

**Tesista:** Irene Seoane

**Título al que aspira:** Doctor en Ciencia de Materiales, UNMdP

**Tema:** “Relación estructura, propiedades y procesamiento del material compuesto biodegradable obtenido a partir de policaprolactona/almidón y fibra sisal”

**Directora:** Dr. Viviana Cyras

**Codirectora:** Dra. Liliana Manfredi

**Lugar de Trabajo:** Facultad de Ingeniería, UNMdP

**Fecha de Defensa:** 23 de marzo de 2017

**Jurados:**

Dra. Adriana Mauri (UNLP-CONICET, CIDCA)

Dra. Susana Cortizo (UNLP- CONICET, INIFTA)

Dra. Mirna Mosiewicki (CDS, UNMdP- CONICET, INTEMA)

**Resumen**

En el presente trabajo se utilizó una matriz biodegradable comercial llamada MaterBiZ y como refuerzo fibras de sisal. Se pudieron identificar los componentes de la matriz (PCL/almidón): policaprolactona, almidón y aditivos. Se determinaron las propiedades térmicas de la matriz termoplástica.

Los resultados obtenidos por calorimetría diferencial (DSC) se utilizaron para desarrollar un modelo cinético de cristalización del sistema PCL/almidón y el compuesto con 30% en peso de fibras sisal. Se estudió la nucleación y el crecimiento de los cristales, en condiciones isoterma y no-isoterma, analizando el efecto de la fibra de sisal. El exponente de Avrami encontrado fue de 2.0, tanto para la cristalización de PCL/almidón y como para el compuesto reforzado con fibra de sisal. Las fibras sisal no afectan el tiempo de inducción ni la velocidad de cristalización.

Se obtuvieron por extrusión y calandrado, compuestos biodegradables formados por PCL/almidón y distinto porcentaje en peso de fibras cortas lavadas y mercerizadas. Se estudiaron las propiedades del material compuesto obtenidos. El módulo elástico, la tensión y la resistencia a la creep aumentan con el contenido de las fibras, lo que indica que las fibras actúan de refuerzo. Se analizó el efecto de la longitud, diámetro y esbeltez de las fibras en las propiedades de los compuestos. Se analizaron las teorías existentes para la predicción del comportamiento mecánico en compuestos con fibras cortas. Se utilizaron modelos sencillos y se contrastaron los ajustes con las propiedades medidas experimentalmente.

A partir de medidas de pérdida de masa obtenidas por TGA, se estudió la estabilidad térmica del sistema PCL/almidón y sus compuesto con fibras de sisal. La degradación comienza alrededor de los 1500C, con la pérdida de los aditivos. Luego degrada el almidón y los componentes de las fibras de sisal (hemicelulosa, celulosa y lignina). Y finalmente la policaprolactona. Se modeló la degradación térmica, observando que el sistema más estable es la PCL sola.

De acuerdo con lo analizado anteriormente, se estudió el efecto de las condiciones de procesamiento sobre la distribución estadística del tamaño de fibra del sisal después de mezclar las fibras con la matriz biodegradable. Se analizó la fragmentación y disgregación de las fibras correlacionando la reducción de tamaño de fibra con el tiempo, temperatura y velocidad de rotación al mezclar. Se encontró que al aumentar el tiempo o la velocidad de mezclado o reducir la temperatura, se producía mayor fragmentación y disgregación de las fibras. Finalmente, se estudió el efecto de la esbeltez de las fibras sobre las propiedades mecánicas y la respuesta al creep, encontrándose que a mayor esbeltez le corresponde mayor módulo.

Se estudió el efecto del tratamiento de las fibras (mercerización y acetilación) sobre las propiedades de las mismas, la procesabilidad y las propiedades de los compuestos obtenidos. No se encontraron mejoras en las propiedades de los compuestos al tratar las fibras. Se observó que las fibras acetiladas presentan una ventaja durante el procesamiento para obtener el compuesto, ya que se incorporan más fácilmente a la matriz.

Las muestras de PCL/almidón y los compuestos con 15% en peso de fibras fueron degradados en dos medios. Al estudiar la degradación hidrolítica se observó que la absorción de agua es mayor para los compuestos que para el sistema PCL/almidón. Sin embargo no hay diferencias significativas entre 5 y 15% en peso de fibras debido a las diferencias morfológicas al aumentar el contenido de fibras. Durante el tiempo del ensayo, la pérdida de masa en la degradación hidrolítica no es muy importante, y se debe principalmente a la pérdida de aditivos. La ruptura del enlace éster por hidrólisis no-enzimática muestra que el termoplástico PCL/almidón es estable a temperatura ambiente.

Se ha realizado el estudio de la biodegradación de PCL/almidón y PCL/almidón-15% en peso fibras sisal en dos medios distintos. Las muestras degradadas en tierra (biodegradación) muestran una cinética de degradación más rápida que en medio líquido (degradación hidrolítica abiótica), debido a la acción sinérgica de bacterias y hongos. En tierra la pérdida de masa total es levemente mayor para el compuesto, mostrando que la velocidad de degradación es mayor para el material compuesto, probablemente debido a la presencia de fibras.

## **Abstract**

The matrix used in this work is a biodegradable commercial product: MaterBi-Z and were reinforced with sisal fibers. Polycaprolactone, starch and additives were determined as the components of this matrix. The characterization of each material was performed by means of DSC, TGA and FTIR.

Calorimetric results obtained by differential scanning calorimetry (DSC) have been used to develop a kinetic model for the crystallization behaviour of PCL/starch matrix and

their composites with sisal fibers. The model takes into account the effects of nucleation and crystal growth, and it is able to describe the isothermal and non-isothermal conditions, especially for the low cooling rates. The effect of the sisal fiber has also been analyzed. The Avrami exponent was 2.0 for the crystallization of PCL/starch and sisal fiber reinforced composite. The induction time of the crystallization and the crystallization rate was not influenced by the sisal fiber presence.

The relationship between processing conditions and properties are reported. An alkaline treatment was performed on sisal fibers. The effect of the treatment on the tensile properties and morphology was determined. Fiber content enhances the tensile properties of the biodegradable composite. The experimentally observed tensile properties (modulus and tensile strength) of short sisal fiber reinforced MaterBi-Z matrix composites with different fiber loading were compared with the existing theories of reinforcement. The alkaline treatment doesn't improve the matrix fiber adhesion.

Biodegradable composites based on sisal fibers and MaterBi-Z were processed by using an internal batch mixer at different temperatures, rotation speeds and mixing time. The fibers were then extracted from the composites by solubilizing the polymeric matrix in order to statistically evaluate length, diameter and aspect ratio  $l/d$ . Length and diameter of the initial fibers were reduced during mixing and this effect was correlated to the magnitude of the shear stress developed in the mixer. An increase of rotation speed and/or a reduction of temperature produced fibers of smaller dimensions but with higher aspect ratio  $l/d$ . It was found that the increase of rotation speed and /or temperature and /or mixing time increases tensile strength and tensile modulus and this behaviour was correlated to the increase of the aspect ratio ( $l/d$ ).

Different fiber treatments: alkali and acetylation were studied changing the time and temperature conditions. The effect of the fiber treatments (alkali and acetylation) on the single fibers and on the properties and processability of the composites were studied. Fiber treatments showed no improvement in composite properties. Acetylated fibers improved dispersion in the matrix during processing.

Thermal stability of the system PCL/starch and their sisal fiber composites were studied by TGA. Degradation begins at about 150°C with additives loss. Then, starch and sisal fiber degraded between 250-370°C, and finally, polycaprolactone degradation at about 410°C. Thermal degradation was modeled. PCL was the most stable system.

PCL/starch and PCL/starch-15% sisal fiber biodegradation were performed in two different medium. Hydrolytic degradation of the blend and composites were studied. The composites absorb more water than the PCL/starch system. However, between 5 and 15% of fibers there are not important differences in water absorption. This is due to the morphological differences with the increase of fiber content. There is no important weight loss during the hydrolytic degradation and the polymer is stable.

Degradation kinetics in earth (biodegradation) is faster than in liquid medium (abiotic hydrolytic degradation). This is due to the bacterium and fungus synergism. The composite total weight loss in earth is slightly higher than matrix weight loss, probably because of the fiber presence in the former.