

Composites fibra de agave / HDPE: Esterificación de la fibra, propiedades mecánicas y reología.

C.A. Hernández, R. Ibarra, S.G. Flores, A. Estrada y E.A. Zaragoza
Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C. Miguel de Cervantes No. 120. Complejo Industrial
Chihuahua. CP 31109. Chihuahua, Chih., México. E-mail: armando.zaragoza@cimav.edu.mx

Introducción

En años recientes las fibras lignocelulósicas han ganado terreno en el campo de los materiales compuestos (composites) con matriz termoplástica. Entre otras cualidades, se puede mencionar que estos son compuestos naturalmente renovables, por su ligereza no incrementan de manera importante el peso del composite, por su baja abrasividad no provocan un desgaste importante del equipo, además, no afectan la salud del personal operativo. Por otro lado, debido a su naturaleza altamente hidrofílica su compatibilidad interfacial con una matriz termoplástica de baja polaridad hace que los composites producidos presenten un pobre desempeño mecánico. Aunado a lo anterior, su relativamente baja estabilidad térmica, delimita su aplicación a termoplásticos con temperaturas de procesamiento, preferentemente, menores a los 200 °C. En el presente trabajo se plantea el uso de un subproducto lignocelulósico de la industria tequilera, fibra de agave azul tequilero (*agave tequilana weber blue variety*), el cual se obtiene en tan altas cantidades que su disposición se ha tornado en un problema de carácter ambiental en las regiones productoras.

Parte experimental

Esterificación

La esterificación de la fibra se llevó a cabo en un matras de tres bocas fondo redondo de 1000 mL, con agitación mecánica (200 rpm) y equipo para condensación. Una reacción típica se realizó de la manera siguiente: Se mezclaron en el reactor 190 mL (2.0 eq) de anhídrido acético y 888 mL (5.6 eq) de ácido octanóico, esta mezcla se mantuvo en reacción durante 1 hora a 90 °C, para obtener el denominado anhídrido mixto ($AM = CH_3-OCOCO-(CH_2)_6-CH_3$). Posteriormente, se adicionaron 1080.0 g de fibra (2.0 eq), manteniéndose la reacción por 3 horas a 135 °C. Luego de este tiempo, el producto de la reacción, fibra / MA, se extrajo del reactor y se sometió a un proceso de limpieza (mediante extracción soxhlet) utilizando acetona como disolvente. Finalmente, se introdujo la fibra modificada en una estufa a 50 °C por 6 horas, para evaporar el disolvente.

Caracterización

Los cambios sufridos por la fibra de agave por efecto de la esterificación se siguieron mediante diversas técnicas. En el presente reporte se presentan únicamente espectroscopia de infrarrojo y resonancia de sólidos de ^{13}C .

Propiedades mecánicas

Las muestras se prepararon de acuerdo con los procedimientos ASTM-D 256 y ASTM-D 790. Se prepararon mezclas con fibra tratadas o no-tratadas con diferentes relaciones en peso fibra / HDPE. Posteriormente se hicieron placas de 15x15 cm por 2.0 mm de espesor. Para la mediación del impacto se utilizó un equipo Izod con 12 cm y 0.245 g, de longitud y masa de péndulo, respectivamente. El módulo de Young se determinó con un tensiómetro

universal Instron series 4301. Las muestras se corrieron utilizando una celda de 5 KN a temperatura ambiente.

Reología

Las mediciones de viscosidad de los composites se llevaron a cabo utilizando un reómetro universal Haake Rheostress 150. Se empleó el aditamento cono y plato en los modos rotacional y oscilatorio a 160 °C. La frecuencia fijada para el barrido en el modo oscilatorio fue de 10 Pa.

Resultados y discusión

FTIR

La Fig. 1 muestra los espectros de la fibra de agave no-modificada (a) y modificada (b). En esta figura se puede observar en el espectro (a) una señal amplia en 3429 cm^{-1} correspondiente a los grupos OH de los diferentes componentes de la fibra (celulosa, hemicelulosas o lignina), un pico en 2734 cm^{-1} reportado para el enlace C=O debidos a la presencia de grupos acetil éster y carbonilo de aldehídos de las hemicelulosas y lignina, respectivamente [1]. También se observan una serie de señales en 1070, 1040 y 900 cm^{-1} , asociados a enlaces C-O de la estructura del anillo de glucopiranososa (unidad estructural de la celulosa) [2]. Finalmente, un par de picos en 2924 y 2846 cm^{-1} , correspondientes a los enlaces C-H de los metilenos del anillo de glucopiranososa. Por otro lado, en el espectro de la fibra modificada (b) se observa principalmente la aparición de una banda prominente en 1750 cm^{-1} , característico de enlaces carbonilo y que se sobrepone a la observada en 1734 cm^{-1} en el espectro de la fibra no-modificada. También se observa que la señal en 1160 cm^{-1} se ha incrementado en intensidad respecto a la observada en el espectro (a). En la literatura se ha observado un efecto similar en la esterificación de bagazo de caña [1] y de celulosa [3] con cloruros de acilo, y son atribuidos a la formación del grupo C-O-C de éster. El resto de las señales son básicamente las discutidas para el espectro (a).

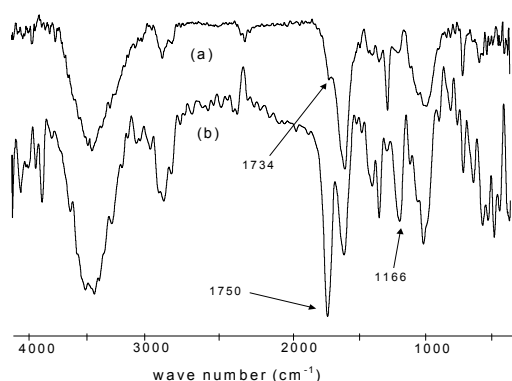


Fig. 1. Espectros de infrarrojo para la fibra de agave no-modificada (a) y modificada (b)

Resonancia de sólidos de ^{13}C

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ^{13}C obtenida mediante Cross-Polarization Magic Angle Spinning (^{13}C CPMAS-NMR) es una técnica apropiada para la caracterización de fibras naturales, ya que hace posible la distinción de carbonos pertenecientes a celulosa cristalina o amorfa, debido a diferencias en el ambiente magnético provocadas por el empaquetamiento o conformación.

En la Fig. 2 se muestra el espectro ^{13}C CPMAS-NMR para la fibra no-modificada, en ésta se observan una serie de picos en 103.7 ppm (C1), 88.2 ppm (C4) y 64.8 ppm (C6), los cuales han sido asignados a los carbonos del anillo de glucopiranososa en empaquetamiento cristalino. A diferencia de los picos observados en 83 ppm (C4') y 63 ppm (C6'), que también corresponden a carbonos del anillo de glucopiranososa, pero en este caso en regiones amorfas [4]. En la Fig. 3. se muestra el espectro de ^{13}C CPMAS-NMR para la fibra tratada, en ésta se observa entre 50 y 106 ppm las señales correspondientes a la celulosa; sin embargo, aquellas correspondientes a la lignina no se distinguen claramente. El pico observado en 15 ppm corresponde a C14 y el grupo de señales presentes entre 20 y 33 ppm corresponden a los grupos metilenos de la cadena alquílica (C8 a C13). La señal correspondiente a los grupos éster (C7) se observa en 172 ppm [3]. Esta última señal y la observada en 1749 cm^{-1} en el espectro de FTIR indican que la reacción de esterificación se ha llevado a cabo

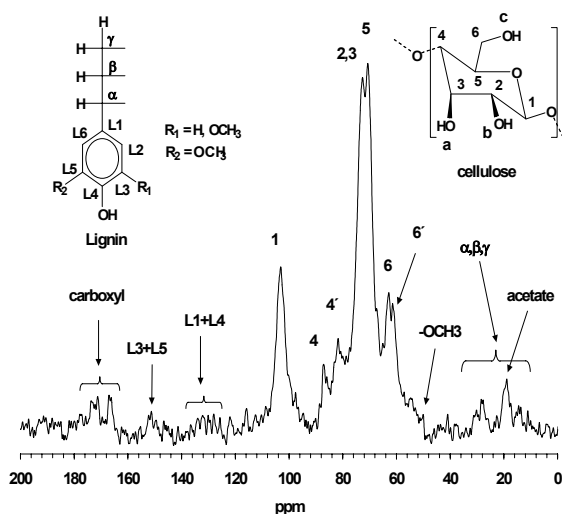


Fig. 2. Espectro ^{13}C CPMAS-NMR para la fibra no-tratada

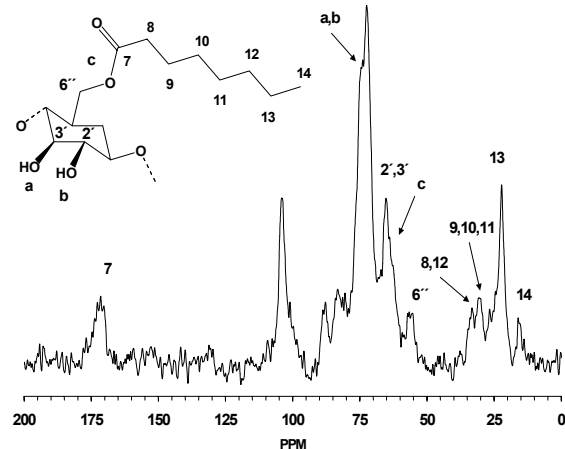


Fig. 3. Espectro ^{13}C CPMAS-NMR para la fibra tratada

Propiedades mecánicas

El módulo de elasticidad para los composites (EM) fibra / HDPE, a diferentes proporciones en peso, se muestran en la Fig. 4. Como se observa, EM incrementó progresivamente con el contenido de fibra, siguiendo el comportamiento reportado [5]. Esto se debe a la incorporación de una fase rígida con menor efecto de energía disipativa que la matriz. Sin embargo, se aprecia que los composites tratados presentan un menor EM que los no tratados. Se cree que el mecanismo de adhesión ha impartido un carácter dúctil a la interfase fibra / matriz [6]. Lo anterior se ve apoyado por la resistencia al impacto (IR), Fig. 5, ya que los composites tratados presentaron, en todos los casos, valores mayores de IR que los no tratados. Por tanto, se sugiere que la interfase generada por la esterificación promueve la energía de absorción, produciendo un mayor recubrimiento de las fibras con la matriz, que en el caso de los no tratados [7]

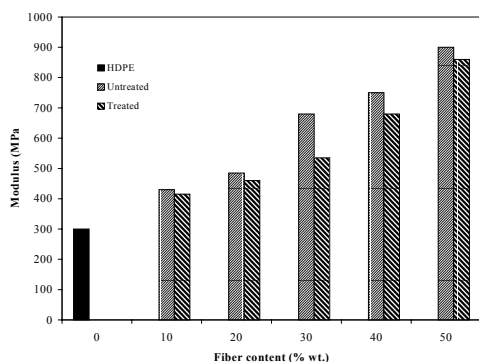


Fig. 4. Módulo de Young para composites tratados y no-tratados

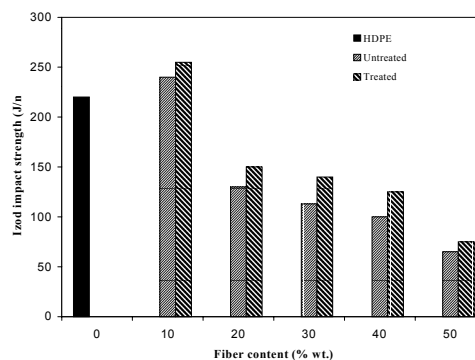


Fig. 5. Resistencia al impacto para composites tratados y no-tratados

Reología

Es bien sabido que a altas velocidades de corte, la velocidad angular de un sistema cargado con fibras provoca el desplazamiento de éstas hacia la periferia de los arreglos cono-plato o platos paralelos. En la reometría capilar sucede lo mismo a altas velocidades de corte, donde las fibras tienden a aglomerarse en el centro del filamento extruido. Un ajuste aceptable de valores rotacionales para la viscosidad de corte o mediciones oscilatorias, donde la viscosidad compleja se obtiene como función de la frecuencia angular, evidencia que la regla de Cox-Merz es una opción viable para obtener mediciones reológicas de composites cargados con fibras, al menos a bajas concentraciones de fibra [8]. La viscosidad a baja relación de corte es real, supuestamente, ya que las fibras se alinean por sí mismas en diferentes patrones radiales; sin embargo, a altas velocidades las fibras se alinean en la periferia, como se explicó anteriormente. Para minimizar este efecto, se puede realizar una evaluación oscilatoria, asumiendo que las fibras mantendrán sus posiciones. Sin embargo, se observó que a contenidos de fibra mayores del 20 % la viscosidad se desvió de la regla de Cox-Merz de manera importante. Esto se debió a que a altos contenidos de fibra, el modo rotacional origina un alto alineamiento y orientación, reflejándose como una menor viscosidad que en el movimiento oscilatorio.

Conclusion

Se mostró, a través de las técnicas de FTIR y ^{13}C NMR, que la esterificación de la fibra de agave se llevó a cabo exitosamente, ya que ambas técnicas presentaron la señales de grupos carbonilo, 1750 cm^{-1} y 172 ppm , respectivamente. Por otro lado, el tratamiento de la fibra, en los composites fibra / HDPE, se observó principalmente en la resistencia al impacto, ya que los composites tratados mostraron un mayor desempeño que los no tratados. Finalmente, la aplicación de la regla de Cox-Merz mostró que puede ser una herramienta valiosa para el estudio de la reología de composites cargados con fibras naturales.

Referencias

1. Hassan ML, *et al.* J Appl Polym Sci 2000; 76: 561-574.
2. Kontturi E, *et al.* Langmuir 2003; 19: 5735-5741.
3. Jandura P, *et al.* J Appl Polym Sci 2000; 78: 1354-1365.
4. Czimczik CI, *et al.* Organic Geochemistry 2002; 33: 1207-1223.
5. Rana AK, *et al.* J Appl Polym Sci 2000; 76: 684-689.
6. Balasuriya PW, *et al.* J Appl Polym Sci 2002; 83: 2505-2521.
7. Nielsen LE, *et al.* In: Mechanical Properties of Polymers and Composites. 2nd Edition, Marcel Dekker, Inc. New York 1994.
8. Bird RB, *et al.* In: Dynamics of Polymeric Liquids Vol. 1. 2nd Edition, John Wiley and Sons Inc. 1987.