

Determinación del porcentaje de agente de acoplamiento en composites de bioPE con carga lignocelulósica

N. Montanes, T. Boronat, O. Fenollar, D. Garcia-Sanoguera, M.D. Samper

*Instituto de Tecnología de Materiales (ITM),
Universitat Politècnica de València
Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoy, (Alicante)
e-mail: nesmonmu@upv.es*

RESUMEN

En el presente trabajo se ha investigado acerca de cuál es la proporción óptima de agente de acoplamiento que se debe añadir en el desarrollo y formulación de un nuevo material compuesto, comercialmente viable, basado 100% en recursos naturales, esto es en un "green composite". La matriz de este nuevo material compuesto es un biopolietileno obtenido de la caña de azúcar y como carga de refuerzo lignocelulósica se ha utilizado Thymus Moroderi (TM), un residuo que se produce como resultado de la destilación de un licor fabricado por una empresa local. Con el fin de mejorar la adhesión entre la matriz y la carga, en una primera fase del estudio se evaluaron cuatro posibles agentes de acoplamiento con el objetivo de determinar cuál era el más conveniente. Del análisis de los resultados obtenidos tras la realización de una caracterización térmica y mecánica completa de los compuestos elaborados, se concluyó que el blend tratado con el agente Poly(Ethylene-co-glycidil Methacrylate) (PEGM) era el que presentaba mejores características, ya que se aumentaba notoriamente la interface entre la matriz y la carga. Siendo que todos los agentes de acoplamiento se habían añadido en la proporción de un 10% de la carga, en esta segunda fase como se ha mencionado el objetivo ha sido establecer cuál es la proporción óptima en la que se debe añadir dicho agente de acoplamiento.

INTRODUCCIÓN

El imparable crecimiento de la conciencia medioambiental está impulsando la búsqueda de nuevos materiales "eco-amigables" que presenten altos rendimientos a precios asequibles. Términos como "renovable", "reciclable", "sostenible" o "biodegradable" son palabras importantes que además se están convirtiendo en moda [1]. Por otro lado, los altos costos de los materiales poliméricos y los riesgos intrínsecos de los productos derivados del petróleo han colaborado a que en los últimos años se observe una creciente tendencia en el desarrollo, investigación y aplicación de biocomposites [2].

Los materiales compuestos de origen bio son aquellos en los que bien la matriz, bien el refuerzo, o ambos, provienen de recursos renovables. Las cargas naturales lignocelulósicas de refuerzo están ganando cada vez más aceptación en aplicaciones estructurales con matriz termoplástica debido a que presentan buena flexibilidad durante el procesado, alta rigidez específica y un bajo coste lo que las hacen muy atractivas a los fabricantes. Algunos ejemplos de fibras naturales que se han utilizado en los últimos años como refuerzo en biocomposites son las que provienen del yute, del lino, del cáñamo, de la piña, del coco, del maíz, del arroz, etc. [3].

En su dedicación al destilado de bebidas alcohólicas, la empresa "Licores Sinc, S.A." produce grandes cantidades de residuos lignocelulósicos que no se utilizan para otro subproceso y se vierten directamente a la basura. El presente trabajo es fruto de una

investigación que gira entorno a estudiar la viabilidad de utilizar los residuos de *Thymus Moroderi*, también llamado cantahueso o cantueso, provenientes de la destilación de uno de los licores fabricados por dicha empresa, como cargas de materiales poliméricos, en concreto de un polietileno biopolímero (bioPE) obtenido a partir del etanol de la caña de azúcar. De este modo, además de dar utilidad a un residuo industrial, el material compuesto desarrollado presenta tanto la matriz como la carga de origen completamente natural.

Son muchos los factores que influyen en el comportamiento de los polímeros con carga, como por ejemplo las características, la cantidad introducida o la adhesión interfacial de dicha carga. A este respecto el polietileno es un polímero hidrofóbico [4], mientras que el TM es una carga hidrofílica. Es por esto que se añaden agentes de acoplamiento con el objetivo de lograr una mayor interacción entre la matriz polimérica y la carga, ya que los agentes de acoplamiento proporcionan una superficie hidrofóbica para la carga que aumenta la adherencia con los polímeros hidrofóbicos. Una vez determinado en una fase anterior el agente de acoplamiento idóneo a utilizar con el TM, en el presente trabajo se pretende determinar cuál es la proporción óptima en la que dicho agente de acoplamiento debe agregarse.

EXPERIMENTAL

Manteniendo constante la carga de TM en un 30% del peso total, el agente de acoplamiento seleccionado ha sido añadido en un 5, 10, 15 y 20 por ciento de la carga.

Como matriz se ha utilizado un polietileno de alta densidad grado SHA7260 suministrado por Braskem (São Paulo, Brasil) que es obtenido de la caña de azúcar por lo que es un biopolímero de polietileno verde (bioPE). El *Thymus Moroderi* (TM) ha sido proporcionado por una compañía local de licores. El agente de acoplamiento Poly(Ethylene-co-glycidil Methacrylate) (PEGM) ha sido proveído por Sigma–Aldrich (Sigma–Aldrich Química, S.A., Madrid, Spain).

El TM fue secado durante 24 horas en un horno a 60°C con el objetivo de eliminar el alcohol neutro de la destilación por evaporación. Tras ello el TM fue molido y pasado a través de un tamiz con un tamaño de 25 µm de malla. Para ello se empleó un molino centrífugo Mill ZM 200 de la compañía Retsch (Düsseldorf, Germany).

El bioPE, el TM y las diferentes proporciones de agente de acoplamiento fueron mezclados empleando una extrusora de doble tornillo corrotante, la cual está dividida en cuatro áreas. El perfil de temperaturas de proceso aplicado, desde la zona de alimentación hasta la boquilla, fue 180, 185, 190 y 195°C. El diámetro exterior de los tornillos es de 30 mm. La velocidad de giro fue fijada en 20 rpm. Por último los blends fueron peletizados para poder inyectar probetas para realizar los ensayos de tracción, de flexión y de impacto con un molde de inyección. Para este fin se utilizó una máquina de inyección Meteor 270/75 de Mateu&Solé® (Barcelona, Spain). La temperatura a la que se realizó la inyección de las probetas fue 200°C.

Con el objetivo de analizar los compounds obtenidos se llevaron a cabo una serie de análisis y ensayos, en concreto un análisis calorimétrico empleando un DSC Mettler-Toledo 821e (Mettler-Toledo Inc., Schwerzenbach, Switzerland), un análisis termogravimétrico utilizando un TGA Mettler-Toledo 851e-TGA-SDTA system (Mettler-Toledo Inc., Schwerzenbach, Switzerland), unos ensayos de flexión y tracción usando

una máquina universal de ensayos de flexión ELIB 30 (S.A.E. Ibertest, Madrid, Spain) y unos ensayos de impacto disponiendo de una máquina de ensayos totalmente instrumentada de la firma Metrotec (San Sebastian, Spain) con un péndulo Charpy.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla 1 muestra los resultados obtenidos de los análisis térmicos (DSC y TGA). No se aprecian diferencias significativas como resultado de la adición de diferentes porcentajes de agente de acoplamiento, pero en todos los casos el rango de temperatura de trabajo ha aumentado en $\pm 20^{\circ}\text{C}$ en el margen superior.

Tabla 1. Resultados térmicos de las materias primas y de los compuestos de PE con TM con diferentes proporciones de agente de acoplamiento.

	Entalpía Normalizada (J/g)	Temperatura de Fusión ($^{\circ}\text{C}$)	Temperatura de Degradación ($^{\circ}\text{C}$)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) al 2% de pérdida de peso
PE	178.23	136.08	253.60	364.52
TM	-	-	248.71	117.67
PE70-TM30	147.81	137.25	270.83	278.00
PE68.5-TM30-PEGM1.5	128.02	140.48	270.48	288.66
PE67.0-TM30-PEGM3.0	131.03	140.38	270.60	287.33
PE65.5-TM30-PEGM4.5	134.80	138.65	264.97	302.66
PE64.0-TM30-PEGM6.0	139.91	138.13	278.49	293.33

El análisis termogravimétrico (TGA) revela que, debido a que todos los blends contienen la misma cantidad de carga, habiéndose variado sólo el porcentaje de agente de acoplamiento, todos los compuestos presentan un comportamiento térmico similar. Cabe comentar que el compound al que se le ha añadido un 4.5% en peso total de agente de acoplamiento es el que presenta una temperatura de degradación algo mayor.

Tabla 2. Caracterización mecánica.

	Módulo de Tracción (MPa)	Resistencia máxima tracción (MPa)	Alargamiento a la rotura (%)	Módulo Flexión (MPa)	Resistencia máxima flexión (MPa)	Energía impacto Charpy (kJ/m^2)
PE	373 \pm 8.61	19.6 \pm 0.2	520 \pm 8.8	804 \pm 30.0	23.9 \pm 0.3	3.1 \pm 0.02
PE70-TM30	645 \pm 76.9	16.2 \pm 0.6	2.83 \pm 0.5	1690 \pm 131	27.2 \pm 2.8	2.4 \pm 0.01
PE68.5-TM30-PEGM1.5	633 \pm 29.6	21.9 \pm 0.4	4.14 \pm 0.4	1201 \pm 170	32.9 \pm 3.4	1.9 \pm 0.01
PE67.0-TM30-PEGM3.0	554 \pm 42.1	23.6 \pm 0.8	3.63 \pm 0.4	1368 \pm 99.7	33.2 \pm 2.6	2.6 \pm 0.03
PE65.5-TM30-PEGM4.5	596 \pm 50.9	21.5 \pm 0.6	4.07 \pm 0.3	1173 \pm 101	33.1 \pm 1.3	2.1 \pm 0.04
PE64.0-TM30-PEGM6.0	583 \pm 46.1	22.0 \pm 0.5	3.94 \pm 0.3	1199 \pm 90.9	33.1 \pm 2.3	2.5 \pm 0.02

La Tabla 2 muestra los resultados obtenidos de la caracterización mecánica. Se puede concluir que la adición del TM como carga incrementa la rigidez. En general la unión entre la carga hidrófila y la matriz de polímero hidrófobo es débil, lo que obstaculiza la propagación del estrés [5]. Este efecto ocurre en todos los blends, pero el tratado

con un 3% de agente de acoplamiento en peso total es el que presenta comparativamente las mejores propiedades mecánicas, como puede observarse, lo que indica una mejor unión entre la matriz y la carga.

CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados obtenidos la proporción óptima de agente de acoplamiento que se debe añadir es un 3% en peso total, es decir un 10% respecto de la carga. Aunque las propiedades térmicas de los blends tratados con ese porcentaje no son particularmente sobresalientes, en contrapartida las mecánicas sí que destacan respecto a los blends tratados con otros porcentajes, siendo que un 10% respecto de la carga de agente de acoplamiento le otorga a ésta una mejor interfaz con la matriz.

AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren agradecer a la empresa "Licores Sinc, S.A." su colaboración mediante la aportación del Thymus Moroderi. Este estudio ha sido financiado por la Conselleria d'Educació, Cultura i Esport de la Generalitat Valenciana (Referencia: GV / 2014/008).

REFERENCIAS

- [1] Satyanarayana, K.G., Arizaga, G.G.C. & Wypych, F. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers-An overview. Progress in Polymer Science, 34, 982-1021,(2009).
- [2] Ferrero B, Boronat T, Moriana R, Fenollar O, Balart R. Green Composites Based on Wheat Gluten Matrix and Posidonia Oceanica Waste Fibers as Reinforcements. Polym Compos.;34:1663-9, (2013).
- [3] Faruk, O., Bledzki, A.K., Fink, H.P. & Sain, M. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010. Progress in Polymer Science, 37, 1552-1596, (2012).
- [4] Huang H. Structure development and property changes in high-density polyethylene/calcium carbonate blends during pan-milling. Journal of Applied Polymer Science.;74:1459-64, (1999)
- [5] Yang HS, Wolcott MP, Kim HS, Kim S, Kim HJ. Effect of different compatibilizing agents on the mechanical properties of lignocellulosic material filled polyethylene bio-composites. Compos Struct.;79:369-75, (2007).