

Influencia de fibras naturales cortas en el comportamiento reológico de compuestos de ácido poliláctico (PLA).

Influence of short natural fibers on rheological behavior of polylactid acid (PLA) composites.

Presentación: 07/09/2023

Carlos Ramírez

CONICET – Universidad de Buenos Aires. Instituto de tecnología en Polímeros y Nanotecnología (ITPN). Buenos Aires, Argentina.
Cramirez.ext@fi.uba.ar

Eliana Agaliois

CONICET – Universidad de Buenos Aires. Instituto de tecnología en Polímeros y Nanotecnología (ITPN). Buenos Aires, Argentina.
Eagaliois@fi.uba.ar

Valeria Pettarin

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata - Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) Mar del Plata, Argentina.
Pettarin@fi.mdp.edu.ar

Resumen

La incorporación de fibras naturales (coco y sisal) en un polímero biodegradable (PLA) puede afectar su comportamiento reológico. En este estudio, se reporta la preparación de compuestos de PLA con fibras de coco y sisal con 1; 3 y 5% en peso, y su análisis a través de reometría dinámica. La viscosidad compleja de la matrix de PLA y sus compuestos presentó un comportamiento newtoniano a bajos esfuerzos de corte, seguido de un adelgazamiento por deformación característico de materiales poliméricos. En cuanto al módulo de almacenamiento y de pérdida, los compuestos presentaron un incremento en comparación al PLA. Este incremento propone que la incorporación de fibras mejora el comportamiento al flujo en el estado fundido del material, pudiendo ampliar el rango de aplicaciones del material a mayor escala.

Palabras clave: Biocompuestos, Reología, Materiales.

Abstract

The incorporation of natural fibers (coconut and sisal) into a biodegradable polymer (PLA) is expected to affect its rheological behavior. In this study, the preparation of PLA compounds with coconut and sisal fibers at 1, 3, and 5% by weight is reported, and their analysis is conducted through dynamic rheometry. The complex viscosity of the PLA matrix and its compounds exhibited Newtonian behavior at low shear rates, followed by shear thinning typical of polymeric materials. As for the storage and loss modulus, the compounds showed an increase compared to PLA. This increase suggests that the incorporation of fibers enhances the flow behavior in the molten state of the material, potentially expanding the range of applications of the material on a larger scale.

Keywords: Biocomposites, rheology, materials.

Introducción

En los últimos años, la investigación en polímeros compuestos provenientes de recursos naturales ha cobrado gran interés ya que poseen el potencial de ser sustituto de materiales compuestos de matriz polimérica derivados del

petróleo (Raquez et al., 2013; Ray, 2017). El ácido poliláctico (PLA), cuya síntesis proviene a partir de recursos naturales tales como la fermentación del ácido láctico a partir de la remolacha azucarera y el maíz, posee grandes perspectivas de uso como reemplazo de materiales poliméricos tradicionales, sobre todo en la industria de empaques (Plackett et al., 2006). Sin embargo, sus aplicaciones se encuentran limitadas por su baja estabilidad térmica y su baja resistencia en fundido (Al-Itry et al., 2014). La resistencia en fundido de un polímero es una propiedad que representa su resistencia a una deformación extensional, en particular en polímeros amorfos se encuentra altamente relacionado a los enredos entre las moléculas del polímero y su resistencia a desenredarlas bajo un esfuerzo aplicado. La baja resistencia en fundido del PLA se encuentra directamente asociada a sus estructura lineal, la cual tiende a causar acuellamiento y fractura del fundido, reduciendo la eficiencia del procesamiento (Hernández-Alamilla & Valadez-Gonzalez, 2016). Además, durante el procesamiento suele ocurrir el fenómeno de escisión de cadenas poliméricas debido a la hidrólisis y a la inestabilidad térmica, disminuyendo el peso molecular y la viscosidad del polímero en estado fundido (Hernández-Alamilla & Valadez-Gonzalez, 2016). Las nuevas investigaciones se han enfocado en mejorar estas debilidades en el procesamiento del PLA, con la finalidad de mejorar su procesabilidad y poder ampliar el rango de aplicaciones de este (Al-Itry et al., 2014; de Dicastillo et al., 2017; Hernández-Alamilla & Valadez-Gonzalez, 2016; Shojaeiarani et al., 2019).

Existen estudios en la literatura que muestran que la incorporación de fibras naturales como agente reforzante mejoran la resistencia mecánica del material (Hossen et al., 2020; Kanakannavar & Pitchaimani, 2021; Kuciel et al., 2020; Siakeng et al., 2020). En particular, las fibras de coco (*Cocos Nucifera*) se pueden extraer de la cáscara del coco y han sido utilizadas ampliamente como refuerzo en biocompuestos debido a que son un recurso renovable, abundante, no tóxico y biodegradable, además de presentar baja densidad y bajo costo, lo que las convierte en una opción atractiva para la fabricación de biocompuestos (Nagalakshmaiah et al., 2018). Por otro lado, el Agave Sisalana (Sisal) es una fibra ampliamente utilizada debido a ventajas tales como: baja densidad, bajo costo, disponibilidad, gran tenacidad, etc (Yan Li et al., 2000).

La determinación de las propiedades reológicas de un material compuesto es de gran importancia para conocer su comportamiento durante el procesamiento, más específicamente en procesos de transformación tales como extrusión e inyección, donde existen grandes tasas de corte y deformación del material (de Dicastillo et al., 2017). A pesar de que las fibras naturales han sido utilizadas para mejorar las propiedades mecánicas de los compuestos, no hay gran desarrollo en la literatura de como su incorporación a una matriz polimérica afecta el comportamiento reológico del material compuesto. Sin embargo, se han realizado estudios sobre la incorporación de nanocristales de celulosa encontrando que mejoran el comportamiento reológico del material compuesto debido a la formación de una estabilización de la red polimérica (Shojaeiarani et al., 2019). Por su parte, Spiridon et al., estudiaron como las fibras de celulosa modificadas químicamente afectan el comportamiento reológico del material, donde se concluyó que la modificación química de las fibras no mejora la reología del material (Spiridon et al., 2016).

En este trabajo, se evaluó el comportamiento reológico de materiales compuestos de PLA reforzados con fibras de coco y de sisal a concentraciones de 1, 3 y 5% en peso. Se realizó la caracterización reológica a partir de la viscosidad compleja, módulo de almacenamiento y módulo de pérdida, con el fin de evaluar la influencia de la presencia de las fibras en el comportamiento del compuesto.

Desarrollo

MATERIALES:

Se utilizó ácido poliláctico comercial (PLA) (Printalot S.R.L Argentina, grado 4043D, NatureWorks, LLC), con una densidad de 1.24 g/cm³ de acuerdo con la hoja técnica del producto. Las fibras comerciales locales de sisal (*Agave Sisalana*) y fibras de coco de México fueron utilizadas en forma de hebras, las cuales fueron cortadas manualmente a una longitud promedio de 3 mm.

PREPARACIÓN DE COMPUESTOS:

Las fibras fueron cortadas a la longitud requerida y secadas junto con la matriz de PLA en un horno a 70°C por 12 horas. El contenido de fibra en los compuestos fue formulado al 1; 3; y 5% en peso. Cada material compuesto fue preparado en una mezcladora interna (Brabender, Alemania) a 175°C por 8 minutos a una velocidad de 50 rpm. Las

mezclas obtenidas fueron etiquetadas como PLAsisal1, PLAsisal3, PLAsisal5, PLAcoco1, PLAcoco3 y PLAcoco5, las cuales fueron secadas en un horno a 70°C por 12 horas. Las placas que se utilizaron en los ensayos se prepararon a partir de las mezclas utilizando moldeo por compresión en una prensa hidráulica (modelo Carven #3925) calefaccionada. El procedimiento fue el siguiente: se realizó un precalentamiento a 170°C por 5 minutos, luego se agregó el material a moldear y se mantuvo esta temperatura sin aplicar presión por 7 minutos, luego se la aumentó a 800 psi por otros 7 minutos. Para el enfriamiento, se refrigeró la prensa con agua a temperatura ambiente hasta alcanzar los 100°C manteniendo la presión constante de 800 psi por 5 min. Finalmente se retira el molde y se deja enfriar a temperatura ambiente por 10 minutos con una presión aplicada de 30 psi. Se obtuvieron placas de espesor nominal igual a 0.8 ± 0.1 mm. Este tipo de procesamiento trae como resultado una distribución aleatoria de las fibras dentro de la matriz. A fines comparativos, las placas de matriz de PLA fueron preparadas utilizando el mismo procedimiento experimental descripto.

CARACTERIZACIÓN:

La caracterización reológica de los materiales obtenidos se llevó a cabo en un reómetro dinámico Anton Par, utilizando una geometría de platos paralelos de 25 mm de diámetro y una separación de 1 mm. En primer lugar, se determinó el rango viscoelástico lineal de los materiales y posteriormente se trabajó a una deformación constante de 0.1% a una temperatura de 190°C a un barrido de frecuencias desde 100 Hz hasta 0.1 Hz.

Resultados

Las medidas de corte dinámicas fueron llevadas a cabo para estudiar la respuesta del PLA y compuestos de PLAsisal y PLAcoco al cizallamiento dinámico. La figura 1 muestra la curva representativa de la viscosidad dinámica del PLA y sus biocompuestos. Se observa que tanto el PLA como los biocompuestos muestran un comportamiento de flujo newtoniano a frecuencias menores de 1 rad/s. Luego de este límite se observa que la viscosidad dinámica empieza a disminuir mostrando un comportamiento pseudoplástico típico en polímeros y en polímeros reforzados (Pardo et al., 2008; Spiridon et al., 2016). Se puede observar que para la mayoría de los compuestos los valores de viscosidad compleja en función de la frecuencia aumentan en comparación al PLA 100%, a excepción de los compuestos de PLAcoco3, donde se observa una disminución de la viscosidad en comparación a la matriz y en el compuesto PLAcoco5 donde no se observan cambios significativos en comparación con la matriz. El aumento en la viscosidad indica que la resistencia del fundido aumentó para el caso de los biocompuestos, por lo que se puede inferir que existe una formación de una red interconectada entre el polímero y la fibra. Esto causa un aumento en el peso molecular del compuesto en comparación a la matriz y una resistencia al flujo que se ve reflejada en la facilidad que tiene el material a los desenredos durante la aplicación de un esfuerzo de corte, tal y como lo reporta Shojaeiarani et al para PLA reforzado con nanocristales de celulosa (Shojaeiarani et al., 2019). Por su parte, la respuesta reológica de los compuestos PLAcoco3 y PLAcoco5 se puede atribuir a un proceso de degradación térmica de la matriz y las fibras durante la preparación de las mezclas y su posterior procesamiento debido a la baja estabilidad térmica que poseen las fibras de coco (Sun et al., 2017).

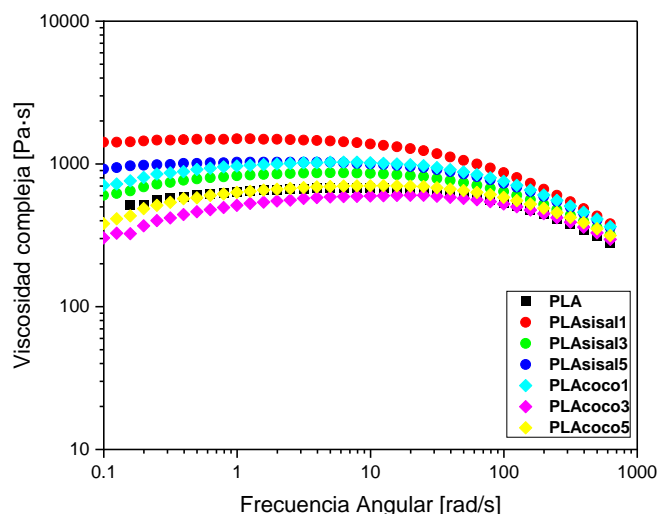


Figura 1: Viscosidad compleja vs frecuencia angular para el PLA y los biocompuestos evaluados.

El comportamiento reológico del PLA y sus compuestos también fue estudiado a partir del módulo de almacenamiento y pérdida en función de la frecuencia angular tal y como se observa en la figura 2. Se puede observar que en general el módulo de almacenamiento aumenta al aumentar la frecuencia angular, a excepción de los compuestos PLACoco3 y PLACoco5.

A bajas frecuencias se observa como el comportamiento viscoelástico del material es similar al de un líquido viscoso, donde el módulo de pérdida es mayor en comparación al módulo de almacenamiento. A medida que se aumenta la frecuencia angular, se aprecia como los materiales empiezan a comportarse como un sólido viscoelástico debido a que el módulo de almacenamiento empieza a ser mayor que el módulo de pérdida. El módulo de almacenamiento (figura 2a) de los biocompuestos muestra un leve aumento en comparación a la matriz, lo cual es coherente con lo reportado en la literatura, en donde se observa que a un mayor peso molecular del biocompuesto se obtiene un mayor módulo de almacenamiento (Cooper-White & Mackay, 1999; Shojaeiarani et al., 2019).

Por su parte, el módulo de pérdida muestra una tendencia similar al módulo de almacenamiento tanto para los compuestos como para la matriz de PLA (figura 2b), donde se observa un incremento en el módulo de pérdida para los compuestos con respecto a la matriz, lo que indica que hay un incremento en la densidad de enredos en los biocompuestos en comparación del PLA (Shojaeiarani et al., 2019).

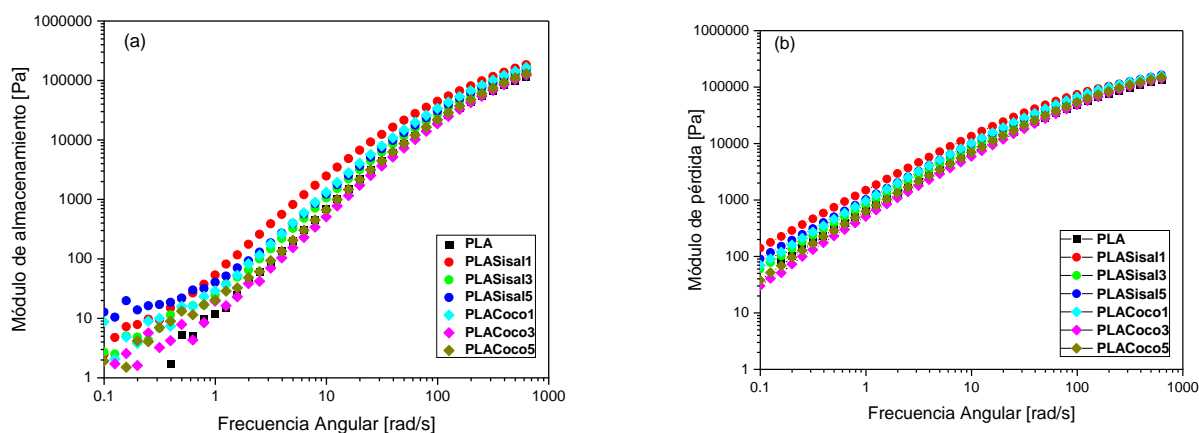


Figura 2: Módulo de almacenamiento (a) y módulo de pérdida (b) vs frecuencia angular para el PLA y sus biocompuestos.

Conclusiones

Se prepararon biocompuestos de PLA con fibras de sisal y de coco a través de un mezclado interno seguido por un moldeo por compresión. El comportamiento reológico de los compuestos fue estudiado y comparado con la matriz de PLA. Los resultados indicaron que se incrementaron las propiedades reológicas del material y que se puede inferir que el peso molecular de los compuestos es mayor que el de la matriz, a excepción de los compuestos con 3 y 5% de contenido de fibras de coco, los que disminuyeron sus propiedades reológicas debido a la degradación térmica de la fibra y la matriz durante el procesamiento. El estudio indica que la incorporación de fibras naturales puede mejorar el comportamiento reológico de los compuestos, lo que se traduce en una mejora en la procesabilidad del material, lo que permitiría ampliar el rango de aplicaciones de este.

Referencias

- Al-Itry, R., Lamnawar, K., & Maazouz, A. (2014). Reactive extrusion of PLA, PBAT with a multi-functional epoxide: Physico-chemical and rheological properties. *European Polymer Journal*, *58*, 90–102. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.06.013>
- Cooper-White, J. J., & Mackay, M. E. (1999). Rheological properties of poly(lactides). Effect of molecular weight and temperature on the viscoelasticity of poly(l-lactic acid). *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, *37*(15), 1803–1814. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(19990801\)37:15<1803::AID-POLB5>3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(19990801)37:15<1803::AID-POLB5>3.0.CO;2-M)
- de Dicastillo, C. L., Garrido, L., Alvarado, N., Romero, J., Palma, J. L., & Galotto, M. J. (2017). Improvement of polylactide properties through cellulose nanocrystals embedded in poly(vinyl alcohol) electrospun nanofibers. *Nanomaterials*, *7*(5). <https://doi.org/10.3390/nano7050106>
- Hernández-Alamilla, M., & Valadez-Gonzalez, A. (2016). The effect of two commercial melt strength enhancer additives on the thermal, rheological and morphological properties of polylactide. *Journal of Polymer Engineering*, *36*(1), 31–41. <https://doi.org/10.1515/polyeng-2014-0322>
- Hossen, M. M., Feng, J., Yuxiang, Y., & Jiang, W. (2020). Preparation and evaluation mechanical, chemical and thermal properties of hybrid jute and coir fibers reinforced bio-composites using poly-lactic acid and poly-caprolactone blends. In *Materials Research Express* (Vol. 7, Issue 2). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab748a>
- Kanakannavar, S., & Pitchaimani, J. (2021). Fracture toughness of flax braided yarn woven PLA composites. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, *26*(4), 364–379. <https://doi.org/10.1080/1023666X.2021.1892424>
- Kuciel, S., Mazur, K., & Hebda, M. (2020). The Influence of Wood and Basalt Fibres on Mechanical, Thermal and Hydrothermal Properties of PLA Composites. *Journal of Polymers and the Environment*, *28*(4), 1204–1215. <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01677-z>
- Nagalakshmaiah, M., Afrin, S., Malladi, R. P., Elkoun, S., Robert, M., Ansari, M. A., Svedberg, A., & Karim, Z. (2018). Biocomposites: Present trends and challenges for the future. *Green Composites for Automotive Applications*, 197–215. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102177-4.00009-4>
- Pardo, S. G., Bernal, C., Ares, A., Abad, M. J., & Cano, J. (2008). Rheological, Thermal, and Mechanical Characterization of Fly Ash-Thermoplastic Composites With Different Coupling Agents. *Polymers and Polymer Composites*, *16*(2), 101–113. <https://doi.org/10.1002/pc>
- Plackett, B. D. V., Holm, V. K., Johansen, P., Ndoni, S., Nielsen, P. V., Sipilainen-malm, T., & Södergård, A. (2006). *Characterization of L -Polylactide and L -Polylactide - Polycaprolactone Co-Polymer Films for Use in Cheese-Packaging Applications and Science. November 2005*, 1–24.
- Raquez, J. M., Habibi, Y., Murariu, M., & Dubois, P. (2013). Polylactide (PLA)-based nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, *38*(10–11), 1504–1542. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.05.014>
- Ray, D. (Ed.). (2017). *Biocomposites for high-performance applications: Current barriers and future needs towards industrial development* (Issue 1). Woodhead Publishing.
- Shojaeiarani, J., Bajwa, D. S., Stark, N. M., & Bajwa, S. G. (2019). Rheological properties of cellulose nanocrystals engineered polylactic acid nanocomposites. *Composites Part B: Engineering*, *161*(May 2018), 483–489. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.12.128>

- Siakeng, R., Jawaid, M., Asim, M., Saba, N., Sanjay, M. R., Siengchin, S., & Fouad, H. (2020). Alkali treated coir/pineapple leaf fibres reinforced pla hybrid composites: Evaluation of mechanical, morphological, thermal and physical properties. *Express Polymer Letters*, 14(8), 717–730. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2020.59>
- Spiridon, I., Nicoleta, R., & Kangas, H. (2016). *In fl uence of fi ber modi fi cations on PLA / fi ber composites . Behavior to accelerated weathering*. 92(2016).
- Sun, Z., Zhang, L., Liang, D., Xiao, W., & Lin, J. (2017). Mechanical and Thermal Properties of PLA Biocomposites Reinforced by Coir Fibers. *International Journal of Polymer Science*, 2017, 1–8. <https://doi.org/10.1155/2017/2178329>
- Yan Li, Mai, Y., & Ye, L. (2000). Sisal fibre and its composites : a review of recent developments IM PA US AS DO ME US EX ON AS. *Composites Science and Technology*, 60(2000), 2037–2055.