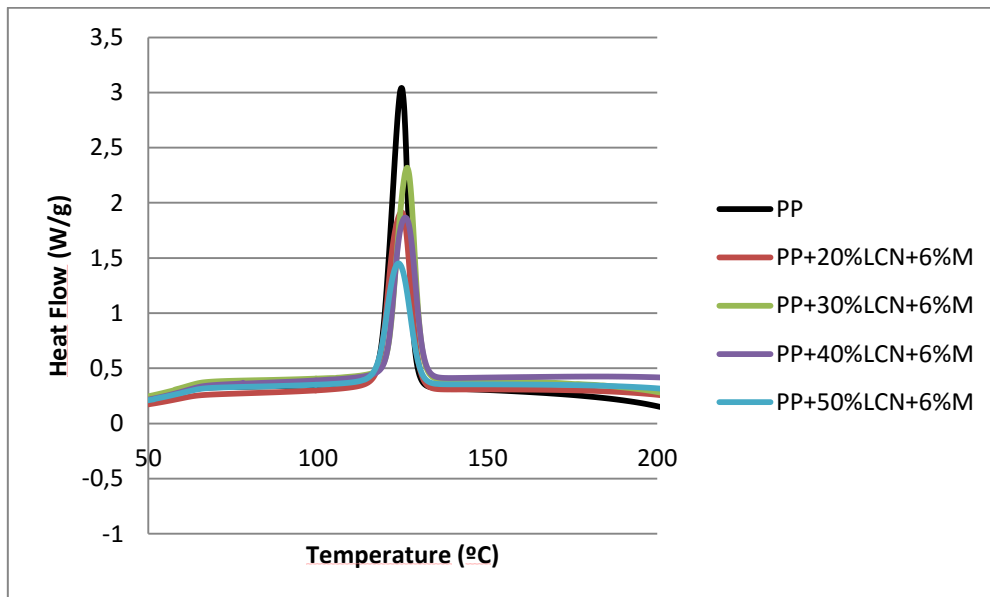


Figura 18 Curvas de cristalización obtenidas a partir de DSC

Pudo observarse que el aumento de la fase discontinua (matriz) no provocó ninguna alteración en las temperaturas de cristalización (Figura 18) o de fusión (Figura 17) del material compuesto, respecto a la del PP sin reforzar. En cambio, se aprecia una reducción significativa del área bajo la curva de los materiales compuestos a medida que se aumenta la cantidad de fase discontinua. Este hecho se relaciona con la disminución de la cantidad de polímero en el sistema. Aun así, si se calcula el porcentaje de cristalización del polímero, puede constarse que el porcentaje de fase cristalina aumenta al incrementar la cantidad de refuerzo. Este resultado lleva a pensar que el refuerzo lignocelulósico actúa también como agente nucleante (Amash & Zugenmaier, 1998).

El análisis de la dilatación térmica del material concluyó en que la adición de refuerzos lignocelulósicos repercute en la disminución de este parámetro, debido a la adición de un

componente con una mayor estabilidad dimensional que la propia matriz (H. S. Kim et al., 2007; Pollanen, Suvanto, & Pakkanen, 2013).

Por otra parte, la adición de fibras de LCN repercute en un aumento de la conductividad térmica de los materiales compuestos. La conductividad térmica en las fibras lignocelulósicas es un parámetro que está estrechamente relacionado con el diámetro del lumen de las fibras. Las altas presiones a las que se ven sometidas las fibras durante la transformación compactan la fibra disminuyendo el diámetro del lumen, repercutiendo así en una caída en estas propiedades (Liu, Takagi, Osugi, & Yang, 2012).

Mediante el análisis dinámico mecánico (DMA) se estudió el efecto del refuerzo en el módulo de almacenamiento y el módulo de pérdidas al aumentar la temperatura del material compuesto. En la Figura 19 se muestra el módulo de almacenamiento, estrechamente relacionado con la rigidez del material. Se pudo confirmar que éste sufre, en todos los casos, una caída al superar la temperatura de transición vítrea. La adición de LCN aumenta el módulo de almacenamiento. Este hecho se relaciona con la adición de un refuerzo más rígido que la propia matriz. De esta forma, el mismo módulo de almacenamiento de la matriz a 25 °C (2,4 GPa) se obtiene a 70 °C al añadir un 50% de refuerzo de LCN.

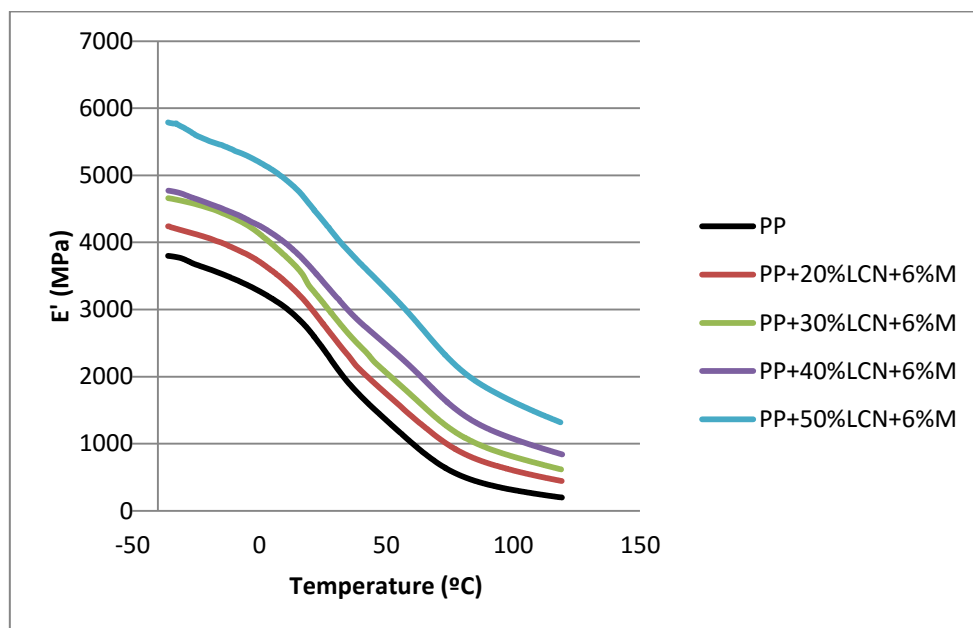


Figura 19 Módulo de almacenamiento

A través del módulo de pérdidas, que se muestra en la Figura 20, se estudió la influencia del refuerzo en la temperatura de transición vítrea. Pudo observarse que la adición de refuerzo no repercute significativamente en la temperatura de esta transición. También se observó una transición α a temperaturas superiores atribuible a la cristalización de la matriz (Rosa, Nachtigall, & Ferreira, 2009; Sarlin & Immonen, 2013). Esta transición aumenta tanto de temperatura como de intensidad al incrementar la cantidad de refuerzo, hecho que se relaciona con el aumento de la cristalinidad observado por DSC.

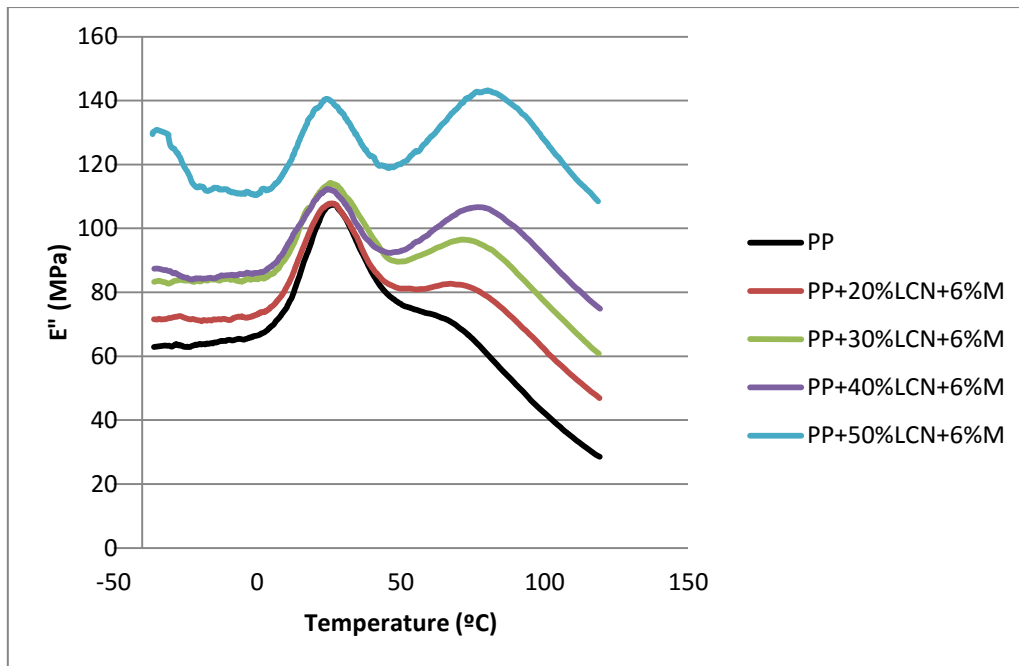


Figura 20 Módulo de pérdidas

En el artículo “Semichemical fibres of *Leucaena collinsii* reinforced polypropylene composites: flexural characterisation, impact behaviour and water uptake” (Granda, Espinach, Méndez, Vilaseca, et al., 2016) se muestran los resultados a flexión, que presentaron una tendencia similar a los obtenidos a tracción, tal y como se muestra en la Tabla 7. De esta forma, la adición de LCN provocó un aumento lineal de la resistencia máxima a flexión (Gironès et al., 2011) y del módulo de flexión (J. P. López, Gironès, et al., 2013), obteniéndose un incremento del 150% y del 380%, respectivamente, al añadir un 50% de refuerzo lignocelulósico.

Tabla 7 Resultados de resistencia a flexión, módulo elástico a flexión y deformación en la fuerza máxima. La desviación estándar se muestra entre paréntesis.

	V^F (%)	σ_f^c (MPa)	E_f^c (GPa)	ε_f^c (mm)
PP	0	41,4 (1,0)	1,1 (0,1)	9,1 (0,2)
PP+20LCN+6M	14,5	70,0 (1,6)	2,7 (0,1)	7,8 (0,7)
PP+30LCN+6M	22,6	84,5 (1,2)	3,8 (0,0)	6,8 (0,5)
PP+40LCN+6M	31,2	92,0 (1,8)	4,6 (0,1)	5,6 (0,5)
PP+50LCN+6M	40,5	103,0 (2,1)	5,3 (0,1)	4,8 (0,5)

En cuanto a las propiedades de impacto en probetas no entalladas se observó una importante reducción de la resiliencia de estos materiales al añadirle fibras lignocelulósicas. Por ejemplo, esta propiedad se redujo un 44,4% al aumentar el contenido de LCN del 20 al 50%. No se obtuvo ningún valor de la matriz sin reforzar ya que el material no rompió durante el ensayo.

En cambio, cuando el ensayo se hizo sobre probetas entalladas, la resistencia al impacto aumentó a medida que se aumentaba la cantidad de refuerzo. Este fenómeno se explica

porque el aumento de fibra provoca un aumento en la superficie de fractura (Espigulé et al., 2013).

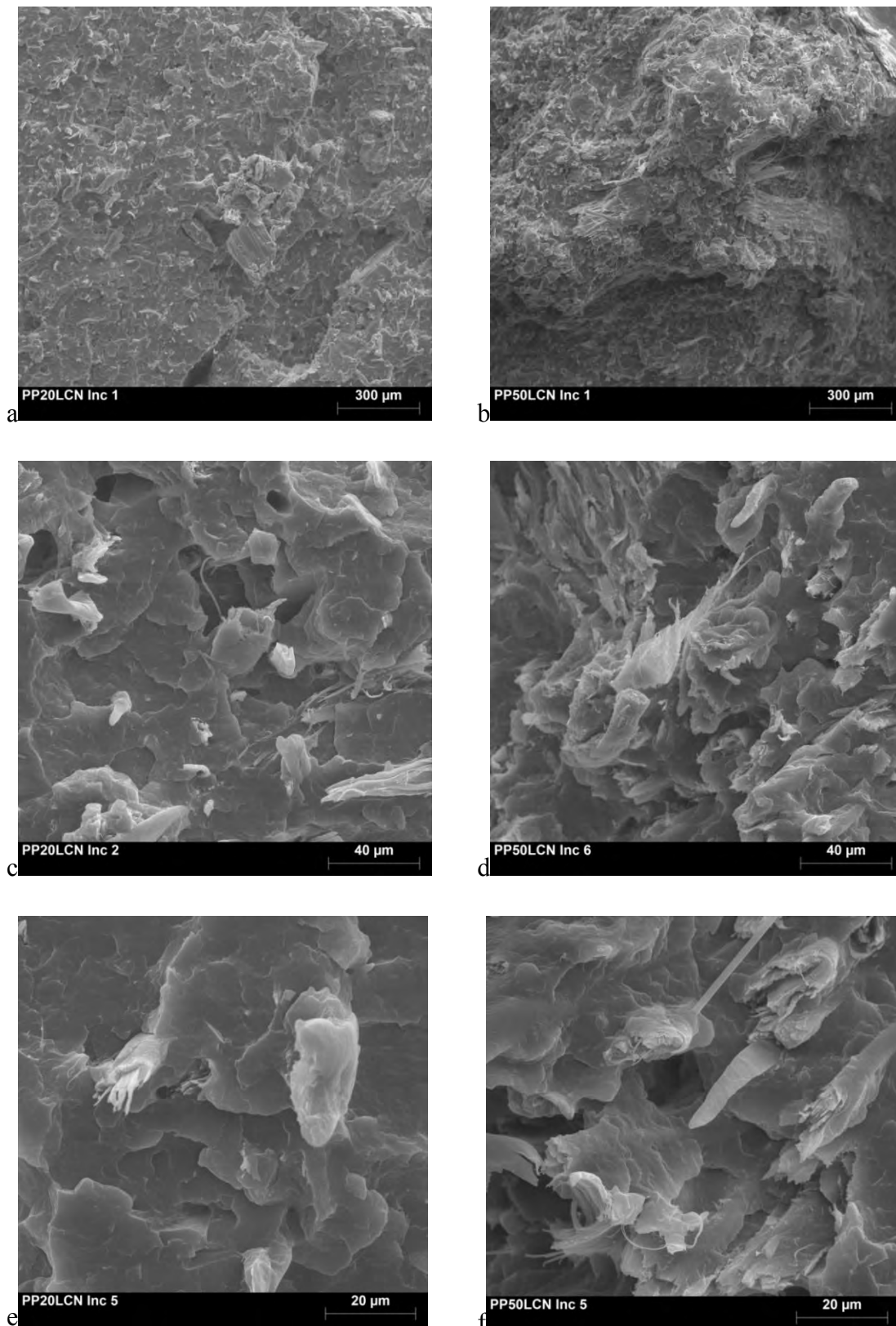


Figura 21 Imágenes SEM de la superficie de la fractura de probetas ensayadas a impacto

La Figura 21 muestra la fractura de probetas de materiales compuestos reforzados con un 20 y un 50% de LCN a través de microscopía electrónica de barrido (SEM). Se constató que la superficie de fractura aumenta al añadir cantidades crecientes de LCN. Del estudio de la fractura que presentaba el refuerzo, se observaron tanto fracturas granulares como fracturas fibrilares. Ambas fracturas son típicas de refuerzos celulósicos y se presentan en fibras secas y con cierto contenido de humedad, respectivamente. El estudio permitió constatar que el refuerzo también sufre fracturas al aplicar esfuerzos a alta velocidad tales como los de impacto (Elices & Llorca, 2002).

También se estudió el efecto de la adición de fibras de LCN en la capacidad de absorción de agua de los materiales compuestos (Figura 22), observándose un aumento lineal de la capacidad máxima de absorción de agua al añadir cantidades crecientes de refuerzos polares tal como son las fibras lignocelulósicas (Espert, Vilaplana, & Karlsson, 2004).

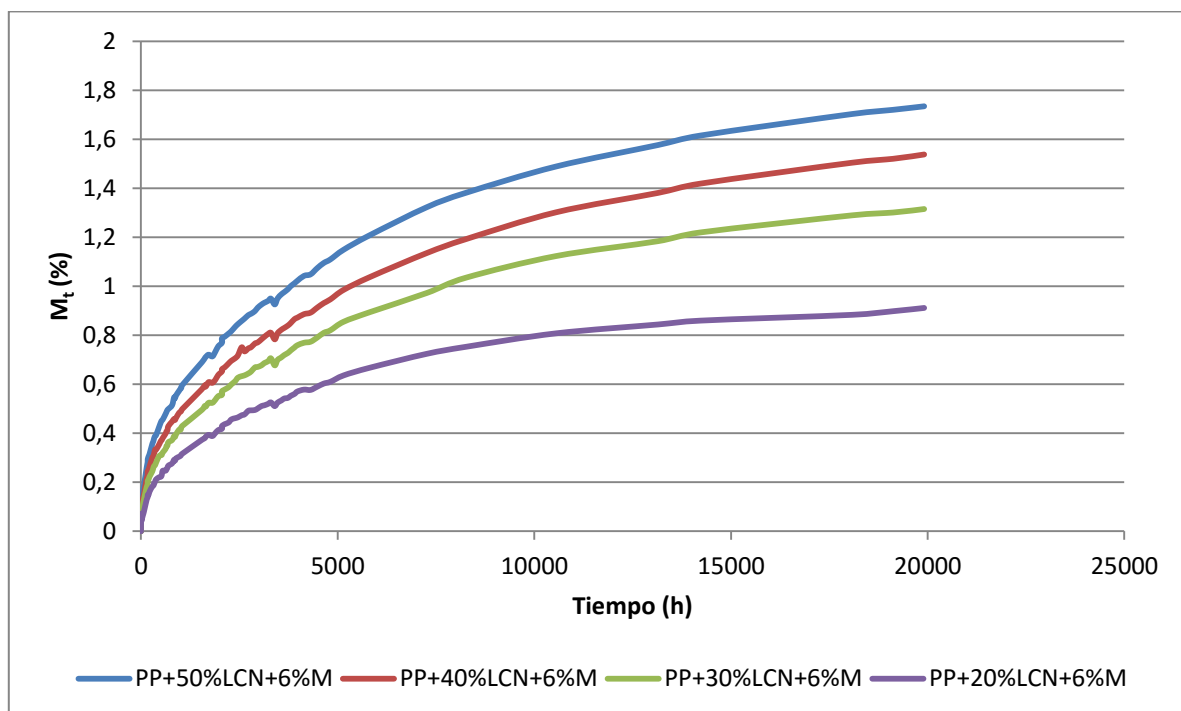


Figura 22 Evolución del contenido de agua de los compuestos de PP reforzados con LCN

No obstante, no se observó ninguna influencia clara del refuerzo en el coeficiente de difusión. Este hecho concuerda con otros resultados bibliográficos. El estudio de Franco-Marquès et al. (Franco-Marquès et al., 2011) muestra que las características de la interfase tienen mayor influencia que el contenido de fibra presente en el material compuesto.

5 CONCLUSIONES

La determinación de la composición de la poda de *Leucaena collinsii* dio como resultado un bajo contenido en lignina y en α -celulosas en comparación a maderas de pino y eucaliptus. Esto motivó el tratamiento de las fibras con temperatura (180 °C), sosa (12,5%) y antraquinona (0,1%) durante una hora.

Se obtuvieron materiales compuestos de polipropileno procesables por inyección satisfactoriamente con porcentajes de refuerzo de fibras de *Leucaena collinsii* entre el 20 y el 50% en masa.

Con el material compuesto reforzado con un 30% de fibra, se estudió la cantidad de agente de acoplamiento necesaria para obtener una interfase de calidad. La generación de una interfase de calidad permitió que los esfuerzos se transmitieran satisfactoriamente a las fibras. El contenido se evalúa estudiando la resistencia a tracción de los compuestos a medida que se aumenta el porcentaje de agente de acoplamiento. El compuesto que incorporaba un porcentaje del 6% (sobre el peso de fibra) fue el que ofreció el mayor aumento de resistencia a tracción. Cantidades de agente de acoplamiento superiores provocaron una caída de propiedades, probablemente debido al enmarañamiento entre las propias cadenas de MAPP.

La eficacia de distintos modelos predictivos fue analizada aplicándolos al material reforzado con un 30% de LCN y un 6% de MAPP. Los tres modelos comparados fueron:

1. Considerando que la evolución de la resistencia a tracción es lineal al aumentar la cantidad de refuerzo, se predijo la resistencia a tracción de compuestos con porcentajes de refuerzo del 20 al 50% de LCN.
2. El segundo se basaba en que el aporte de la fibra (FTSF) es siempre constante.
3. En el tercero se utilizaba la dispersión de longitudes del refuerzo y diámetro del compuesto reforzado con un 30% de LCN para calcular mediante el modelo de Kelly-Tyson la resistencia a tracción de materiales reforzados con una cantidad de LCN del 20 al 50%.

Una vez ensayados los materiales compuestos reforzados con cantidades del 20 al 50% de refuerzo, se encontró que el modelo basado en el de Kelly-Tyson es el que ofrece una mayor precisión. No obstante, el valor de resistencia máxima del compuesto reforzado con un 50% de fibras presenta mayores diferencias que el primer modelo, respecto a los datos experimentales. Esta mayor diferencia probablemente se deba a que la longitud de las fibras se acorta al aumentar la cantidad de refuerzo, debido a las mayores fuerzas de cizalla durante el procesado.

Se constató que la adición de un 50% de LCN provoca un aumento en la resistencia mecánica del 97% respecto el valor del polipropileno sin reforzar. Además, se observó que la progresión de la resistencia en función de la cantidad de fibra se ajusta a una regresión lineal.

La evolución del módulo de Young también siguió una tendencia lineal. La incorporación de un 50% de refuerzo lignocelulósico provocó un aumento del 400% en esta propiedad.

El aumento lineal de estas dos propiedades se explica cómo el resultado de la combinación de dos materiales con rigideces y resistencias diferentes. Esta linealidad permite la aplicación de modelos lineales, como el de la regla de las mezclas y de esta forma, determinar el módulo de Young intrínseco de la fibra. Los módulos de Young intrínsecos de las fibras de celulosa suelen estar comprendidos entre 20-30 GPa. En los resultados obtenidos se observó que el módulo intrínseco de la fibra de LCN se encuentra próximo a los 30 GPa.

La disparidad de resultados que se encuentra en la bibliografía en lo que respecta a la influencia del diámetro de la fibra en el módulo de Young motivó su estudio mediante la modelización de esta propiedad. Se encontró que el diámetro del refuerzo no presenta una influencia representativa en la rigidez de los materiales compuestos de fibras naturales. No obstante, se recomienda comprobar este resultado mediante el uso de fibras con diferentes dispersiones de diámetros.

En cuanto a la deformación máxima, se observó una tendencia descendente a medida que se aumentaba la cantidad de refuerzo. La evolución no lineal de esta propiedad puede deberse a la mayor rigidez aportada por las fibras, así como al aumento de la superficie de la interfase.

Algunas de las aplicaciones de este tipo de materiales compuestos trabajan principalmente a flexión. Por tanto, se ha procedido al análisis de la resistencia máxima a flexión, módulo de flexión y deformación a fuerza máxima a flexión. Tanto la resistencia máxima como el módulo de flexión presentan una tendencia análoga a la observada a tracción. La resistencia máxima aumentó un 150% y el módulo de flexión un 380%, respecto los valores de la matriz. En cuanto a la deformación en fuerza máxima, se observa una caída lineal de esta propiedad debido al aumento de la rigidez del material.

Las temperaturas de transición de la matriz se estudiaron mediante DSC y DMA. La temperatura de cristalización y la temperatura de fusión se analizaron mediante DSC, mientras que la temperatura de transición vítrea se determinó por DMA. Ninguna temperatura de transición sufrió ningún cambio significativo al aumentar la cantidad de refuerzo.

Mediante DSC también se determinó la cristalinidad de la matriz en el interior del material compuesto. Se constató que el aumento de refuerzo provoca un aumento de la cristalinidad del producto. Aunque no se observa ninguna alteración en la temperatura de cristalización, la bibliografía coincide en que el refuerzo actúa como agente nucleante.

Se analizó el coeficiente de dilatación a través de TMA. Se observó una caída de dicha propiedad a medida que se aumentaba el contenido de LCN en el compuesto. Esto se debe al menor coeficiente de dilatación del refuerzo en comparación al del PP.

Se observó un aumento de la conductividad térmica al añadir cantidades crecientes de LCN. Por tanto, la conductividad térmica del refuerzo es superior a la del PP. La conductividad térmica de las fibras celulósicas está estrechamente relacionada con el diámetro del lumen.

Los procesos de transformación de plásticos someten el refuerzo a tales presiones, que la presencia de lumen es prácticamente inexistente en éste.

Utilizando el DMA, también se observó la evolución de la rigidez del material en función de la temperatura. La adición de un refuerzo más rígido que la LCN, tal y como se observó en el estudio del módulo de Young, provoca un aumento de la rigidez del material. Consecuentemente, el módulo de almacenamiento incrementa al añadir un refuerzo como el de LCN. Al aumentar la temperatura, el material experimenta una disminución del módulo de almacenamiento, especialmente acusado entre las temperaturas de transición vítrea y de cristalización en frío. El incremento del módulo de almacenamiento permite, por tanto, la obtención de un material con una rigidez similar a su matriz, pero a temperaturas superiores.

El comportamiento a impacto experimenta resultados opuestos dependiendo de si las probetas habían sido entalladas o no. Mientras que la energía absorbida por las probetas entalladas aumentaba al incrementar el contenido de refuerzo debido al incremento de la superficie de fractura, las probetas no entalladas experimentan el comportamiento opuesto. Por tanto, al aumentar el contenido de fibras, los compuestos muestran una disminución de la energía de inicio de fractura debido a la disminución de la rigidez del material y al aumento de tensiones residuales alrededor de las fibras.

La propagación de la fractura tiene lugar a través de la zona más débil. En un material compuesto esto es la interfase. No obstante, al tratarse de fibras cortas, la propagación también tendrá lugar en la matriz. Además, en el análisis microscópico de la fractura se observaron fibras que habían sufrido roturas a tracción tanto granulares como fibrilares. Las roturas fibrilares se dan en fibras con cierto contenido de humedad ya que el agua dificulta la transmisión de esfuerzos entre fibrillas. Por lo contrario, las roturas granulares se observan en fibras celulósicas secas. Este hecho se relaciona con la caída de propiedades que experimentan los materiales compuestos al absorber humedad.

La capacidad para absorber humedad, así como sus parámetros cinéticos resulta una característica importante a tener en cuenta en cuanto a la conservación de propiedades mecánicas. Del estudio de absorción de humedad de materiales reforzados con LCN a 23 °C y un 50% de humedad relativa se desprende que la adición de LCN provoca un aumento lineal de la capacidad máxima de absorción de agua, llegando a un máximo del 1,73% en el caso del PP reforzado con un 50% de LCN. No obstante, la adición de LCN no parece provocar un aumento del coeficiente de difusión, probablemente porque este parámetro está más relacionado con la naturaleza química de los componentes presentes en la mezcla que con su cantidad.

Finalmente, se puede concluir que el aprovechamiento de la *Leucaena collinsii* en la producción de materiales compuestos es viable. El uso de la fibra obtenida presenta una moderada capacidad de refuerzo en comparación a los compuestos reforzados con fibras de vidrio. Además, el uso de este refuerzo incrementará el valor de la *Leucaena collinsii*, desarrollando la economía de las áreas geográficas de producción.

6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ahmad, S. H., Rasid, R., Bonnia, N. N., Zainol, I., Mamun, A. A., Bledzki, A. K., & Beg, M. D. H. (2011). Polyester-Kenaf Composites: Effects of Alkali Fiber Treatment and Toughening of Matrix Using Liquid Natural Rubber. *Journal of Composite Materials*, 45(2), 203–217.
- Amash, A., & Zugenmaier, P. (1998). Study on cellulose and xylan filled polypropylene composites. *Polymer Bulletin*, 40(2-3), 251–258.
- Amash, A., & Zugenmaier, P. (2000). Morphology and properties of isotropic and oriented samples of cellulose fibre-polypropylene composites. *Polymer*, 41(4), 1589–1596.
- Análisis de la producción, la demanda y la recuperación de plásticos en Europa en 2010 . (2011). Retrieved from <http://www.plasticseurope.es/industria-del-plastico/datos-de-mercado.aspx>
- Asim, M., Abdan, K., Jawaid, M., Nasir, M., Dashtizadeh, Z., Ishak, M. R., & Hoque, M. E. (2015). A Review on Pineapple Leaves Fibre and Its Composites. *International Journal of Polymer Science*, 2015, 1–17.
- Barneto, A. G., Carmona, J. A., Ferrer, J. A. C., & Blanco, M. J. D. (2010). Kinetic study on the thermal degradation of a biomass and its compost: Composting effect on hydrogen production. *Fuel*, 89(2), 462–473.
- Beg, M. D. H., & Pickering, K. L. (2008). Mechanical performance of Kraft fibre reinforced polypropylene composites: Influence of fibre length, fibre beating and hygrothermal ageing. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 39(11), 1748–1755.
- Beg, M. D. H., & Pickering, K. L. (2008). Reprocessing of wood fibre reinforced polypropylene composites. Part I: Effects on physical and mechanical properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 39(7), 1091–1100.
- Beshay, A. D., Kokta, B. V., & Daneault, C. (1985). Use of wood fibers in thermoplastic composites II: Polyethylene. *Polymer Composites*, 6(4), 261.
- Bettaieb, F., Khiari, R., Dufresne, A., Mhenni, M. F., Putaux, J. L., & Boufi, S. (2015). Nanofibrillar cellulose from *Posidonia oceanica*: Properties and morphological features. *Industrial Crops and Products*, 72, 97–106.
- Bibi, S., Bremner, D. H., Macdougall-Heasman, M., Reid, R., Simpson, K., Tough, A., Wadell, S., Stewart, I.J., Matthews, K. H. (2015). A preliminary investigation to group disparate batches of licit and illicit diazepam tablets using differential scanning calorimetry. *Analytical Methods*, 7, 8597–8604.
- Bierman, C. J. (1996). *Handbook of Pulping and Papermaking*. Elsevier.
- Bledzki, A. K., & Gassan, J. (1999). Composites reinforced with cellulose based fibres. *Progress in Polymer Science*, 24(2), 221–274.

- Bourmaud, A., & Baley, C. (2007). Investigations on the recycling of hemp and sisal fibre reinforced polypropylene composites. *Polymer Degradation and Stability*, 92(6), 1034–1045.
- Bowyer, W. H., & Bader, M. G. (1972). On the re-inforcement of Thermoplastics by Imperfectly Aligned Discontinuous Fibers. *Journal of Materials Science*, 7(11), 1315–1321.
- Calkins, M. (2009). *Materials for Sustainable Sites*. New Jersey: John Wiley and Sons Inc.
- Carus, M., Eder, A., Dammer, L., Korte, H., Scholz, L., Essel, R., & Breitmayer, E. (2015). *Wood-Plastic Composites (WPC) and Natural Fibre Composites (NFC): European and Global Markets 2012 and Future Trends*.
- Cevallos, O. A., & Olivito, R. S. (2015). Effects of fabric parameters on the tensile behaviour of sustainable cementitious composites. *Composites Part B: Engineering*, 69, 256–266.
- Cevallos, O. A., Olivito, R. S., Codispoti, R., & Ombres, L. (2015). Flax and polyparaphenylene benzobisoxazole cementitious composites for the strengthening of masonry elements subjected to eccentric loading. *Composites Part B: Engineering*, 71, 82–95.
- Chan, C. D. N. (2006). Thermogravimetric analysis (TGA) device. Retrieved from https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Analyse_thermo_gravimetrique_appareil.svg
- Charlet, K., Jernot, J.-P., Breard, J., & Gomina, M. (2010). Scattering of morphological and mechanical properties of flax fibres. *Industrial Crops and Products*, 32(3), 220–224.
- Cheung, H., Ho, M., Lau, K., Cardona, F., & Hui, D. (2009). Natural fibre-reinforced composites for bioengineering and environmental engineering applications. *Composites Part B: Engineering*, 40(7), 655–663.
- Codispoti, R., Oliveira, D. V., Olivito, R. S., Lourenço, P. B., & Figueiro, R. (2015). Mechanical performance of natural fiber-reinforced composites for the strengthening of masonry. *Composites Part B: Engineering*, 77, 74–83.
- Cox, H. L. (1952). The elasticity and strength of paper and other fibrous materials. *British Journal of Applied Physics*, 3(3), 72.
- Diaz, M. J., Garcia, M. M., Eugenio, M. E., Tapias, R., Fernandez, M., & Lopez, F. (2007). Variations in fiber length and some pulp chemical properties of *Leucaena* varieties. *Industrial Crops and Products*, 26(2), 142–150.
- Dirección General de producciones y mercados agrarios. (2015). *Evolución de superficie cultivada y producción en España. Cosechas 2012-2015 y media 2010-2014*.
- Doan, T. T. L., Gao, S. L., & Mader, E. (2006). Jute/polypropylene composites I. Effect of matrix modification. *Composites Science and Technology*, 66(7-8), 952–963.
- Donaldson, K., & Tran, C. L. (2004). An introduction to the short-term toxicology of respirable industrial fibres. *Mutation Research-Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, 553(1-2), 5–9.

- Elmar Witten, T. K. (2014). Composites Market Report 2014.
- Espinach, F. X., Julian, F., Verdaguer, N., Torres, L., Pelach, M. A., Vilaseca, F., & Mutjé, P. (2013). Analysis of tensile and flexural modulus in hemp strands/polypropylene composites. *Composites Part B: Engineering*, 47, 339–343.
- Feola. (n.d.). Flexao. Retrieved from <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/6/6d/Flexao1.JPG>
- Franco-Marquès, E., Méndez, J. A., Pelach, M. A., Vilaseca, F., Bayer, J., & Mutjé, P. (2011). Influence of coupling agents in the preparation of polypropylene composites reinforced with recycled fibers. *Chemical Engineering Journal*, 166(3), 1170–1178.
- Fukuda, H., & Kawata, K. (1974). On Young's modulus of short fibre composites. *Fibre Science and Technology*, 7, 207–222.
- Gironès, J., López, J. P., Vilaseca, F., Bayer, J., Herrera-Franco, P. J., & Mutje, P. (2011). Biocomposites from *Musa textilis* and polypropylene: Evaluation of flexural properties and impact strength. *Composites Science and Technology*, 71(2), 122–128.
- Goodship, V. (2001). Introduction to plastics Recycling. *Plastics*. Smithers Rapra Technology Limited. Retrieved from <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780750651486500015>
- Granda, L. A., Espinach, F. X., López, F., García, J. C., Delgado-Aguilar, M., & Mutjé, P. (2016). Semichemical fibres of *Leucaena collinsii* reinforced polypropylene: Macromechanical and micromechanical analysis. *Composites Part B: Engineering*, 91, 384–391.
- Granda, L. A., Espinach, F. X., Méndez, J. A., Tresserras, J., Delgado-Aguilar, M., & Mutjé, P. (2016). Semichemical fibres of *Leucaena collinsii* reinforced polypropylene composites: Young's Modulus analysis and fibre diameter effect on the stiffness. *Composites Part B: Engineering*, 92, 332–337.
- Granda, L. A., Méndez, J. A., Espinach F. X., Puig, J., Delgado-Aguilar, M., & Mutjé, P. (2016). Polypropylene reinforced with semi-chemical fibres of *Leucaena collinsii*: Thermal properties. *Composites Part B: Engineering*, 94, 75–81.
- Granda, L. A., Espinach, F. X., Méndez, J. A., Vilaseca, F., Delgado-Aguilar, M., & Mutjé, P. (2016). Semichemical fibres of *Leucaena collinsii* reinforced polypropylene composites: Flexural characterisation, impact behaviour and water uptake properties. *Composites Part B: Engineering*, 97, 176-182.
- Greenberg, M. I., Waksman, J., & Curtis, J. (2007). Silicosis: A review. *Disease-a-Month*, 53(8), 394–416.
- Hao, A., Zhao, H., & Chen, J. Y. (2013). Kenaf/polypropylene nonwoven composites: The influence of manufacturing conditions on mechanical, thermal, and acoustical performance. *Composites Part B: Engineering*, 54, 44–51.
- Hedenberg, P., & Gatenholm, P. (1996). Conversion of plastic/cellulose waste into composites. II. Improving adhesion between polyethylene and cellulose using ozone. *Journal of Applied Polymer Science*, 60(13), 2377–2385.

- Hesser, F. (2015). Environmental advantage by choice: Ex-ante LCA for a new Kraft pulp fibre reinforced polypropylene composite in comparison to reference materials. *Composites Part B: Engineering*, 79, 197–203.
- Hirsch, T. J. (1962). Modulus of elasticity of concrete affected by elastic moduli of cement paste matrix and aggregate. *Journal of American Concrete Institute*, 59(3), 427–451.
- Hull, D. (2014). An introduction to composite materials. *Igarss 2014*, (1), 1–5.
- Kalaprasad, G., Joseph, K., Thomas, S., & Pavithran, C. (1997). Theoretical modelling of tensile properties of short sisal fibre-reinforced low-density polyethylene composites. *Journal of Materials Science*, 32(16), 4261–4267.
- Karian, H. G. (2003). *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites*. Marcel Dekker, Inc.
- Karmaker, A. C., & Youngquist, J. A. (1996). Injection Molding of Polypropylene Reinforced with Short Jute Fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 62, 1147–1151.
- Kazayawoko, M., Balatinecz, J. J., & Matuana, L. M. (1999). Surface modification and adhesion mechanisms in woodfiber-polypropylene composites. *Journal of Materials Science*, 34(24), 6189–6199.
- Keener, T. J., Stuart, R. K., & Brown, T. K. (2004). Maleated coupling agents for natural fibre composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 35(3), 357–362.
- Kelly, A., & Tyson, W. R. (1965). Tensile Properties of Fibre-Reinforced Metals-Copper/Tungsten and Copper/Molybdenum. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 13(6), 329–338.
- Kim, H. S., Choi, S. W., Lee, B. H., Kim, S., Kim, H. J., Cho, C. W., & Cho, D. (2007). Thermal properties of bio flour-filled polypropylene bio-composites with different pozzolan contents. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 89(3), 821–827.
- Kim, J.-K., & Mai, Y.-W. (1998). *Engineered interfaces in fiber reinforced composites*. *Materials Today* (Vol. 1). Elsevier.
- Krenchel, H. (1964). *Fibre reinforcement*. Alademisk Forlag.
- Ku, H., Wang, H., Pattarachaiyakoop, N., & Trada, M. (2011). A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites. *Composites Part B: Engineering*, 42(4), 856–873.
- Kumar, V., Tyagi, L., & Sinha, S. (2011). Wood flour-reinforced plastic composites: a review. *Reviews in Chemical Engineering*, 27(5-6), 253–264.
- Lamy, B., & Baley, C. (2000). Stiffness prediction of flax fibres-epoxy composite materials. *Journal of Materials Science Letters*, 19, 979–980.
- Lee, K.-Y., Aitomäki, Y., Berglund, L. A., Oksman, K., & Bismarck, A. (2014). On the use of nanocellulose as reinforcement in polymer matrix composites. *Composites Science and Technology*, 105, 15–27.

- Lefroy, E. C. (2002). Forage trees and shrubs in Australia: their current use and future potential.
- Letcher, T. M., & Scott, J. L. (2012). *Materials for a Sustainable Future*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry.
- Leucaena collinsii*. (n.d.). Retrieved from http://www.tropicalforages.info/key/Forages/Media/Html/Leucaena_collinsii.htm
- Liu, K., Takagi, H., Osugi, R., & Yang, Z. M. (2012). Effect of physicochemical structure of natural fiber on transverse thermal conductivity of unidirectional abaca/bamboo fiber composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 43(8), 1234–1241.
- López, F., Garcia, M. M., Yanez, R., Tapias, R., Fernandez, M., & Diaz, M. J. (2008). *Leucaena* species valoration for biomass and paper production in 1 and 2 year harvest. *Bioresource Technology*, 99(11), 4846–4853.
- López, J. P., Gironès, J., Méndez, J. A., El Mansouri, N. E., Llop, M., Mutjé, P., & Vilaseca, F. (2012). Stone-ground wood pulp-reinforced polypropylene composites: water uptake and thermal properties. *Bioresources*, 7(4), 5478–5487.
- López, J. P., Gironès, J., Méndez, J. A., Pelach, M. A., Vilaseca, F., & Mutjé, P. (2013). Impact and flexural properties of stone-ground wood pulp-reinforced polypropylene composites. *Polymer Composites*, 34(6), 842–848.
- López, J. P., Gironès, J., Méndez, J. A., Puig, J., & Pelach, M. A. (2012). Recycling Ability of Biodegradable Matrices and Their Cellulose-Reinforced Composites in a Plastic Recycling Stream. *Journal of Polymers and the Environment*, 20(1), 96–103.
- López, J. P., Méndez, J. A., Espinach, F. X., Julian, F., Mutjé, P., & Vilaseca, F. (2012). Tensile Strength Characteristics of Polypropylene Composites Reinforced with Stone Groundwood Fibers from Softwood. *Bioresources*, 7(3), 3188–3200.
- López, J. P., Méndez, J. A., El Mansouri, N. E., Mutjé, P., & Vilaseca, F. (2011). Mean intrinsic tensile properties of stone groundwood fibers from softwood. *BioResources*, 6(4), 5037–5049.
- López, J. P., Mutjé, P., Carvalho, A. J. F., Curvelo, A. A. S., & Gironès, J. (2013). Newspaper fiber-reinforced thermoplastic starch biocomposites obtained by melt processing: Evaluation of the mechanical, thermal and water sorption properties. *Industrial Crops and Products*, 44, 300–305.
- López, J. P., Mutjé, P., Pelach, M. A., El Mansouri, N. E., Boufi, S., & Vilaseca, F. (2012). Analysis of the Tensile Modulus of Polypropylene Composites Reinforced with Stone Groundwood Fibers. *Bioresources*, 7(1), 1310–1323.
- Lukkassen, D., & Meidell, A. (2007). *Advanced materials and structures and their fabrication processes*. 3ed., Narvik University College, 2.
- McMullen, P. (1984). Fibre/resin composites for aircraft primary structures: a short history, 1936–1984. *Composites*, 15(3), 222–230.

- Méndez, J. A., Vilaseca, F., Pelach, M. A., López, J. P., Barbera, L., Turon, X., Gironès, & Mutjé, P. (2007). Evaluation of the reinforcing effect of ground wood pulp in the preparation of polypropylene-based composites coupled with maleic anhydride grafted polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 105(6), 3588–3596.
- Mohanty, A. K., Misra, M., & Hinrichsen, G. (2000). Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. *Macromolecular Materials and Engineering*, 276(3-4), 1–24.
- Monroy, J., Díaz Arias, A., & Acevedo, H. F. (2009). Instrumentación del equipo de laboratorio de resistencia de materiales para ensayos dinámicos a flexión de probetas ranuradas.
- Monteiro, S. N., Lopes, F. P. D., & Ferreira, A. S. (2013). Weibull analysis for the diameter dependence of the elastic modulus of curaua fibers. *Revista Materia*, 18(1), 46–54.
- Morales, R., Candal, M., & Robles, J. (2009). Efectos Del Proceso De Transformacion Sobre El Coeficiente De Endurecimiento Por Deformacion En Polimeros. *Revista de La Facultad de Ingeniería U.C.V.*, 24(4), 60–70.
- Mugwe, J., Mucheru-Muna, M., Mugendi, D., Kung'u, J., Bationo, A., & Mairura, F. (2009). Adoption potential of selected organic resources for improving soil fertility in the central highlands of Kenya. *Agroforestry Systems*, 76(2), 467–485.
- Mutjé, P., Gironès, J., López, A., Llop, M., & Vilaseca, F. (2006). Hemp strands: PP composites by injection molding: Effect of low cost physico-chemical treatments. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 25(3), 313–327.
- Mutjé, P., López, A., Vallejos, M. E., López, J. P., & Vilaseca, F. (2007). Full exploitation of *Cannabis sativa* as reinforcement/filler of thermoplastic composite materials. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 38(2), 369–377.
- Mwaikambo, L. Y., & Ansell, M. P. (2006). Mechanical properties of alkali treated plant fibres and their potential as reinforcement materials II. Sisal fibres. *Journal of Materials Science*, 41(8), 2497–2508.
- Naghmouchi, I., Mutjé, P., & Boufi, S. (2014). Polyvinyl Chloride Composites Filled with Olive Stone Flour: Mechanical, Thermal, and Water Absorption Properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(22), 10.
- Neagu, R. C., Gamstedt, E. K., & Berthold, F. (2006). Stiffness contribution of various wood fibers to composite materials. *Journal of Composite Materials*, 40(8), 663–699.
- Palucka, T., & Bensaude-Vincent, B. (n.d.). Composites Overview. Retrieved from http://authors.library.caltech.edu/5456/1/hrst.mit.edu/hrs/materials/public/composites/Composites_Overview.htm
- Pollanen, M., Suvanto, M., & Pakkanen, T. T. (2013). Cellulose reinforced high density polyethylene composites - Morphology, mechanical and thermal expansion properties. *Composites Science and Technology*, 76, 21–28.

- Quan, H., Li, Z. M., Yang, M. B., & Huang, R. (2005). On transcrystallinity in semi-crystalline polymer composites. *Composites Science and Technology*, 65(7-8), 999–1021.
- Rana, A. K., Mandal, A., Mitra, B. C., Jacobson, R., Rowell, R., & Banerjee, A. N. (1998). Short jute fiber-reinforced polypropylene composites: Effect of compatibilizer. *Journal of Applied Polymer Science*, 69(2), 329–338.
- Reixach, R., Espinach, F. X., Arbat, G., Julian, F., Delgado-Aguilar, M., Puig, J., & Mutjé, P. (2015). Tensile Properties of Polypropylene Composites Reinforced with Mechanical, Thermomechanical, and Chemi-Thermomechanical Pulps from Orange Pruning. *BioResources*, 10, 4544–4556.
- Reixach, R., Espinach, F. X., Franco-Marquès, E., de Cartagena, F. R., Pellicer, N., Tresserras, J., & Mutjé, P. (2013). Modeling of the Tensile Moduli of Mechanical, Thermomechanical, and Chemi-Thermomechanical Pulps from Orange Tree Pruning. *Polymer Composites*, 34(11), 1840–1846.
- Reixach, R., Franco-Marquès, E., El Mansouri, N. E., de Cartagena, F. R., Arbat, G., Espinach, F. X., & Mutjé, P. (2013). Micromechanics of Mechanical, Thermomechanical, and Chemi-Thermomechanical Pulp from Orange Tree Pruning as Polypropylene Reinforcement: A Comparative Study. *Bioresources*, 8(3), 3231–3246.
- Reixach, R., Puig, J., Méndez, J. A., Gironès, J., Espinach, F. X., Arbat, G., & Mutjé, P. (2015). Orange Wood Fiber Reinforced Polypropylene Composites: Thermal Properties. *Bioresources*, 10(2), 2156–2166.
- Rosa, S. M. L., Nachtigall, S. M. B., & Ferreira, C. A. (2009). Thermal and Dynamic-Mechanical Characterization of Rice-Husk Filled Polypropylene Composites. *Macromolecular Research*, 17(1), 8–13.
- Rousakis, T. C., & Tourtouras, I. S. (2014). RC columns of square section - Passive and active confinement with composite ropes. *Composites Part B: Engineering*, 58, 573–581.
- Rout, G. R., Samantaray, S., & Das, P. (1999). Chromium, nickel and zinc tolerance in *Leucaena leucocephalla* (K8). *Silvae Genetica*, 48(3-4), 151–157.
- Sain, M., Suhara, P., Law, S., & Bouilloux, A. (2005). Interface modification and mechanical properties of natural fiber-polyolefin composite products. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 24(2), 121–130.
- Sanadi, A. R., Caulfield, D. F., Jacobson, R. E., & Rowell, R. M. (1995). Renewable Agricultural Fibers as Reinforcing Fillers in Plastics - Mechanical Properties of Kenaf-Fiber Polypropylene Composites. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34(5), 1889–1896.
- Sanadi, A. R., Rowell, R. M., & Young, R. A. (1993). Evaluation of wood-thermoplastic-interphase shear strengths. *Journal of Materials Science*, 28, 6347–6352.
- Sanomura, Y., & Kawamura, M. (2003). Fiber Orientation Control of Short-Fiber Reinforced Thermoplastics by Ram Extrusion. *Polymer Composites*, 24(5), 587–596.

- Santana, R. R., Martinez, G., Macchiavelli, R., Rodriguez, J. E., & Guzmán, J. L. (2003). Potential of trees, grasses and turf legumes for restoring eroded soils. *Soil Science and Plant Analysis*, 34(15-16), 2149–2162.
- Sarlin, J., & Immonen, K. (2013). Poly(propylene) composite with hybrid nanofiller: Dynamic properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 128(6), 3734–3742.
- Scarponi, C. (2015). Hemp fiber composites for the design of a Naca cowling for ultra-light aviation. *Composites Part B: Engineering*, 81, 53–63.
- Serrano, A., Espinach, F. X., Julian, F., del Rey, R., Méndez, J. A., & Mutjé, P. (2013). Estimation of the interfacial shears strength, orientation factor and mean equivalent intrinsic tensile strength in old newspaper fiber/polypropylene composites. *Composites Part B-Engineering*, 50, 232–238.
- Serrano, A., Espinach, F. X., Tresserras, J., del Rey, R., Pellicer, N., & Mutjé, P. (2014). Macro and micromechanics analysis of short fiber composites stiffness: The case of old newspaper fibers-polypropylene composites. *Materials & Design*, 55, 319–324.
- Serrano, A., Espinach, F. X., Tresserras, J., Pellicer, N., Alcalà, M., & Mutjé, P. (2014). Study on the technical feasibility of replacing glass fibers by old newspaper recycled fibers as polypropylene reinforcement. *Journal of Cleaner Production*, 65, 489–496.
- Sharma, N. K., Singh, P. N., Tyagi, P. C., & Mohan, S. C. (1998). Effect of *Leucaena* mulch on soil-water use and wheat yield. *Agricultural Water Management*, 35(3), 191–200.
- Shinoj, S., Visvanathan, R., Panigrahi, S., & Kochubabu, M. (2011). Oil palm fiber (OPF) and its composites: A review. *Industrial Crops and Products*, 33(1), 7–22.
- Starr, T. F. (1993). *Glass-Fibre Databook*.
- Tajvidi, M. (2005). Static and dynamic mechanical properties of a kenaf fiber-wood flour/polypropylene hybrid composite. *Journal of Applied Polymer Science*, 98(2), 665–672.
- Tao, F. L., Yokozawa, M., Hayashi, Y., & Lin, E. D. (2005). A perspective on water resources in China: Interactions between climate change and soil degradation. *Climatic Change*, 68(1-2), 169–197.
- Thomason, J. L. (2002). Interfacial strength in thermoplastic composites - at last an industry friendly measurement method? *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 33(10), 1283–1288.
- Tucker, C. L., & Liang, E. (1999). Stiffness predictions for unidirectional short-fiber composites: Review and evaluation. *Composites Science and Technology*, 59(5), 655–671.
- Vallejos, M. E., Espinach, F. X., Julian, F., Torres, L., Vilaseca, F., & Mutjé, P. (2012). Micromechanics of hemp strands in polypropylene composites. *Composites Science and Technology*, 72(10), 1209–1213.
- Vanlauwe, B., Sanginga, N., & Merckx, R. (1998). Recovery of *Leucaena* and *Dactyladenia* residue nitrogen-15 in alley cropping systems. *Soil Science Society of America Journal*, 62(2), 454–460.

- Vilaseca, F., López, A., Llauro, X., Pelach, M. A., & Mutjé, P. (2004). Hemp Strands as Reinforcement of Polystyrene Composites. *Chemical Engineering Research and Design*, 82(11), 1425–1431.
- Vilaseca, F., Méndez, J. A., López, J. P., Vallejos, M. E., Barbera, L., Pelach, M. A., Turon, X., & Mutjé, P. (2008). Recovered and recycled Kraft fibers as reinforcement of PP composites. *Chemical Engineering Journal*, 138(1-3), 586–595.
- Vilaseca, F., Valadez-Gonzalez, A., Herrera-Franco, P. J., Pelach, M. A., López, J. P., & Mutjé, P. (2010). Biocomposites from abaca strands and polypropylene. Part I: Evaluation of the tensile properties. *Bioresource Technology*, 101(1), 387–395.
- Wang, B. J., Lee, J. Y., & Wang, R. C. (1993). Fiberglass dermatitis: report of two cases. *Journal of the Formosan Medical Association = Taiwan Yi Zhi*, 92(8), 755–758.
- Węclawski, B. T., Fan, M., & Hui, D. (2014). Compressive behaviour of natural fibre composite. *Composites Part B: Engineering*, 67, 183–191.
- Zabizadeh, S. M., Ebrahimi, G., & Enayati, A. A. (2011). Effect of Compatibilizer on Mechanical, Morphological, and Thermal Properties of Chemimechanical Pulp-reinforced PP Composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 24(2), 221–231.