

## COMPUESTOS BASADOS EN POLICAPROLACTONA Y FIBRAS NATURALES: EFECTO DEL TAMAÑO Y CONTENIDO DE REFUERZO

Leandro N. Ludueña<sup>1</sup>

Directores: Analía Vazquez<sup>2</sup>, Vera A. Alvarez<sup>1</sup>

<sup>1</sup> INTEMA, División Polímeros - Universidad Nacional de Mar del Plata  
Juan B. Justo 4302 – 7600 Mar del Plata – Buenos Aires – Argentina

<sup>2</sup> Grupo de Materiales Compuestos y Polímeros- Universidad de Buenos Aires  
Las Heras 2214 – 1127 Buenos Aires – Argentina

### RESUMEN

*En este trabajo se estudió la influencia del tamaño y contenido del refuerzo sobre la morfología, el proceso de cristalización en el seno del material y las propiedades mecánicas de la policaprolactona (PCL). Con este fin se prepararon, mediante mezclado en fundido, compuestos de PCL con 5% y 15% en peso de fibras de algodón (macro), celulosa (micro) y nanocelulosa (nano). La PCL es un poliéster biodegradable, hidrofóbico y semicristalino que puede ser procesado con las mismas técnicas que los polímeros tradicionales. Las fibras de celulosa fueron obtenidas mediante tratamientos químicos aplicados a las fibras de algodón, mientras que las nano-fibras se obtuvieron de la hidrólisis ácida de las fibras de celulosa. Los distintos refuerzos, antes de la preparación de los compuestos, fueron caracterizados mediante difracción de Rayos x y análisis termogravimétrico. Las dimensiones de los mismos antes y después del procesamiento se determinaron mediante microscopía electrónica de barrido. La estabilidad térmica de los compuestos PCL/fibra se estudió mediante análisis termogravimétrico. El proceso de cristalización isotérmica en el seno del material se estudió por medio de ensayos de calorimetría diferencial de barrido. También se analizó el proceso de transcristalización mediante microscopía óptica con luz polarizada. Por otro lado, se realizaron ensayos estáticos de tracción uniaxial, evaluando las propiedades mecánicas de los compuestos. Las fibras actuaron como agentes nucleantes acelerando el proceso de cristalización de la matriz. Las propiedades mecánicas fueron optimizadas con las fibras de celulosa debido a que estas presentaron la mayor relación de aspecto y la mejor compatibilidad matriz/fibra.*

### ABSTRACT

*This study was based on the influence of lignocellulosic filler and content on the morphology, crystallization behavior and mechanical properties of polycaprolactone. Composites with 5 and 15 wt % of cotton (macrofiller); cellulose (microfiller) and nanocellulose (nanofiller) were prepared by melt-mixing. It was determined that, whereas lower content of cotton and cellulose produced a decrease on crystallinity, nanocellulose did not affect it. The increase on fibers content decreased the crystallinity independently on the filler size. A clear reduction on the theoretical melting point, attributed to heterogeneous nucleation sites, took place for cotton and cellulose at lower filler content being remarkable for higher-scale filler. Induction and half-crystallization times diminished when fillers were incorporated but increased raising filler content; the effect was noteworthy for cellulose. All fillers enhanced the modulus but the optimal mechanical properties were reached with cellulose due to larger aspect ratio; all parameters affecting mechanical properties were also analyzed.*

## INTRODUCCIÓN

La utilización de fibras naturales como refuerzo de matrices poliméricas muestra un interés creciente. Estas fibras poseen buen comportamiento mecánico, son de bajo costo y sus características más relevante se basa en que provienen de recursos renovables y son biodegradables [1].

Las fibras naturales están compuestas principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina. La celulosa, que es la responsable de las propiedades mecánicas de la fibra completa, está ordenada en forma de microfibras rodeadas de los otros dos componentes principales: hemicelulosa y lignina. La celulosa está conformada por dominios nano-cristalinos (ancho 5-30 nm, largo 20-60 nm) y regiones amorfas. Mediante una hidrólisis ácida controlada se puede separar ambas regiones conduciendo a dominios cristalinos con un módulo elástico cercano a los 150 GPa [2].

Los polímeros termoplásticos han sido muy utilizados como matrices de compuestos reforzados con fibras naturales [3]. Las propiedades físicas y mecánicas de los polímeros semi-cristalinos dependen de la morfología y la estructura de los cristales y del grado de cristalización [4]. Las fibras pueden actuar como agentes de nucleación heterogénea cambiando la morfología y la cristalinidad de las regiones de interface. En la superficie de las fibras se puede observar una alta densidad de núcleos que forman una capa cristalina conocida como capa trans-cristalina (CTC) [5]. Varios parámetros pueden afectar este proceso (naturaleza, rugosidad y conductividad térmica de las fibras; tratamientos químicos, condiciones de procesamiento) [6-9]. En el caso de las fibras naturales no es posible aislar cada uno de ellos que, por lo tanto, actuarán simultáneamente dificultando cualquier predicción acerca del comportamiento de cristalización de estos materiales.

Más allá de las diferencias en el comportamiento de cristalización, se espera que las propiedades mecánicas de los compuestos de nanocelulosa sean las más elevadas debido a la alta rigidez y resistencia

que presentan estas fibras [10] pero se debe tener en cuenta que los tratamientos químicos para la producción de esta nano-fibras pueden modificar su morfología y composición química afectando a dos de los parámetros determinantes del comportamiento mecánico: la compatibilidad química con la matriz y la relación de aspecto de las fibras. Por lo tanto, es de suma importancia analizar si el esfuerzo en la producción de estas nano-fibras es justificable.

De esta forma, el objetivo de este trabajo fue determinar la influencia del tamaño (macro - micro y nano-escala) y del contenido de refuerzo sobre el proceso de cristalización y las propiedades finales de bio-compuestos basados en policaprolactona.

## EXPERIMENTAL

### Materiales

Como matriz de los compuestos se utilizó Policaprolactona (PCL) Mn=80000, suministrada por Aldrich. Los refuerzos fueron: algodón (macro); celulosa (micro) y nanocelulosa (nano). En la Fig. 1 se muestran los pasos llevados a cabo para la obtención de cada refuerzo.

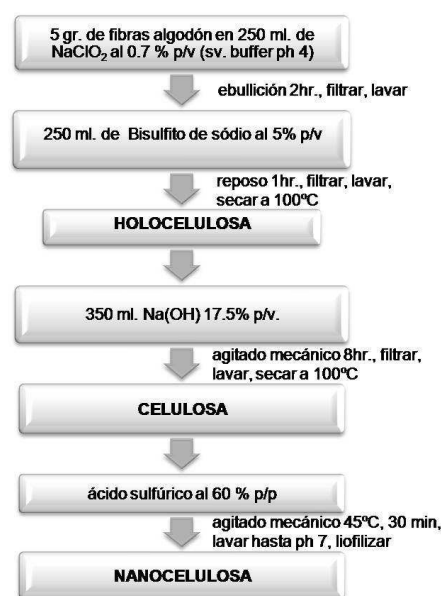


Figura 1. Pasos para la obtención de los diferentes refuerzos

Preparación de los compuestos

Compuestos con 5 y 15 % en peso de cada fibra fueron preparados en un mezclador intensivo tipo Brabender (100°C; 150 rpm; 10 min) para luego obtener films de 0.5 mm de espesor por moldeo por compresión (prensa hidráulica calefaccionada, 100°C durante 10 min sin presión; 100°C durante 10 min a 50 kg/cm<sup>2</sup>, enfriamiento de las placas de la prensa con agua).

Técnicas de caracterización

- Difracción de Rayos-X (DRX – difractómetro PW1710, λ = 0.154060 nm, 2θ de 5 a 70° a 1°/min).
- Análisis Termogravimétrico (TGA - Shimadzu TGA-50, 25 a 1000 °C a 10 °C/min, atmósfera de nitrógeno).
- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM - JEOL JSM-6460 LV; FE-SEM - SEIZZ SUPRA-25).
- Ensayos estáticos de tracción uniaxial (Instron 4467 - 50 mm/min, 65 %HR, 25°C).
- Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC - Perkin Elmer 7 DSC, atmósfera de nitrógeno)
- Microscopía Óptica (Leica DM LB con placa calefactora Linkam THMS 600).

Los procesos de cristalización isotérmica en el seno del material (DSC) y de transcristalización (microscopía óptica) se estudiaron calentando el material a 100°C durante 10 min para luego enfriar rápidamente hasta la temperatura de cristalización manteniendo esta última durante 1 hr.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de las fibras

En la Tabla I se resumen los resultados de la caracterización experimental de las fibras.

Tabla I. Características experimentales de las fibras.

Fibra	I <sub>c</sub> (%)	T <sub>pico</sub> (TGA) (°C)	l (µm)*	d (µm)*	l/d*	I**(%)	d**(%)	l/d**(%)	l/d**
Algodón	65	349	3870.0 ± 1280.0	59.4 ± 24.9	65	↓ 89	↓ 14	↓ 87	8.5
Celulosa	74	349	1191.3 ± 554.7	9.1 ± 3.0	131	↓ 27	↓ 2	↓ 25	98.0
Nano-Celulosa	~100	315	1.8 ± 0.5	0.2 ± 0.1	9	↓ 16	↓ 5	↓ 12	7.9

\* Antes del procesamiento \*\* Luego del procesamiento

A partir de los patrones de DRX de las diferentes fibras se puede determinar el índice de cristalinidad mediante la siguiente ecuación [11]:

$$I_c = \frac{(I_{(002)} - I_{(am)})}{I_{(002)}} \times 100 \quad (1)$$

donde I<sub>(002)</sub> es la intensidad del pico cercano a 26° (el cual se separa en dos picos a 26° y 24° cuando la celulosa se transforma de celulosa I a celulosa II) representando al material cristalino y I<sub>(am)</sub> es la intensidad del pico a cercano a 18° que representa la parte amorfa del material en las fibras celulósicas.

De la Tabla I se puede observar que los valores de I<sub>c</sub> aumentan a medida que la escala del refuerzo disminuye. Esto puede deberse a la remoción de hemicelulosa durante la transformación algodón → celulosa y por la remoción de regiones amorfas en la preparación de nano-celulosa.

La estabilidad térmica de las diferentes fibras se estudió por TGA. Los resultados se muestran en la Figura 2.

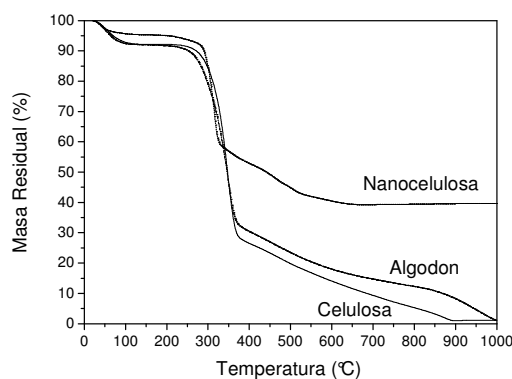


Figura 2. Termograma de TGA de los refuerzos

Se puede observar que la masa residual de las fibras de nano-celulosa a 100°C es la más alta, lo cual puede ser consecuencia de la

introducción de grupos sulfato durante la hidrólisis con ácido sulfúrico, de los cuales se sospecha que actúan como agentes retardantes de llama [12]. En la Tabla I se resumen las temperaturas correspondientes a la máxima velocidad de pérdida de peso,  $T_{pico}$ , calculadas a partir de la derivada de las curvas de TGA (DTGA). No se observan diferencias entre algodón y celulosa ya que las fibras de algodón están compuestas en un 80-90 % por celulosa. Por otro lado, las fibras de nano-celulosa presentan menor estabilidad térmica; fenómeno que también fue observado por Petersson y col. [13], atribuyendo este resultado a la presencia de grupos sulfato.

En la Figura 3(a-c) se muestran las micrografías de SEM de las fibras antes de ser mezcladas.

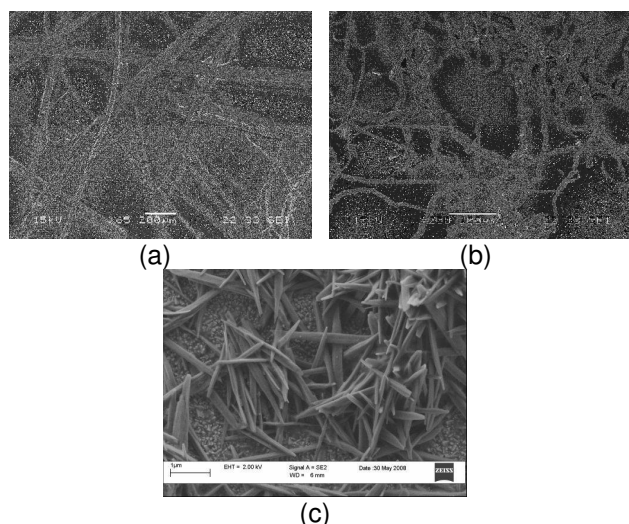


Figura 3. Micrografías de SEM: (a) algodón; (b) celulosa; (c) nanocelulosa

Se realizó el análisis estadístico de las dimensiones de las fibras antes y después del procesamiento (Tabla I). Al analizar en forma descendente las columnas 4 y 5 de las Tabla I, se concluye que los tratamientos químicos para la obtención de celulosa tienen mayor efecto sobre el diámetro ( $\downarrow 85\%$ ) que sobre la longitud ( $\downarrow 69\%$ ) de las fibras de algodón, debido a la defibrilación de la estructura de las mismas, lo cual lleva a un incremento de la relación de aspecto ( $\uparrow 100\%$ ). En el caso de las fibras de nano-celulosa, se produjo un importante disminución de ambas dimensiones, longitud ( $\downarrow 100\%$ ) y diámetro ( $\downarrow 100\%$ ), provocando una disminución de la relación de aspecto de un 86% respecto a las fibras de algodón. Esto puede ser consecuencia de la remoción de celulosa amorfa durante la hidrólisis ácida. Analizando las dimensiones luego del procesamiento para cada tipo de fibra en particular, observamos que la longitud se ve más afectada que el diámetro como consecuencia de los esfuerzos de corte durante el procesamiento, reduciendo la relación de aspecto en cada caso.

#### Caracterización de los compuestos

En la Tabla II se muestran los diferentes parámetros asociados a la estabilidad térmica y al comportamiento durante la cristalización isotérmica en el seno del material de la PCL y sus compuestos. Se puede observar que para bajos contenidos de fibras (5% en peso) la estabilidad térmica no se ve considerablemente afectada.

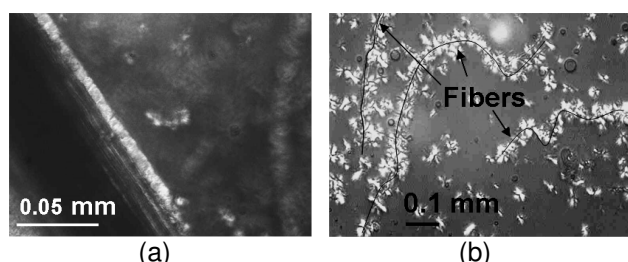
Tabla II. Características térmicas y parámetros de cristalización de los materiales compuestos

Material		$T_{pico}$ (TGA) (°C)	$X_{cr}$ (%) <sup>a</sup>	$T_m^0$ (°C) <sup>b</sup>	$t_i$ (s) <sup>c</sup> $\Delta T = 25^\circ C$	$t_{1/2}$ (s) <sup>d</sup> $\Delta T = 25^\circ C$	$n_{promedio}$ <sup>e</sup>	$E_a$ (kJ/mol) <sup>f</sup>
PCL		417	57	66	34	185	$2.9 \pm 0.3$	6.1
Algodón	5 % en peso	412	39	59	5	11	$2.7 \pm 0.2$	4.4
	15 % en peso	355   417	47	67	19	132	$3.1 \pm 0.1$	6.0
Celulosa	5 % en peso	412	41	60	11	13	$2.7 \pm 0.4$	4.3
	15 % en peso	354   419	55	67	20	94	$3.2 \pm 0.1$	6.1
Nano-celulosa	5 % en peso	412	54	65	23	73	$3.0 \pm 0.2$	5.7
	15 % en peso	308   414	49	67	23	82	$3.2 \pm 0.2$	6.0

<sup>a</sup> grado de cristalinidad; <sup>b</sup> temperatura de fusión de equilibrio termodinámico; <sup>c</sup> tiempo de inducción; <sup>d</sup> tiempo de cristalización media; <sup>e</sup> exponente de Avrami; <sup>f</sup> energía de activación

Para el caso de los compuestos con 15% en peso de fibras, se observan dos picos de degradación, uno cercano a la temperatura de degradación de la matriz y otro a temperaturas más bajas que, comparando con los valores de la Tabla I, se puede relacionar con la degradación térmica de cada tipo de fibra en particular.

El grado de cristalinidad de la matriz disminuye al incorporar un 5% en peso de fibras de algodón y celulosa pero este efecto es menos notorio para las de nano-celulosa y para mayores cantidades de refuerzo. El punto de fusión de equilibrio termodinámico, el tiempo de inducción y el tiempo de cristalización media siguieron la misma tendencia. Existen dos fenómenos que pueden estar compitiendo dependiendo del porcentaje en peso de fibra, la compatibilidad matriz/fibra, la rugosidad superficial y área expuesta del refuerzo, el contenido de lignina y hemicelulosa y las propiedades mecánicas de las fibras. Por un lado, las fibras pueden actuar como sitios de nucleación heterogénea favoreciendo el inicio del crecimiento de los cristales formando una capa cristalina en la superficie de las fibras denominada "capa transcristalina" [5-9]. En la Figura 4 se observa que este fenómeno estuvo presente para las fibras de algodón y celulosa (no se pudo observar para las de nano-celulosa por la necesidad de mayor magnificación).



**Figura 4.** Fenómeno de transcristalización sobre las fibras de: (a) algodón; (b) celulosa

Este hecho disminuiría la temperatura de fusión de equilibrio termodinámico, debido a la diferencia en la morfología de los cristales, como así también produciría una disminución en los tiempos de inducción, de cristalización

media y consecuentemente el grado de cristalinidad debido a la presencia de un mayor número de núcleos cristalinos que pueden inhibir el crecimiento esferulítico. Mayores contenidos de fibras o fibras de área expuesta muy alta pueden provocar que el número de núcleos total sea menor debido al contacto fibra/fibra disminuyendo el efecto de nucleación haciendo menos notorio el aumento de la velocidad de cristalización y la disminución de la cristalinidad.

En la Tabla III se puede observar el cambio porcentual en las propiedades mecánicas respecto a la matriz pura, cuyas propiedades fueron 330±12 MPa para el módulo de Young (*E*), 19±5 MPa para la resistencia a la tracción ( $\sigma$ ) y 897±48 % para la elongación a la rotura ( $\epsilon$ ).

**Tabla III.** Cambio en las propiedades mecánicas los compuestos respecto a la PCL

PCL + % en peso	<i>E</i> (%)	$\sigma$ (%)	$\epsilon$ (%)	
Algodón	5	↑ 29.6	↓ 14.5	↓ 92.7
	15	↑ 47.9	↓ 25.4	↓ 79.0
Celulosa	5	↑ 29.1	↑ 0.2	↓ 36.2
	15	↑ 50.7	↑ 2.3	↓ 54.3
Nano-celulosa	5	↑ 20.1	↓ 7.5	↓ 21.2
	15	↑ 23.3	↓ 36.2	↓ 57.1

$$P(\%) = \frac{P_c - P_m}{P_m} \cdot 100 \text{ (donde } P \text{ está relacionado con la propiedad analizada)}$$

De la Tabla III se puede concluir que para el mismo contenido de refuerzo, los compuestos de celulosa presentan las mayores propiedades mecánicas. Se hubiese esperado un mejor comportamiento con las fibras de nano-celulosa debido a las altas propiedades mecánicas que presentan estas fibras, tal como fue encontrado por otros autores [10]. Aún así, las propiedades mecánicas finales de los compuestos dependen principalmente del grado de

dispersión del refuerzo en la matriz, de la compatibilidad química matriz/refuerzo y de la relación de aspecto de las fibras. De las micrografías de SEM no se observaron grandes cambios en la dispersión del refuerzo en función del tamaño del mismo. Por otro lado, se realizaron ensayos de absorción de humedad y se pudo ver que si bien todas las fibras llegan al equilibrio al mismo tiempo (45 horas), el contenido de humedad de equilibrio fue de 25, 30 y 55% para las fibras de celulosa, algodón y nanocelulosa respectivamente, lo cual se puede asociar al incremento del grado de hidrofobicidad. Cabe destacar que las propiedades mecánicas, en orden creciente, presentan la tendencia opuesta y considerando que la matriz utilizada es hidrofóbica, se puede concluir que una de las razones para esta tendencia es la mejora de la compatibilidad matriz/refuerzo para el caso de las fibras de celulosa. La otra característica de las fibras responsable del comportamiento mecánico es la relación de aspecto. De la Tabla I se puede observar que la relación de aspecto de las fibras de celulosa es considerablemente mayor que en los otros casos, lo cual puede generar una transferencia de carga más efectiva. Estos dos fenómenos son predominantes frente a las mayores propiedades mecánicas que tendrían las fibras de nano-celulosa, lo cual lleva a compuestos con un comportamiento mecánico diferente al esperado.

## CONCLUSIONES

La utilización de fibras naturales de gran rigidez y resistencia para la preparación de materiales compuestos de matriz polimérica puede no asegurar una mejora en las propiedades mecánicas del material final. Se deben tener en cuenta también otros aspectos tales como la compatibilidad matriz/refuerzo y la relación aspecto de las fibras para que el esfuerzo en la preparación de la fibra de mejores propiedades mecánicas no sea en vano. Actualmente se está trabajando en las condiciones de obtención de las fibras de nanocelulosa (tiempo y temperatura de hidrólisis ácida) para incrementar la relación de aspecto y se están realizando tratamientos

químicos a las fibras para mejorar su compatibilidad química con la PCL.

## REFERENCIAS

- [1] R. Wu, X. Wang, F. Li, H. Li and Y. Wang, "Green composite films prepared from cellulose, starch and lignin in room-temperature ionic liquid"; *Bioresource Technology*, Vol. 100 (2009), p. 2569–2574.
- [2] T. Nishino, "Green Composites: Polymer Composites and the environment"; 2000, CRC Press LLC.
- [3] A. Bledzki and J. Gassan, "Composites reinforced with cellulose based fibres"; *Progress in Polymer Science*, Vol.24,(1999), p. 221.
- [4] C. Wang and C. Liu, "Transcrystallization of polypropylene composites: nucleating ability of fibres"; *Polymer*, Vol. 40 (1999), p. 289-298.
- [5] S. Son, Y. Lee and S. Im, "Transcrystalline morphology and mechanical properties in polypropylene composites containing cellulose treated with sodium hydroxide and cellulose"; *Journal of Materials Science*, Vol. 35 (2000), p. 5767–5778.
- [6] D. Gray and J Guillet, "Open tubular columns for studies on polymer stationary phases by gas chromatography"; *Journal of Polymer Science: Polymer Letters*, Vol. 12 (1974), p. 231-235.
- [7] C. Wang and C. Liu, "Transcrystallization of polypropylene composites: nucleating ability of fibres"; *Polymer*, Vol. 40 (1999), p. 289–298.
- [8] Y. Cai, J. Petermann and H. Wittich, "Transcrystallization in fiber reinforced isotactic polypropylene composites in a temperature gradient"; *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 65 (1997), p. 67–75.
- [9] S. Son, Y. Lee and S. Im, "Transcrystalline morphology and mechanical properties in polypropylene composites containing cellulose treated with sodium hydroxide and cellulose"; *Journal of Material Science*, Vol. 35 (2000), p. 5767–5778.
- [10] Y. Chen, C. Liu, P. Chang, X. Cao and D. Anderson, "Bionanocomposites based on pea starch and cellulose nanowhiskers hydrolyzed from pea hull fibre: Effect of hydrolysis time"; *Carbohydrate Polymers*, Vol. 76 (2009), p. 607–615.
- [11] L. Mwaikambo and M. Ansell, "Chemical modification of hemp, sisal, jute, and kapok fibers by alkalization"; *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 84 (2002), p. 2222-2234.



- [12] M. Roman and W. Winter, "Effect of sulfate groups from sulfuric acid previous termhydrolysisnext term on the thermal degradaton behavior of bacterial cellulose"; *Biomacromolecules*, Vol. 50 (2004), p. 1671–1677.
- [13] L. Petersson and K. Oksman, "Biopolymer based nanocomposites: Comparing layered silicates and microcrystalline cellulose as nanoreinforcement"; *Composites Science and Technology*, Vol. 66 (2006), p. 2187–2219

### **AGRADECIMIENTOS**

Los autores agradecen a la ANPCyT, el CONICET y la UNMDP por el soporte financiero.