

DESARROLLO DE FIBRAS DE ÁCIDO POLILÁCTICO DE ELEVADA PRESTACIÓN MECÁNICA

M. Butto¹, M.LI. Maspoch Rulduà², C.R. Bernal¹

¹ Instituto de Tecnología en Polímeros y Nanotecnología - Facultad de Ingeniería - Universidad de Buenos Aires, Av. Gral. Las Heras 2214 (C.P. 1126), Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina – mbutto@fi.uba.ar

² Centre Català del Plàstic - Universitat Politècnica de Catalunya Barcelona Tech (EEBEUPC), Av. d'Eduard Maristany 16 (C.P. 08019), Barcelona, España

ABSTRACT

Existe un gran interés en el desarrollo de fibras poliméricas de elevada resistencia y rigidez para aplicaciones en la industria textil o como refuerzo en materiales compuestos, entre otras. En particular, las fibras de ácido poliláctico (PLA) resultan muy atractivas debido a que este polímero proviene de fuentes renovables, es reciclable, biocompatible y presenta propiedades mecánicas comparables a las de muchos plásticos convencionales. En este trabajo se empleó la técnica de estirado en estado sólido, una de las más utilizadas a nivel industrial, para producir fibras a partir de filamentos extruidos de distinto diámetro y obtenidos a partir de diferentes resinas (Ingeo™ 3D850 e Ingeo™ 4043D). El estirado provocó un cambio en el comportamiento mecánico del material, obteniéndose fibras más rígidas, resistentes y tenaces que los filamentos de partida. La variación de la temperatura de procesamiento no tuvo un efecto significativo sobre las propiedades finales de las fibras.

1. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, como resultado de la preocupación por el cuidado del medio ambiente, ha surgido un creciente interés por los polímeros biodegradables derivados de recursos naturales. Entre ellos, se destaca el ácido poliláctico (PLA), un poliéster alifático termoplástico biodegradable, que presenta una buena combinación de propiedades mecánicas y transparencia, siendo en muchas aplicaciones una alternativa rentable a los plásticos *commodities* derivados del petróleo. Dependiendo de su estructura molecular, el PLA puede ser semi-cristalino o totalmente amorfo, pudiendo cristalizar por esfuerzo o térmicamente (Huneault *et al.*, 2012). Pueden obtenerse películas transparentes, fibras o botellas de PLA empleando métodos de procesamiento convencionales para plásticos (Henton *et al.*, 2005). Cuando cristaliza bajo tensión, como en el caso del estirado en estado sólido a temperaturas entre la temperatura de transición vítrea y la de fusión, las cadenas poliméricas se orientan fuertemente en la dirección de la deformación, las propiedades del material se vuelven anisotrópicas y es posible obtener fibras de elevada resistencia y rigidez (Fang, 2015).

En este trabajo, se estiraron en estado sólido filamentos extruidos de 2 diámetros de partida diferentes (un filamento comercial para impresión 3D de mayor diámetro y otro filamento extruido en el laboratorio de menor diámetro). En el primer caso se estudió el efecto de la temperatura de estirado sobre el comportamiento mecánico de las fibras obtenidas.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Se utilizó un filamento comercial para impresión 3D de 1.75 mm de diámetro (Ingeo™ 3D850, PrintaLot®, MFI= 7-9 g/10 min a 210 °C/2.16 kg, $\delta=1.24$ g/cm³) y un filamento extruido en el laboratorio (temperaturas desde la tolva hasta la boquilla de 200-190-185-175°C, 15 rpm, extrusora co-rotante Thermo Fisher Process 11, Fundación Argentina de Nanotecnología) de diámetro nominal = 0.6 mm (Ingeo™ 4043D, MFI= 16.5 g/10 min a 210 °C/2.16 kg, $\delta=1.24$ g/cm³). Ambos filamentos fueron procesados en una máquina de estirado en estado sólido de fabricación propia (Walker *et al.*, 2019). La misma cuenta con un horno de precalentamiento y un segundo horno donde se lleva adelante el estirado propiamente dicho. A la entrada y a la salida del segundo horno hay trenes de poleas accionados por motores asincrónicos trifásicos independientes, cuyas velocidades se ajustan utilizando variadores de frecuencia. En este trabajo se mantuvo constante la configuración de velocidades. La relación de estirado (RE), se definió como la relación entre el área inicial y final de la sección del filamento.

El precalentamiento se realizó a 65 y 45°C para los filamentos de mayor y menor diámetro, respectivamente. En el primer caso el estirado se llevó a cabo configurando el segundo horno a diferentes temperaturas (150; 160; 170 y 180 °C). Cabe aclarar que éstas sólo se alcanzan en la longitud media del horno, siendo la temperatura del filamento muy inferior durante su recorrido por el mismo (velocidad del filamento entre 30-200 mm/seg).

Se verificó la temperatura de salida del filamento utilizando una cámara termográfica Testo 882 y se midió la velocidad tangencial de las poleas en vacío y en algunas condiciones de carga mediante capturas de video a 240 fps (Samsung Galaxy S10).

Finalmente, las fibras obtenidas se ensayaron en tracción uniaxial utilizando un dinamómetro Instron 5982 a 10 mm/min (ASTM D3379). Se obtuvieron las curvas tensión-deformación y a partir de éstas se determinaron el módulo de elasticidad, las tensiones de fluencia y de rotura y el alargamiento a la rotura. Se ensayaron al menos cinco muestras para cada condición.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la *Figura 1* se muestran las curvas tensión-deformación obtenidas en tracción para los filamentos antes (líneas llenas) y luego de ser estirados (líneas punteadas). En todos los casos se observó un cambio significativo en el comportamiento mecánico del material luego del estirado. Los filamentos de partida exhibieron un pico de fluencia, un ligero ablandamiento por deformación y una zona de *plateau* antes de la fractura final. Los filamentos estirados presentaron además un marcado endurecimiento por deformación y tenacidad (área bajo la curva) muy superior.

En los filamentos de mayor diámetro se obtuvo una relación de estirado promedio de 6.3, el módulo aumentó de 2.0 ± 0.2 GPa a 6.6 ± 0.7 GPa y la tensión de fluencia de 68 ± 1 MPa a 153 ± 11 MPa, alcanzando las fibras estiradas una tensión de rotura de 266 ± 28 MPa. En concordancia con otros autores (Walker *et al.* 2019) no se observaron diferencias significativas en el rango de temperaturas analizado, por lo que se decidió procesar el filamento de menor diámetro a una única temperatura. En este segundo caso se obtuvieron relaciones de estirado promedio de 9.5, el módulo aumentó de 2.9 ± 0.2 GPa a 5.8 ± 0.4 GPa y la tensión de fluencia de 56 ± 7 MPa a 112 ± 10 MPa, presentando las fibras estiradas una tensión de rotura de 231 ± 23 MPa.

La gran diferencia observada entre la relación de estirado alcanzada en el filamento de menor diámetro respecto al filamento comercial para impresión 3D, se atribuye a que los motores asincrónicos que impulsan la máquina varían su velocidad de giro según su estado de carga. A mayor diámetro de filamento se requieren mayores fuerzas de estirado, lo que a su vez ocasiona un giro más lento del motor de salida, reduciendo así la relación de estirado.

Muchos autores (Walker *et al.*, 2019, y las referencias allí citadas) atribuyen el aumento en las propiedades mecánicas de las fibras a la cristalización inducida por deformación y a la orientación de las cadenas poliméricas durante el proceso de estirado. A futuro se estudiará el comportamiento térmico de las fibras y se analizará su morfología por microscopía electrónica de barrido.

4. CONCLUSIÓN

En este trabajo se lograron estirar en estado sólido filamentos de dos diámetros de partida diferentes obtenidos a partir de dos resinas comerciales distintas.

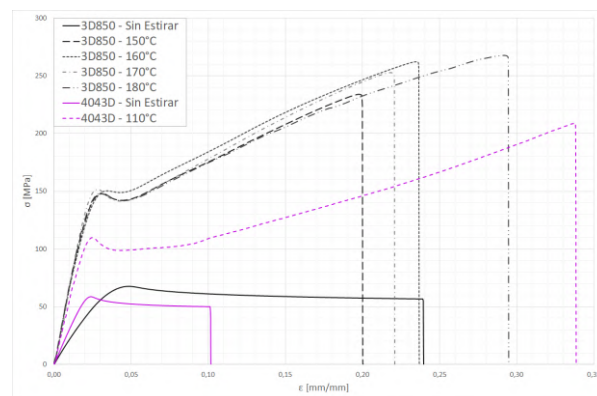


Figura 1. Curvas tensión-deformación para los diferentes filamentos sin estirar (línea llena) y estirados (líneas punteadas).

En ambos casos el estirado en estado sólido condujo a un cambio importante en el comportamiento mecánico del material, obteniéndose fibras mucho más rígidas, resistentes y tenaces que los filamentos de partida, con propiedades mecánicas similares a las reportadas por Bocz *et al.* (2015) para fibras comerciales. Se confirmó también que si bien la temperatura del proceso juega un rol clave para el estirado del material, su variación en el rango analizado no conduce a diferencias significativas en las propiedades finales de las fibras.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Fundación Argentina de Nanotecnología (FAN) por la fabricación de los filamentos de partida y a la Universidad de Buenos Aires (UBACYT 2018 20020170100696BA) y al Foncyt (PICT 2018-4217) por el financiamiento de la presente investigación.

6. BIBLIOGRAFÍA

- Huneault M. A., Li, H., Park, C. B., & Saeidlou, S., *Poly(lactic acid) crystallization*, Progress in Polymer Science (37), pp. 1657–1677, 2012.
- Henton, D. E., Gruber, P., Lunt, J., Randall, J., Polylactic Acid Technology, En: *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*, (A. K. Mohanty, M. Misra and L. T. Drzal), vol. 16, CRC Press, Boca Raton, pp. 527-278, 2005.
- Fang, M., Processing and properties of multifunctional bio-based poly(lactic acid) composites, PhD Dissertation, Queen Mary, University of London, London, United Kingdom, 2015.
- Walker, J., Melaj, M., Giménez, R., Perez, E., & Bernal, C., *Solid-State Drawing of Commercial Poly(Lactic Acid) (PLA) Based Filaments*, Frontiers in Materials (6), pp. 280, 2019.
- Bocz, K., Domonkos, M., Igricz, T., Kmetty, A., Bárány, T., & Marosi, G., *Flame retarded self-reinforced poly(lactic acid) composites of outstanding impact resistance*, Composites: Part A (70), pp. 27-34, 2015.