



CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN

Posgrado en Materiales Poliméricos

EFFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE NANOCRISTALES DE CELULOSA (NCC), AL AZAR O INJERTADOS SOBRE MICROFIBRAS DE CELULOSA (MFC), EN LAS PROPIEDADES DE UN MATERIAL COMPUESTO PLA/MFC/NCC

Tesis que presenta

MIGUEL ÁNGEL RUZ CRUZ

En opción al título de DOCTOR EN CIENCIAS

(MATERIALES POLIMÉRICOS)

Mérida Yucatán, México

2022



RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis de Miguel Angel Ruz Cruz titulado **Efecto de la incorporación de nanocrisales de celulosa (NCC), al azar o injertados sobre microfibras de celulosa (MFC), en las propiedades de un material compuesto PLA/MFC/NCC**, fue realizado en la unidad de Materiales, en la línea de investigación en Materiales Compuestos y Nanomateriales, en el laboratorio de Materiales compuestos, del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. bajo la dirección del Dr. Alex Valadez González, dentro de la opción de Doctorado, perteneciente al Programa de Doctorado en Ciencias (Materiales Poliméricos) de este Centro.

Atentamente




Dra. Cecilia Hernández Zepeda
Directora de Docencia

Mérida, Yucatán, México, a 09 de mayo de 2022

DECLARACIÓN DE PROPIEDAD INTELECTUAL

Declaro que la información contenida en la sección de Materiales y Métodos, los Resultados y Discusión de este documento proviene de las actividades de investigación realizadas durante el período que se me asignó para desarrollar mi trabajo de tesis, en las Unidades y Laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y que a razón de lo anterior y en contraprestación de los servicios educativos o de apoyo que me fueron brindados, dicha información, en términos de la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, le pertenece patrimonialmente a dicho Centro de Investigación. Por otra parte, en virtud de lo ya manifestado, reconozco que de igual manera los productos intelectuales o desarrollos tecnológicos que deriven o pudieran derivar de lo correspondiente a dicha información, le pertenecen patrimonialmente al Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y en el mismo tenor, reconozco que si derivaren de este trabajo productos intelectuales o desarrollos tecnológicos, en lo especial, estos se registrarán en todo caso por lo dispuesto por la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, en el tenor de lo expuesto en la presente Declaración.

Firma: 
Miguel Angel Ruz Cruz

Este trabajo se llevó a cabo en la Unidad de **Materiales** del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y forma parte del proyecto titulado **Desarrollo de materiales compuestos compostables jerárquicos reforzados con fibras celulósicas provenientes de residuos agroindustriales Proyecto Conacyt CB-2013-01 220000**, bajo la dirección del Dr. **Alex Valdez González**.

Agradecimientos

Al CONACYT por el apoyo económico a través de mi beca doctoral No. 236177.

Al proyecto de investigación CB-2013-01 220000 del Dr. Alex Valadez González, por el soporte económico para desarrollar esta investigación.

A mi director de tesis, el Dr. Alex Valadez González por su apoyo, el soporte brindado, y las enseñanzas.

Agradezco a mis revisores de tesis y miembros del sínodo por su tiempo y amabilidad para la revisión de este trabajo:

Dr. Pedro Jesús Herrera Franco

Dr. René Salgado Delgado

Dr. Carlos Rolando Ríos Soberanis

Dr. Mario Adrián de A. Dzul Cervantes

Al MC. María Verónica Moreno Chulim (ensayos químicos) y Dr. Hugo Joel Carrillo Escalante (Ensayos Físicoquímicas), al MC Javier Iván Cauich Cupul (Pruebas Mecánicas) IQI Silvia Beatriz Andrade Canto (Micrografía SEM), Dr. Alejandro May Pat (Ensayos AFM)

Al grupo de trabajo del Dr. Alex, (Luciano, Priscila) por su apoyo.

Y a la UMAT, profesores, técnicos y personal en general, por los momentos compartidos.

A todos mis los compañeros de CICY

A mis padres, Lucia y Jorge, a mis hermanos por apoyarme en las decisiones que he tomado en mi vida para mi desarrollo humano y académico.

A mis hijos José, Mónica y Héctor por ser parte fundamental en la inspiración para superarme cada día, además de su apoyo incondicional para cumplir todas mis metas.

LISTA DE PRODUCTOS GENERADOS

M. A. Ruz-Cruz; P. J. Herrera-Franco; E. A. Flores-Johnson, Luciano Miguel Galera Manzano, Miguel Ángel Ruz Cruz, Nora Magally Moo Tun, Alex Valadez González and Jose Herminul Mina Hernandez. Thermal and mechanical properties of PLA-based multiscale cellulosic biocomposites, *Journal of Materials Research and Technology*, 18, 485-495, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.02.072>

M.A. Ruz-Cruz, P.J. Herrera-Franco, E.A. Flores-Johnson, M.V. Moreno-Chulim, L.M. Galera-Manzano, A. Valadez-González. Effect of Cellulose and Cellulose Nanocrystal Contents on the Biodegradation, under Composting Conditions, of Hierarchical PLA Biocomposites, *Polymers* 13, 2021 1855; <https://doi.org/10.3390/polym13111855>.

ÍNDICE

Índice

DECLARACIÓN DE PROPIEDAD INTELECTUAL.....	i
Listado de tablas	iii
Listado de figuras	iv
Agradecimientos.....	iii
Resumen.....	vii
Abstract.....	ix
Introducción.....	1
1. Capítulo 1 Antecedentes	5
Marco teórico.....	5
Polímeros Biodegradables.....	5
Poli (ácido láctico)	7
Refuerzos celulósicos (RC)	8
Estrategías para la mejorarar la interfase entre las fibras naturales y las matrices poliméricas.	12
Modificación superficial de las fibras de celulosa.....	12
Estado del arte	18
Materiales compuestos de PLA con refuerzos de fibra natural	18
Hipótesis	25
Objetivos	25
Objetivo General.....	25
Objetivos Particulares.....	25
2. Capítulo 2 Metodología.....	27
Materiales.....	27
Modificación superficial de las fibras de celulosa.....	27
Tratamientos a las MFC y NCC.	27
Injerto de NCC-AS sobre las MFC.	28
Elaboración de materiales compuestos	29
Obtención de master batch de PLA injertado con AM (PLA-g-AM)	29
Elaboración de materiales compuestos	30
Caracterización	31
Porcentaje de AM injertado en PLA-g-AM.	31
Análisis por Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).	31
Espectroscopia Raman.....	31
Análisis termogravimétrico (TGA).	32

Morfología	32
Análisis térmico, por calorimetría diferencial de barrido (DSC)	32
Caracterización dinámico-mecánica (DMA)	33
Caracterización mecánica.....	33
3. Capítulo 3	35
Resultados y discusiones	35
Modificación superficial de los refuerzos.....	35
Análisis Termogravimétrico (TGA).....	38
Cambios en la estabilidad térmica de los NCC por la incorporación del AS.....	40
Injerto de NCC-AS sobre las MFC (formación de material jerárquico estructurado)..	45
Espectroscopía Raman	46
Efecto del injerto de NCC-AS sobre la degradación térmica de las MFC (TGA)	47
Materiales Jerárquicos no estructurados	50
Análisis por Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).	51
Análisis termogravimétrico (TGA).	53
Análisis de las propiedades térmicas usando DSC	59
Caracterización mecánica a Flexión.	63
Morfología	66
Análisis Dinámico Mecánico (DMA).	68
Caracterización de materiales compuestos jerárquicos estructurados y su comparación con los materiales jerárquico no estructurados.	72
Análisis termogravimétrico (TGA).	72
Análisis de las propiedades térmicas de los materiales jerárquicos estructurados....	74
Propiedades mecánicas	76
Morfología	79
Análisis Dinámico Mecánico (DMA).	81
Conclusiones.....	85

Listado de tablas

Tabla 1.1 Tipos de tratamiento superficial en las fibras celulósicas.

Tabla 2.1 Características de los refuerzos utilizados para la elaboración de materiales los materiales compuesto.

Tabla 2.2. Materiales compuestos elaborados por medio de cámara de mezclado.

Tabla 3.1. Análisis elemental para los NCC con los diferentes tratamientos de AS.

Tabla 3.2. Valores de temperatura para diferentes porcentajes de degradación para los diferentes NCC modificados.

Tabla 3.3. Descripción de materiales para evaluar la estabilidad térmica de los NCC funcionalizados con AS.

Tabla 3.4. Valores de temperatura para diferentes porcentajes de degradación para los diferentes NCC modificados.

Tabla 3.5. Valores de temperatura a diferentes porcentajes de degradación de los materiales obtenidos.

Tabla 3.6. Valores de temperatura a diferentes porcentajes de degradación para el PLA AM y los materiales compuestos de PLA-AM, MFC y diferentes concentraciones de NCC.

Tabla 3.7. Resultados del segundo calentamiento para PLA, PLA-g-AM y materiales compuestos, incluyendo los que tienen NCC con y sin AM.

Tabla 3.8. Valores de temperatura a diferentes porcentajes de degradación de los materiales compuestos, no estructurado y jerárquicos.

Tabla 3.9 Resultados de cristalización del segundo calentamiento para los materiales jerárquicos no estructurado y estructurado con diferentes concentraciones de NCC.

Listado de figuras

Figura 1.1. Estructura jerárquica de la madera: desde el árbol hasta la celulosa [23].

Figura 1.2. Esquema de las microfibras de celulosa (MFC) [2].

Figura 1.3 Micrografías electrónicas de transmisión de microfibras, nanofibras y nanocristales de celulosa. Derechos de autor 1997, 2007, 2008 [27].

Figura 3.1 Reacción de condensación para depositar AS sobre los NCC.

Figura 3.2. Espectros de FTIR para a) NCC, b) NCC-LV, c) NCC-LC, d) NCC-L.

Figura 3.3. Sustracción del espectro de FTIR (región $1800\text{ cm}^{-1} - 800\text{ cm}^{-1}$) de NCC-AS-LC menos NCC (a), NCC-AS-LV menos NCC (b) y NCC-AS-L menos NCC.

Figura 3.4. Termograma de los NCC con diferentes tratamientos de AS.

Figura 3.5. Derivada de los NCC con diferentes tratamientos de AS.

Figura 3.6 Pérdida de peso con respecto a la temperatura de los NCC con diferentes tratamientos de AS.

Figura 3.7 Derivada de la pérdida de peso de los NCC con diferentes tratamientos de AS.

Figura 3.8. Porcentaje de la pérdida de masa de los NCC con diferentes tratamientos de AS.

Figura 3.9. Derivada de los NCC con diferentes tratamientos de AS.

Figura 3.10. Esquema simplificado de la reacción del injerto de NCC-AS sobre las MFC [59].

Figura 3.11 Espectros Raman para: a) MFC y b) MFC-g-NCC.

Figura 3.12 Gráfica de la pérdida de peso con respecto a la temperatura de MFC, MFC-g-NCC y NCC-AS.

Figura 3.13. Derivada de la pérdida de peso con respecto a la temperatura de MFC, MFC-g-NCC, NCC-AS.

Figura 3.14 Microscopías para las microfibras de celulosa a) MFC pristinas, b) MFC injertadas con 1% de NCC y, c) MFC injertadas con 5% de NCC.

Figura 3.15 Representación esquemática del injerto por radicales libres del anhídrido maleico al PLA.

Figura 3.16. Espectros de FTIR para a) PLA, b) PLA-AM, c). PLA 20MFC y b) PLA AM 20MFC.

Figura 3.17. Termogramas del AM, PLA, PLA AM, PLA 20 MFC, PLA AM 20 MFC y MFC.

Figura 3.18. Derivada del PLA, PLA AM, PLA 20 MFC, PLA AM 20 MFC y MFC.

Figura 3.19 Termogramas de PLA m AM y los materiales compuestos PLA AM 20 MFC y PLA AM 19 MFC Y PLA AM 15 MFC.

Figura 3.20. Derivada de PLA m AM y los materiales compuestos PLA AM 20 MFC y PLA AM 19 MFC Y PLA AM 15 MFC.

Figura 3.21. Curvas de DSC, segundo calentamiento para PLA, PLA-g-AM y materiales compuestos con y sin AM.

Figura 3.22. Análisis de DSC para los materiales compuestos con y sin NCC y del PLA-g-AM.

Figura 3.23 Barras del módulo a flexión de los materiales compuestos.

Figura 3.24 Barras de la resistencia a la flexión de los materiales compuestos.

Figura 3.25. Micrografías SEM de los materiales compuestos a) PLA 20 MFC, b) PLA AM 20 MFC, c) PLA AM 19 MFC y PLA AM 15 MFC.

Figura 3.26 Curvas del módulo de almacenamiento con respecto a la temperatura.

Figura 3.27 Curvas de $\tan \delta$ para materiales compuestos con respecto a la temperatura, incluyendo los de referencia, PLA y PLA AM,

Figura 3.28. Termogramas del porcentaje de pérdida de peso con respecto a la temperatura para los materiales compuestos PLA AM 19 MFC, PLA AM 15 MFC, PLA AM 19 MFC-g-1 NCC Y PLA AM 15 MFC-g-.5 NCC.

Figura 3.29 Derivada del porcentaje de pérdida de peso con respecto a la temperatura para los materiales compuestos PLA AM 19 MFC, PLA AM 15 MFC, PLA AM 19 MFC-g-1 NCC Y PLA AM 15 MFC-g-.5 NCC.

Figura 3.30. Análisis de DSC para los materiales jerárquicos, no estructurado y estructurados con diferentes concentraciones de NCC.

Figura 3.32 Módulos a flexión para los materiales no estructurado y jerárquicos con diferentes concentraciones de NCC.

Figura 3.33 Resistencia máxima a flexión para los materiales no estructurado y jerárquicos con diferentes concentraciones de NCC.

Figura 3.31 Micrografías SEM, para los materiales no estructurado y jerárquicos a) PLA AM 19 MFC, b) PLA AM 15 MFC, c) PLA AM 19 MFC-g-NCC 1 y d) PLA AM 15 MFC-g-NCC 5.

Figura 3.34 Curvas del módulo de almacenamiento con respecto a la temperatura para los materiales no estructurado y jerárquicos.

Figura 3.35 Curvas de $\tan \delta$ para materiales compuestos con respecto a la temperatura, para los materiales no estructurado y jerárquicos.

Resumen

La necesidad de contar con materiales amigables con el ambiente ha impulsado el uso de bioplásticos como el poli (ácido láctico), PLA, que posee características como biodegradabilidad y biocompatibilidad y puede procesarse bajo condiciones similares a las poliolefinas u otros termoplásticos sintéticos. Sus propiedades mecánicas son atractivas, sin embargo, tiene una resistencia al estiramiento en fundido limitada y una temperatura de distorsión térmica baja lo que limita en parte su uso como una alternativa adecuada a los polímeros derivados del petróleo.

Uno de los métodos para mejorar las propiedades del PLA es el reforzamiento con fibras naturales, aunque esto presenta nuevos retos como la baja dispersión de los refuerzos polares en la matriz no polar, ocasionando que el efecto de las fibras sobre las propiedades de la matriz no sea el esperado, ante esto se están haciendo estudios con mezclas de refuerzos funcionalizados con diferentes dimensiones de escalas para la formación de materiales jerárquicos. En este trabajo se estudia cómo afecta la forma en que se incorporan los nanocristales de celulosa (NCC) sobre las propiedades de un material compuesto jerárquico a base de PLA y microfibras de celulosa (MFC). Para ello se prepararon materiales jerárquicos no-estructurados y estructurados, en los primeros los NCC se incorporan al azar, mientras en los materiales jerárquicos estructurados los NCC se injertan previamente sobre las MFC.

Se utilizó PLA 3251 D como matriz de los materiales elaborados y como agente de acoplamiento anhídrido maleico. Para evaluar el efecto de la incorporación de los NCC (1 y 5% en peso) se prepararon materiales compuestos PLA/MFC/NCC y se caracterizaron sus propiedades fisicoquímicas y dinámico-mecánicas mediante FTIR, TGA, DSC; SEM; y DMA. Los resultados muestran que el uso de refuerzos de microfibra de celulosa mejoró la estabilidad térmica de del PLA y su módulo de almacenamiento, mientras que cuando se adicionaron los nanocristales de celulosa para la formación de materiales jerárquicos estructurados y no estructurados, se observó otro aumentó en los módulos de almacenamiento y la resistencia a flexión, lo que puede sugerir una mayor efectividad en la transferencia de esfuerzos. El porcentaje de cristalinidad de los materiales jerárquicos disminuyó con respecto a los materiales sin NCC, sin embargo, no se observaron cambios significativos entre los materiales estructurados y los no estructurados. En cuanto a la estabilidad térmica, se observó un aumento en la temperatura de degradación cuando se usaron MFC-g-NCC al 1% (material jerárquico estructurado), mientras los otros materiales jerárquicos no presentaron diferencias muy marcadas, lo que sugiere que el material con

MFC-g-NCC al 5%, podría tener una gran cantidad de NCC que no reaccionaron (por su alta concentración), lo cual hace que se comporte como los no estructurados.

Abstract

The need for environmentally friendly materials has prompted the use of bioplastics such as (polylactic) acid (PLA), which has characteristics such as biodegradability and biocompatibility and can be processed under similar conditions as polyolefins or other synthetic thermoplastics. Its mechanical properties are attractive; however, it has limited melt strength and low heat distortion temperature which partly limits its use as a suitable alternative to petroleum-based polymers.

One of the methods to improve the properties of PLA is the reinforcement with natural fibers, although this presents new challenges, such as the low dispersion of the polar reinforcements in the non-polar matrix, causing the effect of the fibers on the properties of the matrix not as expected, before this, studies are being carried out with mixtures of functionalized reinforcements with different scale dimensions, for the formation of hierarchical materials. In this work, the materials used are cellulose microfibrils (MFC), cellulose nanocrystals (NCC), to create the hierarchical structure.

PLA 3251 D was used as the matrix of the elaborated materials and maleic anhydride as coupling agent. To evaluate the effect of the incorporation of NCC (1 and 5% by weight), PLA/MFC/NCC composite materials were prepared and their physicochemical and dynamic-mechanical properties were characterized by FTIR, TGA, DSC; SEM; and WFD. The results show that the use of cellulose microfibril reinforcements improved the thermal stability of PLA and its storage modulus, while when cellulose nanocrystals were added for the formation of hierarchical structured and unstructured materials, another increase was observed in storage moduli and flexural strength, which may suggest greater effectiveness in stress transfer. While the percentage of crystallinity of the hierarchical materials decreased with respect to the materials that do not contain NCC, more when comparing them with each other, there are not very marked changes.

Regarding thermal stability, an increase in the degradation temperature was observed when using MFC-g-NCC at 1% (structured hierarchical material), while the other hierarchical materials did not present very marked differences, which suggests that the material with MFC-g- NCC at 5%, could have a large amount of NCC that did not react (due to its high concentration), which makes it behave like the unstructured ones.

Introducción

El crecimiento en el uso de biopolímeros para sustituir materiales derivados de la petroquímica particularmente en aplicaciones de envasado, embalaje, partes automotrices, eléctricas, electrónica, etc., está influenciado por un gran número de factores, entre ellos la demanda de materiales más amigables con el medio ambiente, así como restricciones en el uso de materiales provenientes de procesos petroquímicos. Aunque existen biopolímeros tales como el poli (ácido láctico), éstos no son competitivos en los sectores mencionados con respecto a los polímeros termoplásticos provenientes del petróleo (PE; PET, PP, PS, etc.), pues aunque tienen buenas propiedades mecánicas son muy frágiles a bajas temperaturas, con menos de un 10% de elongación a la rotura y baja tenacidad, además de una limitada estabilidad térmica durante el procesamiento, lo que limita su uso en aplicaciones que requieren deformación plástica bajo elevados esfuerzos. En aplicaciones de empaque el PLA tiene propiedades mecánicas similares al PET, más la baja temperatura de transición vítrea es considerada una desventaja para algunas aplicaciones donde se requiere alta resistencia en altas temperaturas [1].

Ante este panorama, la producción de materiales compuestos con una matriz de PLA reforzada con fibras de origen natural está teniendo un incremento notable en años recientes debido entre otras cosas al bajo costo de las fibras de celulosa, su baja densidad, altas propiedades específicas, no dejar residuos después de su incineración además de ser considerados un recurso renovable. Para obtener estos materiales compuestos amigables con el medio ambiente y con mejores propiedades mecánicas, se han utilizados diferentes estrategias. Primero, se optó por reforzar estas matrices biopoliméricas con fibras largas lignocelulósicas, para luego ir disminuyendo el tamaño de los refuerzos hasta llegar al micro y nano; actualmente, se están combinando refuerzos con escalas que difieren en al menos un orden de magnitud, formando materiales multinivel o jerárquicos. Uno de los principales retos en la introducción de refuerzos de celulosa es que la presencia de gran cantidad de grupos hidroxilo le confiere una fuerte polaridad y alta capacidad para absorber agua, dificultando su dispersión en una matriz polar, ocasionando que las propiedades de los refuerzos no se vean reflejadas en el material. Debido a esto ha sido necesario modificar la superficie de la celulosa para conferir mejores propiedades a estos materiales, que podrían tener un alto potencial para su uso en diferentes industrias, como la automotriz [2].

Cuando se habla de refuerzos de origen vegetal, en este caso celulosa, se debe considerar que estos pueden ser diversos y que las propiedades de las fibras naturales varían

considerablemente según su composición química y su estructura, que se relacionan con el tipo de fibra y las condiciones de crecimiento de la fuente, el tiempo de cosecha, el método de extracción, el tratamiento y los procedimientos de almacenamiento [3]. Por lo anterior, en la preparación de estos materiales, se han hecho estudios con diferentes refuerzos celulósicos, con diferentes tamaños, y hay que considerar que según su tamaño, los refuerzos de origen celulósico se pueden clasificar: en: fibras de madera, celulosa microcristalina, microfibras de celulosa y nanocelulosa, en donde las dimensiones (longitud y diámetro) y las propiedades intrínsecas de los refuerzos y su interacción con la matriz son fundamentales en las propiedades mecánicas de los materiales finales [4, 5].

Con los desarrollos actuales en la producción de bioplásticos, materiales nanométricos y las regulaciones medio ambientales, así como la creación de materiales nano-estructurados y materiales compuestos jerárquicos, principalmente con resinas termofijas e inclusiones inorgánicas, se evidencia que existe una área de oportunidad para mejorar la funcionalidad de los sistemas con matrices de biopolímeros reforzados con fibras naturales, por medio de la adición de otro reforzamiento celulósico de tamaño nano [6].

La forma de introducir el refuerzo de tamaño nano determina algunas de las propiedades que se quieren modificar, de tal forma que, cuando se dispersan nanomateriales nanotubos en una matriz se trata de mejorar las propiedades otorgadas por la matriz, mientras que cuando se depositan sobre las fibras se intenta generar puentes entre las fibras más largas y la matriz del compuesto para mejorar la transferencia de esfuerzos [6, 7]. Varios investigadores han dispersado nanotubos sobre matrices epóxicas, donde observaron que a bajas concentraciones de nanotubos hubo poca influencia sobre las propiedades de tracción dominadas por la fibra, mientras que mejoró significativamente las propiedades de flexión dominadas por la matriz [8]. Otros investigadores desarrollaron sistemas jerárquicos creciendo nanofibras de celulosa bacteriana directamente sobre las fibras de celulosa, observando un mayor módulo de almacenamiento y una mayor transferencia de cargas de la matriz hacia las fibras [6, 9]. Por lo anterior podemos deducir que la forma de integración de los nanorefuerzos influye directamente sobre las propiedades de los materiales, por lo que una comparación de estas dos formas de integración permitiría determinar esas diferencias.

En este trabajo se prepararán biocompuestos, considerando el efecto de la integración de los nanocristales al material para evaluar sus propiedades fisicoquímicas, mecánicas, y dinámico-mecánicas, en relación con la estructura. El estudio de la influencia de la forma de integración de los nanocristales de celulosa al material, además de los parámetros de elaboración sobre

las propiedades mecánicas de los materiales compuestos, se realizará mediante un diseño experimental estadístico factorial y el modelado matemático de algunas de las propiedades de los materiales obtenidos.

La caracterización de propiedades mecánicas y dinámico-mecánicas para determinar las propiedades efectivas de los materiales en condiciones cuasi-estáticas tales como las de flexión, se llevará a cabo de acuerdo con sus normas respectivas, mientras las propiedades dinámico-mecánicas se llevarán a cabo en modo de flexión en un analizador dinámico mecánico (DMA) con barridos de temperatura, para posteriormente comparar el efecto de la forma de incorporar los refuerzos tamaño nano entre los diferentes materiales elaborados.

Capítulo 1 Antecedentes

Marco teórico

Polímeros Biodegradables

Ante la necesidad de contar con materiales amigables con el medio ambiente, se están desarrollando materiales que son biodegradables y compostables, pues los materiales convencionales derivados del petróleo presentan grandes inconvenientes en su disposición final, uno de los polímeros que cumple tales requisitos es el PLA, aunque su uso plantea diferentes retos sobre todo cuando se quiere usar como un material de ingeniería.

Los biopolímeros como el PLA, son todos aquellos polímeros producidos por la naturaleza tales como el almidón y la celulosa, pueden ser asimilados por varias especies de microorganismos (biodegradables) y no tienen efecto tóxico en el hospedero (biocompatibles) dándoles una gran ventaja con respecto a los polímeros tradicionales. De ellos se derivan los bioplásticos que en ocasiones provienen de la misma materia prima pero al sufrir un procesamiento distinto se originan biopolímeros diferentes [10].

Cuando hablamos de producir o trabajar con un biopolímero, al igual que de materiales compostables, debemos de referirnos siempre a las diferentes normas que establecen las propiedades y los requerimientos que deben de cumplir dichos materiales, de tal forma que, si un polímero tiene la funcionalidad de ser biodegradable, es porque sus residuos se pueden valorizar por digestión anaeróbica en plantas de compostaje industrial. Los criterios que definen si un material es compostable están definidos por las normas: EN 13432, EN 14995, ASTM D6400 y la ISO 17088. En función de éstas podemos también definir los términos biodegradación, en los y biocompostaje, siendo la degradación.

- Biodegradación: La biodegradabilidad no depende del origen del material, sino de su estructura química y molecular. Un material es biodegradable si la degradación es consecuencia de la acción de microorganismos y hongos; como resultado final del proceso, el material se convierte en agua, dióxido de carbono y/o metano y biomasa [11].
- Compostaje: Los plásticos compostables son degradables mediante procesos biológicos durante el compostaje para producir dióxido de carbono, metano, agua, compuestos inorgánicos y biomasa en una proporción comparable a la de otros materiales compostables (residuos verdes), sin dejar residuos visualmente distinguibles o tóxicos, es decir, un material es compostable cuando es compatible con

las condiciones (de temperatura, nivel de humedad, pH y tiempo) que se pueden encontrar en las instalaciones de compostaje municipales o industriales. Entonces, por definición: un plástico compostable debe ser también biodegradable, pero un plástico biodegradable no necesariamente va a ser compostable [11].

Para estos materiales existen algunos estudios desarrollados no solo por gobiernos e institutos de información, sino también por empresas privadas que han llegado a algunas conclusiones importantes:

1. Se observa que en el tema de biopolímeros y plásticos biodegradables se están uniendo esfuerzos no sólo en el caso de las alianzas empresariales, sino también en el caso de nuevas invenciones por parte de las empresas líderes.
2. Sobre este tema, se observó una alta producción de patentes entre los años 2004 y 2008, y es muy importante ver lo que hasta ahora hay producido en lo corrido del 2009.
3. En cuanto a los países latinoamericanos, se observa una participación importante y cada vez más creciente de Brasil; también, se espera una mayor producción de artículos científicos, puesto que existen centros e institutos con alto nivel investigativo [12].

El mercado de biopolímeros está creciendo cada año y se pueden esperar nuevas demandas importantes de aplicaciones que ofrecen claros beneficios para los clientes y el medio ambiente. Con el fin de maximizar el impacto de los biopolímeros, cabe mencionar que existe una tendencia creciente a combinar los polímeros basados en la bioquímica con los petroquímicos, un enfoque clave que permite extender su consumo y el mercado como productos duraderos utilizados en automóviles, electrónica, y en otras áreas, tratando no solo de reemplazar los materiales de origen fósil, sino también proporcionar nuevas combinaciones de propiedades. Sin embargo, el desarrollo de formulaciones especiales de biopolímeros (el caso del PLA) está claramente en sus primeras etapas, por lo tanto, se espera un progreso adicional.

En la actualidad, muchas de las obras de investigación y desarrollo tienen como objetivo principal la producción de biopolímeros con características mejoradas por medio de la inclusión de refuerzos para formar materiales compuestos y mejorar sus propiedades (capacidad de proceso, mayor resistencia mecánica y térmica, son ignífugas, con propiedades eléctricas adaptadas, de larga durabilidad y estabilidad, etc.), para permitir su utilización en sectores de ingeniería y en aplicaciones que requieran mayor valor añadido [1].

Los desarrollos se han enfocado en diferentes aspectos tales como, la dispersión de diferentes fibras naturales, las que en el material compuesto que juegan un papel importante en las funciones y propiedades mecánicas efectivas del compuesto; en este sentido, no solo las propiedades superficiales son importantes, sino que también el tipo y el equipo de procesamiento utilizado, igual que los aditivos utilizados que pueden funcionar como agentes de acoplamiento químico, modificando las propiedades superficiales de las fibras o la matriz para generar enlaces químicos que permiten la adhesión química del refuerzo con la matriz, a la vez que mejora la dispersión de las fibras en la matriz y la transferencia de esfuerzos. Entre estos agentes uno de los más exitosos es el anhídrido maleico, pues se han obtenido mejoras en la resistencia cuando se usa este agente de acoplamiento, tanto para matrices termoplásticas como el polipropileno y matrices de biopolímeros como el PLA [2, 3, 13].

Aunque existen diferentes técnicas de procesamiento para el PLA, se debe considerar la producción de estos a gran escala y las de moldeo por compresión, extrusión y el moldeo por inyección no solo proveen las temperaturas adecuadas para la fusión del biopolímero (PLA), sino que durante el procesado ejercen fuerzas de cortante que contribuyen a la separación y mejor dispersión de los refuerzos que, siendo de naturaleza química diferente a la matriz (polaridad), estos forman cúmulos y aglomerados, sin embargo dentro de estos métodos de procesamiento, también hay diferencias marcadas, por ejemplo, el uso de extrusores de doble husillo o de mezcladoras con grandes esfuerzos de corte en lugar de una extrusora de un solo husillo, conduce a una mejor dispersión de los refuerzos. Aunque, esto generalmente provoca daño en la fibra y la matriz disminuyendo el tamaño de las cadenas moleculares de la matriz y reduciendo las longitudes y el aspecto de forma del refuerzo, longitud/diámetro (l/d) drásticamente durante el procesado, esto dependiendo entre otros factores de la temperatura y la configuración de los equipos de mezclado [3, 14, 15, 16].

Una nueva tendencia en el reforzamiento de biomateriales consiste en depositar un revestimiento de refuerzos de tamaño nanométrico sobre fibras naturales o dispersarlas en la matriz, para mejorar la interfaz fibra-matriz y el rendimiento mecánico general de dichos materiales compuestos. Estos materiales compuestos se conocen como materiales jerárquicos, compuestos multinivel, nano ingeniería o nanoestructurados [7].

Poli (ácido láctico)

Entre la gama de matrices para la producción de biocompositos se destaca el poli (ácido láctico) (PLA), que tiene la ventaja de tener técnicas de producción en masa. Se han desarrollado dos vías fundamentales para convertir el ácido láctico en polímeros de alto peso

molecular: el proceso indirecto vía láctido, cuyo producto se denomina poliláctido, y el proceso directo de polimerización por policondensación, produciendo poli (ácido láctico), ambos productos son agrupados bajo la denominación PLA [17].

El PLA no sólo es biocompatible y biodegradable (bajo condiciones controladas de compostaje), sino que es un poliéster alifático termoplástico producido a partir de recursos naturales renovables no fósiles por fermentación de polisacáridos o azúcares extraídos del maíz, la papa, la melaza de caña, la remolacha azucarera, etc. [1].

Como ya se mencionó, un material compuesto biodegradable (biocompuesto) es un material multifase en el que la fibra derivada de plantas o rellenos de origen mineral se dispersa en la matriz del biopolímero. En el caso del PLA, existen muchos trabajos enfocados en mejorar las propiedades de los materiales compuestos, sin embargo, la mayoría de estos reportan mejoras marginales en las propiedades de impacto y deflexión térmica [17]. En la producción de biocompuestos (biomateriales compuestos), unos de los refuerzos más usados son los celulósicos, debido a sus buenas propiedades intrínsecas, su biodegradabilidad y su fácil acceso.

Refuerzos celulósicos (RC)

El soporte estructural de las plantas es la celulosa, estas fibras, junto con la lignina y la hemicelulosa, sirven de sostén a la estructura de las plantas, además de ser el biopolímero más abundante en la tierra. Consiste en cadenas lineales de celobiosa (D-glucopiranosil- β -1,4-D-glucopiranososa) de aproximadamente 10.000 unidades glicosídicas, en la célula vegetal gran parte de la celulosa está presente como microfibrillas empaquetadas muy densamente, en donde los manojos largos de moléculas son estabilizados lateralmente por enlaces de hidrógeno entre grupos hidroxilos y oxígenos de moléculas adyacente [18, 19]. Estos manojos constan de dominios monocristalinos de celulosa con el eje de las microfibras paralelas a las cadenas de celulosa, hay también una cantidad apreciable de celulosa de tipo amorfo en las microfibras.

Fibras lignocelulosicas (FC)

Estas fibras se pueden considerar largas y con una gran relación de aspecto y se pueden clasificar en seis tipos, según su origen: fibras de líber (yute, lino, cáñamo, kenaf y ramio), fibras de las hojas (abacá, sisal y piña), fibras de semillas (bonote, algodón y kapok), fibras de soporte (kenaf, cáñamo y yute), hierba y fibras de caña (trigo, maíz y arroz) y otros tipos (madera, alimentos / residuos agrícolas, residuos de la industria del papel, etc. [2].

La composición química de las fibras lignocelulósicas varía con los métodos extracción, las fuentes de procedencia y los métodos de preparación. Sin embargo, los componentes principales de las fibras naturales generalmente incluyen celulosa, hemicelulosa, lignina y una pequeña cantidad de pectina y cera, lo cual afecta también sus propiedades [3, 20]. De forma general, la resistencia específica a la tensión de la fibra vegetal se encuentra entre 1600 y 2950 MPa y su módulo de Young es de aproximadamente 14 GPa [21].

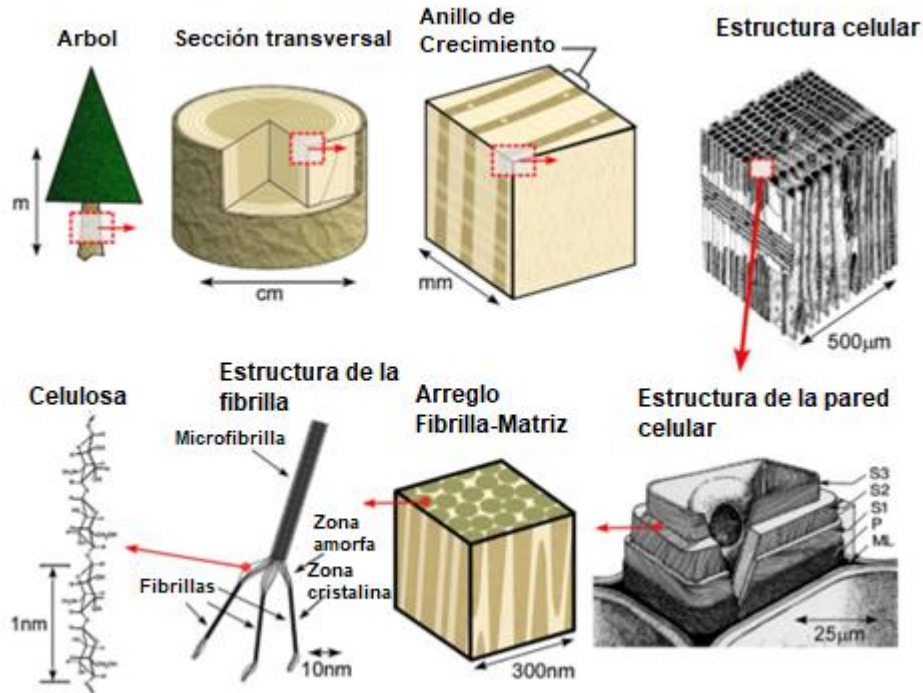


Figura 1.1. Estructura jerárquica de la madera: desde el árbol hasta la celulosa [22].

Fibras de celulosa (MFC)

Las MFC son fibras simples de alta cristalinidad con diámetros entre 10 y 40 μm y longitudes de varios mm, provenientes de fibras de henequen y procesadas en el laboratorio por medio hidrólisis ácida, que contiene mayor contenido de celulosa, lo cual le confiere una alta cristalinidad; al igual que las fibras de celulosa, su relación de aspecto depende en gran medida de condiciones de extracción, la cual para estas fibras es igualmente alta [16, 23].

La Figura 1.2 es una representación esquemática de las microfibras de celulosa (MFC), donde se representan las zonas cristalinas que son más grandes que las zonas amorfas, lo cual le confiere su alta cristalinidad.

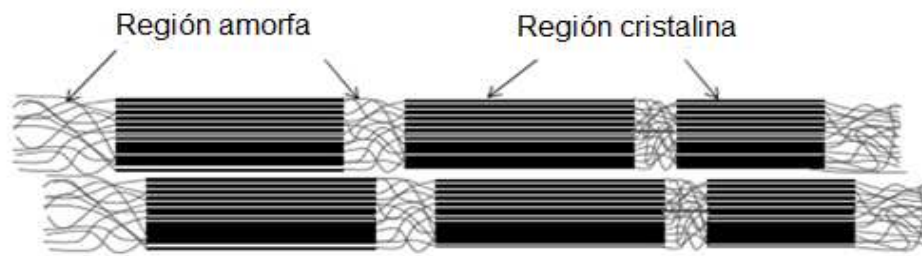


Figura 1.2. Esquema de las microfibras de celulosa (MFC) [2].

Nanocelulosa (NC)

La nanocelulosa hace que los NCC sean más cristalinos que los de las nanofibrillas de celulosa (NFC). Mientras que, en el caso de los términos "nanocelulosa" o "nanomaterial de celulosa" se usan ahora para cubrir el intervalo de materiales derivados de celulosa con al menos una dimensión en el intervalo de nanómetros. El aislamiento de las regiones celulósicas cristalinas en forma de monocristales por medio de un proceso de hidrólisis ácida se informó por primera vez en 1947. Con un módulo de Young en el intervalo de 100-130 GPa y un área de superficie de varios cientos m^2g^{-1} se pueden considerar nuevas propiedades promisorias para la celulosa. El potencial de este material ha sido probado para nanomateriales funcionales especiales, los nanocompuestos muestran propiedades únicas, debido al efecto de tamaño nanométrico, en comparación con el compuesto convencional incluso con bajo contenido de relleno. Al momento se han desarrollado dos materiales principales con diámetros de algunos nanómetros, la celulosa microfibrilada y los nanocristales de celulosa.

- Nanofibrillas de celulosa o celulosa nanofibrilada (CNF) Se obtienen por la desestructuración inducida mecánicamente consiste en aplicar múltiples y severas acciones de cizallamiento mecánico a una suspensión de fibra celulósica para liberar más o menos individualmente las microfibrillas constitutivas. Por lo general, se utilizan diferentes equipos de corte tales como homogeneizador, microfluidizador o amoladora de fricción ultrafina. La CNF aparece como filamentos flexibles que consisten en nanofibrillas individuales y agregadas hechas de dominios de celulosa amorfa y cristalina alterna. El ancho generalmente está en el intervalo de 3-100 nm dependiendo de la fuente de celulosa, el proceso de desfibrilación y el pretratamiento, y la longitud se considera que es superior a 1 μm . Vale la pena señalar que los compuestos hidrofóbicos todavía están presentes en la superficie de CNF y que la carga superficial se fija mediante el paso de pretratamiento [9].

- Nanocristales de celulosa (NCC). Se obtienen por la desestructuración inducida químicamente consistente por lo general en aplicar un tratamiento de hidrólisis ácida fuerte controlado a las fibras celulósicas lo que permite la disolución de dominios amorfos y, por lo tanto, el corte longitudinal de las microfibrillas. Los nanocompuestos basados en nanocristales de celulosa se encuentran entre los temas de interés más recientes [2].
- Estas nanopartículas se producen como nanocristales con forma de barra de alta relación de aspecto. Sus dimensiones geométricas dependen del origen del sustrato de celulosa y las condiciones de hidrólisis. La longitud promedio es generalmente del orden de algunos cientos de nanómetros y el ancho es del orden de unos pocos nanómetros. Un parámetro importante para los NCC es la relación de aspecto, que se define como la relación entre la longitud y el ancho [24]. Estos nanomateriales se usan en el reforzamiento matrices poliméricas para obtener materiales compuestos, con cambios significativos en las propiedades mecánicas, en comparación con las de la matriz de polímero virgen. Los CNC están reforzados en matrices biopoliméricas como PLA y matrices convencionales [25].

Aunque las nanofibrillas de celulosa y los nanocristales de celulosa se obtienen prácticamente de las mismas fuentes, tienen características distintas, las NFC tienen una estructura de fibra compleja con fibrillas más delgadas tejidas entre sí (similar a una red) y, por otro lado, los NCC representan estructuras en forma de varillas cortas. Los NFC contienen regiones más amorfas que forman redes de fibras largas y flexibles, mientras que los CNC son hidrolizados con ácido, lo que reduce las regiones amorfas de la estructura celulósica, haciéndolas más rígidas, esta reducción de regiones amorfas relación de aspecto, los CNF tienen una relación de aspecto mucho mayor [25]. En la Figura 1.3 se presentan unas micrografías de estos materiales donde se pueden ver las características descritas.

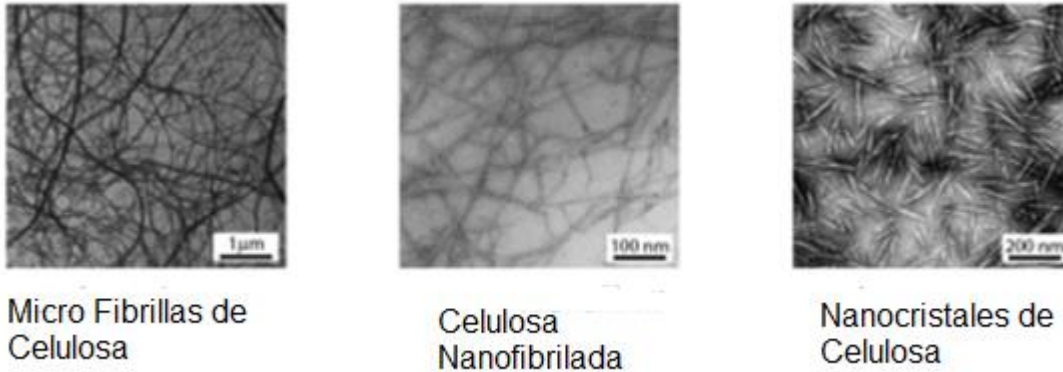


Figura 1.3 Micrografías electrónicas de transmisión de microfibras, nanofibras y nanocristales de celulosa. Derechos de autor 1997, 2007, 2008 [26].

Estrategías para la mejorarar la interfase entre las fibras naturales y las matrices poliméricas

Como se ha mencionado, la diferencia entre las polaridades de los refuerzos y las matrices ocasiona que las propiedades en los materiales compuestos no sean las esperadas, por lo que se están desarrollando métodos que incluyen modificaciones de la superficie de las fibras, que aumentan su hidrofobicidad y mejoran su dispersión en matrices no polares. Otra de las estrategias se basa en la formación de las estructuras multinivel, la que a su vez incluye la formación de estructuras jerárquicas encontradas en los materiales naturales, formando así, materiales con varios niveles en el tamaño de los refuerzos. Por un lado, se añaden refuerzos que varían al menos un nivel en las dimensiones de los refuerzos a la matriz del material compuesto, y por otra parte, se intenta hacer los materiales jerárquicos de forma estructurada añadiendo diferentes refuerzos nanométricos sobre fibras más grandes produciendo materiales similares a los producidos en la naturaleza, como los huesos, el nácar, la celulosa, etc [27, 28, 29].

Modificación superficial de las fibras de celulosa

Los materiales compuestos están integrados por una fase continua llamada matriz, una fase discontinua o reforzamiento y entre estas dos fases, existe la zona de la interfase que es una región de composición química variable, donde tiene lugar la unión entre la matriz y el refuerzo, que asegura la transferencia de las cargas aplicadas entre ambos y condiciona las propiedades mecánicas finales de los materiales compuestos. Esta interfase le proporciona al material compuesto, una mejora en diferentes propiedades, las cuales no se observan en ninguno de los componentes por separado [2].

Cuando se habla de materiales compuestos reforzados con fibras naturales, se tienen refuerzos que son altamente polares (fibras de celulosa) y matrices de comportamiento no polar, lo que ocasiona una interfase débil, por lo que las propiedades no son las esperadas. Ante esto, el reforzamiento con fibras de celulosa presenta varios retos, pues su alta afinidad con el agua y la gran presencia de grupos hidroxilos en su superficie, dan como resultado una adhesión interfacial débil, pudiendo sufrir absorción de humedad, biodeterioración, fallas mecánicas y una reducción en el tiempo de vida útil del material [2].

Una de las estrategias para tratar de reducir estos inconvenientes, es la modificación superficial de las fibras para que sean más compatibles con las matrices. Tales modificaciones no solo mejoran su humectabilidad con las matrices poliméricas, sino que también reducen la absorción de humedad, a veces imparten propiedades únicas y facilidad de procesamiento. La modificación de la superficie generalmente implica uno de cuatro métodos: químico, fisicoquímico, físico y mecánico [2, 20, 28, 30].

Métodos físicos

Los tratamientos físicos cambian las propiedades estructurales y superficiales de la fibra y, por lo tanto, influyen en la unión mecánica con la matriz, las principales técnicas usadas son el tratamiento con plasma frío, fibrilación superficial, descargas eléctricas, etc. [30].

El tratamiento con plasma a baja temperatura provoca principalmente implantación química, grabado, polimerización, formación de radicales libres, cristalización, mientras que el grabado catódico provoca principalmente cambios físicos como rugosidad de la superficie y esto conduce a un aumento en la adhesión y disminuye la reflexión de la luz. El plasma a baja temperatura es una técnica útil para mejorar las características de la superficie de la fibra y los materiales poliméricos mediante la utilización de ingredientes como electrones, iones, radicales y moléculas excitadas producidas por descarga eléctrica [20].

Métodos químicos

Como se ha comentado, existe una incompatibilidad entre los refuerzos naturales altamente polares con matrices biopoliméricas no polares, por lo que modificar químicamente la superficie de la fibra se ha investigado para promover su compatibilidad con medios de baja polaridad.

La funcionalización covalente es una de las estrategias más comunes, debido a la reactividad de la celulosa, generalmente involucra grupos hidroxilo reactivos de la superficie. Se pueden clasificar en tres grupos distintos: (1) sustitución de grupos hidroxilo de superficie con

moléculas pequeñas, acetilación, silanización, etc.; (2) modificación de la superficie del polímero basada en la estrategia de "injerto sobre" con diferentes agentes de acoplamiento; y (3) modificación de la superficie del polímero basada en la estrategia de "injerto desde" con la polimerización radical de polimerización por apertura de anillo (ROP), polimerización por radicales por transferencia de átomo (ATRP) y polimerización por radicales vivos por transferencia de un solo electrón (SET-LP) [24].

En la Tabla 1.1 se presentan algunos de los principales tratamientos para modificar la superficie de las fibras de celulosa [21].

Tabla 1.1 Tipos de tratamiento superficial en las fibras celulósicas.

Tipos de modificación superficial	
Tratamientos químicos	
Álcali	Tratamiento (Mercerización). Reduce el diámetro de la fibra al romper el haz de fibras, por lo que aumenta el área superficial de la fibra lo que da como resultado una buena adherencia con la matriz, y mejora los comportamientos mecánicos y térmicos del compuesto.
Tratamiento de silano	Es uno de los agentes de acoplamiento más eficaces para la modificación de la superficie de las fibras naturales. Es una molécula multifuncional que se deposita en la superficie de la fibra lo que hace un mejor enlace con la matriz a través de un puente de siloxano. Mejora la adherencia de la matriz a la fibra y estabiliza las propiedades del compuesto.
Acetilación	Este tratamiento se conoce como proceso de esterificación para plastificar fibras naturales. La reacción del grupo acetilo (CH_3CO) con los grupos hidroxilo ($-\text{OH}$) reduce la hidrofilia de la fibra natural y mejora la estabilidad dimensional de los compuestos.
Tratamiento de benzoilación	El cloruro de benzoílo se utiliza como agente para disminuir la naturaleza hidrófila de las fibras naturales y mejorar su compatibilidad con la matriz, lo que por lo tanto mejora la estabilidad térmica y la resistencia del compuesto.
Tratamiento con peróxido.	Mejora la adhesión interfacial, la estabilidad térmica y reduce la absorción de humedad de la fibra y la matriz.
Agentes de acoplamiento maleados	Proporciona una interacción competente con la superficie funcional de la fibra y la matriz, lo que reduce la temperatura de fusión y disminuye la rigidez de las fibras.
Tratamiento de clorito de sodio (NaClO_2).	Se utiliza para blanquear fibras en solución ácida. El clorito de sodio se acidifica y libera ácido colérico (HClO_2) que sufre una reacción de oxidación y forma dióxido de cloro (ClO_2). El ClO_2 reacciona con los componentes de la lignina y lo elimina de la fibra mejorando así las propiedades adhesivas de la fibra.
Injerto de acrilación y acrilonitrilo.	El ácido acrílico reacciona con los grupos hidroxilo de la fibra y proporciona más radicales libres de macro-radicales de celulosa reactivos que ayudan a crear una buena unión interfacial. Reduce los grupos hidroxilo de la fibra y mejora la resistencia a la humedad.

Tratamiento con isocianato	Actúa como un agente de acoplamiento en la modificación de la superficie de la fibra, ayudando a mejorar el mecanismo de resistencia a la humedad de la fibra y proporciona una mejor unión con la matriz para mejorar las propiedades del compuesto.
Tratamiento con triazina	La triazina reacciona con los grupos hidroxilo de la celulosa y la lignina en las fibras naturales, lo que mejora sus propiedades de resistencia a la humedad.
Tratamiento con ácido esteárico	El ácido esteárico en una solución de alcohol etílico se utiliza para tratar las superficies de fibras naturales para facilitar una mejor unión interfacial de la fibra y la matriz.
Tratamiento con permanganato	El permanganato de potasio (KMnO ₄) en solución de acetona se utiliza para tratar la fibra en la superficie y mejorar la adhesión interfacial entre las fibras naturales y la matriz mediante la reducción de la hidrofilia de la fibra y aumentar la estabilidad térmica de la fibra.
Tratamientos físicos	
Tratamiento con plasma	Ofrece un enfoque único para modificar las estructuras fisicoquímicas de las superficies de las fibras sin alterar las estructuras a granel y las características de los compuestos. El plasma ha sido considerado como un método limpio y seco para el tratamiento de fibras y resultó en una mayor rugosidad de la superficie, lo que facilita una mejor dispersión dentro de las matrices.
Descarga corona	Es una técnica verde para la modificación de fibras y el posterior refuerzo en compuestos que tienden a mostrar mejoras significativas en las propiedades mecánicas.
Explosión de vapor	La explosión de vapor implica el calentamiento de materiales de fibra natural a altas temperaturas y presiones, seguido de una ruptura mecánica del material pretratado por una descarga violenta (explosión) en un tanque colector. Da como resultado mejoras en las propiedades de la fibra que incluyen una superficie más lisa, rigidez reducida, propiedades de flexión mejoradas y dispersión en las matrices.
Tratamientos biológicos	
Tratamiento enzimático	Se ha demostrado que los tratamientos enzimáticos son un método eficaz de tratar fibras naturales para mejorar la interfaz entre las fibras y la matriz, lo que conduce a propiedades mecánicas mejoradas de los compuestos. Sin embargo, es caro y se limita a escala piloto únicamente.
Tratamiento fúngico	Elimina los componentes no celulósicos y la lignina de la superficie de la fibra por la acción de enzimas específicas, así como aumenta la solubilidad de las hemicelulosas y reduce la tendencia hidrofóbica de la fibra.

Modificación superficial con la creación de estructuras jerárquicas

Más recientemente, se ha estado desarrollando un nuevo sistema de modificación superficial la que se espera añada nuevas funcionalidades a los materiales compuestos, además de mejorar la interfase fibra-matriz, reduciendo entre otros los problemas de delaminación [31]. Esta técnica consiste en la incorporación de nanomateriales a compuestos convencionales (ya sea en la superficie de la fibra o en la matriz) como la segunda fase de refuerzo, lo que conduce al desarrollo de una nueva clase de compuestos conocidos como compuestos jerárquicos,

donde refuerzos de diferentes escalas de longitud (macro, micro o nano), forman sinergias entre los refuerzos y la matriz en el material [29]. Todo esto, considerando que la fractura de los compuestos celulósicos/polímero, está dominada por el comportamiento de agrietamiento de la matriz que rodea el haz de fibras, estos nuevos materiales compuestos avanzados, aportan nuevas funcionalidades intrínsecas, no solo en la parte estructural, sino también en la funcional [32]. En cuanto al comportamiento mecánico, por ejemplo, es posible mejorar la adherencia entre las capas de un material compuesto para reducir la delaminación o mejorar la resistencia al impacto o la amortiguación acústica, además, es posible desarrollar características que hagan a estos materiales “inteligentes” como materiales autorreparables o sensibles a cualquier daño sufrido [33].

La principal ventaja del tratamiento de fibras naturales con nanopartículas de celulosa es su adsorción espontánea en las superficies de las fibras, de hecho, tienen una afinidad mutua provocada por los enlaces de hidrógeno y las interacciones de Van der Waals. Además, la modificación de la superficie se puede realizar directamente en medios menos dañinos para el medio ambiente.

Cuando se habla de la fabricación de un compuesto multiescala, existen varias posibilidades para la preparación de estos materiales compuestos, entre ellas adicionar las nano inclusiones directamente en la matriz, depositarlas por rociado (spray) sobre las fibras más grandes utilizando como puente: un agente químico, electroforesis o el crecimiento de estas cargas nanométricas directamente sobre las fibras, pese a lo anterior, es posible distinguir dos formas básicas para su obtención.

1. La incorporación de nano inclusiones ya sea en la matriz o en la superficie de la fibra, sin la formación de nuevos enlaces químicos entre las fibras, y
2. La Impregnación de fibras con los nanorefuerzos con la formación de enlaces químicos que sirven como puente entre los refuerzos de diferentes niveles.

Incorporación de nano inclusiones en la matriz (materiales jerárquicos no estructurados): La dispersión de nano cargas directamente sobre el polímero es el método más común para la inclusión de nanomateriales en un compuesto no estructurado, en estos, los nanomateriales, especialmente las nanofibras, tienen una fuerte tendencia a aglomerarse, por lo tanto, uno de los retos para la fabricación de estos materiales es la dispersión uniforme de los refuerzos nanométricos. Uno de los propósitos del proceso de dispersión de los nanorefuerzos es romper los aglomerados para mantener separados los nanomateriales individuales y distribuirlos uniformemente dentro del polímero. La dificultad del proceso de

dispersión aumenta con el crecimiento de las superficies relativas de la nanoestructura definida como relación de aspecto, de hecho, las fuerzas que tienden a provocar aglomerados en las diversas nanoestructuras son fuerzas de Van der Waals y puentes de hidrógeno, las que son muy altas debido a la gran superficie de contacto que se produce entre las partículas pequeñas, además de su afinidad química. Un efecto inmediato de tal comportamiento es el aumento repentino de la viscosidad del polímero durante la dispersión y su procesamiento [32, 33, 34].

Injerto de nano partículas sobre los refuerzos para la creación de materiales jerárquicos estructurados

El concepto de desarrollar fibras nanoestructuradas jerárquicamente ha sido bien estudiado en compuestos reforzados con fibra sintética, especialmente en materiales de fibra de vidrio y carbono con la deposición de nanocargas como nanoarcillas (silicato en capas), nanotubos de carbono (CNT, simple, doble y multipared), nanocables de grafeno y óxido de zinc (ZnO). El anclaje de nanocargas de carbono en la superficie de la fibra se puede lograr mediante dos vías principales:

1. reacción química entre nanocargas y fibras (electropulverización, deposición electrostática y electroforética, injerto químico, etc.) y,
2. (ii) crecimiento directo de nanocargas en la superficie de la fibra, también llamado "whiskerización" [28, 31].

En éstos, se espera que la topografía de la superficie de las fibras se modifique con mayor rugosidad y área de superficie específica, lo que implica un mayor anclaje mecánico con la matriz, dando como resultados algunas de las mejoras ya mencionadas. La preparación de estos materiales presenta varios retos, como la formación de nuevos enlaces covalentes con el mínimo impacto posible al medio ambiente o la orientación de los refuerzos sobre las fibras.

En este trabajo se utilizará, entre otras estrategias de funcionalización, el injerto químico, para poder establecer un puente entre los NCC y las MFC. Esto, por medio de un organosilano que sirva como puente y permita la formación de un material jerárquico estructurado. En este caso el organosilano sería el 3-aminopropil-trietoxi silano, donde el extremo de los grupos etoxi del organosilano, se unirá con los grupos -OH de su superficie, en el otro extremo (grupo amino), hará la unión de las MFC.

Estado del arte

Materiales compuestos de PLA con refuerzos de fibra natural

Cuando hablamos de fibras naturales se puede hacer referencia a diferentes tipos de fibras producidas en la naturaleza, animales, minerales y vegetales, en nuestro caso trabajaremos específicamente con fibras de origen vegetal. En este sentido, podremos dividir los estudios realizados en PLA reforzado con materiales celulósicos de la siguiente forma:

1. Fibras lignocelulósicas.

Faludi *et al* [35], estudiaron materiales compuestos de PLA fibra lignocelulósica con relación de aspecto relativamente grande. Variando el contenido de fibra cambió entre 0 y 60% en volumen en una cámara de mezclado y se moldeó por compresión. Estudiaron propiedades mecánicas, como el módulo elástico y resistencia, la morfología del material por métodos micrográficos. Su módulo y especialmente su resistencia disminuyeron drásticamente con grandes cantidades de fibra. Las pruebas micromecánicas mostraron que el mecanismo de deformación y falla cambia después de un contenido crítico de fibra.

Bledzki *et al* [36] prepararon biocompuestos de PLA con fibras de abacá y celulosa por extrusión e inyección añadiendo 30% en peso de celulosa, la resistencia al impacto Charpy a temperatura ambiente aumentó 60%, en comparación con el PLA no reforzado. Con el 30% de abacá, la resistencia a la tracción aumentó por un factor 1.45 y la rigidez en aproximadamente 1.75. También aumentó el módulo elástico y la resistencia a la tracción por el factor 2.40 y 1.20, respectivamente. Asimismo, estudiaron la orientación de las fibras microscopía óptica, haciendo una comparación directa en pruebas dinámico-mecánicas en los módulos de almacenamiento y de pérdida con un barrido de temperatura y con pruebas cuasi estáticas por medio de ensayos de flexión y tensión, para probetas con material a fibras de Abacá y celulosa en comparación con homopolímero de polipropileno con un porcentaje igual de agente de acoplamiento.

Dong *et al*, [37] evaluaron los efectos del contenido de fibras (5-30% en peso) y del tratamiento de fibras sobre la morfología superficial, las propiedades de tensión, flexión y térmicas de materiales compuestos de PLA/fibra de coco. Se determinó que el 20% en peso de fibras de coco tratadas para conseguir las resistencias óptimas a la tracción y flexión de los biocompuestos. Independientemente del tratamiento con fibra, la estabilidad térmica de los biocompuestos se aumenta al aumentar el contenido de fibra. La disminución de las

temperaturas de cristalización en frío de los biocompuestos confirma además el papel eficaz del agente nucleante de las fibras de coco.

2. Microfibras de celulosa.

Cuando se trabaja con reforzamientos con mejores propiedades mecánicas, pero de menor tamaño algunos autores han publicado la siguiente:

Graupner *et al* [38] llevaron a cabo una comparación entre diferentes termoplásticos reforzados con fibra de celulosa al 30% en peso de fibras con una matriz PLA o PP con un proceso de inyección o moldeo por compresión. Observaron efectos de refuerzo significativos para la resistencia a la tracción, el módulo de Young y la dureza Shore D usando el lyocell como fibra de refuerzo. Estos valores son significativamente más altos para el PLA y sus compuestos en comparación con los PP. Sin embargo, el PLA es quebradizo mientras que el PP muestra un comportamiento dúctil de tensión-deformación. La resistencia al impacto del PLA se mejoró drásticamente añadiendo lyocell mientras que la resistencia al impacto del PP disminuyó.

Du [39] hizo materiales compuestos de PLA y fibras naturales celulósicas combinando el método de formación de hojas de fibra colocada en húmedo con el proceso de fabricación de compuestos de apilamiento de película. Con diferentes tipos de pastas de madera y fibras de pasta de madera blanda blanqueada kraft. Se caracterizaron las propiedades mecánicas y térmicas compuestas. La incorporación de fibras de pulpa aumentó significativamente los módulos de almacenamiento compuestos y la elasticidad, promovió la cristalización en frío y la recristalización de PLA, y mejoró dramáticamente los módulos de tracción compuestos y sus resistencias.

Hassan [40] mejoró las propiedades del PLA combinando y prensándolo en caliente con diferentes fibras comerciales naturales: Celulosa Kraft, fibra de madera, Lyocell® y Cordenka® en proporciones masivas del 10%, 20% y 30% a la matriz PLA con 10% de un copolímero. Encontrando que la resistencia al impacto de Charpy se redujo con el aumento en el contenido de fibra. La adición de copolímero mostró una rigidez reducida para todos los compuestos debido a la impregnación de los sitios activos en lugar de unión, por lo tanto, no mejoró la interacción fibra-matriz. El análisis térmico para el material compuesto sin copolímero reveló una estructura cristalina estable, mientras que aquellos con copolímero mostraron diferentes picos de fusión indicativos de la presencia de diferentes fases en la estructura.

Awal [41], elaboró biocompuestos de PLA reforzados con fibras de celulosa mediante procesos de extrusión y moldeo por inyección. Encontrando con las propiedades un perfil de temperatura adecuado para procesar los biocompuestos. La temperatura de distorsión térmica de los biocompuestos de PLA/fibras de madera/bioadimida™ se mejoró ligeramente. La resistencia al impacto de los biocompuestos también se incrementó considerablemente debido a la adición de bioaditivos con biocompuestos.

3. Nanocompuestos de celulosa.

El objetivo principal del uso de elementos de refuerzo a nanoescala es lograr fibras y compuestos mejorados mediante la eliminación de las fallas macroscópicas mediante la desintegración de las fibras naturales y la separación de las fibrillas altamente cristalinas casi libres de defectos.

Este es quizá el campo de estos materiales compuestos que más ha crecido en los últimos años, encontrando numerosos artículos tanto para las mejoras mecánicas, las reológicas, térmicas, etc., entre estos podemos citar los siguientes:

Siqueira *et al* [42], presentan una revisión, para diferentes tópicos de procesamiento en diferentes sistemas, dependiendo de la solubilidad del polímero, es decir, (i) sistemas hidrosolubles, (ii) sistemas no hidrosolubles, y (iii) sistemas de emulsión, además de presentar algunos pre-tratamientos superficiales a la nanocelulosa y establecer definiciones para los diferentes nanomateriales obtenidos de las fibras naturales. Siro [43] muestra diversos pretratamientos de fibras químicas y/o enzimáticas para superar el problema de la dispersión de refuerzos y la formación de una mejor interfase, un desafío asociado con el uso de nanocelulosa. Así resume los avances en la preparación de nanocelulosa con un enfoque particular en los tratamientos de celulosa nanofibrilada y también discute los desarrollos recientes en la fabricación de nanocompuestos basados en nanocelulosa. Eichhorn [44] por su parte, elaboró una revisión del procesamiento y caracterización de las nanofibras celulósicas, dividiéndolas por el tipo de obtención, los volúmenes de nanocelulosa y el análisis de las propiedades interfaciales de los nanocompuestos.

4. Materiales jerárquicos de PLA con microfibras y nanocristales de celulosa.

Muchos materiales naturales y artificiales exhiben estructuras jerárquicas en más de una escala de longitud; en algunos materiales, además, los elementos estructurales mismos tienen estructura química similar, variando en el tamaño y la ubicación de estos elementos, esta jerarquía estructural puede desempeñar un papel importante en la determinación de las

propiedades del material. La comprensión de los efectos de la estructura jerárquica puede guiar la síntesis de nuevos materiales con propiedades físicas adaptadas a aplicaciones específicas [45]. En los materiales compuestos jerárquicos de matriz polimérica el refuerzo principal son las fibras más largas, mientras que los refuerzos nanométricos, crean puentes para adicionar funcionalidades nuevas al material y en algunos casos también crear puentes con la matriz para disminuir el crecimiento súbito de las grietas [32]. Además, es probable que la presencia de nano objetos dentro de la estructura refuerce las partes más vulnerables del material, que experimentan niveles de estrés más altos. Considerando lo anterior y trasladando estas observaciones de materiales naturales a materiales compuestos sintéticos y artificiales, el concepto de arquitectura jerárquica aparece como una estrategia atractiva para adaptar la zona de interfase fibra / matriz, y así aumentar la resistencia y la tenacidad y obstaculizar el agrietamiento. propagación dentro de compuestos.

Como se puede observar, existe una amplia literatura sobre investigaciones para adicionar refuerzos de tamaños micro y nano, de manera independiente a las matrices de PLA, más ahora, se están desarrollando tendencias para la integración de diferentes tamaños de reforzamientos junto a las fibras para que se forme una sinergia entre los materiales y las matrices. En este orden de ideas es importante mencionar que las técnicas usadas en el procesamiento, tienen un gran impacto en las propiedades del material compuesto y a su vez el procesamiento está influenciado al menos por cuatro factores principales: propiedades de los componentes, la composición del material la estructura de los materiales y las relaciones interfaciales de los componentes [46]. En este sentido, el desarrollo de fibras jerárquicas en la zona de interfase en bio compuestos se encuentra en una etapa muy temprana y podría ser una estrategia interesante para abordar los desafíos actuales y futuros que plantea la implementación de biocompuestos reforzados con fibras naturales totalmente biológicos en aplicaciones industriales [31].

No estructurados. Para el desarrollo de estos materiales, algunas de las investigaciones realizadas son las siguientes. Taheri *et al* [47], estudiaron el efecto de las propiedades reológicas de los componentes de los materiales compuestos, ellos comentan que la formulación exitosa de mezclas de polímeros con aditivos de nanocelulosa requiere una buena comprensión de las propiedades físicas de mezcla. Por lo tanto, las características reológicas de suspensiones acuosas de nano y micro celulosa juegan un papel importante para el desarrollo ulterior de aplicaciones industriales. También evaluaron parámetros reológicos del

procesamiento, mencionando como afecta la adición de NCC las condiciones de operación debido entre otras variables al aumento en la viscosidad.

Hu *et al* [48], Utilizaron el rociado (*spray*), de nanotubos de carbono (NTC) sobre fibras de carbono (FC), e hicieron un material con polietileno de alta densidad (PEAD) con un porcentaje de 25% de FC y 1% de NTC, observando que los materiales jerárquicos tenían un rendimiento mecánico mayor que los materiales que contenían solo fibras. Además, comentan que el cambio en la topografía de la fibra mejoró el entrelazado mecánico en la interface fibra/matriz, por medio de imágenes SEM de las superficies de fractura de los materiales, de hecho, la presencia de CNT recubiertos en la superficie de las fibras de carbono parece aumentar la unión interfacial entre la matriz de HDPE y las fibras, y también disminuir vacíos en el medio, en comparación con la fibra de carbono prístina.

Okubo [32], investigó la influencia de la dispersión de nanocelulosa fibrilada en la matriz y las propiedades de los materiales compuestos de PLA con fibra de bambú. Variando las escalas de refuerzo, los compuestos híbridos de escalas múltiples mostraron una mejora sustancial en la energía necesaria para llegar a la fractura y analizaron la dispersión lograda en una calandra, observando como una mejora en la dispersión de los refuerzos mejoraban las propiedades del material, además de mencionar que la diferencia en el tamaño de los refuerzos propicia la formación de redes que retardan el crecimiento de la fractura.

Materiales jerárquicos estructurados. Blaker [49], estudió laminados unidireccionales de fibras largas producidos con la nanocelulosa bacteriana impregnada sobre las fibras y además con nanocelulosa funcionalizada en la matriz de PLA con laminados observando un aumento en la viscosidad de la matriz con la nanocelulosa y estudiaron las propiedades mecánicas en condiciones cuasi estáticas donde reportaron que la orientación de la cadena inducida por deformación debido al hilado en fusión llevó a fibras PLLA a un módulo de tracción y resistencia mejorados, además reportan la que mejoró la nucleación y crecimiento de cristales en PLA.

Doineau *et al* [31], evaluaron la interfase de los materiales compuestos termoplásticos PP/fibra corta de lino, las modificaron con dos estrategias, en una funcionalizaron con polipropileno injertado con anhídrido maleico (MAPP) y por otro, crearon una estructura jerárquica entre las fibras de lino y los nanorefuerzos, mediante la adsorción de nanocristales de celulosa (NCC) y xiloglycan (XG). Las fibras y biocompuestos resultantes se caracterizaron mediante ensayos de humectabilidad, análisis microestructurales, ensayos de tracción micromecánica, SEM y ensayos de tracción uniaxial. Observando que la presencia de nanocristales de celulosa en la superficie de las fibras de lino disminuyó su carácter polar y mejoró el trabajo de adhesión con

la matriz PP/MAPP. Las pruebas de tensión uniaxiales revelaron que la combinación de la del agente de acoplamiento MAPP y su adsorción de CNC o XG/CNC en fibras de lino mejoró la resistencia de los biocompuestos de PP/lino.

Hipótesis

Las propiedades mecánicas resultantes de un material jerárquico a base de microfibras de celulosa (MFC) y nanocristales de celulosa (NCC) en una matriz de poli (ácido láctico) (PLA), están influenciadas por la conformación de las nano y microestructuras y por tanto dependen del proceso de incorporación de los NCC en el material compuesto.

Objetivos

Objetivo General

Estudiar el efecto de la incorporación de los NCC, al azar o injertados sobre las MFC, sobre las propiedades mecánicas y fisicoquímicas de un material compuesto jerárquico PLA/MFC/NCC.

Objetivos Particulares

- Establecer una metodología experimental para injertar los nanocristales de celulosa sobre las microfibras de celulosa.
- Implementar una metodología experimental para la obtención de materiales compuestos jerárquico PLA/MFC/NCC utilizando una cámara de mezclado y moldeo por compresión, con la incorporación de la NCC al azar o injertada en las MFC.
- Caracterizar las propiedades fisicoquímicas de los materiales compuestos mediante FTIR y SEM.
- Caracterizar las propiedades efectivas de los materiales compuestos en condiciones cuasi-estáticas a flexión para establecer una relación entre la microestructura del material y su comportamiento bajo estas condiciones.
- Caracterizar las propiedades mecánico-dinámicas (DMA) para establecer una relación entre la microestructura del material y su comportamiento bajo condiciones dinámicas con variación de la temperatura a flexión.

Capítulo 2 Metodología

Materiales

Se utilizaron Pellets de PLA, 2003D (extrusión) y 3251D (inyección) marca Ingeo™, los NCC se adquirieron en la universidad de Maine. Las MFC se obtuvieron a partir de fibras de henequén [50] y los demás reactivos como, etanol, 3-aminopropiltrióxido de silano, anhídrido maleico, etc., fueron adquiridos en Sigma-Aldrich.

En la Tabla 2.1, se presentan las características de los refuerzos (NCC y MFC) utilizados.

Tabla 2.1 Características de los refuerzos utilizados para la elaboración de materiales los materiales compuesto.

Material	Forma	Largo	Ancho
NCC [51]	Cilíndrica	293 ± 10 nm	21.4 ± 2 nm
MFC	Fibras	750 – 1500 μ m	10 – 15 μ m

Modificación superficial de las fibras de celulosa

Tratamientos a las MFC y NCC

Para preparar materiales jerárquicos estructurados se deben de hacer los tratamientos superficiales a los NCC y las MFC, con sus respectivas caracterizaciones, mientras que para para los materiales jerárquicos no estructurados, únicamente se secan ambos refuerzos durante 24 horas a 60 °C en una estufa de vacío.

Condensación de 3-Aminopropil-trimetoxisilano (AS) sobre NCC

Para depositar el AS sobre los NCC por medio de una reacción de condensación, primero se hidrolizaron los grupos metoxi para formar silanoles que pudieran reaccionar con los OH de la superficie de la fibra, formando enlaces por puentes de hidrógeno que por medio de eliminación de agua pasan a formar enlaces covalentes y lograr la condensación del silano sobre los NCC [52, 53, 54]. Esto se realizó de la siguiente manera, los NCC obtenidos (NCC-AS), se conservan para injertar sobre las fibras:

1. Se preparó una solución de 50% en peso de alcohol etílico y agua, se ajustó el pH a 4.0 con una solución de ácido acético.
2. A esta solución se le adicionaron los NCC con una concentración de 5% en peso y se sonicó con una punta sonica (30 ciclos de 45 s con una amplitud 75 y 30 s de descanso)

3. Por separado se preparó otra solución al 50% etanol-agua y se adicionó 3-aminopropil-trimetiletosisilano (5% con respecto a los NCC) y se sonicó en un baño durante 1 h.
4. Se adicionó la solución de silanos hidrolizados a la de NCC y se dejó en agitación (100 rpm) durante 5 h.
5. La solución de NCC y AS se centrifugó a 15000 rpm durante 20 minutos, para separar los silanos que no reaccionaron (permanecen en el sobrenadante) y posteriormente el precipitado se liofilizó durante 4 días para retirar la humedad.
6. Se tomaron 2 muestras del NCC liofilizado para caracterizar, ya que cuando se retira el agua de las fibras, se espera, se lleve a cabo la reacción de condensación, aunque, se considera que la reacción de condensación no ocurre a bajas temperaturas, por [55, 56]. A la otra muestra de NCC liofilizado se le hizo un lavado con agua, se filtró y se caracterizó, con la finalidad de que, si no ocurrió la reacción de condensación, el silano que solo esté depositado superficialmente sobre las fibras se pierde al hacer el lavado.
7. Considerando lo anterior, una tercera muestra se secó en una estufa de convección durante 2 h a 105 °C, para forzar la reacción de condensación del silano sobre los NCC. Esta muestra con tratamiento térmico también fue sometida a lavados para su caracterización.

Injerto de NCC-AS sobre las MFC

Los NCC-AS obtenidos se injertan sobre las microfibras por medio del procedimiento descrito en la literatura [57, 58], por medio de una reacción de apertura del anillo en la cadena principal de las MFC. Las fibras se oxidaron inicialmente con una solución de nitrato de amonio y cerio para generar radicales en la cadena principal de la celulosa con el fin de polimerizar el agente de acoplamiento en la superficie.

El proceso que se siguió es el siguiente:

Las MFC y NCC se deben de llevar a peso constante, secando en la estufa a vacío (4 horas) y dos días en desecador a 25 °C y HR de 50%.

Primero, 1600 mL de una mezcla etanol agua (50/50 v) se adicionaron a un reactor de 2 L y se calentaron hasta 65 °C, y a esa temperatura, se ajusta el pH a 7 con NaOH y ácido acético. Cuando el pH se estabiliza (aproximadamente 2 h), se agregan 16 g de fibras, pero, previamente se debe de verificar que el agitador las pueda mover en un flujo turbulento y vigoroso. La relación de fibras a disolvente se ajustó para ser del 1% (p/v). En este momento

se empieza a purgar la solución en el reactor durante 15 min para eliminar cualquier gas de oxígeno disuelto.

La polimerización por injerto de NCC-AS se llevó a cabo añadiendo primero nitrato de amonio cerio (CAN) 10^{-3} mol L⁻¹ en el reactor y se agitó durante 30 minutos. En esta etapa, se supone que los radicales libres se crean en la superficie de la cadena principal de la celulosa y están listos para reaccionar con los monómeros del grupo amino (AS) que están en los NCC funcionalizados.

Para iniciar la polimerización de injerto, se añadieron los NCC, la cantidad se fijó por el porcentaje de refuerzos requeridos, al reactor, manteniendo el flujo de nitrógeno gaseoso hasta el final de la reacción (5 h); la mezcla se agitó a una velocidad media moviendo, esta velocidad, se alcanza cuando se logra tener en movimiento las MFC y NCC, sin que estos salgan de la solución.

Cuando terminó la reacción, la solución se concentró en el rotavapor hasta un volumen del 5%, comparado con el original.

A continuación, se tomó una alícuota, para lavar las fibras dos veces con etanol y una vez con agua para eliminar los productos que no habían reaccionado y otras impurezas atrapadas en las fibras. El material restante se centrifugó y se secó a vacío (70 °C durante 2 h) para asegurar que se mantengan los porcentajes de NCC (no necesariamente todos se fijaron por medio de un enlace químico, sino que algunos estarán depositados sobre la superficie de la fibra).

Elaboración de materiales compuestos

Obtención de master batch de PLA injertado con AM (PLA-g-AM)

Para la preparación del PLA-g-AM, el PLA 2003 D fue secado en una estufa a vacío durante 24 h a una temperatura de 50 °C. Se prepararon 8 lotes, cada lote de 100 g, contenía 90% de PLA 2003 D, 2% de anhídrido maleico y 8% de peróxido de benzoílo. Se mezclaron y luego se extruyeron, en un equipo de extrusión de doble husillo de marca Brabender, el cual se acopló al plasticorder PLE 330. El perfil de temperaturas fue de 160, 165, 165 y 165 °C para las tres zonas del barril y para el cabezal respectivamente, la velocidad de giro fue de 8 rpm. El monofilamento continuo que salió pasó a una banda de transportación para enfriarse y posteriormente fue seccionado en pellets. Los pellets fueron etiquetados y colocados en un desecador a una temperatura constante para su caracterización. El material de PLA injertado con AM (PLA-g-AM) se caracterizó por titulación para obtener el porcentaje de AM.

Elaboración de materiales compuestos

Se elaboraron los materiales compuestos con PLA (3251 D) y el PLA-g-AM, con las MFC y los NCC dispersados al azar. Los materiales no estructurados se prepararon en una cámara de mezclado de tres zonas acoplada a un Plasticorder PLE330 Brabender. Primero se adicionó el PLA grado inyección y el PLA-g-AM en la cámara, se mezcló por 2 min a una velocidad de 50 rpm a 170 °C y posteriormente se adicionaron las MFC y se dispersaron durante 5 min. Finalmente se adicionaron las NCC y se dispersaron durante 5 min. Al material obtenido se le dio forma plana y posteriormente se fracturó criogénicamente, después se secó en una estufa a vacío a 60 °C durante 24 h y se almacenó en un desecador para ser utilizado en las caracterizaciones fisicoquímicas, mecánicas y dinámico-mecánicas. Los materiales estructurados, se prepararon de forma similar, pero con los refuerzos MFC-g-NCC de 1 o 5% correspondiente [50].

Para tener la concentración de AM deseada en los materiales jerárquicos, se determinó previamente el porcentaje del AM injertado en el PLA-g-AM y se hizo un balance de materia. La presencia del AM en los materiales jerárquicos estructurados y no estructurados, se caracterizó fisicoquímicamente por FTIR y TGA. Para evaluar el efecto de los NCC se usaron además de las técnicas mencionadas, micrografías SEM, DMA, DSC y ensayos mecánicos a flexión. El resumen de los materiales jerárquicos elaborados se presenta en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Materiales compuestos elaborados por medio de cámara de mezclado.

PLA (%)	AM (%)	MFC (%)	NCC (%)	MFC-g-NCC	Nomenclatura
100	0	0	0	0	PLA
97.5	2.5	0	0	0	PLA AM
80	0	20	0	0	PLA 20MFC
77.5	2.5	20	0	0	PLA AM -20MFC
77.5	0	20	1	0	PLA AM 19MFC
77.5	2.5	15	5	0	PLA AM 15MFC
77.5	2.5	0	0	20 (1% NCC)	PLA-AM-19-MFC-g-NCC1*
77.5	2.5	0	0	20 (5% NCC)	PLA-AM-15-MFC-g-NCC5*

* corresponden a los jerárquicos estructurados

Caracterización

Porcentaje de AM injertado en PLA-g-AM

El porcentaje de anhídrido maleico (AM) injertado se determinó por titulación empleando la Ecuación 2-1 [4, 13, 50].

$$MAH = \frac{(\text{Número de ácido})(PF_{AM})}{2(561)} \times 100 \quad \text{Ecuación 2-1}$$

Donde:

MAH es el porcentaje de anhídrido maleico injertado, PF_{AM} Es el peso formula del anhídrido y 561 es factor de conversión del peso equivalente del KOH.

El cálculo del número ácido se realiza de acuerdo a la ecuación 2-2

$$\text{Número de ácido} \left(\frac{mg_{KOH}}{g} \right) = \frac{(ml_{KOH})(N_{KOH})(PF_{KOH})}{\text{gramos de polimero}} \quad \text{Ecuación 2-2}$$

Análisis por Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Las muestras de estudio se secaron en una estufa a vacío a 60 °C durante 24 h y se analizaron en un espectrómetro FTIR marca Nicolet, modelo Protege 460 Magna (Nicolet Inst. Corp., Madison, WI, USA), utilizando una celda fotoacústica. Las condiciones del análisis fueron: 60 barridos, una resolución de 8 cm⁻¹ y una velocidad de 0.15 cm/s.

Esta técnica se utilizó para: evaluar del efecto en la cadena polimérica del injerto del AM sobre las cadenas de PLA y en la estructura de los NCC al injértales el AS.

Espectroscopia Raman

Con esta técnica se evaluó el efecto del injerto de los NCC-AS sobre la estructura de las MFC. Los espectros del Raman fueron colectados usando el InVia TM Raman Renishaw microscope tomando datos en el intervalo de 650 a 2000 cm⁻¹. Los análisis se hicieron de 500 a 3000 cm⁻¹ (forma extendida) y de 500 a 2000 cm⁻¹ (concentrada). Se utilizó el láser de 532 nm con una potencia del láser de 0.5% y una exposición de 100 ms.

Análisis termogravimétrico (TGA)

El comportamiento térmico de cada material fue analizado en un analizador termogravimétrico de la serie TGA 7 con un intervalo de temperatura de a 40–600 °C, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, con un ambiente de nitrógeno. Este análisis proporciona información sobre fenómenos físicos, tales como transiciones de fase, absorción, adsorción y desorción; así como fenómenos químicos que incluyen reacciones de descomposición térmica y reacciones de gas sólido (como las de oxidación o reducción) [59].

Con este método, se evaluó: el efecto del AM sobre la estabilidad térmica del PLA, y materiales compuestos de PLA con MFC, el efecto de la concentración de NCC al azar sobre los MC con matriz de PLA-g- AM y el efecto de injertar los NCC sobre las MFC en la degradación térmica de las MFC-g-NCC.

Morfología

Las imágenes de la superficie de fractura en tensión para los materiales compuestos jerárquicos se llevaron a cabo con un microscopio electrónico de barrido marca Jeol SEM modelo LV 500 operado a 20 kV, con las superficies cubiertas con oro.

Análisis térmico, por calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Los análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se realizaron con un calorímetro diferencial de barrido Perkin Elmer DSC7. Cada muestra de 5 a 10 mg de masa se selló en una cápsula de aluminio y se calentó bajo flujo de nitrógeno de 40 a 180 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, y se mantuvo a esta temperatura durante 1 minuto para borrar el historial térmico, posteriormente, la muestra se enfrió y se recalentó en las mismas condiciones. La temperatura de transición vítrea (T_g), de cristalización en frío (T_{cc}) y de fusión (T_m), así como las entalpías de fusión y cristalización en frío de las muestras se determinaron a partir de las segundas series de calentamiento. El porcentaje de cristalinidad de las etapas de fusión y cristalización en frío, así como la cristalinidad global del PLA y sus nanocompuestos se calcularon con las ecuaciones 2-3 y 2-4:

$$X_m = \frac{\Delta H_m}{(w_{PLA} \Delta H_m^0)} 100$$

Ecuación
2-3

$$X_{cc} = \frac{\Delta H_{cc}}{(w_{PLA} \Delta H_m^0)} 100$$

Ecuación
2-4

Donde:

X_m es la cristalinidad total

X_{cc} es la cristalinidad de cristalización formada en el calentamiento, y

ΔH_m y ΔH_{cc} son las entalpías de fusión y de cristalización respectivamente (J/g)

ΔH_m^0 es el calor de fusión normal para el PLA cristalino (93 J/g) [4]

w_{PLA} es la fracción de PLA en el material compuesto.

El análisis de la cristalización se realizó para: Evaluar el efecto sobre la cristalinidad del AM en el PLA y los M.C y el efecto sobre la cristalinidad de los NCC en M. C. con matriz de PLA-g-AM.

Caracterización dinámico-mecánica (DMA)

Las pruebas dinámico-mecánicas a flexión en función de la temperatura de los materiales compuestos se llevaron a cabo en un DMA de la marca Perkin Elmer con un barrido de temperatura de 0 a 170 °C, con una rampa de calentamiento de 5 °C/min y una frecuencia de 1 Hz/s.

Caracterización mecánica

Las propiedades mecánicas de los materiales compuestos se midieron utilizando una máquina de pruebas universales marca Shimadzu modelo AGS X 1kN con una velocidad del cabezal de 0.3 mm / min y una celda de carga de 1 kN. La prueba de tensión se realizó de acuerdo con la norma ASTM D 790, para pruebas de flexión en materiales compuestos y plásticos. Se analizaron al menos cinco muestras para cada material compuesto, y los resultados se presentan como un promedio para las muestras analizadas, además de las curvas representativas para cada material.

Capítulo 3

Resultados y discusión

Modificación superficial de los refuerzos

Funcionalización de los NCC con AS

La reacción química para la funcionalización de los NCC con AS se muestra en la Figura 3.1, la cual ocurre en tres pasos [13, 60].

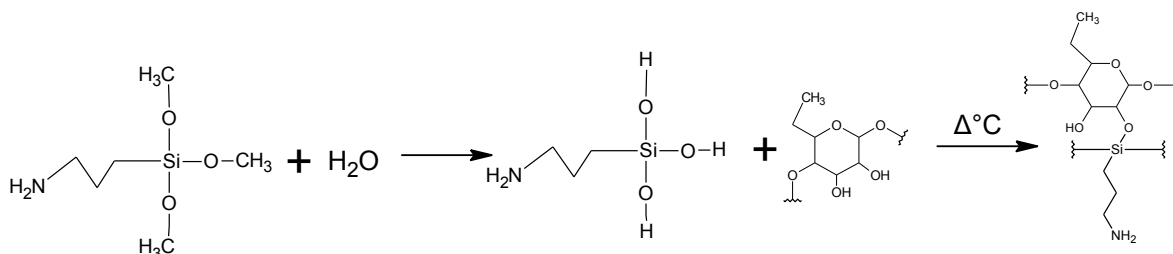
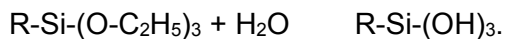


Figura 3.1 Reacción de condensación para depositar AS sobre los NCC.

La hidrólisis de aminosilano en solución acuosa para convertir la terminación etoxi en un alcohol y obtener el silanol es de acuerdo con la siguiente reacción:



Este paso, es inmediata y esta favorecido sobre la formación de polisiloxanos a temperaturas y pH bajos (pH~4).

La absorción del silanol para reaccionar por medio de puentes de hidrógeno sobres los grupos OH de los NCC ocurre también a pH bajo y bajas temperaturas y baja concentración de silano, en donde la condensación, ocurre a temperaturas altas para eliminar toda el agua generada durante la reacción para la formación de enlaces covalentes C-O-S-R.

En el tratamiento descrito anteriormente, algunos autores consideran únicamente que durante la liofilización se genera la reacción de condensación, mientras otros consideran que la reacción ocurre solo a altas temperaturas, entonces, para determinar si se depositó el AS sobre los NCC, se consideró lo siguiente: cuando se liofilizan los NCC centrifugados, se está retirando el agua del sistema y la reacción de condensación debería ocurrir. Para poder corroborar lo anterior, se analizó una muestra de los NCC funcionalizados, tal como salieron del liofilizador (NCC L), luego este material fue lavado (NCC LV), ya que el AS es totalmente soluble en agua. Otra muestra extraída del liofilizador, se secó durante 2 horas a 105 °C para

forzar la reacción de condensación con altas temperaturas y se lavó (NCC LC) [55]. A estas muestras se les hicieron las siguientes caracterizaciones: análisis elemental, FTIR, y TGA.

Con el análisis elemental, se pretendió determinar primero si los NCC contenían alguna cantidad de Nitrógeno y establecer si hubo algún aumento en la cantidad en las muestras después del tratamiento. Se usó FTIR, para determinar posibles cambios en la estructura de los NCC debido a la reacción de los NCC con el AS. El TGA se usó para saber si existe alguna variación en la estabilidad térmica de las fibras por efecto del AS depositado.

Análisis elemental

Tabla 3.1. Análisis elemental para los NCC con los diferentes tratamientos de AS.

Material/Elemento	NCC	NCC L	NCC LV	NCC LC
N	0.36	1.05	0.98	0.46
C	41.33	40.51	41.22	62.15
H	5.80	5.91	5.88	6.02
S	0	0	0	0

En la Tabla 3.1 se muestran los átomos de material obtenidos por el método CHONS, para Nitrógeno (N), Carbono (C), Hidrógeno (H) y Azufre (S). Como se puede observar, aunque hubo presencia de N en los NCC sin tratar, la cantidad obtenida para los diferentes tratamientos fue mayor, aún después del lavado para retirar el AS que solo se asentó en los NCC, sin llegar a reaccionar, teniendo mayor cantidad de N el material liofilizado sin lavar, el liofilizado con tratamiento a altas temperaturas y después el liofilizado lavado, considerando que la reacción de condensación se lleva a cabo a altas temperaturas para retirar la humedad, lo anterior sugiere que se logró funcionalizar los NCC con el AS [56].

Análisis por Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

En la Figura 3.2. se muestran los espectros de FTIR para los diferentes tratamientos de los NCC con AS. En la curva a) NCC, se pueden observar los picos representativos de la celulosa altamente cristalina, a 3340 cm^{-1} para el estiramiento del -OH, a 2900 cm^{-1} para el estiramiento -CH, el enlace doble de $=\text{CH}_2$ en el pico 1430 cm^{-1} y la vibración de la cadena para -C-O-C- en 1055 cm^{-1} , además del agua adsorbida por las fibras a 1630 cm^{-1} , mientras que el doblez para -OH y CH junto con C-C y C-O, están en 1380 , 1317 y 1258 cm^{-1} respectivamente [52, 61], en las curvas b), c) y d), se debería poder observar, además de los picos típicos de la celulosa, algunos picos correspondientes al AS, así, como el correspondiente al NH_2 en las

bandas cercanas a 1600 cm^{-1} y 798 cm^{-1} ; de acuerdo a reportes en la literatura [61], en este trabajo aparece un nuevo pico a 1545 cm^{-1} , por la presencia de los grupos amino en la fibra, el movimiento en la longitud de onda en el pico se puede atribuir a la formación de puentes de hidrógeno entre los grupos OH de las fibras de celulosa y el grupo NH_2 del AS [52]. Por otro lado, se puede observar que la banda de OH, muy prominente en los NCC, disminuyó por efecto de la reacción de condensación, pues pasaron de ser parte del enlace C-O-Si, que es la parte de la reacción que se lleva a cabo a altas temperaturas [53, 55, 56, 61].

En los espectros presentados en la Figura 3.2, los cambios observados son muy tenues, por lo que para magnificarlos se optó por realizar la sustracción del espectro normalizado de NCC a los espectros igualmente normalizados de los diferentes tratamientos de AS en las fibras, los cuales se presentan en la Figura 3.3, donde se presentan los espectros de la sustracción del espectro de NCC al de nanocrisales con AS liofilizados condensados y lavados (NCC-AS-LC) (a), el de NCC menos el espectro de los NCC con AS liofilizados y lavados (NCC-AS-LV) (b) y el espectro de la sustracción del NCC al de los NCC con AS liofilizados sin lavar (NCC-AS-L) (c). En el espectro a), se pueden observar claramente los picos a 1545 cm^{-1} correspondientes al NH_2 en lugar de la banda 1484 cm^{-1} , con el efecto de los puentes de hidrógeno formados con los OH de las fibras, mientras en la curva b y c, este pico está desplazado a 1562 cm^{-1} , debido a que no se ha realizado la reacción de condensación a altas temperaturas, también se pueden observar los picos en las bandas 1191 cm^{-1} y 1142 cm^{-1} correspondientes a los enlaces Si-O-Si y Si-O-C (carbono de la celulosa) [52, 55, 56].

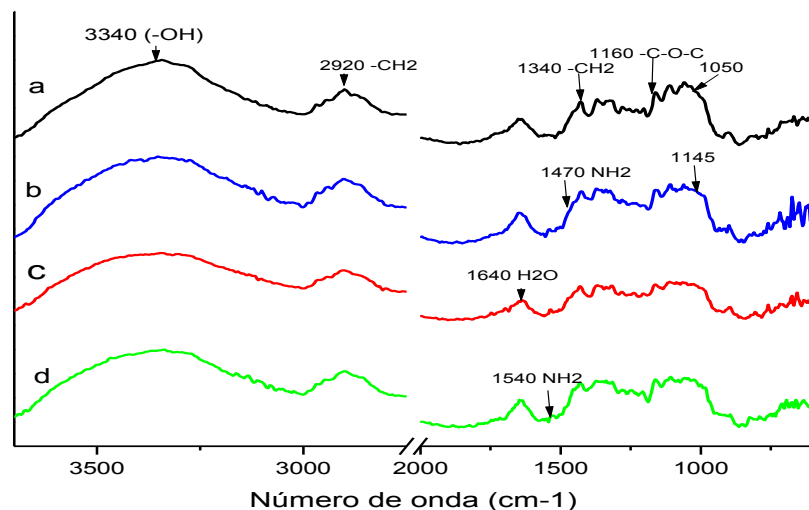


Figura 3.2. Espectros de FTIR para a) NCC, b) NCC-LV, c) NCC-LC, d) NCC-L.

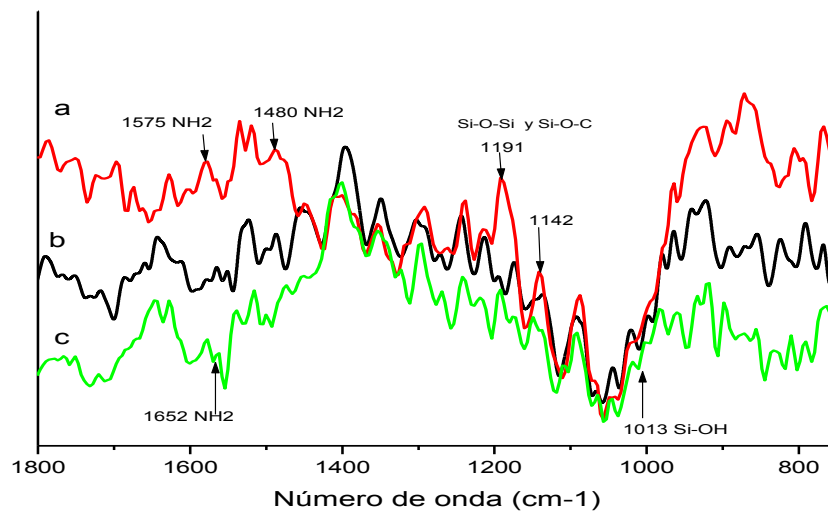


Figura 3.3. Sustracción del espectro de FTIR (región $1800\text{ cm}^{-1} - 800\text{ cm}^{-1}$) de NCC-AS-LC menos NCC (a), NCC-AS-LV menos NCC (b) y NCC-AS-L menos NCC.

Además, en la banda 1013 cm^{-1} , se observa el pico correspondiente al silanol formado durante la hidrólisis, el cual está presente ya que no se ha retirado toda el agua presente en las fibras. Lo anterior sugiere que, aunque se haya secado las fibras por medio de la liofilización, la reacción de condensación se debe de realizar a altas temperaturas para poder eliminar toda el agua y que se consuman los silanoles para formar las reacciones de policondensación en la superficie de la fibra [52, 55, 56, 61, 62].

Análisis Termogravimétrico (TGA)

Para corroborar que existen cambios en los NCC por la incorporación por medio de la reacción de condensación del AS, se realizó una caracterización termogravimétrica de las muestras de NCC.

En la Figura 3.4 se muestran las curvas de pérdida de masa para los diferentes NCC obtenidos, mientras que en la Tabla 3.2, se presentan los valores del porcentaje de pérdida de masa, donde se puede apreciar una diferencia significativa para NCC-LC, que es el material donde se realizó la reacción de condensación. Se observa que la pérdida de masa para los NCC analizados, comienza desde los $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, manteniendo la misma pendiente de pérdida de masa hasta una temperatura alrededor del $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ lo cual podría atribuirse a la evaporación del agua absorbida por las fibras, luego, esa tendencia cambia y se observa una pérdida de

masa mayor, para los NCC y NCC-LV, lo que puede sugerir que al no haber realizado la condensación a altas temperaturas el AS depositado en NCC-LV es muy bajo y se comporta como NCC, esta pérdida podría deberse al agua adsorbida que tienen las fibras. Los otros NCC, tienen una tendencia con menos pérdida de masa hasta los 170 °C, lo que podría atribuirse a que los puentes de hidrógeno que se formaron entre los -OH de los NCC y el grupo NH₂ sobre la superficie de la fibra. A partir de 170 °C, la pérdida de masa en las fibras sin el tratamiento a altas temperaturas tienen la misma tendencia de pérdida de masa, mientras que NCC-LC, presenta una marcada pérdida de masa hasta una temperatura de 282 °C y después la tendencia de la pérdida disminuye hasta 306 °C, donde vuelve a tener una fuerte pérdida de masa hasta 450 °C, lo cual se puede observar también en las curvas de la derivada Figura 3.5, en donde se observa la presencia de dos picos de degradación para el NCC LC (250 y 345 °C).

Se observa una disminución en estabilidad térmica, en el material NCC-AS-LC, donde se llevó a cabo la condensación a altas temperaturas, lo que podría deberse al efecto del AS, depositado en la superficie de los NCC. Para los NCC sin AS, se observa que tienen una pérdida de peso acelerada desde 270 hasta 309 °C, lo cual también se puede apreciar en las curvas de las derivadas y luego empieza a disminuir la pérdida hasta tener un residuo del 22%.

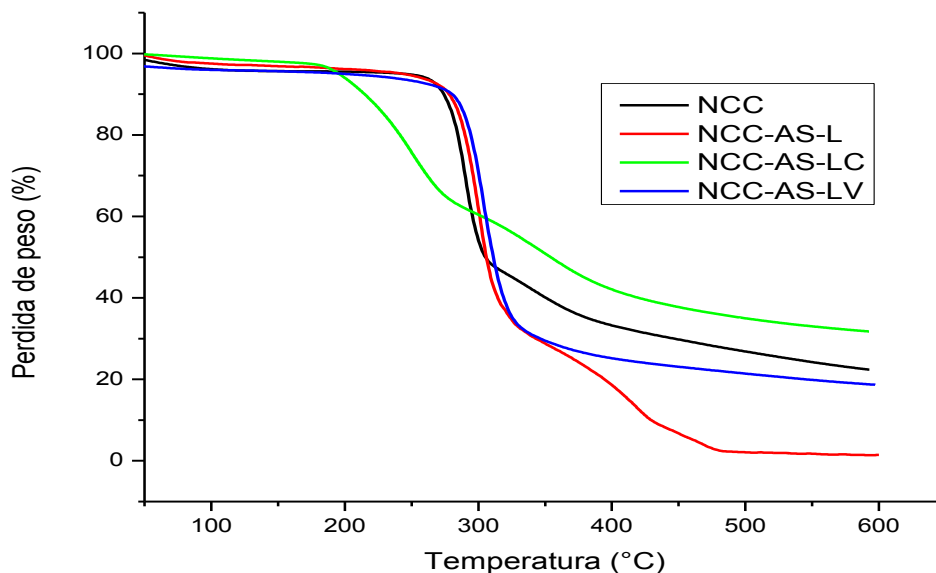


Figura 3.4. Termograma de los NCC con diferentes tratamientos de AS.

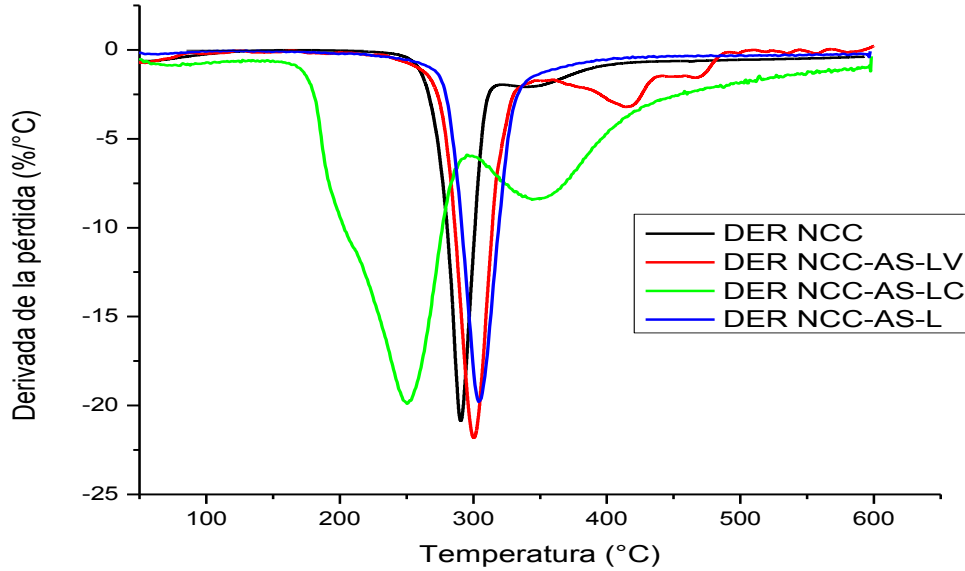


Figura 3.5. Derivada de los NCC con diferentes tratamientos de AS.

Tabla 3.2. Valores de temperatura para diferentes porcentajes de degradación para los diferentes NCC modificados.

MC/TEMP	T ₁₀ (°C)	T ₂₅ (°C)	T ₅₀ (°C)	T _f (°C)	T _{DER} (°C)	% RESIDUO
NCC	274	287	304	600	290	22
NCC-AS L	280	293	304	500	301	1.3
NCC- AS LC	215	251	353	600	248 y 345	31
NCC-AS LV	281	297	311	600	301	19

Cambios en la estabilidad térmica de los NCC por la incorporación del AS

Análisis termogravimétrico (TGA)

Cuando, se llevó a cabo el injerto del AS sobre los NCC, se observó una disminución en la estabilidad térmica de las NCC con el AS condensado a temperaturas de 50 °C a vacío, por lo que se procede a verificar que ese comportamiento puede estar ocurriendo, esto es importante, pues si disminuye la temperatura de degradación de los NCC funcionalizados, al procesarlos con el PLA a temperaturas alrededor de 170 °C, éstos pudiesen sufrir una degradación importante y perder parte de sus propiedades mecánicas, lo que implica un efecto

negativo sobre los materiales compuestos. Los materiales que se analizaron se presentan en la Tabla 3.3.

Varios autores mencionan que la reacción de condensación del AS se lleva a cabo cuando se elimina el agua que se forma por la ruptura de los puentes de hidrógeno que se formaron durante la adsorción del silanol en la fibra [55, 56, 61]. En estas curvas se puede apreciar que todas las fibras sufrieron una pequeña pérdida de peso alrededor de 100 °C debido al agua que contienen las fibras.

Tabla 3.3. Descripción de materiales para evaluar la estabilidad térmica de los NCC funcionalizados con AS.

Descripción	Nomenclatura
Nanocristales de celulosa prístinos	NCC
Nanocristales con AS liofilizados sin lavar	NCC AS L
Nanocristales con AS liofilizados, condensados (50 °C a vacío)	NCC AS L C
Nanocristales con AS liofilizados, condensados (50 °C a vacío) y lavado para retirar el AS que no reacciona.	NCC AS L C L

En la Figura 3.6 y en la Figura 3.7, se puede observar la curva de pérdida de peso y su derivada para los distintos NCC funcionalizados. En esta, se observa que los NCC prístinos, presentan una degradación en dos etapas, este comportamiento es similar al reportado en otros trabajos [61], donde menciona que la primera etapa que comienza a 262 °C por la degradación de grupos sulfonados amorfos formados durante la hidrólisis y la segunda por la ruptura de cristales no sulfonados que inicia a 315 °C, la curva de la derivada de la pérdida de peso muestra que la degradación máxima ocurre a 290 °C y 347 °C respectivamente, los valores de temperatura presentan alguna variación a los reportados en la literatura, pero esto se puede atribuir a la diferencia en el origen y el método de preparación de los NCC [63].

Las curvas de los NCC con tratamiento silano, presentan comportamientos diferentes entre sí, la que solo se liofilizó, presenta una degradación en tres etapas primero una similar, hasta los 300 °C al de NCC prístinos, pero después presenta dos etapas más de pérdida de peso iniciando a los 350 °C y 424 °C y con una derivada de 417 °C y 468 °C respectivamente, estas etapas podrían deberse a la degradación del AS, mostrando un comportamiento como si fuera la degradación de dos materiales diferente(NCC y AS).

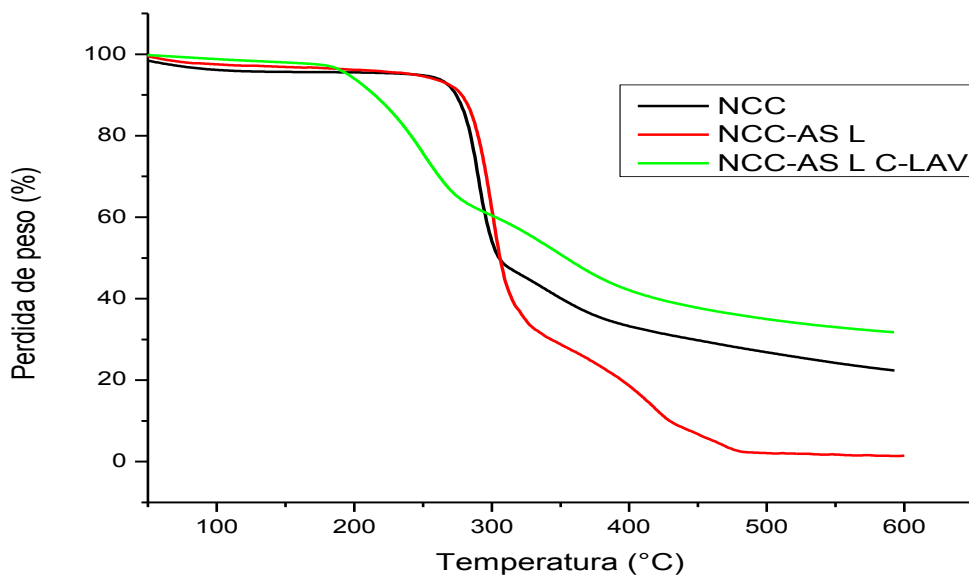


Figura 3.6 Pérdida de peso con respecto a la temperatura de los NCC con diferentes tratamientos de AS.

La curva NCC con la condensación de los AS en la estufa de vacío, presenta dos etapas en la degradación la primera comienza alrededor de 190 °C y otra a los 295 °C, y con temperaturas de máxima pérdida de masa a 247 °C y 349 °C respectivamente. La primera caída de peso podría ser por la ruptura de puentes de hidrógeno entre la celulosa y el grupo amino (NH₂) del silano. La segunda etapa de pérdida de peso es muy similar a la de la celulosa, por lo que podemos suponer que se está comportando como un solo material.

En cuanto a los residuos de carbón al final de la prueba los NCC y NCC AS L C LAV, son de 22 y 33% respectivamente, mientras que para el NCC AS L fue de solamente el 2%. En la Tabla 3.4, se puede observar en estas curvas, que los NCC, presentan un comportamiento similar a los de las curvas ya discutidas, presentando alguna pequeña variación en las temperaturas de los diferentes porcentajes de degradación. Los otros materiales igual presentan semejanzas con los anteriores con las etapas bien definidas y con una temperatura de degradación bien definida a los 190 °C para los NCC con AS condensado en la estufa de vacío, sin lavar y lavados.

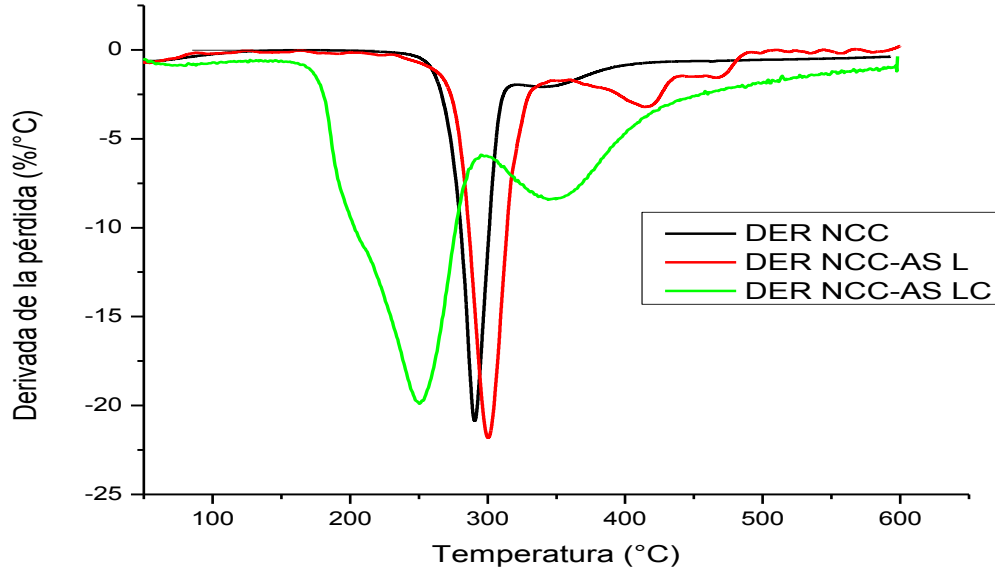


Figura 3.7 Derivada de la pérdida de peso de los NCC con diferentes tratamientos de AS.

Tabla 3.4. Valores de temperatura para diferentes porcentajes de degradación para los diferentes NCC modificados.

MC/TEMP	T ₁₀ (°C)	T ₂₅ (°C)	T ₅₀ (°C)	T _f (°C)	T _D (°C)	% RESIDUO
NCC	274	287	304	600	290	22
NCC AS L	280	293	304	500	301	20
NCC AS L C	199	211	338	600	202	17
NCC AS L C LAV	215	251	353	600	248 y 345	31

Para corroborar la disminución en la estabilidad térmica de los NCC AS L C LAV, se preparó un nuevo lote de NCC funcionalizados con la técnica utilizada previamente y se caracterizó con TGA. Para este material, las curvas de pérdida de masa se presentan en la Figura 3.8 y las de la derivada de pérdida de peso con respecto a la temperatura en la Figura 3.9.

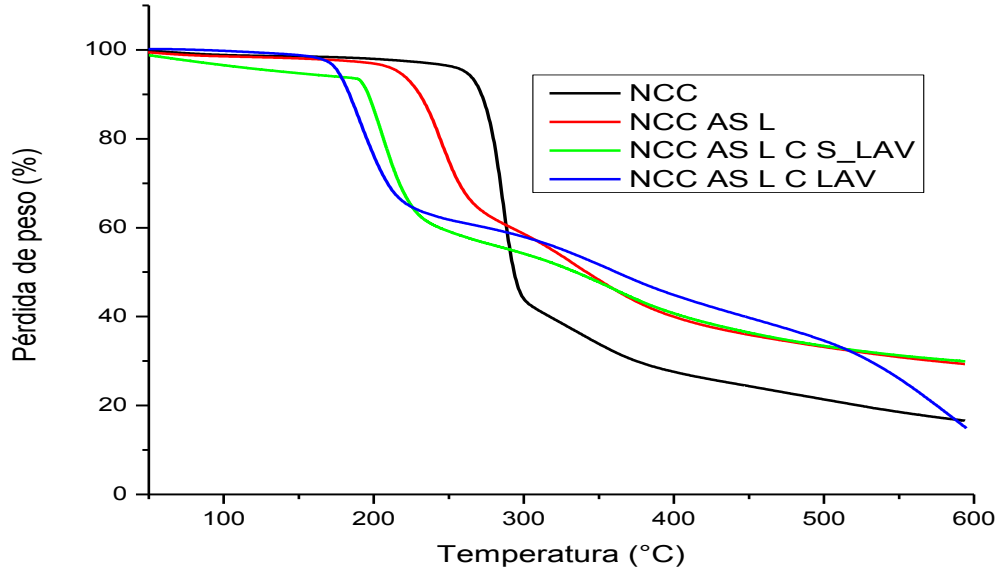


Figura 3.8. Porcentaje de la pérdida de masa de los NCC con diferentes tratamientos de AS.

Se puede observar en estas curvas, que los NCC, presentan un comportamiento similar a los de las curvas ya discutidas, presentando alguna pequeña variación en las temperaturas de los diferentes porcentajes de degradación. Los otros materiales igual presentan semejanzas con los anteriores con las etapas bien definidas y con una temperatura de degradación bien definida a los 190 °C para los NCC con AS condensado en la estufa de vacío, sin lavar y lavados.

En la Figura 3.9, se pudo observar una tendencia en las temperaturas de las velocidades máximas de degradación, con el siguiente orden: NCC AS L C LAV < NCC AS L C S_LAV < NCC AS L < NCC.

Con lo anterior se puede pensar en usar los NCC AS LC, ya que, aunque, el liofilizado consiste en retirar agua del material, es necesario el tratamiento térmico, para que pueda llevarse a cabo la reacción de condensación y por lo tanto que se formen enlaces covalentes en la funcionalización de los NCC.

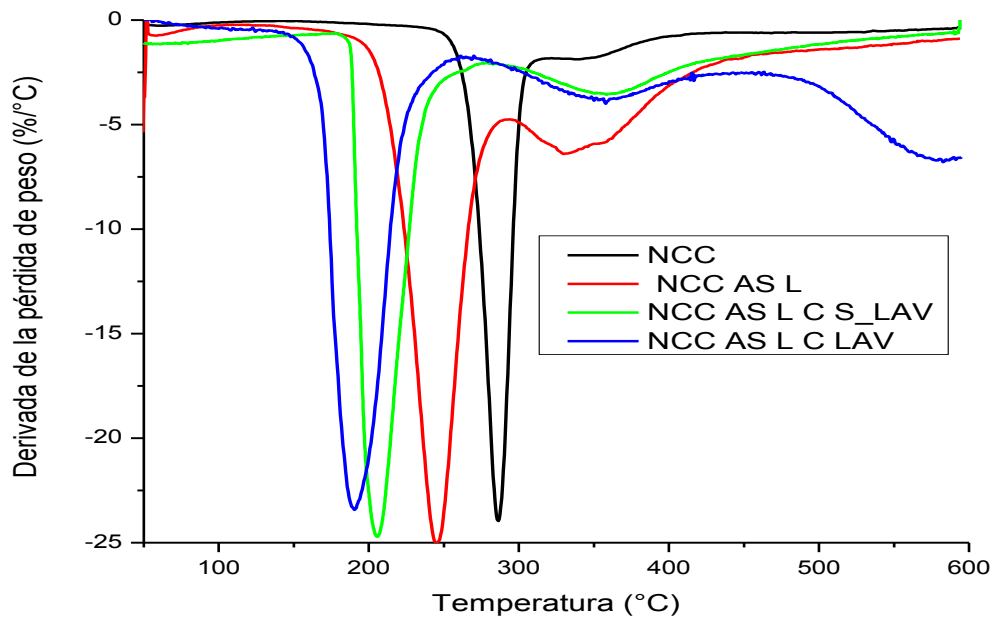


Figura 3.9. Derivada de los NCC con diferentes tratamientos de AS.

Injerto de NCC-AS sobre las MFC (formación de material jerárquico estructurado)

Una vez que se deposita el AS sobre las microfibras de celulosa, para que el organosilano funcione como un puente entre los NCC y las MFC, se debe de hacer una reacción que fije estos NCC-AS sobre las MFC y formar la fibra estructurada MFC-g-NCC.

Uno de los métodos que se han usado para llevar a cabo la reacción de polimerización del organosilano con las MFC, es un proceso en el que la transferencia de electrones de los grupos hidroxilo de celulosa a los iones CAN crea un radical libre de unidades de anhidroglucosa de la molécula de celulosa. De hecho, este mecanismo supone que el sitio de injerto es el enlace escindido C₂-C₃ de la unidad de anhidroglucosa que genera un grupo carbonilo y un radical libre que inicia la polimerización de los monómeros de AS, el mecanismo simplificado de la reacción se presenta en la Figura 3.10. Esta reacción por apertura de cadena está basada en un trabajo de E. Yilmaz et al [57], donde se realizó una escisión de la cadena del quitosano, en el estudio de la oxidación de la cadena por medio de Ce⁺⁴ y su posterior polimerización.

En este caso, la polimerización, se hizo por apertura del anillo, generando un radical libre en la cadena de las MFC, este ataca al grupo NH₂, que pierde un hidrógeno; formando un nuevo radical que a su vez, puede reaccionar con el radical previamente formado en la cadena de las MFC, de esta forma si el enlace se forma con el carbono del radical que contiene al grupo OH, se podría esperar la formación de grupos amida en la polimerización del órgano-silano,

donde en un extremo estarán los NCC y del otro las MFC. Para determinar si los NCC-AS se injertaron sobre las MFC, se usó espectroscopía Raman, tratando de encontrar los cambios en la estructura de las fibras y TGA para evaluar el efecto del injerto de los NCC en su degradación térmica.

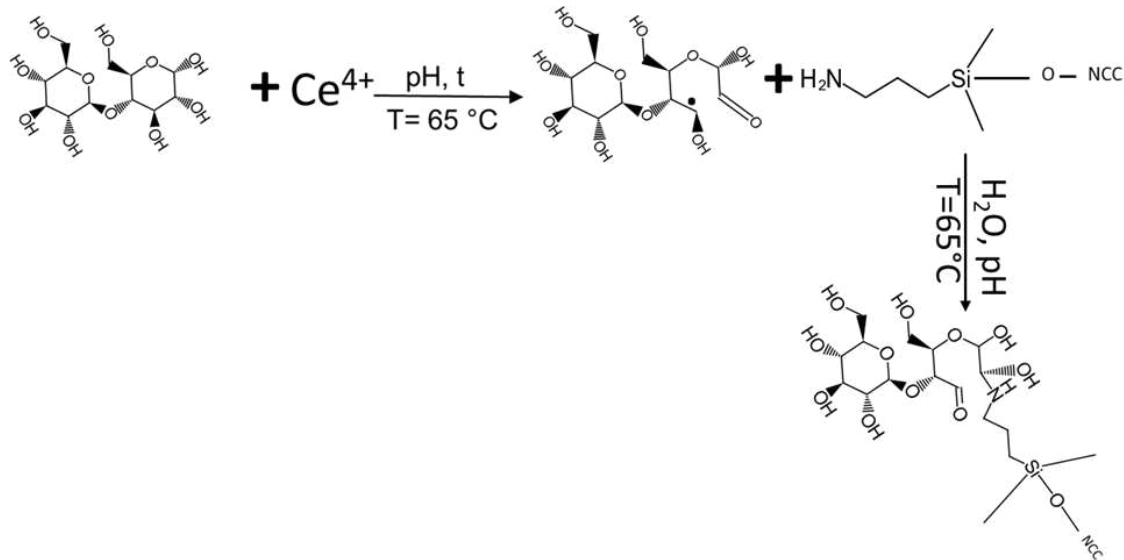


Figura 3.10. Esquema simplificado de la reacción del injerto de NCC-AS sobre las MFC [58].

Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman se ha usado en el análisis de la estructura de la celulosa debido a su sensibilidad y a la posibilidad de evaluar la cristalinidad del material celulósico. En la Figura 3.11, se presentan los espectros de las MFC (curva a) y de la MFC-g-NCC (curva b), en donde en ambos espectros se puede observar picos característicos de la celulosa. En la banda 495 cm^{-1} , se presentan bandas correspondientes a la hemicelulosa que, aunque a las MFC, se le ha reducido por efecto propio de la reacción de hidrólisis para su obtención, aún presenta pequeñas bandas, la banda 1096 cm^{-1} , presenta un pico que se asigna a los enlaces C-C y C-O de los anillos de la estructura representativa de la celulosa, 1150 cm^{-1} correspondiente al estiramiento de la cadena C-O y en 1740 cm^{-1} correspondiente al carbonilo [57, 64]. En el espectro b), se pueden observar algunos picos que no estaban presentes originalmente en las MFC, como la 1689 cm^{-1} , correspondiente al enlace C=O, el 1645 cm^{-1} , el 1410 cm^{-1} , del enlace C-N, todos propios del grupo funcional amida. También se aprecian algunos picos correspondientes al grupo amino, como el del pico en 1200 cm^{-1} y 778 cm^{-1} , del enlace NH_2 del grupo amino [65].

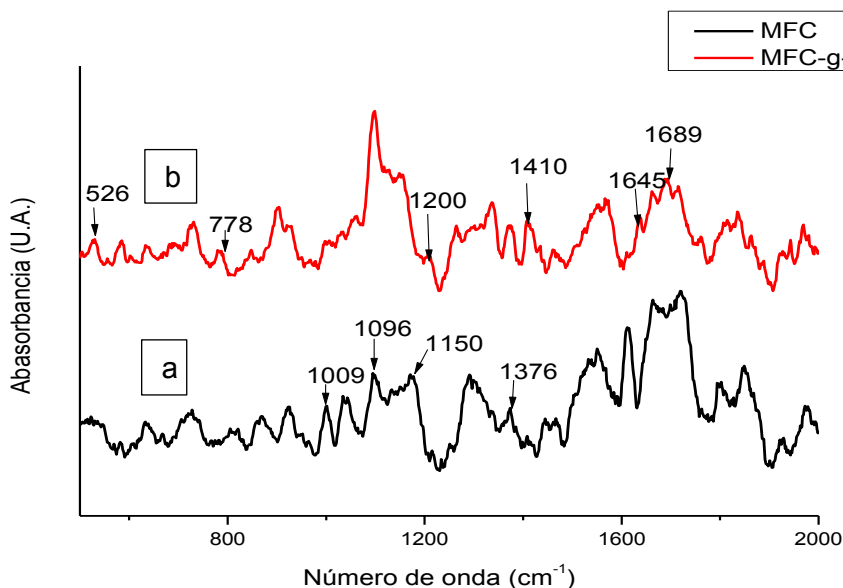


Figura 3.11 Espectros Raman para: a) MFC y b) MFC-g-NCC.

Además de los picos ya mencionados, también se pudo apreciar algunas diferencias en la apariencia de los espectros en donde a mayor cristalinidad mayor intensidad en algunas bandas específicas, esto se puede observar el pico como los de las banda 495 cm^{-1} de la hemicelulosa, que disminuye al injertar los NCC, altamente cristalina además de la banda 1096 cm^{-1} que se intensifican cuando se añaden los NCC altamente cristalinos [66, 67].

Efecto del injerto de NCC-AS sobre la degradación térmica de las MFC (TGA)

En la Figura 3.12 y Figura 3.13, se presentan las curvas de pérdida de peso y las derivadas de pérdida de peso para los NCC-AS, MFC-g-NCC y MFC, respectivamente. Como ya se mencionó, los NCC-AS, presentan una degradación en dos etapas, en donde la primera caída de peso se puede deber a la degradación de NH_2 presente en los NCC ($190\text{ }^\circ\text{C}$ y $295\text{ }^\circ\text{C}$), mientras que las MFC, presenta mejor estabilidad térmica, debido a que la ruptura de los enlaces glucosídicos absorbe gran cantidad de energía ($300\text{ a }350\text{ }^\circ\text{C}$). Se pudo observar que para la fibra de con los NCC injertados tenemos un corrimiento hacia la izquierda de la temperatura inicial de degradación, así como de la temperatura de máxima pérdida de peso, lo que podría atribuirse al efecto de la menor velocidad de degradación térmica de los NCC con respecto a las MFC, lo cual puede ser un indicio de que existen enlaces químicos que unen los NCC con las MFC. Por otra parte, se hubiese esperado que se presenten dos etapas en la degradación de las MFC injertadas, más el hecho de que solo fue el 1% de NCC injertado

y que la segunda temperatura de degradación máxima de los NCC coincide con la de las MFC, estas podrían estar sobrepuestas.

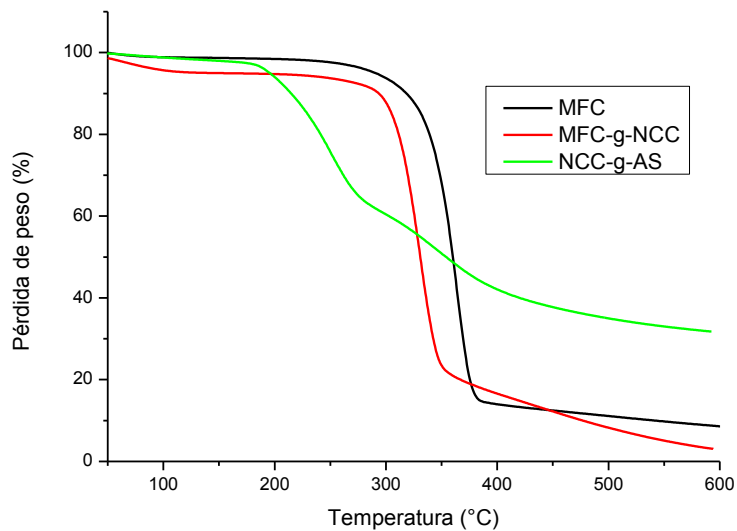


Figura 3.12 Gráfica de la pérdida de peso con respecto a la temperatura de MFC, MFC-g-NCC y NCC-AS.

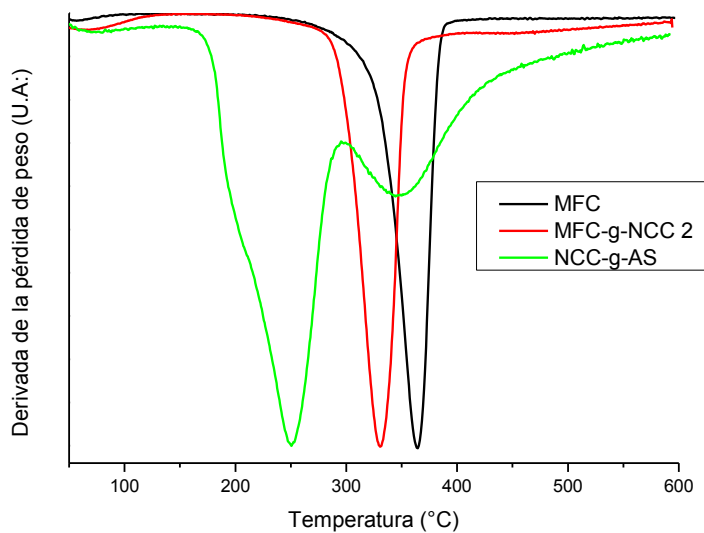


Figura 3.13. Derivada de la pérdida de peso con respecto a la temperatura de MFC, MFC-g-NCC, NCC-AS.

Morfología de las MFC injertadas con NCC (MFC-g-NCC)

La microscopía óptica de barrido se utilizó para observar si se presentaban cambios en la superficie de las MFC, cuando se injertan sobre ésta los NCC. Considerando que los NCC, tienden a formar aglomerados, a pesar de que se aplicaron diferentes técnicas para separarlos, se puede considerar que cuando se injerten sobre las fibras serían los aglomerados NCC y de esta manera los podríamos observar en el microscopio. En la Figura 3.14a, se presentan las micrografías de las MFC sin ningún tratamiento, donde se puede observar que la superficie es rugosa, pero bien definida con algunas fibrillas que sobresalen en la superficie y que son típicas de este tipo de fibras, la suavidad de la superficie tiene un efecto negativo sobre las propiedades interfaciales entre la fibra y una matriz ya que impide la unión física, este tipo de fibras se observa cuando se han tenido tratamientos químicos que eliminan, permitiendo tener una estructura más cristalina [4, 68, 69, 70].

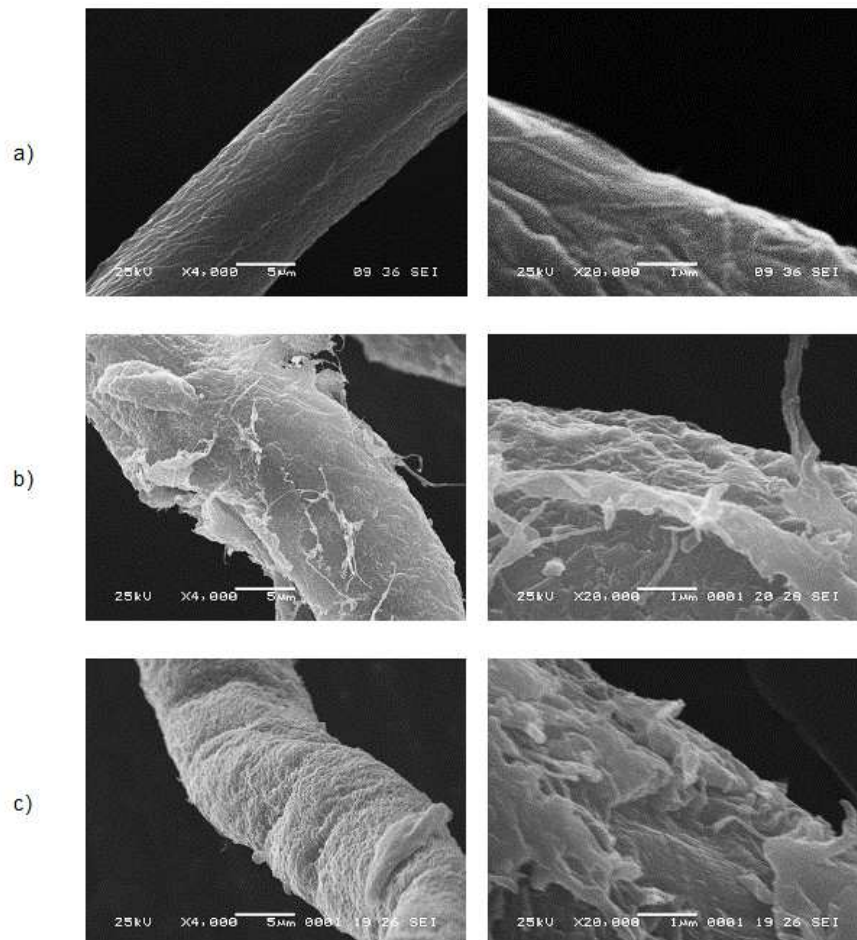


Figura 3.14 Microscopías para las microfibras de celulosa a) MFC pristinas, b) MFC injertadas con 1% de NCC y, c) MFC injertadas con 5% de NCC.

En la Figura 3.14b, se presentan las micrografías de cuando se injertaron los NCC sobre las microfibras y se observa que la superficie tiene aglomerados de NCC sobre su superficie, este enclavamiento sobre las MFC, ya ha sido observado, más la dispersión que tuvieron sobre la fibra fue más homogénea al crecer directamente los NCC sobre las fibras de celulosa por medio de cultivos microbianos [6, 71]. En la Figura 3.14c, se puede observar que las MFC están completamente recubiertas con los NCC y al hacer otro acercamiento, se observa que los NCC cubren un área importante de las MFC, observaciones similares se encuentran reportadas en la literatura [69], cuando hizo una deposición de NCC por medio de electroforesis. Un aspecto importante para que se aprecie el efecto como refuerzo de los NCC, sería dispersar adecuadamente además de que tengan una dirección adecuada [70]. En este caso se puede observar que los NCC, se aglomeraron sobre las fibras y no estaban en ninguna orientación específica.

Una vez que se tienen los diferentes refuerzos, se procede a la elaboración de los diferentes materiales compuestos, los no estructurados, con las cargas de NCC dispersas al azar directamente sobre la matriz y los jerárquicos estructurados con los NCC injertados sobre las MFC, ambos materiales tendrán como agente de acoplamiento AM. Se evaluó el efecto del AM sobre los materiales compuestos, también los de la inclusión de los.

Caracterización de PLA-g-AM

Conocer la concentración del PLA injertado es relevante, pues con este dato podremos hacer los balances de materia necesarios para mantener constante la concentración de AM en todas las mezclas de material que lo contengan.

Determinación de porcentaje de AM en el PLA maleado.

Sustituyendo valores en las ecuaciones Ecuación 2-1 y Ecuación 2-2.

$$\text{Número de ácido} \left(\frac{mg_{KOH}}{g} \right) = \frac{(62.78)(0.0596)(56.1)}{4.822} = 43.583 \left(\frac{mg_{KOH}}{g} \right)$$

$$MAH = \frac{(43.583)(98)}{2(561)} \times 100 = 3.406\%$$

De acuerdo con la ecuación anterior, el porcentaje de AM obtenido es 3.4%.

Materiales Jerárquicos no estructurados

En los materiales jerárquicos no estructurados, no se tiene un control sobre la ubicación de los micro y nanorefuerzos y, por sus dimensiones, el material se podría considerar isotrópico, si

es que se logra una buena distribución de estos refuerzos en la matriz, pues se debe considerar que este tipo de refuerzos tienen la tendencia a formar aglomeraciones, por lo que para mejorar la dispersión se aplicaran cargas cortantes por medio de un plasticorder y una cámara de mezclado, además de la funcionalización de la matriz con AM.

Análisis por Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Efecto de AM sobre el PLA y los materiales compuestos con fibra

El injerto del AM sobre el PLA se realizó en un extrusor de doble usillo con altas temperaturas (120 °C) para lograr una buena mezcla, con un agente iniciador de la reacción (peróxido de benzoilo), esta reacción se realiza en tres pasos como se observa en la Figura 3.15 [13, 72, 73]. Conocer la reacción es relevante, pues se puede saber cuáles son los enlaces que se forman y detectar en la región del infrarrojo correspondiente.

A temperaturas de alrededor de 120 °C, el peróxido de benzoilo produce radicales libres que atacan las moléculas de PLA, formando macroradicales de PLA. Las moléculas de anhídrido maleico reaccionan con los macroradicales de PLA formando el injerto de anhídrido maleico-PLA (PLA-AM) El grupo carbonilo reacciona posteriormente para formar enlaces covalentes entre el anhídrido maleico y los grupos OH de la superficie de la celulosa.

En la Figura 3.16 se observan los espectros de FTIR del PLA y PLA AM, PLA 20 MFC y PLA AM 20 MFC. En la curva a), correspondiente al PLA puro, se pueden observar los picos característicos correspondientes al PLA, 2998 cm^{-1} correspondiente a la vibración del estiramiento asimétrico de C-H; un fuerte pico de absorción característico del grupo C=O en 1750 cm^{-1} ; los picos de vibración de estiramiento de C – O – C del PLA fueron a 1190 cm^{-1} y 1130 cm^{-1} para el enlace C-C [4, 13, 72, 74]. En la curva b), se presenta el espectro de PLA-g-AM, se puede observar un pico a 3604 cm^{-1} , correspondiente a los grupos -OH del AM, la vibración de flexión fuera del plano el pico del enlace H-C seguido del alqueno =C-H en la banda de 3090 cm^{-1} , así como el pico de la vibración de C=C a 1600 cm^{-1} , (los cuales están presentes en el espectro de AM puro) [13, 74]. Se observan también algunos cambios en la apariencia de las curvas como un incremento en el pico de 1756 cm^{-1} el cual corresponde al estiramiento de C=O correspondiente succinato formado durante el injerto del anhídrido maleico y en 2834 cm^{-1} para el =C-H [72]. Además el pico de alqueno en 3090 cm^{-1} del PLA-AM, no se observa en el de PLA, lo cual puede ser una evidencia del injerto en las cadenas de PLA [13].

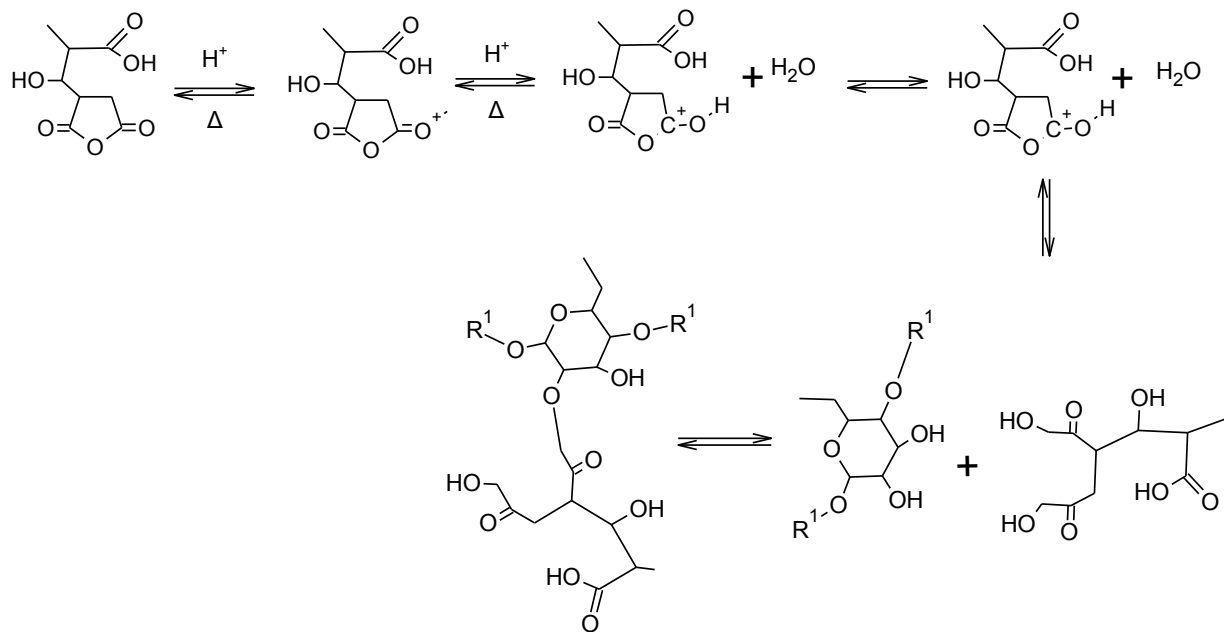


Figura 3.15 Representación esquemática del injerto por radicales libres del anhídrido maleico al PLA.

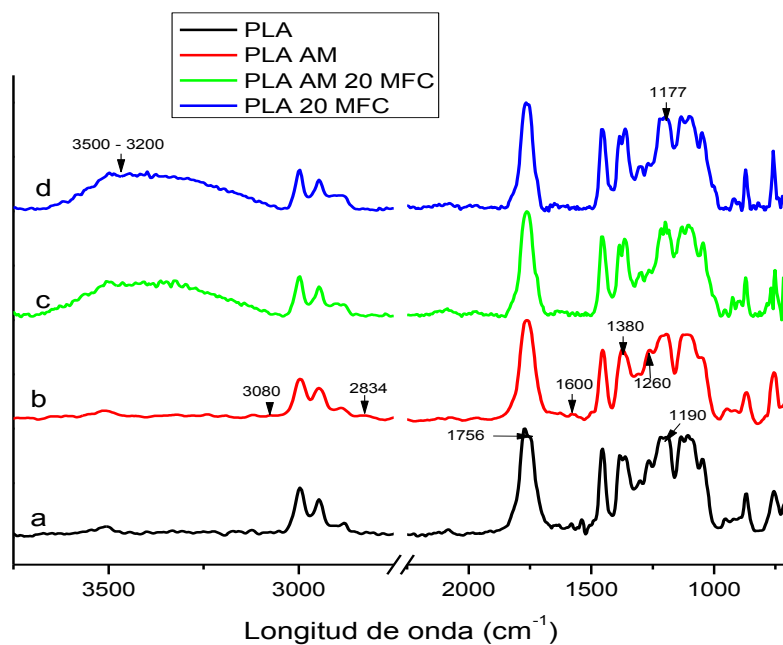


Figura 3.16. Espectros de FTIR para a) PLA, b) PLA-AM, c). PLA 20MFC y b) PLA AM 20MFC.

En la curva c) correspondiente al material compuesto de PLA 20 MFC, se observan, bandas alrededor de 3500 a 3300 cm^{-1} y de 3000 a 2850 cm^{-1} que se atribuyen al grupo de estiramiento -OH y al estiramiento -CH, respectivamente, característicos de la celulosa, también se observan picos característicos del PLA como los de 1760, 1360 cm^{-1} , correspondientes a los enlaces C=O y C-O-H respectivamente, representativos del PLA. En la curva b) se presenta el espectro del material compuesto PLA AM 20 MFC apreciándose los mismos picos representativos de la celulosa y el PLA, con la aparición de algunos picos nuevos, los de 2888 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} , que se aprecian en la curva de PLA AM [4, 74].

En la zona de 3500 cm^{-1} a 3200 cm^{-1} , se observa que el material compuesto con MFC muestran una curva en la zona de 3650 a 3150 cm^{-1} debido a la humedad absorbida por los -OH de la celulosa, mientras que estos son escasos en el PLA y el AM. Los picos 2997 y 2888 cm^{-1} , correspondientes a los grupos metilo se observa claramente en los espectros, aunque el de 2888 cm^{-1} está mejor definido para los que tienen AM. Estos resultados sugieren que se llevó a cabo el injerto del AM en las cadenas de PLA [4, 74].

Análisis termogravimétrico (TGA)

Efecto de la funcionalización de PLA con AM

Las curvas de la pérdida de masa para el anhídrido maleico (AM), PLA, PLA AM, PLA 20 MFC y, PLA AM 20 MFC, se presentan en la Figura 3.17 y en la Figura 3.18, las derivadas de la pérdida de peso con respecto a la temperatura para los materiales compuestos. El resumen de los datos de degradación con respecto a la temperatura se presenta en la Tabla 3.5, donde, se presentan algunas temperaturas a diferentes porcentajes de degradación, 10, 25, 50% de pérdida de peso, T_r , donde el porcentaje de pérdida se vuelve constante, temperaturas de mayor velocidad de degradación (T_D) y $\%_r$ que es el porcentaje de residuos de carbón para los materiales al final de la prueba.

En la Figura 3.17, se observa que para el AM, la degradación ocurre en una solo etapa con pérdidas de peso desde los 50 °C, acelerándose para alcanzar la máxima velocidad de degradación alrededor de 125 °C, lo que concuerda con la temperatura a la cual se producen radicales libres para llevar a cabo la reacción de injerto sobre el PLA [75] continuando la degradación hasta consumirse totalmente, sin dejar residuos a los 145 °C. En las curvas de PLA y PLA AM, no se observan pérdidas de masa alrededor de 100 °C debido al carácter hidrofóbico de ambos materiales y a que fueron secados previamente. La pérdida de masa de estos materiales presenta un comportamiento típico de una degradación térmica de un solo paso [76], empieza alrededor de 220 °C y concluye cerca de 350 °C. El PLA AM, presenta una

mayor pérdida de peso, probablemente por la evaporación de agua adsorbida en el material o a pequeñas moléculas volátiles del AM, esta diferencia se mantiene con temperaturas mayores para el PLA puro, hasta que se consume todo el material en 332 °C para el PLA mientras que para PLA AM fue de 316 °C, mostrando una mayor estabilidad térmica para el PLA, lo que sugiere que puede haber una disminución en la cadena del PLA por efecto del injerto de AM, además del efecto de nucleación del AM que no reacciona [2 y 6, 76, 77]. Para estos materiales el porcentaje de los residuos de carbón fue de 0%, por lo que la degradación fue del 100%.

En la Figura 3.18, se aprecia también como la degradación es en un solo paso, con una temperatura de degradación máxima en 316 y 297 °C para el PLA y el PLA AM respectivamente, lo que confirma la idea de la reducción de las cadenas por efecto del injerto de AM.

Efecto de las MFC en el PLA AM

En la Figura 3.17, se presentan las curvas de pérdida de peso para los materiales MFC, PLA 20 MFC Y PLA AM 20 MFC. La pérdida de peso para las MFC empezó desde los 50 °C, hasta los 150 °C, se puede atribuir a la evaporación de la humedad. La pérdida de peso entre 150 a 250 °C, muestran la depolimerización de las estructuras no celulósicas como la hemicelulosa (ruptura de enlaces glucósidos) y el agua adsorbida por las fibras. A temperaturas entre 300 y 350 °C, ocurre la degradación de las α -celulosas absorbiendo una gran cantidad de energía. Esto revela que la estructura amorfa y la cristalinidad de la celulosa, están relacionadas en la degradación de la muestra, también indica que la muestra cristalina tiene una alta estabilidad térmica. Las etapas de degradación para las MFC corresponden a la evaporación y remoción de agua adsorbida, el rompimiento de los enlaces glucosídicos de la celulosa llegando a la formación de H₂O y CO₂, alcanos y otros hidrocarburos derivados, que ocurre a temperaturas entre 230 y 370 °C. Después de 380 °C, los productos de la descomposición tienen una baja degradación [78]. Estas etapas se pueden observar en la derivada de pérdida de masa para las MFC (Figura 3.18), en donde se observa una pérdida de peso al inicio por el agua y luego en 250 la degradación de las hemicelulosas y las α -celulosas. Por otra parte, la curva de pérdida de peso no llega a estar constante pues a las temperaturas de la prueba, no se logró la degradación de los materiales constituyentes de la celulosa, además que esta formación de ceniza está relacionada con el contenido de hemicelulosa en el material.

Para los materiales compuestos, ambos presentan una misma tendencia en la pérdida de masa desde 50 °C a 150 °C, debido, primero, a la evaporación de la humedad superficial de las fibras (110 °C) y al agua adsorbida por material durante el procesamiento (150 °C), el

aumento en la temperatura para evaporar esta agua se debe a que se reacomodan las cadenas poliméricas y se libera la humedad. La tendencia en pérdidas de masa continúa similar para los dos materiales hasta los 240 °C, donde la degradación de en el PLA AM 20 MFC es más alta, lo que sugiere un menor tamaño en las cadenas por efecto del injerto del AM. A los 330 °C, en donde las tendencias vuelven a ser iguales lo cual se puede atribuir a la degradación la celulosa. Después de 370 °C no se presentan más pérdidas en ambos materiales. El residuo de carbón para estos materiales es de 3.5%, debido a la presencia de celulosa.

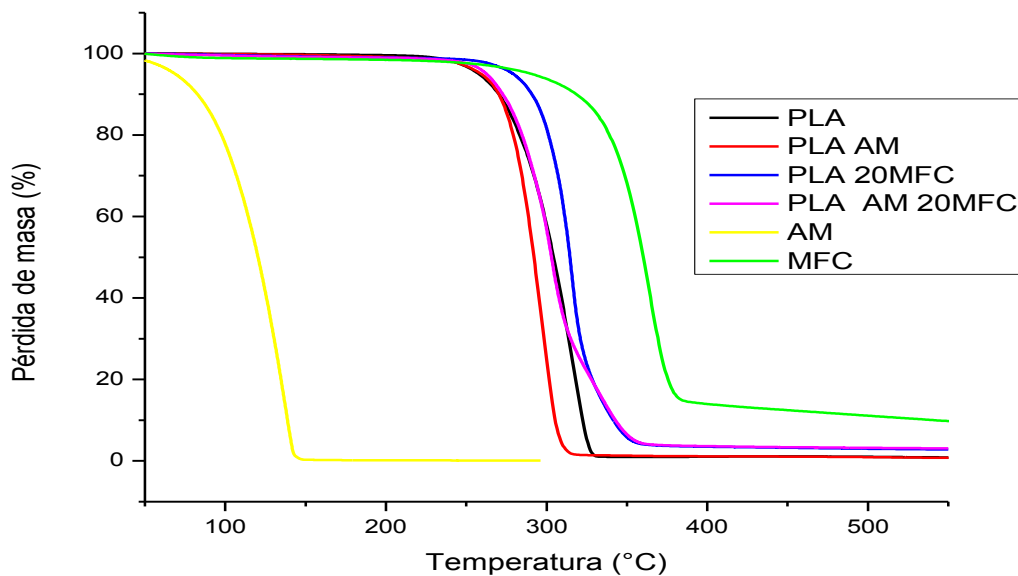


Figura 3.17. Termogramas del AM, PLA, PLA AM, PLA 20 MFC, PLA AM 20 MFC y MFC.

En la Tabla 3.5, se muestran las temperaturas de diferentes porcentajes de pérdida de peso para los materiales con y sin AM, que contienen fibra. Se observó que los materiales que contiene las fibras se degradan a mayores temperaturas lo que sugiere que estas mejoran la estabilidad térmica de los materiales.

Por otro lado los materiales que contienen AM, presentan temperaturas de degradación menores respecto a los que no lo tienen, lo que concuerda con lo mencionado por [4, 13], reforzando la idea de la reducción en el peso molecular del PLA por la reacción de radicales, necesaria para injertar el AM, pues al formar macroradicales en las cadenas de PLA estas se rompen quedando más pequeñas, además de una disminución ocasionada tanto por el

procesamiento como por la incorporación de la fibra y la nucleación formada por el AM que no reaccionó.

En la Figura 3.18, las derivadas de la pérdida de peso para los materiales compuestos, se observa que la degradación es en dos etapas, la primera esta se puede asignar a la matriz, pues la temperatura a la que empieza la segunda caída de degradación corresponde a la temperatura final de los materiales sin fibra, y otra para las fibras.

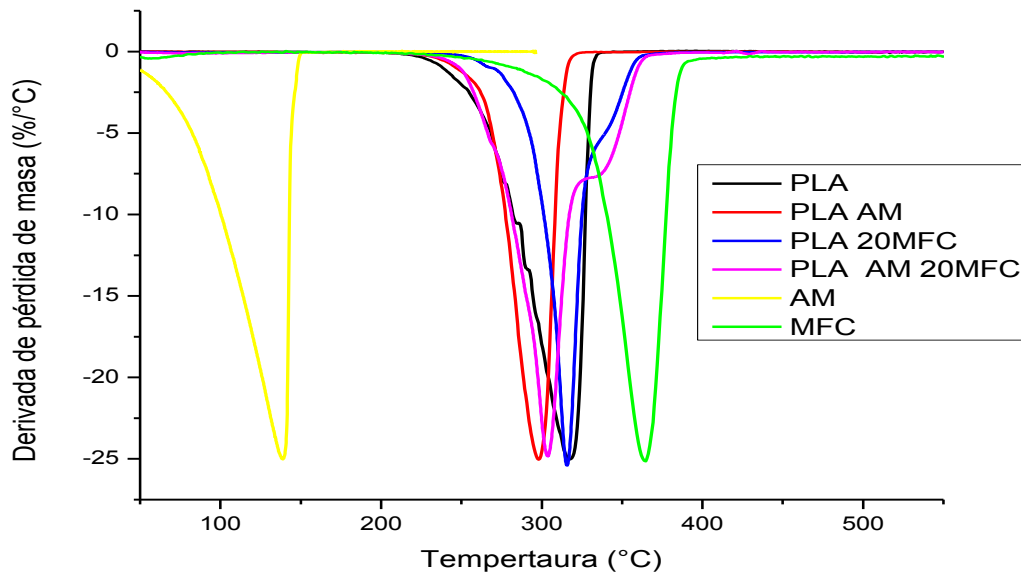


Figura 3.18. Derivada del PLA, PLA AM, PLA 20 MFC, PLA AM 20 MFC y MFC.

Tabla 3.5. Valores de temperatura a diferentes porcentajes de degradación de los materiales obtenidos.

Muestra	10%	25%	50%	T _r (°C)	T _D (°C)	Masa Residual (%)
AM	82	102	120	147	138	0
PLA	270	292	303	329	316	0
PLA AM	270	285	292	315	296	0
PLA 20 MFC	290	307	314	360	316	3
PLA AM 20 MFC	273	292	303	360	303	3

Efecto de la adición y concentración de NCC

En la Figura 3.19, se presentan las curvas de pérdida de masa de los materiales compuestos con y sin NCC, PLA-g-AM, PLA AM 20 MFC, PLA AM 19 MFC, PLA AM 15 MFC, donde los materiales de 19 MFC y 15 MFC, contienen 1 y 5% de nanocristales de celulosa, para conservar el 20% en peso de los refuerzos del material. Como se puede observar, la pérdida de peso de los materiales comienza antes de las 100 °C, que podría deberse a la evaporación de agua superficial de los materiales compuestos, teniendo mayor pendiente los materiales que contienen celulosa, lo que sugiere que estos absorben mayor cantidad de agua, mientras que para el PLA injertado con AM la pendiente es más suave. La pérdida de peso que continua después de los 100 °C hasta aproximadamente los 150 °C correspondería al agua adsorbida por la fibra durante su procesamiento y por lo tanto solo se puede liberar cuando existe una mayor movilidad en las cadenas del material compuesto, para el PLA sin fibra no se observan cambios en este intervalo de temperaturas [4]. Después de 150 °C, la pérdida de masa es muy similar para todos los materiales hasta aproximadamente 200 °C en donde se observa que hay un cambio en el comportamiento de la degradación, pues los materiales que tienen NCC empiezan a tener mayor pérdida de peso con respecto al PLA-AM y el PLA AM 20 MFC, sugiere que los NCC (los cuales aumentan la viscosidad durante el procesamiento) con lo que podrían afectar y disminuir aún más el tamaño de las cadenas de PLA [4, 13], esto también se puede observar en las curvas de la derivada de pérdida de masa.

La tendencia de degradación se conserva, pero el PLA AM, vuelve a cambiar alrededor de los 270 °C, empezando a perder peso de forma más acelerada, mientras que para los materiales con los refuerzos de fibras la tendencia continúa, lo que podría deberse a que estos proporcionan una mayor estabilidad térmica para los materiales. Después de 280 °C, la degradación del PLA AM continúa acelerando para tener una velocidad de degradación mayor a todos los demás materiales compuestos. Otro cambio en la velocidad de degradación se observa a 310 °C en donde la velocidad de degradación disminuye para los materiales reforzados, mientras que el PLA AM continua con la misma tendencia, hasta 315 °C donde termina la degradación de PLA AM, mientras que los otros materiales alcanzan la última degradación hasta los 370 °C aproximadamente [4, 13].

En la Figura 3.20, se presentan las curvas de las derivadas para el PLA y los materiales compuestos, donde se puede observar que la degradación ocurre en dos etapas para los materiales con refuerzos, la primera atribuible a la degradación del PLA y algunos volátiles de las MFC y NCC y la segunda asociada a la degradación de las fibras celulósicas. También se

puede observar qué, la temperatura a la que inicia la degradación es mayor para los materiales que no contienen los NCC, presentándose en un intervalo entre 296 y 303 °C.

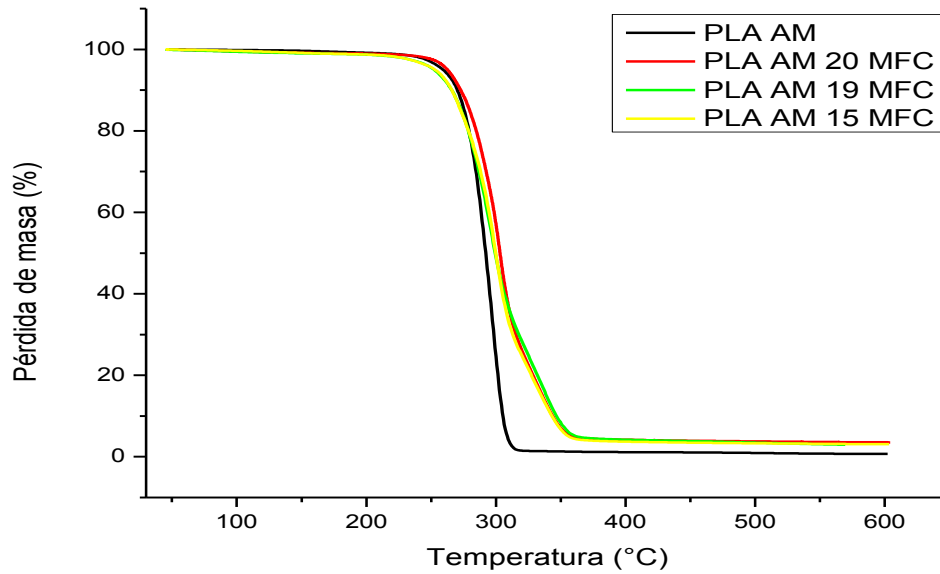


Figura 3.19 Ternogramas de PLA m AM y los materiales compuestos PLA AM 20 MFC y PLA AM 19 MFC Y PLA AM 15 MFC.

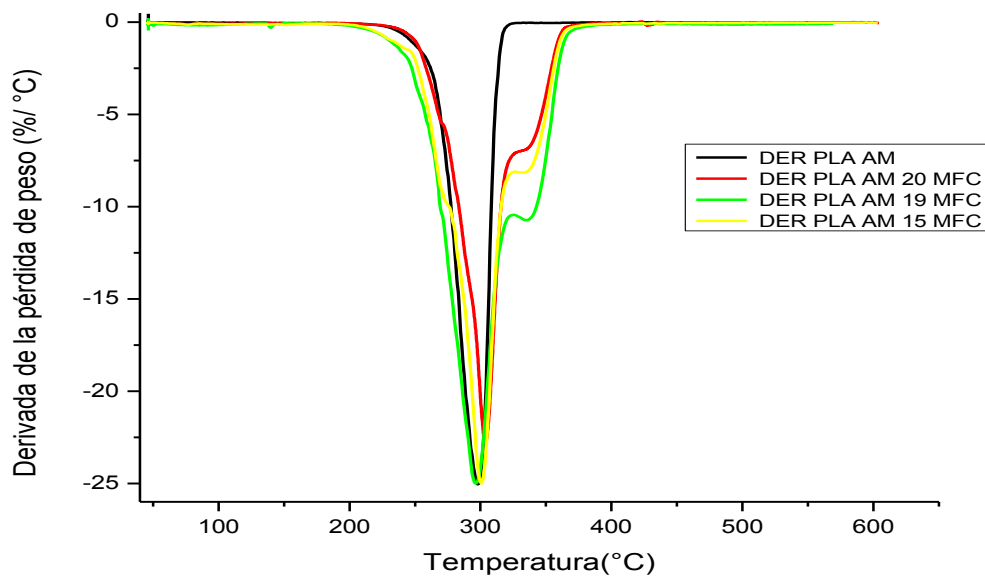


Figura 3.20. Derivada de PLA m AM y los materiales compuestos PLA AM 20 MFC y PLA AM 19 MFC Y PLA AM 15 MFC.

En la Tabla 3.6, se presentan las temperaturas para diferentes porcentajes de pérdida de masa de los materiales compuestos. La incorporación de las MFC mejoró la estabilidad térmica del material, pero la adición de NCC no genera un cambio significativo, e incluso disminuyó la temperatura cuando hubo una degradación del 10%, solo se aprecia una mejoría después de una pérdida del 25% con un aumento en la temperatura y se vuelve significativa en la T_r en donde se observan diferencias de más de 45 °C, lo que se puede atribuir a la presencia del AM. Además se observa que se genera la formación de residuos con la incorporación de la fibra, lo que sugeriría un efecto retardante al fuego en la matriz [4].

Tabla 3.6. Valores de temperatura a diferentes porcentajes de degradación para el PLA AM y los materiales compuestos de PLA-AM, MFC y diferentes concentraciones de NCC.

MC/TEMP	T10 (°C)	T25 (°C)	T50 (°C)	Tr (°C)	TD (°C)	% RESIDUO
PLA AM	270	282	292	315	297.3	0
PLA AM 20 MFC	272	289	302	360	303.7	3.54
PLA AM 19 MFC	265	284	298	360	296	3.54
PLA AM 15 MFC	265	284	298	360	300.7	3.54

Análisis de las propiedades térmicas usando DSC

Efecto del agente de acoplamiento (AM) sobre las propiedades térmicas del PLA

Se analizaron las curvas del segundo calentamiento para la evaluación de las propiedades térmicas de los materiales. En la Figura 3.21 se presentan los termogramas obtenidos para PLA, PLA AM, PLA 20 MFC, PLA AM 20 MFC, respectivamente. En estos se puede observar que todos los materiales muestran tres transiciones características del PLA, transición vítrea, cristalización en frío y fusión [73], sus datos correspondientes se presentan en la Tabla 3.7.

La temperatura de transición vítrea (T_g) es un fenómeno complejo que depende de varios factores, como la estructura química, la interacción intermolecular, la flexibilidad de la cadena y el peso molecular del material.

En la Figura 3.21 y en la Tabla 3.7, se puede observar que la T_g , del PLA AM se desplaza hacia la izquierda con respecto al PLA, lo cual puede deberse a la disminución en el tamaño de las cadenas poliméricas del PLA por efecto de la escisión de las cadenas durante la reacción de injerto del AM que se lleva a cabo por radicales libres [79]. Sin embargo, para los materiales compuestos con MFC con y sin AM, se puede observar que la T_g del PLA AM 20 MFC, es más alta que para el material compuesto que no tiene AM, lo que sugiere que una

menor movilidad de las cadenas moleculares debido a la reacción de esterificación en la interfase fibra/polímero [74].

Por otra parte, los picos exotérmicos que representan la cristalización en frío (T_{cc}), para estos materiales, obtenida durante segundo ciclo de calentamiento, se deben a la reorganización de los dominios amorfos en regiones cristalinas debido al aumento de la flexibilidad macromolecular y la movilidad de la cadena al aumentar la temperatura [4]. Al comparar las T_{cc} del PLA y la del PLA AM, se pudo observar que no se presentaron cambios significativos en la temperatura, aunque se hubiese esperado que el PLA AM se desplace hacia la izquierda, debido al seccionamiento de las cadenas de PLA durante el injerto del AM, el porcentaje de AM es 2.5% con respecto a la fibra, por lo que su porcentaje en toda la matriz es mínimo. Si comparamos las T_{cc} para los materiales que contienen refuerzos con y sin el AM, se observa un comportamiento similar, es decir el AM, no tiene una influencia directa sobre las T_{cc} , al menos en las concentraciones manejadas, ya algunos autores han manejado distintos % de AM y mencionan que porcentajes bajos de AM no tienen una influencia en la T_{cc} , mientras que porcentajes altos (5%), actúan como un plastificante [74]. Más al comparar las T_{cc} para los materiales con y sin refuerzos, se puede observar un desplazamiento hacia la izquierda lo cual sugiere que las fibras celulósicas actúan como agentes nucleantes y por tanto la cristalización se manifiesta a temperaturas más bajas [59].

El valor de T_{cc} de los materiales compuestos disminuyó para los que contienen fibras con respecto al PLA AM y PLA, lo que podría deberse al efecto de nucleación de las fibras sobre la cristalización del materia compuesto [73, 76].

Se observó que la temperatura de fusión (T_m) para todos los materiales tiene un doble pico, T_{m1} y T_{m2} , este comportamiento es probablemente debido a la pérdida de alineación de la cadena y la pureza conformacional de la matriz de PLA durante el proceso de mezcla en fundido, además, el pico del hombro a una temperatura más baja T_{m1} se asigna para una estructura cristalina menos perfecta o desordenada o una disminución en el tamaño de los cristalitos, por lo que podría asignarse como una transición α' [76].

Por otra parte, el valor más alto de T_{m2} se encontró en los materiales que no contienen AM, lo que podría atribuirse a la formación de una estructura cristalina más perfecta [4, 80]. En cuanto a la fracción de cristalinidad de fusión de los materiales X_m , fue muy similar y se sabe que esta depende además de los agentes de nucleación, el tamaño de las cadenas poliméricas, de la velocidad de calentamiento, de tal forma que mientras más baja sea esta rampa, esto permite mayor tiempo para el acomodo de cadenas [76].

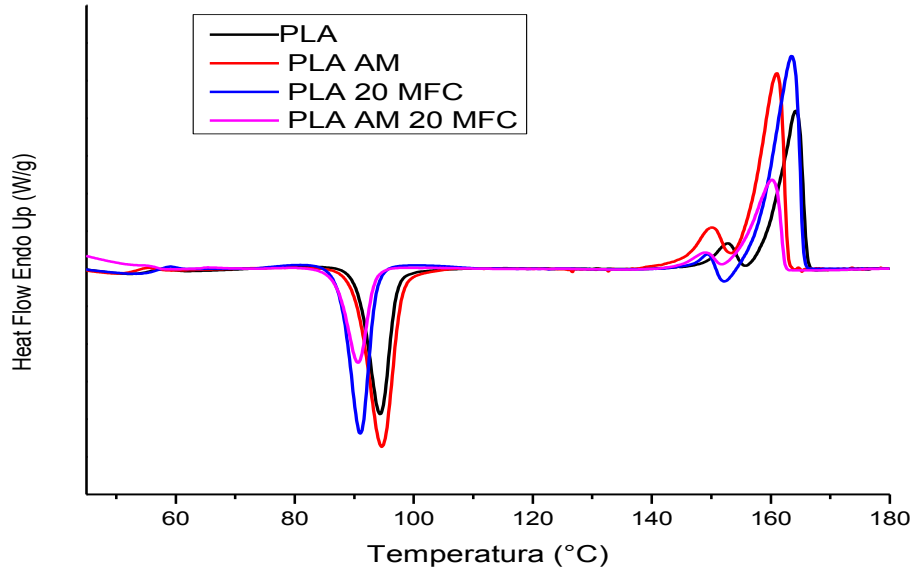


Figura 3.21. Curvas de DSC, segundo calentamiento para PLA, PLA-g-AM y materiales compuestos con y sin AM.

Tabla 3.7. Resultados del segundo calentamiento para PLA, PLA-g-AM y materiales compuestos, incluyendo los que tienen NCC con y sin AM.

Mat/T	T_g	T_{cc}	T_{m1}	T_{m2}	X_{cc}	X_m
PLA	53.2	94.2	151.1	162.2	32.74	40.3
PLA AM	51.5	94.6	149.9	160.9	36.9	41.2
PLA 20 MFC	52.6	91.3	149.6	163.3	34.1	40.2
PLA AM 20 MFC	54.8	90.1	149.5	161.0	33.3	30.3
PLA AM 19 MFC	52.6	88.10	148.75	160.60	23.40	33.33
PLA AM 15 MFC	51.9	86.43	146.53	157.52	24.05	26.88

Efecto de la presencia y concentración NCC sobre las propiedades térmicas del material jerárquico no estructurado

En la Figura 3.22 se muestran las curvas de absorción de calor con respecto a la temperatura para los materiales compuestos no estructurado con diferentes concentraciones de NCC. En la Tabla 3.7, se presentan las diferentes propiedades térmicas de los diferentes materiales compuestos, donde se puede ver que el valor de la temperatura de transición vítrea (T_g) para los materiales con cargas de NCC son ligeramente mayores que para el PLA AM, debido al efecto de la esterificación entre la fibra y los refuerzos [74]. En cuanto a la T_{cc} , se puede observar

que se presenta una tendencia a disminuir conforme aumenta la concentración de los NCC, lo que puede ser indicativo del efecto de nucleación de los NCC [80, 81].

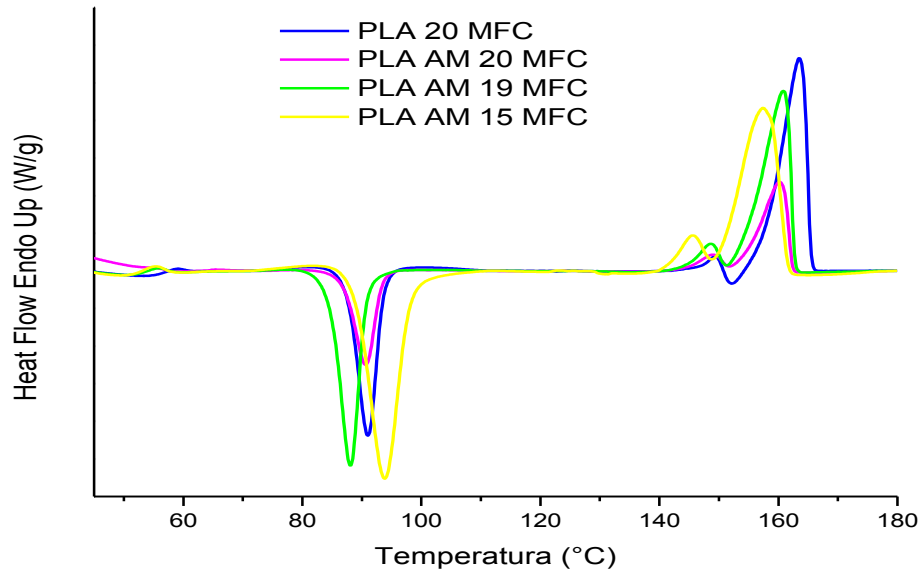


Figura 3.22. Análisis de DSC para los materiales compuestos con y sin NCC y del PLA-g-AM.

Las temperaturas de fusión de los materiales, T_m , presentan también un doble pico. Podemos ver en la Tabla 3.7, que los valores de las T_m son similares para los materiales de PLA 20 MFC y PLA 19 MFC, que contiene 1% de NCC. Tal vez por la baja concentración de NCC, no se observa un efecto significativo. Mientras que para los que contienen 5% de NCC, el desplazamiento hacia la izquierda con respecto a los que no tienen es más significativo, lo que indica que NCC favorece la nucleación y el crecimiento de cristales en la superficie [81].

En cuanto al porcentaje de cristalización, se observan diferencias significativas, pues mientras que para los materiales sin NCC, esta es similar, cuando se compara con los que tienen NCC, hay una disminución que pasa de un 40% a un 33% y 26% cuando se la añade 1% y 5% respectivamente, con picos menos definidos, lo que sugiere que la calidad de los cristales formados es menos perfecta que en los otros materiales, lo que podría atribuirse a la concentración de los NCC, que actúan como agentes de nucleación [4, 80, 82], lo que quizá se deba también a la interacción de los NCC con el PLA, pues está bajando aún más la velocidad de cristalización, es decir, aunque son agentes nucleantes, también disminuyen la tasa de crecimiento de los cristales.

Caracterización mecánica a Flexión

El comportamiento mecánico de un material es la respuesta de su estructura cuando este es sometido a diferentes cargas o esfuerzos, algunos de los más representativos son, cuando el material se somete a esfuerzos de flexión y nos proporciona información acerca de la del módulo de Young del material, resistencia, esfuerzo máximo y la deformación que puede llegar a sufrir antes de la ruptura.

Se hicieron pruebas mecánicas con esfuerzos a flexión al material para evaluar el efecto que tiene el injerto del AM sobre las propiedades la matriz de PLA y en el material compuesto, también se evalúa el efecto sobre estas propiedades de la sustitución de un porcentaje de las MFC, por NCC. En la Figura 3.23 y en Figura 3.24, se presentan las barras con error del módulo y resistencia máxima a flexión de los materiales con y sin reforzamiento, donde se observan errores relativamente amplios, lo que puede deberse fibras no se pudieron distribuir uniformemente durante la fabricación del material, lo que puede ser un área de oportunidad cuando se quiera preparar materiales a escala industrial [35, 83].

Efectos del AM, sobre los materiales compuestos

En la Figura 3.23, se observa que el módulo del PLA es de 3 GPa y que disminuye cuando se le injerta el AM (2.37 GPa), que puede ser por la reducción en el tamaño de las cadenas durante el injerto del AM, aunque las diferencias no son significativas, además del efecto de plastificación que podría ocasionar el AM que no reaccionó [13].

Se Pudo ver también que cuando se preparó el material compuesto de 20% de MFC sin AM, el módulo disminuyó con respecto al PLA puro, pasó de 3 a 2.8 GPa, esto puede ser indicativo de una interacción débil entre los refuerzos y la matriz, además de los posibles efectos debidos al modo de procesamiento [15, 84].

En cuanto a los módulos en los materiales compuestos con 20% de MFC, con y sin AM, en donde se observó una mejora del 33% al pasar de 3.83 GPa para el material compuesto que no tiene agente de acoplamiento (PLA-g-AM) a 3.78 GPa cuando se adiciona al preparar el material, con lo que se puede considerar que una mejor la distribución e interacción entre los refuerzos y la matriz lo que aumenta la transferencia de esfuerzos de la matriz a los refuerzos, lo que presupone la formación de una mejor interface fibra-matriz [13, 31, 83].

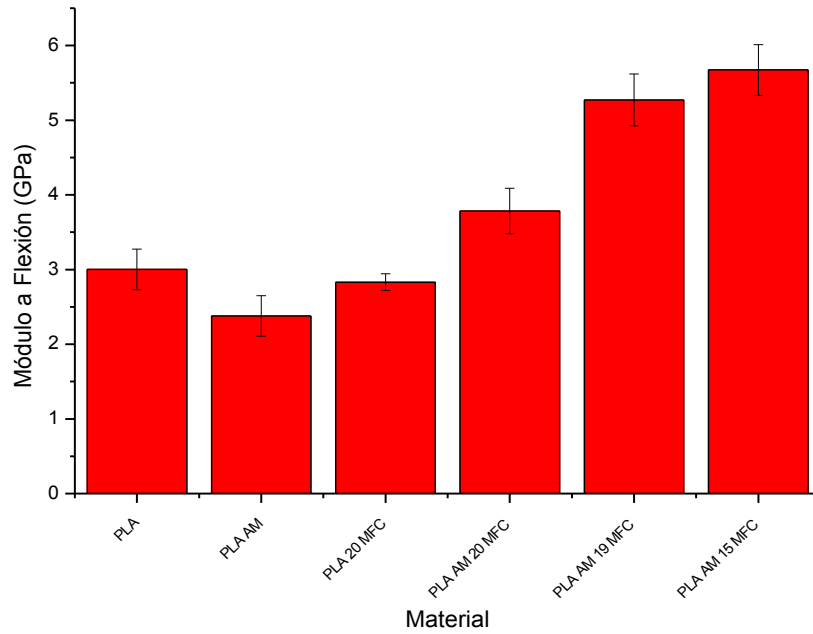


Figura 3.23 Barras del módulo a flexión de los materiales compuestos.

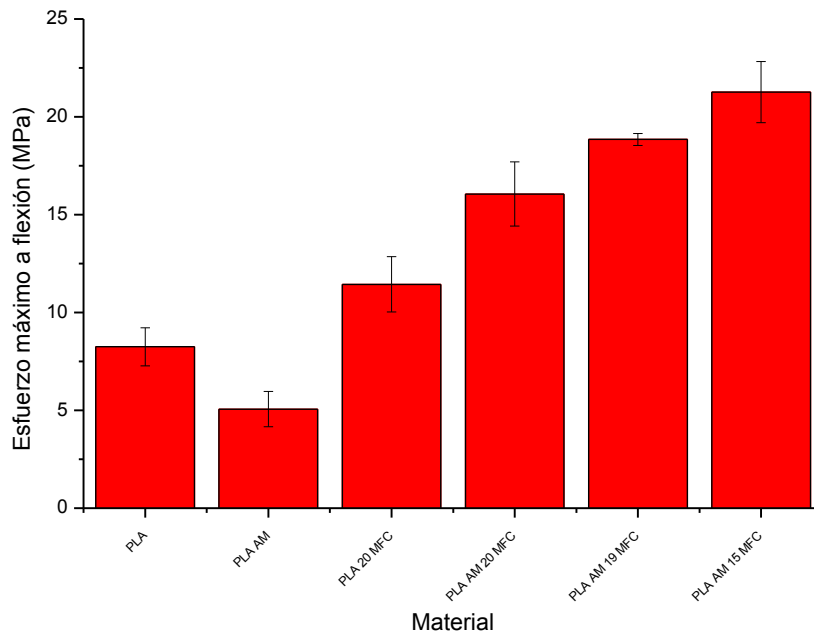


Figura 3.24 Barras de la resistencia a la flexión de los materiales compuestos.

En la Figura 3.24, se observa una mejora en la resistencia a la tensión en todos los materiales compuestos comparados con el PLA prístino, en donde para el material compuesto de MFC con AM, se observa una mejora del 38% con respecto al PLA, lo que puede ser por alguna interacción entre las fibras de celulosa y el PLA, por los grupos éster de la cadena del PLA, además de la buena relación L/D de las MFC que es mayor de 50 [31, 36], otro motivo de esta mejora puede ser la formación de una reticulación de las microfibras en el material compuesto, lo que podría retardar la fractura [35, 63]. Mientras que la resistencia del material sin el agente de acoplamiento, la disminución de la resistencia representaría una pobre interacción de los refuerzos celulósicos polares con una matriz no polar.

Efecto de la adición y la concentración de NCC

Cuando se sustituye un porcentaje de las MFC con NCC, se espera un aumento o una nueva funcionalización en las propiedades del material compuesto, esto por la funcionalidad que le pueda proporcionar el material nanométrico, o por la sinergia que se pueda establecer entre los refuerzos principales y los nanométricos, además de las interfases que se forman por la interacción entre los nuevos refuerzos con la matriz, en este caso, por el aumento del área superficial y las mejores propiedades mecánicas intrínsecas de los NCC [21]. Cuando se integraron al material compuesto, directamente sobre la matriz, con agente de acoplamiento, se observó un aumento en el módulo elástico de los materiales desde 3 GPa para el PLA prístino y 3.78 GPa para el material compuesto de MFC, a 5.2 y 5.6 GPa respectivamente para los materiales compuestos en los que se sustituyó un porcentaje de MFC con NCC, (1 y 5%), con lo que se lograron mejoras con respecto al PLA prístino de 73 y 82% respectivamente, esta mejora se puede atribuir a las buenas propiedades de los NCC, un aumento y a la formación de redes de formadas no solo por las MFC, sino también entre los NCC y entre ambos [21, 28, 32, 63, 83].

Al adicionar 1% de NCC al material compuesto de MFC con agente de acoplamiento, la resistencia a la tensión aumento en 18%, lo que confirma una buena adhesión interfacial y una adecuada transferencia de esfuerzos, además, que los NCC, pueden estar actuando como un una ayuda que mejora la interacción entre la fibra y la matriz [34, 84, 85] Esta interacción entre la los NCC y el PLA, puede atribuirse a la diferencia de los grupos funcionales presentes en la superficie del refuerzo, pues durante el proceso de obtención de los NCC, se adicionaron esteres de sulfato, los cuales pueden afectar la dispersión de los NCC [84]. Al aumentar el contenido de NCC a 5%, se puede observar una leve mejoría en la resistencia, que puede ser por el efecto combinado de la reticulación tanto de las MFC como de los NCC, que están en

gran cantidad, pero no se observa una fuerte mejora, tal vez por la aglomeración de los NCC. Se observan también grandes desviaciones estándar, especialmente en los valores de módulo, lo que puede indicar que los NCC no estaban distribuidas de manera homogénea.

Morfología

En la Figura 3.25, se presentan las micrografías SEM para las MFC, los materiales compuestos con 20% de MFC con y sin AM y los materiales compuestos de MFC con 1 y 5% de NCC, conservando siempre un porcentaje total de refuerzo de 20%.

En la Figura 3.25a, se muestran las micrografías de la MFC, en donde se puede observar que tienen a aglomerarse, esto debido a la alta polaridad que le confiere a la celulosa la gran cantidad de grupos hidróxido en su superficie. Se observa que las fibras tienen una alta relación de aspecto L/D, pues mientras los diámetros de las fibras están en un intervalo entre 10 y 20 μm , las longitudes alcanzan magnitudes en mm. También se observa que las fibras son filamentos sólidos con una superficie un tanto rugosa, que podría beneficiar algún tipo de anclaje mecánico de la matriz de PLA sobre los refuerzos.

En la Figura 3.25b, se presenta la micrografía el material compuesto de PLA 20 MFC, que se preparó sin agente compatibilizante. Se puede observar que las fibras se aglomeraron y no se dispersaron en toda la matriz, pues existen zonas donde no se ven las fibras y zonas donde las fibras están en gran cantidad. Igual podemos ver algunos huecos que tienen una superficie tersa que se ocasionan cuando las fibras se desprenden de la matriz debido a la falta de anclajes (no hay una interacción real entre los refuerzos y la matriz).

De igual manera, en la superficie de fractura se pueden ver zonas desgarradas de la matriz que es la que ocasionó la falla, lo que puede sugerir una fractura dúctil de la matriz, pero sin afectar a los refuerzos. Cuando vemos las imágenes magnificadas de las fibras se observa que estas presentan una superficie similar a la de la fibra antes de adicionarla al material compuesto, esto se debe a que, por la baja interacción de las fibras altamente polares y la matriz no polar, la interface formada es muy débil [32, 74].

La Figura 3.25c, presenta el material compuesto de 20% de fibras con agente compatibilizante, en donde al AM forma un puente entre las fibras de celulosa y la matriz [73, 76]. Se ve que la distribución de los refuerzos es más uniforme, pues no se parecían zonas sin refuerzo, así como menos aglomeraciones entre las fibras, pues se aprecian los filamentos.

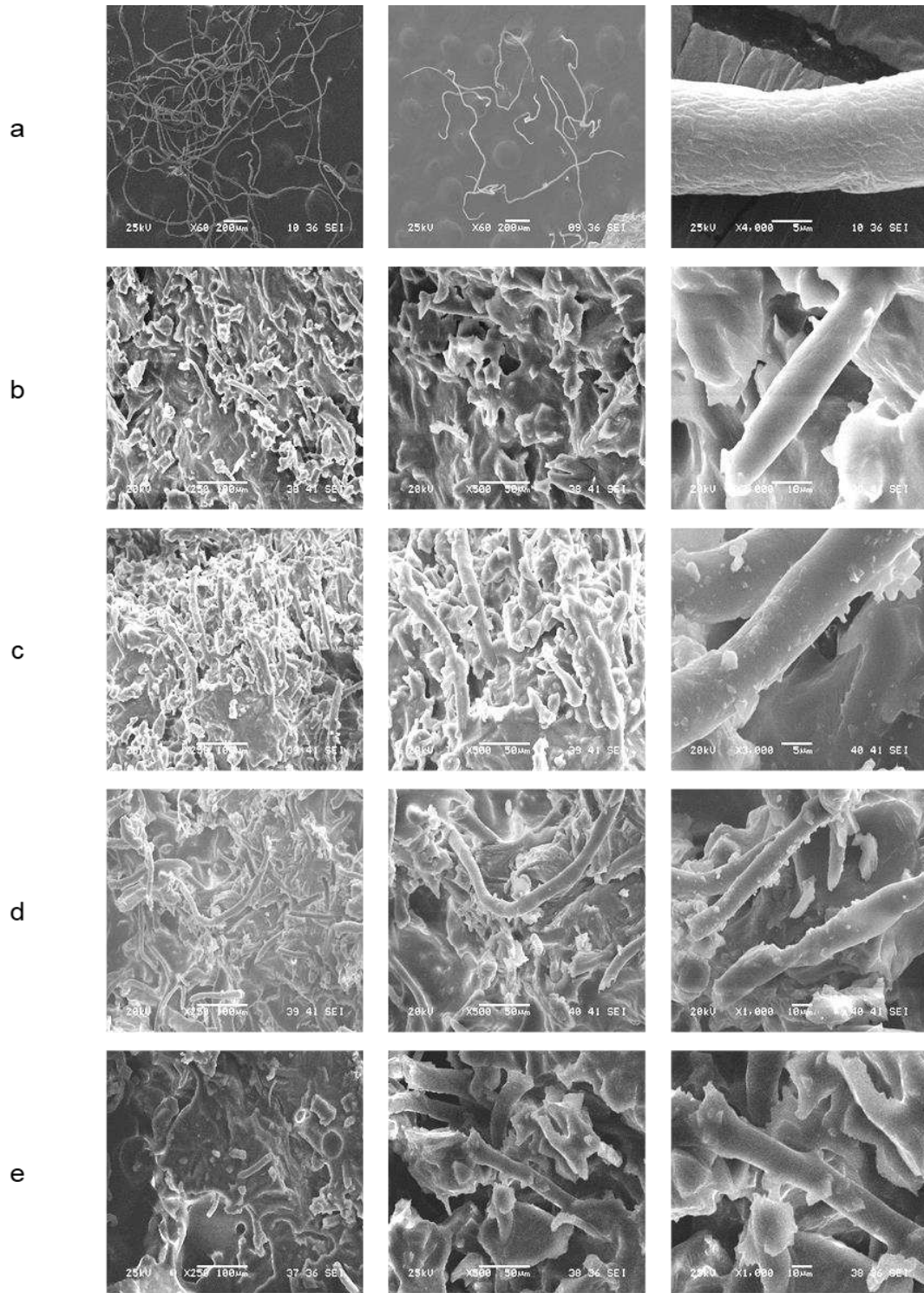


Figura 3.25. Micrografías SEM de los materiales compuestos a) PLA 20 MFC, b) PLA AM 20 MFC, c) PLA AM 19 MFC y PLA AM 15 MFC.

Al igual que en las micrografías del material sin agente de acoplamiento, se observa que las fibras no presentan daños y se presentan los huecos donde las fibras se desprendieron de la matriz, más en este caso, las fibras tienen algunos restos de la matriz lo que sugiere que existe un anclaje de la matriz sobre las fibras.

También se ven las fibras con restos de la matriz, que nos indica que el fallo fue en la matriz [32]. La orientación de la fibra puede deberse al reacomodo de estas por la baja velocidad en la prueba de tensión.

En la Figura 3.25d y 5e, se presentan las superficies de fallo de los materiales compuestos con 20% de refuerzos, pero con 1 y 5% de NCC, respectivamente. El efecto visual de los NCC, no se puede observar en este caso debido a la resolución del microscopio de barrido, pero presenta características similares que los materiales con agente de acoplamiento, es decir, una mejor dispersión y la presencia de restos de matriz sobre las MFC.

Análisis Dinámico Mecánico (DMA)

El análisis mecánico dinámico (DMA) determina el módulo de almacenamiento (E') y el coeficiente de amortiguamiento ($\tan \delta$) en función de la temperatura. Los resultados se proporcionan típicamente como una gráfica de E' , y $\tan \delta$ contra temperatura. Esta técnica identifica las regiones de transición en los polímeros, y permite conocer las temperaturas de operación de los materiales [16].

En la Figura 3.26, se presentan las curvas para el E' con respecto a la temperatura, para: el PLA prístino, los materiales compuestos con MFC, con y sin agente de acoplamiento (PLA 20 MFC y PLA AM 20 MFC), además de los materiales en los que los NCC, sustituyen un porcentaje de las MFC, (PLA AM 19 MFC y PLA AM 15 MFC). En la Figura 3.27, las curvas de $\tan \delta$ con respecto a la temperatura para los mismos materiales.

Efecto de la adición de refuerzos (MFC) y el agente de acoplamiento

En la Figura 3.26, se puede observar que las tendencias de los módulos de almacenamiento son similares a las obtenidas en el análisis mecánico, con módulos elásticos más altos para todos los materiales compuestos, con respecto al PLA. En los materiales con MFC con y sin agente de acoplamiento, el efecto del agente de acoplamiento, se observa en una caída en el módulo a partir de 43 °C para el material sin agente, mientras que para el material reforzado con agente de acoplamiento, la caída es a partir de 52 °C, debido a cierto anclaje de las fibras en la matriz, ocasionado que se requiera mayor energía para mover las cadenas poliméricas esto puede deberse al efecto de los refuerzos, teniendo alguna transferencia de los esfuerzos

de la matriz hacia los refuerzos de celulosa, mientras que [75, 76]. En la Figura 3.27, las curvas de amortiguamiento con respecto a la temperatura muestran, que los materiales con refuerzos tienen un corrimiento hacia la derecha en las temperaturas de relajación de los materiales con refuerzos con y sin agente de acoplamiento, cabe mencionar que en este caso estas temperaturas corresponden a la T_g , estos corrimientos, además de las grandes áreas de las curvas de relajación, indican que las fibras están interactuando con la matriz, ocasionando que se requieran temperaturas más altas para lograr el movimiento de las fibras [86].

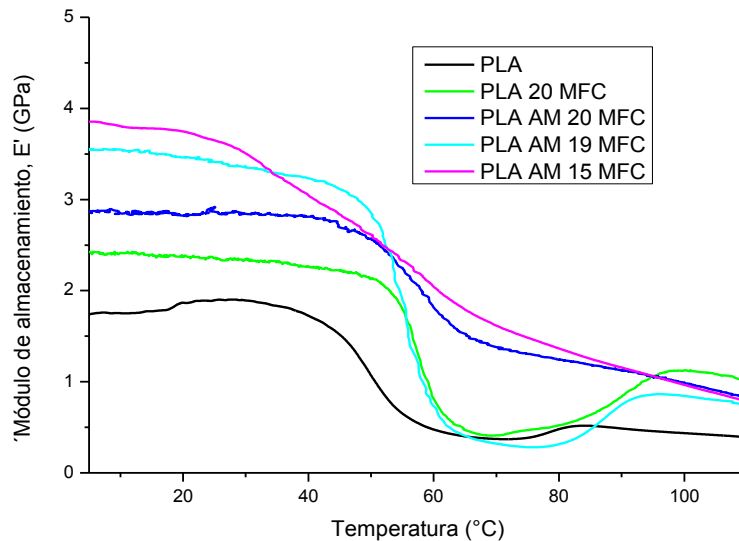


Figura 3.26 Curvas del módulo de almacenamiento con respecto a la temperatura.

Se pudo observar también que cuando se preparó el material compuesto de 20% de MFC sin AM, el módulo disminuyó con respecto al PLA pasando de 3 a 2.8 GPa, lo que evidencia una pobre interacción entre los refuerzos y la matriz sin funcionalizar [15].

En cuanto al módulo de los materiales compuestos de MFC, con y sin AM, en donde se tuvieron mejoras del 33%, al pasar de 2.83 GPa para el que no tiene agente de acoplamiento a 3.78 GPa cuando se eso AM, con lo que se puede considerar que mejoró la distribución de los refuerzos y por lo tanto, la transferencia de esfuerzos de la matriz a los refuerzos, debido a una mejora en la calidad interface fibra matriz [13].

En la Figura 3.27, se presentan las curvas de $\tan \delta$, donde se puede apreciar el aumento en la temperatura de relajación α en los materiales, que en este caso se refiere a su T_g . Un área más grande debajo del pico de relajación α en las curvas $\tan \delta$ de un polímero indica que las

cadena molecular exhiben un mayor grado de movilidad, por lo tanto, mejores propiedades de amortiguación [86].

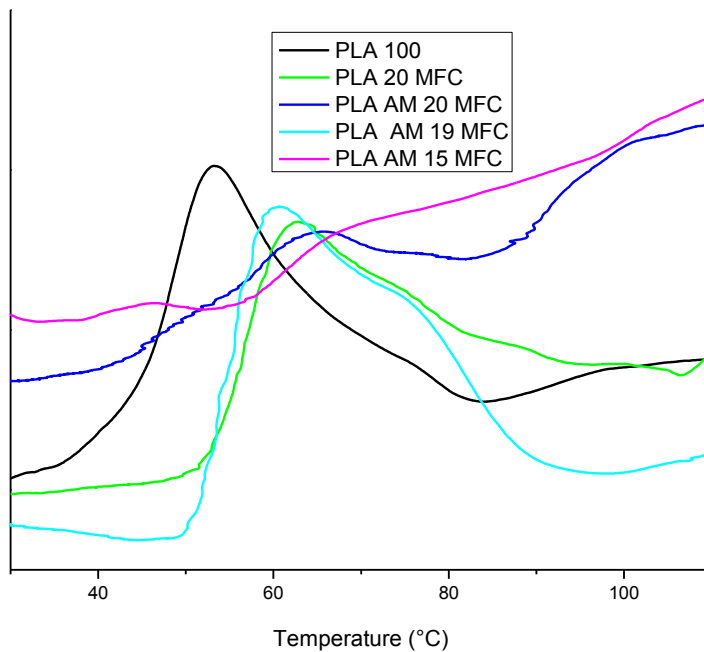


Figura 3.27 Curvas de $\tan \delta$ para materiales compuestos con respecto a la temperatura, incluyendo los de referencia, PLA y PLA AM,

En los materiales que no tienen los refuerzos la relajación comienza a 50 °C, con un pico en 59 °C, con áreas de curvas mucho menores que la que presentan los otros materiales reforzados, lo que indica que las fibras están interactuando con matriz y se requiere mayor temperatura para lograr el movimiento de las cadenas poliméricas [81].

Efecto de la concentración de NCC

Cuando se compara el comportamiento de los materiales compuestos con y sin NCC, se observa un aumento en el módulo de almacenamiento con respecto a los materiales reforzados solo con MFC. También un aumento en las temperaturas de relajación del módulo de almacenamiento, lo que puede indicar un mayor número de enlaces formados entre los NCC y la matriz. Por otra parte, se observó que el área bajo la curva del material que contiene 1% de NCC es mucho más marcada que en los materiales que contienen 5% de NCC, debido a la posible aglomeración de fibras por el alto contenido de NCC, provocando que las cadenas que participan en la relajación sean mucho menores [81].

Para los materiales reforzados jerárquicamente, las temperaturas de transición vítrea que se observan son de 62 y 64 °C respectivamente, esto, puede deberse a la mayor cantidad de

enlaces formados entre los NCC y la matriz. El área bajo la curva de $\tan \delta$, es proporcional al número de cadenas que participan en la relajación, por lo que podría, por lo que cambios en esta podrían indicar una diferencia en el número de cadenas que participar en la relajación del material. Al variar el contenido de NCC, se observaron diferencias marcadas en las curvas de amortiguación, pues con 1% se observó una curva amplia, con 5% fue menor, indicando que con 1% participan una mayor cantidad de cadenas, mientras que para el 5%, se tiene una menor movilidad de estas [81].

Caracterización de materiales compuestos jerárquicos estructurados y su comparación con los materiales jerárquico no estructurados

Entre otros métodos para aumentar la adhesión entre la fibra y la matriz, el desarrollo del compuesto jerárquico de múltiples escalas está creciendo rápidamente. En este enfoque, se une al refuerzo microescala, un refuerzo de tamaño nanométrico, formando materiales jerárquicos. Los materiales jerárquicos pueden ser no estructurado cuando los refuerzos nanométricos se adicionan sobre la matriz o incluso sobre los refuerzos principales, pero sin que exista una unión entre los refuerzos, al fijar el refuerzo nano sobre las fibras (adsorción, reacción química, deposición, etc.), se crea una nueva estructura entre los diferentes refuerzos logrando aumentos en las propiedades mecánicas de los nuevos materiales. Por otro lado, la introducción del agente de acoplamiento "polimerizable" generará una interfaz con nuevas propiedades que seguramente mejorarán las propiedades de los materiales, entre otras, las mecánicas, retardando la propagación y el crecimiento de grietas en los compuestos estructurales resultantes. En este caso se evalúan las propiedades fisicoquímicas y mecánicas en los materiales compuestos de PLA con MFC a las que se les injertó los NCC y se comparan con las de los materiales no estructurado evaluadas previamente.

Análisis termogravimétrico (TGA)

En la Figura 3.28 y Figura 3.29, se presentan los termogramas para el porcentaje de la pérdida de peso y la derivada de este, con respecto a la temperatura para los materiales jerárquicos estructurados y no estructurados y en la Tabla 3.8, los valores de las temperaturas para diferentes porcentajes de pérdida.

En la Figura 3.28 se puede observar que el comportamiento de la degradación térmica es muy similar para los materiales estructurados y no estructurados con diferentes concentraciones de NCC, para los materiales estructurados, cuando se comparan las gráficas del porcentaje de la pérdida de peso, se aprecia que hay una diferencia en la forma de las curvas, donde la que tiene 1% de NCC injertados, presenta una mayor estabilidad térmica pues la degradación marcada comienza aproximadamente 20 °C, para el material con 5% de NCC. También se puede ver que la degradación del material estructurado con 1% presenta una degradación de un paso, mientras que la de 5%, presenta la degradación en dos etapas hasta el 90% de pérdida donde las temperaturas se aproximan, comportamiento que se observa también en las curvas de la derivada de pérdida de peso, donde también podemos ver que la temperatura de máxima degradación tiene una diferencia similar de 20 °C. Estas diferencias se pueden apreciar en la Tabla 3.8.

Comparación entre material no estructurado vs estructurado

Se pudo observar también que los materiales estructurados presentaron mejor estabilidad térmica respecto a los no estructurados con la misma concentración, ya que las temperaturas de degradación son más altas para los materiales con los NCC injertados. Este comportamiento se observa más en el material con 1% de NCC injertados. Para el material con fibras injertadas al 1% de NCC, la temperatura para diferentes porcentajes de degradación aumentó, pasando de 265 a 285 °C, esta tendencia se conservó para todos los porcentajes de pérdida, este aumento podría atribuirse a la mayor cantidad de enlaces que se deben de romper para la degradación de las fibras además del aumento en la interacción entre los NCC injertados en las fibras por efecto del aumento en el enclavamiento de la matriz sobre las fibras, entre otras cosas por el cambio en la morfología de las fibras [13, 84].

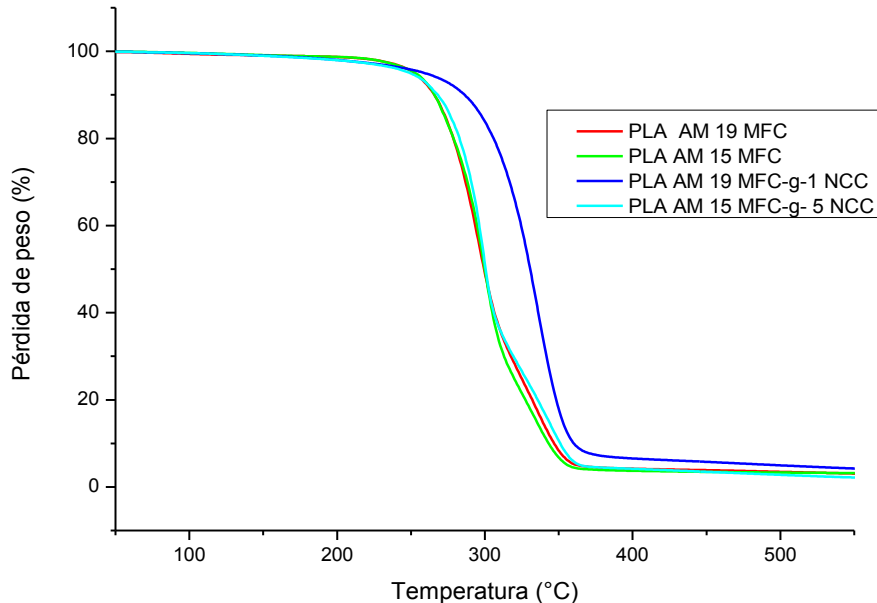


Figura 3.28. Termogramas del porcentaje de pérdida de peso con respecto a la temperatura para los materiales compuestos PLA AM 19 MFC, PLA AM 15 MFC, PLA AM 19 MFC-g-1 NCC Y PLA AM 15 MFC-g-.5 NCC.

En la Figura 3.29, se puede observar que la de gradación para los materiales ocurre en dos etapas, las que corresponderían a la degradación de la matriz por una parte y a la de los rellenos por otra, también se puede apreciar la tendencia en el aumento en la temperatura de degradación máxima para los materiales con fibras injertadas, lo que se atribuya a una mejora en la degradación del material por efecto de la temperatura. Después de 370 °C no se

presentan más pérdidas en ambos materiales. El residuo de carbón para estos materiales es de 3.5%, debido a la presencia de celulosa.

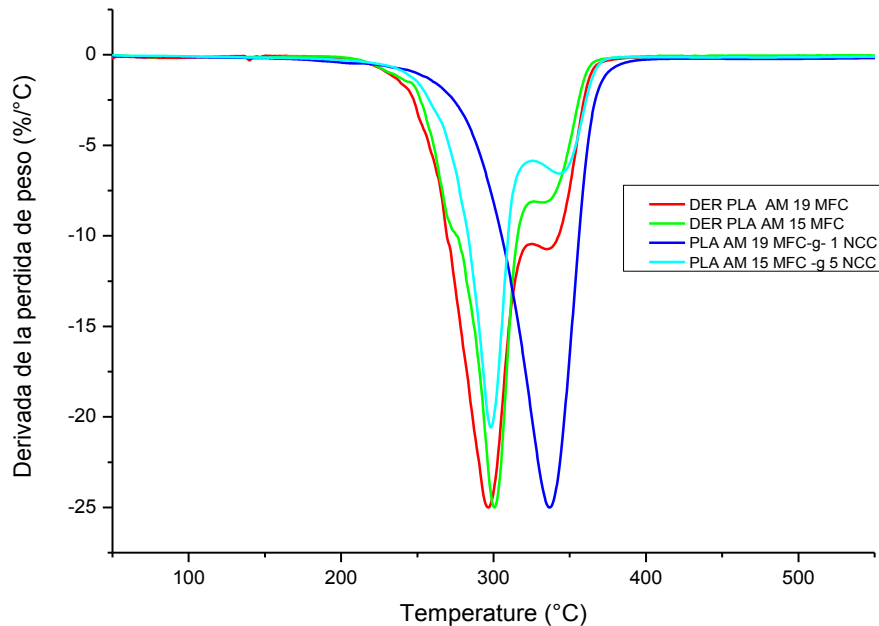


Figura 3.29 Derivada del porcentaje de pérdida de peso con respecto a la temperatura para los materiales compuestos PLA AM 19 MFC, PLA AM 15 MFC, PLA AM 19 MFC-g-1 NCC Y PLA AM 15 MFC-g-5 NCC.

Tabla 3.8. Valores de temperatura a diferentes porcentajes de degradación de los materiales compuestos, no estructurado y jerárquicos.

MC/TEMP	T10 (°C)	T25 (°C)	T50 (°C)	Tr (°C)	TD (°C)	% RESIDUO
PLA AM 19 MFC	265	284	298	360	296	3.54
PLA AM 15 MFC	265	284	298	360	300.7	3.54
PLA AM 19 MFC-g-1 NCC	286	311	330	375	336	3.98
PLA AM 15 MFC-g- 5 NCC	267	287	299	367	298	1.99

Análisis de las propiedades térmicas de los materiales jerárquicos estructurados

En la Figura 3.30, se presentan las curvas de absorción de calor del segundo calentamiento con respecto a la temperatura para los materiales compuestos estructurados y no estructurados, con diferentes concentraciones de NCC, estas curvas presentan las transiciones características del PLA, así como un doble pico en la temperatura de fundido, siendo el pico más pequeño el correspondiente a la estructura cristalina menos perfecta. En la

Tabla 3.9, se presentan los valores de las propiedades térmicas de los diferentes materiales compuestos, T_g , T_{cc} , T_m y X_c . si se comparan las propiedades térmicas en los materiales estructurados con diferente concentración se puede observar que no presentan variación en cuanto a la T_g y T_{cc} , mientras que, para T_m , hubo un incremento de 4 °C para los materiales con 5% de NCC, esto puede ser por el efecto de los NCC que tienen las cadenas de PLA injertadas y estas no tienen tanta movilidad. El porcentaje de cristalinidad presenta una reducción del 3% para los materiales que tienen 5% de NCC [13, 84].

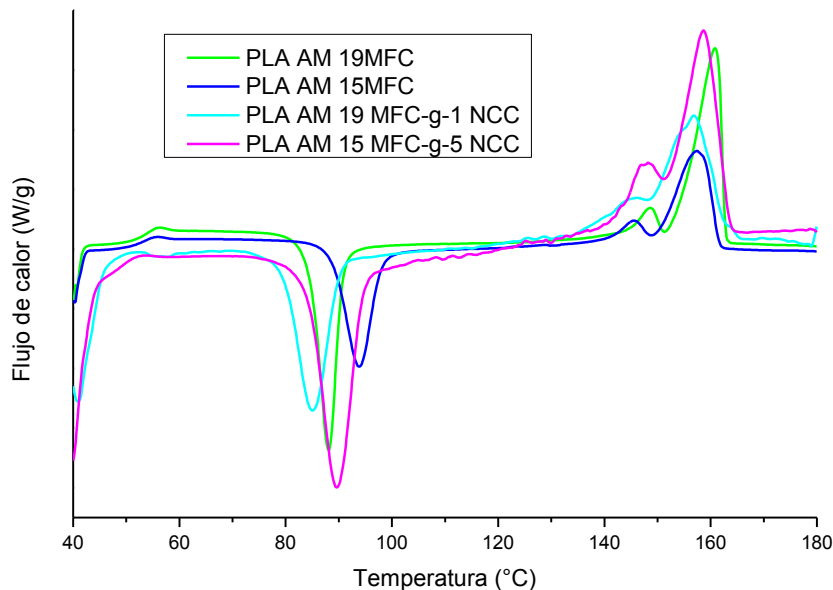


Figura 3.30. Análisis de DSC para los materiales jerárquicos, no estructurado y estructurados con diferentes concentraciones de NCC.

Comparación entre material no estructurado vs estructurado

En cuanto a la comparación de los materiales estructurados y los no estructurados, se puede ver que el valor de la temperatura de transición vítrea (T_g) para los materiales con fibras injertadas con NCC son ligeramente mayores que las no estructuradas, que puede indicar la mayor dificultad para mover las cadenas de polímeros debido al aumento del área superficial de las fibras y el enredamiento, lo que dificulta la movilidad de las cadenas poliméricas [74]. En cuanto a la T_{cc} , se puede observar que se presenta una tendencia a disminuir conforme aumenta la concentración de los NCC, lo que puede ser indicativo del efecto de nucleación de los NCC [80, 81].

Si comparamos las temperaturas de fusión (T_m) de los materiales, que tienen los NCC injertados sobre las fibras, se observó que esta tienden a disminuir, lo que puede deberse a que, aunque exista una mayor interacción fibra matriz por el aumento en el área superficial de las MFC, la matriz no está completamente rellena de NCC y el efecto de los NCC sobre la nucleación es menor que cuando están dispersos en la matriz, efecto que se observa cuando se aumenta el porcentaje de NCC, tanto sobre las MFC, como en la matriz con un aumento en sus respectivas T_m [31].

En cuanto al porcentaje de cristalización Tabla 3.9, se observan diferencias entre los materiales por la concentración de los NCC, los que tienen 1% de NCC, tienen un porcentaje de cristalización más alto que los que tienen 5%. Esto podría deberse al además de el aumento en el área superficial del por la adición de los NCC, al incremento de los enlaces formados entre los grupos OH en la superficie de los refuerzos y el agente de acoplamiento, dificultando la nucleación [31].

Tabla 3.9 Resultados de cristalización del segundo calentamiento para los materiales jerárquicos no estructurado y estructurado con diferentes concentraciones de NCC.

Mat/T	T_g	T_{cc}	T_m	X_{cc}	X_m
PLA AM 19 MFC	52.6	88.10	160.60	23.40	33.33
PLA AM 15 MFC	51.9	86.43	157.52	24.05	26.88
PLA AM 19 MFC-g- 1 NCC	54.2	84.66	154.33	23.69	30.61
PLA AM 15 MFC-g- 5 NCC	53.2	84.65	158.4	25.19	27.37

Propiedades mecánicas

Cuando se sustituyó un porcentaje de las MFC por NCC directamente sobre la matriz, se tuvo una mejora en las propiedades mecánicas a flexión del material compuesto, tanto en el módulo, como en la resistencia. Esto, por una mejora en la interacción MFC-matriz, NCC-matriz y MFC-NC, además de las buenas propiedades mecánicas de los NCC [21].

En la Figura 3.31, se presentan los módulos a flexión de los materiales no estructurados y jerárquicos con porcentajes de 1 y 5% respectivamente. Cuando se compararon los módulos de los materiales no estructurado con el PLA prístino, se obtuvieron mejoras de 73 y 82% con 1 y 5% respectivamente. Cuando los NCC, se injertan sobre las MFC, se observó una mejora con respecto al PLA prístino de 37 y 71% para las fibras que tienen injertos de 1 y 5% de NCC respectivamente, lo que indica una buena adhesión interfacial y una adecuada transferencia

de esfuerzos, aunque el efecto, si se compara con los materiales no estructurado, se observa, para el material con MFC con 1% de NCC injertados una disminución en el módulo, con vales muy similares a los que se obtuvieron en el material reforzado con MFC y AM como agente de acoplamiento, por lo que, presenta un comportamiento para esta propiedad como si fueran únicamente MFC, las que se adicionan. Al analizar los materiales que contienen 5% de NCC injertados en las MFC, se observó igualmente una disminución con respecto a los no estructurado, más, los valores altos en la desviación estándar sugieren que parte de los NCC no se fijaron sobre las MFC (por la alta concentración de estos) y se integraron a la matriz.

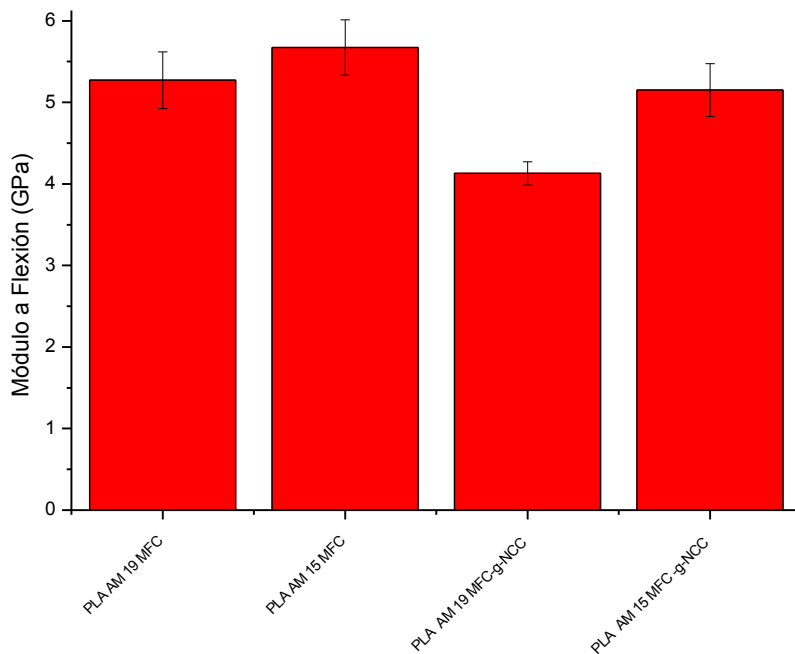


Figura 3.31 Módulos a flexión para los materiales no estructurado y jerárquicos con diferentes concentraciones de NCC.

En la Figura 3.32, se presentan las barras del valor promedio del esfuerzo máximo en flexión a la fractura con sus respectivas barras de error, si se compara la resistencia de los materiales no estructurado, estos no presentan una diferencia significativa, pues se espera que en ambos se formen redes de refuerzos en los diferentes niveles micro-micro, nano-nano y micro-nano, aumentando la interacción refuerzo matriz y evitando una propagación súbita de las grietas en el fallo de material, como se puede observar en las micrografías **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** a y b.

Comparación entre material no estructurado vs estructurado

Si se comparan las resistencias de los dos materiales jerárquicos, esta no tiene diferencias significativas, lo que podría indicar que la matriz gobierna el proceso de fractura, en donde, aunque se transfieran los esfuerzos desde la matriz a los NCC y estos a los refuerzos principales, la fractura ocurre por fallos interfaciales entre los NCC y la matriz, por lo que aún hay desprendimiento de las fibras y la propagación de las grietas.

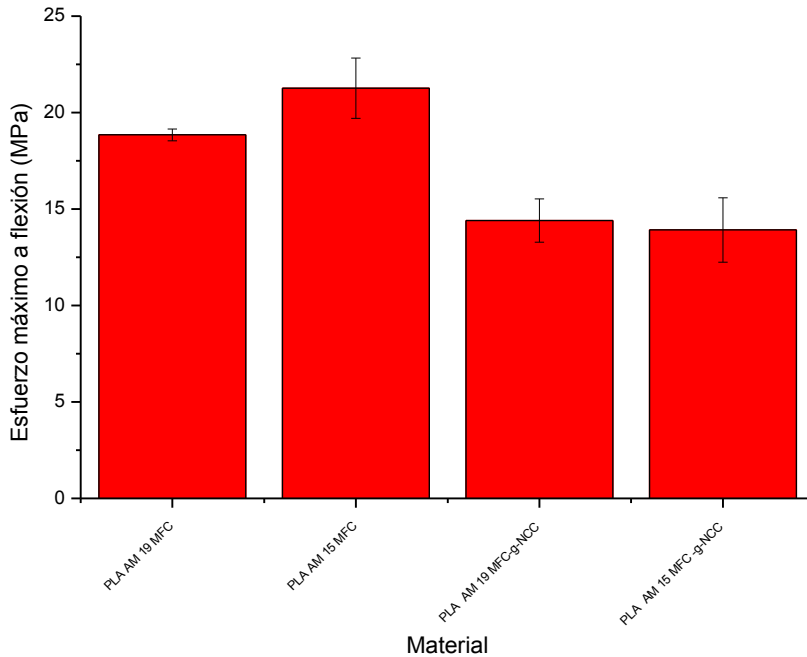


Figura 3.32 Resistencia máxima a flexión para los materiales no estructurado y jerárquicos con diferentes concentraciones de NCC.

La resistencia de los materiales jerárquicos disminuyó de 18 a 14 MPa para los materiales con 1% de NCC no estructurado, mientras que, para los de 5% de NCC, la disminución fue de 21 a 14 MPa, esto, puede deberse a que, aunque haya una buena distribución y adherencia entre los refuerzos y la matriz, la propagación de grietas es más rápida, ocasionando un fallo catastrófico, lo que se puede observar en las micrografías de las superficies de fractura para los materiales jerárquicos. Aunque estas fallas podrían considerarse interfaciales adhesivas y cohesivas pues, se produce el desprendimiento y la rotura de las fibras, mostrando la matriz un comportamiento principalmente dúctil con el estiramiento y el desgarro, la falla en los materiales jerárquicos se produjo a través de la formación de una macrogrieta que se propagó casi linealmente detrás de la punta de la grieta. Por el contrario, la propagación de grietas en los materiales no estructurados fue más irregular y se produjo a través de la formación de

numerosas microgrietas, esto indica que la incorporación de los NCC sobre la matriz, junto con el agente de acoplamiento AM mejora la adhesión interfacial, posiblemente debido al aumento del área interfacial y las interacciones químicas preferenciales entre NCC y AM, además de la formación de redes entre los refuerzos micro y nano y nano con nano [69].

Morfología

En la Figura 3.33, se presentan las micrografías del SEM para los materiales compuestos estructurados (c y d) y no estructurados, a diferentes magnificaciones, en donde tomamos como referencia también la morfología de las fibras de la Figura 3.14, donde se aprecia como se injertaron sobre estas los NCC.

Se puede observar en la Figura 3.33a), las superficies de fractura de los materiales compuestos no estructurados con 1% de NCC, que la superficie del material tiene buena distribución de los refuerzos, y al hacer un acercamiento hacia la fibra, se puede observar la presencia de algunos restos de la matriz sobre estas, lo que podría indicar que hay algunas reacciones entre las MFC y el PLA, aunque estas son escasas y con tamaños reducidos, lo que concuerda con la morfología de las MFC prístinas pues solo hay restos cuando hubo reacción por efecto del agente de acoplamiento. No se observan muchos canales en donde las fibras se arrancaron de la matriz, lo que concuerda con las buenas propiedades mecánicas de los NCC que actúan directamente sobre la matriz.

En la Figura 3.33 b), cuando se dispersan en la matriz 5% de NCC, se aprecian comportamientos similares al otro material no estructurado, en cuanto la buena dispersión y la escasez de canales donde se desencajaron las fibras. También que las fibras tienen restos de la matriz, que son más abundantes debido a la cantidad de NCC.

La Figura 3.33c), presenta la superficie de fractura de los materiales estructurados en donde los NCC se injertaron sobre las MFC, en este caso es del 1%. Se pueden apreciar los canales donde las fibras fueron desencajadas de la matriz, además de la presencia de grietas, indicadores de que la propagación de fallos del material no es retardada por la presencia de los NCC, lo que si ocurre cuando se dispersan los refuerzos de menor dimensión sobre la matriz [31, 32] pues estos están ubicados alrededor de las MFC y la fractura está dominada por la matriz. Al rededor de las fibras se aprecian cantidades mayores de restos de la matriz cuando se comparan con los no estructurados, lo que cuando observamos las fibras injertadas en la Figura 3.14, se pudieron ver los NCC injertados por lo que el aumento en el área

superficial de las fibras, además de la formación de enlaces covalentes por la presencia del agente de acoplamiento, por lo que es un comportamiento que se podría esperar tener.

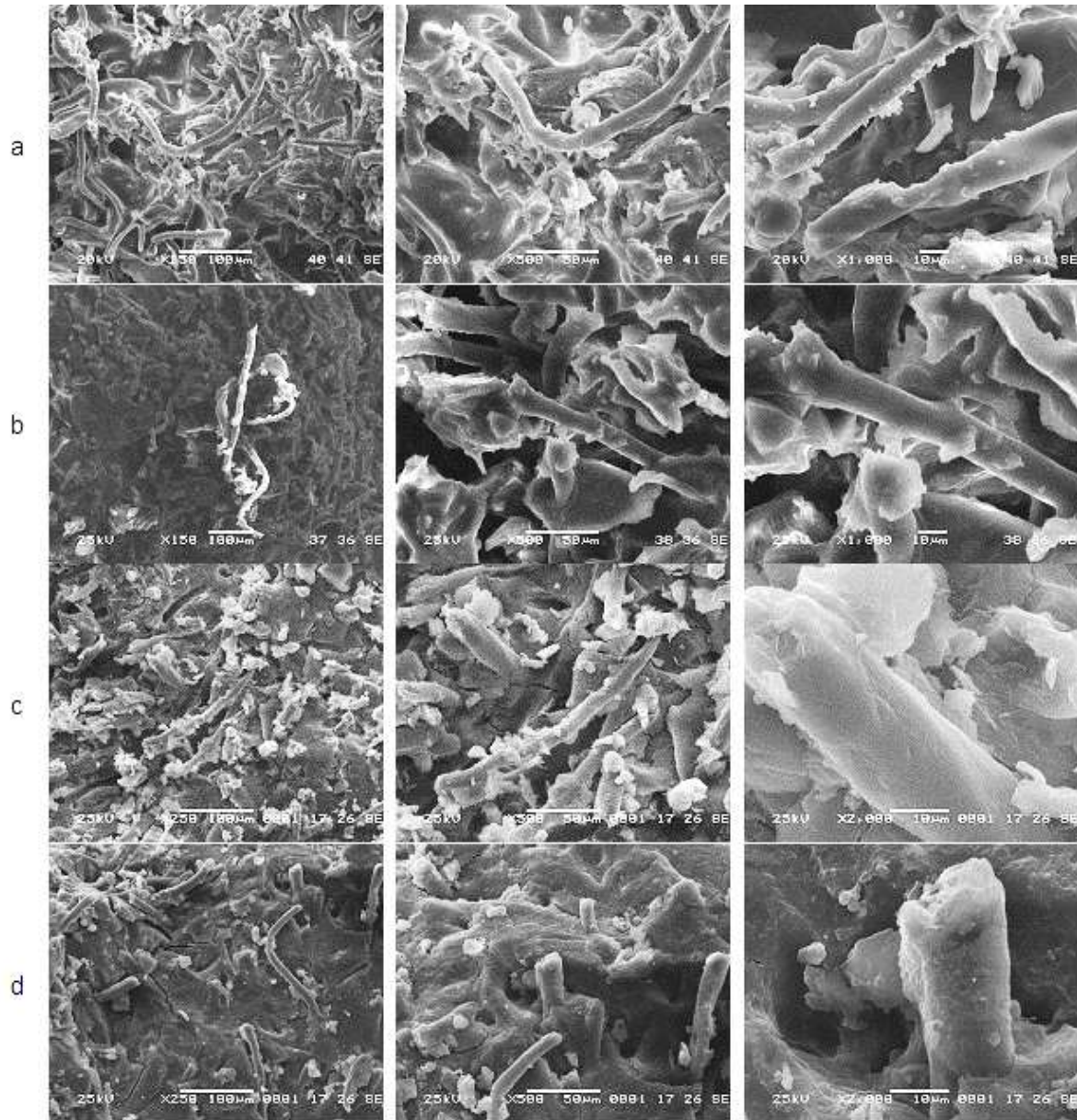


Figura 3.33 Micrográficas SEM, para los materiales no estructurado y jerárquicos a) PLA AM 19 MFC, b) PLA AM 15 MFC, c) PLA AM 19 MFC-g-NCC 1 y d) PLA AM 15 MFC-g-NCC 5.

En la Figura 3.33 d), las superficies de fractura para los materiales jerárquicos muestran la presencia de los surcos de las fibras desprendidas de la matriz, comportamiento similar a al otro material jerárquico. En este caso los acercamientos sobre las fibras muestran la presencia

de grandes cantidades de matriz sobre estos, lo que concuerda con la cantidad de NCC depositados sobre las fibras.

Estos efectos sobre el material pueden deberse a que cuando los NCC se unen por medio de una reacción química la interacción aumenta entre los refuerzos y la matriz, empezando por el aumento del área de contacto y mejorando las propiedades mecánicas del material [87].

Análisis Dinámico Mecánico (DMA)

El efecto de la temperatura sobre las propiedades de los materiales compuestos no estructurado y jerárquicos, se presenta en la Figura 3.34, donde se presentan las curvas del módulo de almacenamiento para los materiales no estructurado y jerárquicos con diferentes concentraciones de NCC, los valores obtenidos para los módulos de los materiales no estructurado son consistentes a los presentados en las pruebas cuasi estáticas, donde es mayor para los que tienen 5% de NCC dispersos y, aunque presenta una tendencia a disminuir cuando aumenta la temperatura, al llegar a una temperatura alrededor de la de transición vítrea, aun es más alto, lo que podría indicar que se puede usar en temperaturas más altas, lo cual nos indica que el material no estructurado con 5% de NCC requirió más energía para lograr el movimiento de sus cadenas que están ancladas a los NCC, indicando una mejor adhesión de los dos niveles de refuerzos con la matriz [75, 76]. Por otra parte, a temperaturas alrededor de 100 °C, el PLA AM 19 MFC, presenta una mejora en su módulo, lo que indica una cierta recristalización.

Material no estructurado vs estructurado

Para los materiales jerárquicos, la tendencia es igual, el que tiene 5% de NCC, presenta módulos más altos durante el barrido de temperatura. Estos materiales tienen mantienen un módulo alto hasta los 50 °C, donde empiezan a sufrir un descenso en el módulo, sin presentar una recristalización muy marcada, por otra parte, estos no presentaron una recristalización.

En la Figura 3.35, se presentan las curvas de $\tan \delta$, los materiales no estructurado y jerárquicos, de los materiales reforzados no estructurado, las temperaturas de transición vítrea que se observan son de 62 y 64 °C respectivamente, esto, puede deberse a la mayor cantidad de enlaces formados entre los NCC y la matriz, mientras que las curvas de los jerárquicos no nos permiten determinarlas, más por DSC, sabemos que son muy similares, lo que supone que el enredamiento de NCC situados sobre las fibras impiden el movimiento de las cadenas de PLA, aunque son efectos similares en el caso de no estructurado el refuerzo que impide el movimiento de las cadenas son los NCC, mientras en los jerárquicos es el sistema MFC-NCC.

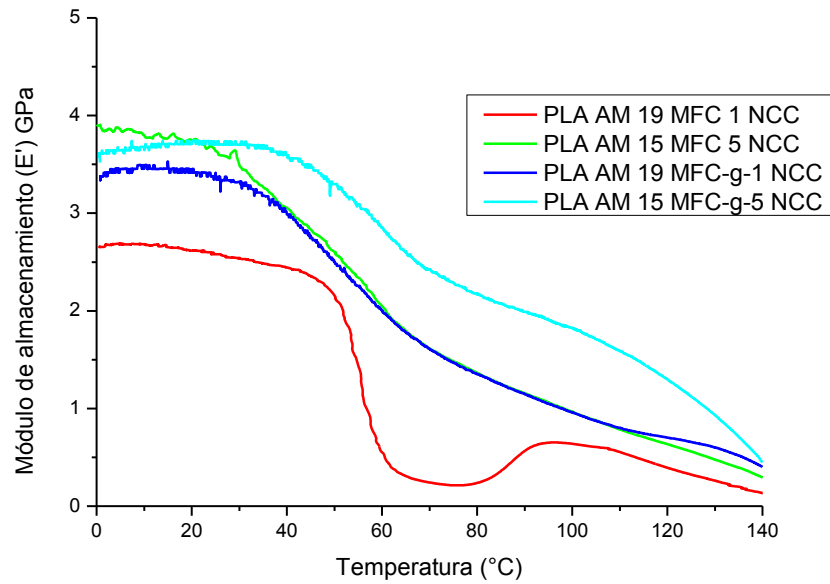


Figura 3.34 Curvas del módulo de almacenamiento con respecto a la temperatura para los materiales no estructurado y jerárquicos.

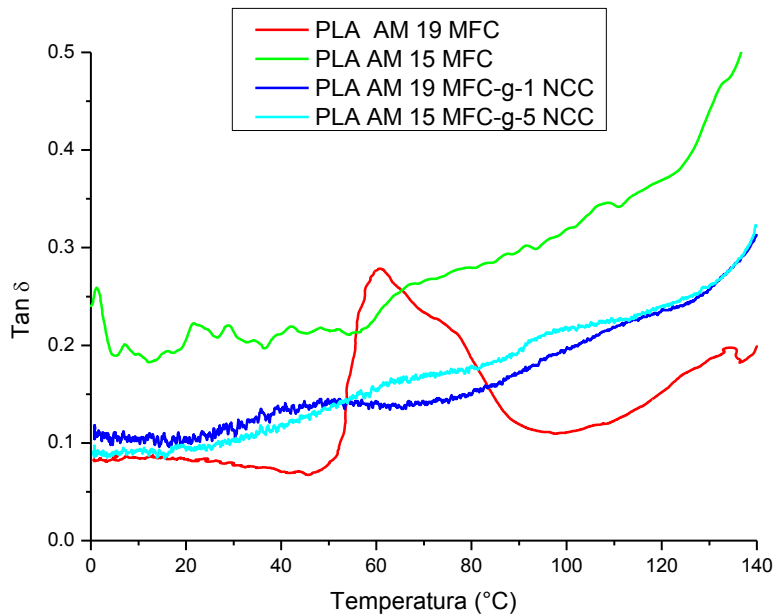


Figura 3.35 Curvas de $\tan \delta$ para materiales compuestos con respecto a la temperatura, para los materiales no estructurado y jerárquicos.

El área bajo la curva de $\tan \delta$, es proporcional al número de cadenas que participan en la relajación, por lo que podría, por lo que cambios en esta podrían indicar una diferencia en el

número de cadenas que participan en la relajación del material. Al variar el contenido de NCC, se observaron diferencias marcadas en las curvas de amortiguación, pues con 1% se observó una curva amplia, con 5% fue menor, indicando que con 1% participan una mayor cantidad de cadenas, mientras que para el 5%, se tiene una menor movilidad de estas [81].

Conclusiones

Se logró depositar el (AS) sobre los NCC por medio de una reacción de condensación, durante esta reacción se formaron los enlaces Si-O-Si y Si-O-C, los cuales se detectaron por medio de FTIR, además se pudo corroborar que la reacción de condensación se lleva a cabo a altas temperaturas. Se determinó que al injertar AS sobre NCC, la temperatura de degradación de los NCC disminuye.

Se logró injertar los NCC-g-AS sobre las MFC por medio de una reacción de radicales libres sobre la parte del grupo amino del órgano silano, con esta reacción se forman amidas secundarias, cuya presencia se determinó con técnicas de FTIR y Raman. Mediante micrografías SEM se observó a los NCC sobre las MFC.

Mediante DSC, se pudo ver que los materiales jerárquicos, estructurados y no estructurados, presentaron una disminución en el porcentaje de cristalización, lo cual es indicativo de una buena sinergia entre los NCC y el PLA.

Los materiales jerárquicos estructurados y no estructurados presentaron mejoras en la estabilidad térmica, lo cual pudiera ser importante para futuras aplicaciones según los análisis de TGA llevados a cabo.

Se observó un incremento en las propiedades mecánicas a flexión en su módulo de elasticidad y resistencia máxima, para todos los materiales jerárquicos, cuando se comparan con los materiales reforzados solo con MFC.

Las micrografías de las fracturas mostraron el efecto de las cargas nanométricas en los mecanismos de fractura, mostrando, restos de matriz adheridos sobre las MFC, lo cual es un indicativo de la sinergia entre las MFC, los NCC y la matriz de PLA.

Bibliografía

1. Philippe Dubois Marius Murariu, PLA composites: From production to properties, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 107, 17 - 46, 2016.
2. Liqing Wei and Armando G. McDonald, A Review on Grafting of Biofibers for Biocomposites, *Materials*, 9, 2 - 23, 2016.
3. M.G. Aruan Efendy. K.L. Pickering, A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance, *Composites*, 83, 98 - 112, 2016.
4. Smita Mohanty Atul P. Johari, Surendra K. Kurmvanshi, and Sanjay K. Nayak, Influence of Different Treated Cellulose Fibers on the Mechanical and Thermal Properties of Poly(lactic acid), *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4, 1616 - 1629, 2016.
5. Mohamed N. Belgacem Alain Dufresne, Cellulose-reinforced Composites: From Micro-to Nanoscale, *Polímeros*, 23, 277 - 286, 2013.
6. Kingsley K.C. Ho Koon-Yang Lee A, Kerstin Schluffer B, Alexander Bismarck, Hierarchical composites reinforced with robust short sisal fibre preforms utilising bacterial cellulose as binder, *Composites Science and Technology*, 72, 1479 - 1486, 2012.
7. Koon-Yang Lee and Alexander Bismarck Jonny. Blaker, Hierarchical Composites Made Entirely from Renewable Resources, *Biobased Materials and Bioenergy*, 5, 1 - 16, 2011.
8. Young-Bin Park Myungsoo Kim, Okenwa Okoli, Chuck Zhang, Processing, characterization, and modeling of carbon nanotube-reinforced, *Composites Science and Technology*, 69, 335 - 342, 2009.
9. Yvonne Aitomäki B Koon-Yang Lee A, Lars A. Berglund C, Kristiina Oksman B, Alexander Bismarck, On the use of nanocellulose as reinforcement in polymer matrix, *Composites Science and Technology*, 105, 15 - 27, 2014.
10. Flores Pacheco Gina., Nydia C., Rodríguez-Sanoja Romina, *Bioplásticos*, *BioTecnología*, 18, 27 - 36, 2014.
11. Iber James Quiñones, *Vigilancia Tecnológica Aplicada para Identificar las Tendencias Tecnológicas en los Biopolímeros y Plásticos Biodegradables*, 73, 53 - 65, 2009.
12. Minna Hakkarainen and Ann-Christine Albertsson, Environmental Degradation of Polyethylene, *Long Term Properties of Polyolefins*, 81, 177 - 200, 2004.

13. Nor Azowa Ibrahim Abubakar Umar Birnin-Yauri, Norhazlin Zainuddin, Khalina Abdan, Yoon Yee Then and Buong Woei Chieng, Effect of Maleic Anhydride-Modified Poly(lactic acid) on the Properties of Its Hybrid Fiber Biocomposites, *Polymers*, 9, 2 - 16, 2017.
14. A. El-Sabbagh, Steuernagel, L. & Ziegmann, G., Processing and modeling of the mechanical behaviour of natural fiber thermoplastic composite flax/polypropylene., *Polymer* 4, 210 - 519, 2009.
15. K. Oksman, Skrifvars, M., & Selin, J.F., Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites, *Composites Science and Technology*, 63, 1317-1324, 2003.
16. Kristiina Oksman Aji Mathew, Mohini Sain, Mechanical Properties of Biodegradable Composites from Poly Lactic Acid (PLA) and Microcrystalline Cellulose (MCC), *Journal of Applied Polymer Science*, 97, 2014–2025, 2005.
17. Amar Mohanty Vidhya Nagarajan, Manjusri Misra, Perspective on Polylactic Acid (PLA) based Sustainable Materials for Durable Applications: Focus on Toughness and Heat Resistance, *ACS Sustainable Chem*, 4, 1899 - 2916, 2016.
18. A. Valadez-Gonz G.I. Bolio-López, Veleva, Cellulose whiskers from agro-industrial banana wastes: isolation and characterization, *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 10, 291 - 299, 2011.
19. Analía Vazquez J. Morán, Viviana Paola Cyras, Extracción de celulosa y obtención de nanocelulosa a partir de fibra sisal - caracterización, *Asociación Argentina de Materiales* 1, 2 - 7, 2008.
20. Smita Mohanty Gurunathan, Sanjay, Nayak, A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibres and their application perspectives, *Composites: Part A*, 77, 1 - 25, 2015.
21. Ramengmawii Siakeng; Mohammad Jawaid; Hidayah Ariffin, *et al.*, Natural fiber reinforced polylactic acid composites: A review, *Polymer Composites*, 40, 446-463, 2019.
22. Alain Dufresne, Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial, *Materials Today*, 16, 220 - 227, 2013.
23. K. Charlet; J. P. Jernot; Sophie Eve, *et al.*, Multi-scale morphological characterisation of flax: From the stem to the fibrils, *Carbohydrate Polymers*, 82, 54-61, 2010.
24. Alain Dufresne, Cellulose nanomaterial reinforced polymer nanocomposites, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 29, 1 - 8, 2017.

25. Chinmay Zinge and Balasubramanian Kandasubramanian, Nanocellulose based biodegradable polymers, *European Polymer Journal*, 133, 1 - 87, 2020.
26. Céline Calvino; Nicholas Macke; Ryo Kato, *et al.*, Development, processing and applications of bio-sourced cellulose nanocrystal composites, *Progress in Polymer Science*, 103, 3 - 70, 2020.
27. K. Y. Lee and A. Bismarck, Creating hierarchical structures in cellulosic fibre reinforced polymer composites for advanced performance, *Natural Fibre Composites*, 12, 84-102, 2014.
28. Estelle Doineau; Bernard Cathala; Jean-Charles Benezet, *et al.*, Development of Bio-Inspired Hierarchical Fibres to Tailor the Fibre/Matrix Interphase in (Bio)composites, *Polymers*, 13, 1 - 35, 2021.
29. Shama Parveen; Subramani Pichandi; Parikshit Goswami, *et al.*, Novel glass fibre reinforced hierarchical composites with improved interfacial, mechanical and dynamic mechanical properties developed using cellulose microcrystals, *Materials & Design*, 188, 1 - 28, 2020.
30. Jayamol George; M. S. Sreekala and Sabu Thomas, A review on interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites, *Polymer Engineering & Science*, 41, 1471-1485, 2001.
31. Estelle Doineau; Guillaume Coqueugniot; Monica Francesca Pucci, *et al.*, Hierarchical thermoplastic biocomposites reinforced with flax fibres modified by xyloglucan and cellulose nanocrystals, *Carbohydrate Polymers*, 254, 1 - 35, 2021.
32. Toru Fujii Kazuya Okubo, Erik T. Thostenson, Multi-scale hybrid biocomposite: Processing and mechanical characterization of bamboo fiber reinforced PLA with microfibrillated cellulose, *Composites*, 40, 469 - 475, 2009.
33. R. Volponi; P. Spina; F. De Nicola, *et al.*, Multiscale Composites: Assessment of a Feasible Manufacturing Process, *International Journal of Aerospace Engineering*, 1, 1 - 8, 2019.
34. Hajar Yousefian and Denis Rodrigue, New Multi-Scale Hybrid System Based on Maple Wood Flour and Nano Crystalline Cellulose: Morphological, Mechanical and Physical Study, *Journal of Polymers and the Environment*, 24, 48 - 55, 2016.
35. J. Hári G. Faludi, K. Renner, J. Móczó, B. Pukánszky, Fiber association and network formation in PLA/lignocellulosic fiber composites, *Composites Science and Technology*, 77, 67 - 73, 2013.

36. Adam Jaszkievicz Andrzej K. Bledzki, Dietrich Scherzer, Mechanical properties of PLA composites with man-made cellulose and abaca fibres, *Composites: Part A*, 40, 404 - 412, 2009.
37. ↑ Yu Dong A, Arvinder Ghataura, Hitoshi Takagi, Hazim J. Haroosh, Antonio N. Nakagaito, Kin-Tak Lau, Polylactic acid (PLA) biocomposites reinforced with coir fibres: Evaluation of mechanical performance and multifunctional properties, *Composites: Part A*, 63, 76 - 84, 2014.
38. Nina Graupner and Jörg Müssig, Cellulose Fiber-Reinforced PLA versus PP, *International Journal of Polymer Science*, 1, 1 - 10, 2017.
39. Tongfei Wub Yicheng Dua, Ning Ya, Mark T. Kortschot, Ramin Farnood, Fabrication and characterization of fully biodegradable natural fiber-reinforced poly(lactic acid) composites, *Composites: Part B*, 56, 717 - 723, 2014.
40. Kiril Dimitrov Hassan K. Langat, Michael Herzog, Peter Muchiri, Investigating the Thermal and Mechanical Performance of Polylactic Acid (PLA) Reinforced with cellulose, wood fibers and Copolymer, *Journal of Polymer and Textile Engineering*, 4, 25 - 32, 2017.
41. M. Rana A. Awal, M. Sain, Thermorheological and mechanical properties of cellulose reinforced PLA bio-composites, *Mechanics of Materials*, 80, 87 - 95, 2015.
42. Julien Bras and Alain Dufresne Gilberto Siqueira, Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications, *Polymers*, 2, 728 - 765, 2010.
43. David Plackett Itsván Siró, Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials:, *Cellulose*, 17, 459 - 494, 2010.
44. A. Dufresne S. J. Eichhorn, M. Aranguren, N. E. Marcovich, Et All, Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites, *J. Mater Sci*, 45, 1 - 33, 2010.
45. Roderic Lakes, Materials with structural hierarchy, *Nature*, 511 - 515, 1993.
46. Katalin Halász and Levente Csóka, Plasticized Biodegradable Poly(lactic acid) Based Composites Containing Cellulose in Micro- and Nanosize, *Journal of Engineering*, 1, 1 - 9, 2013.
47. Hesam Taheri and Pieter Samyn, Rheological Properties and Processing of Polymer Blends with Micro- and Nanofibrillated Cellulose, Agricultural biomass based potential materials, 1, 259 - 291, 2015.

48. Chao Hu; Xinwen Liao; Qing-Hua Qin, *et al.*, The fabrication and characterization of high density polyethylene composites reinforced by carbon nanotube coated carbon fibers, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 121, 149-156, 2019.
49. Koon-Yang Lee Jonny J. Blaker, Matthew Walters, Marc Drouet, Alexander Bismarck, Aligned unidirectional PLA/bacterial cellulose nanocomposite fibre reinforced PDLLA composites, *Reactive & Functional Polymers*, 1, 185 - 192, 2014.
50. Herrera-Franco Dzul-Cervantes, Tábi, and Valadez-Gonzalez, Using Factorial Design Methodology to Assess PLA-g-Ma and Henequen Microfibrillated Cellulose Content on the Mechanical Properties of Poly(lactic acid) Composites, *International Journal of Polymer Science*, 1, 1 - 14, 2017.
51. Nora M. Moo-Tun; A. Valadez-Gonzalez and J. A. Uribe-Calderon, Thermo-Oxidative Aging of LDPE/Stearoyl Chloride-Grafted Cellulose Nanocrystals Blown Films, *Journal of Polymers and the Environment*, 27, 1226-1239, 2019.
52. Feng Zhou; Guangxu Cheng and Bo Jiang, Effect of silane treatment on microstructure of sisal fibers, *Applied Surface Science*, 292, 806-812, 2014.
53. Shinsuke Ifuku and Hiroyuki Yano, Effect of a silane coupling agent on the mechanical properties of a microfibrillated cellulose composite, *International Journal of Biological Macromolecules*, 74, 428-432, 2015.
54. Chwan-Hwa Chiang and Jack L. Koenig, Fourier transform infrared spectroscopic study of the adsorption of multiple amino silane coupling agents on glass surfaces, *Journal of Colloid and Interface Science*, 83, 361-370, 1981.
55. A. Valadez-Gonzalez; J. M. Cervantes-Uc; R. Olayo, *et al.*, Chemical modification of henequén fibers with an organosilane coupling agent, *Composites Part B: Engineering*, 30, 321-331, 1999.
56. M. Castellano; A. Gandini; P. Fabbri, *et al.*, Modification of cellulose fibres with organosilanes: Under what conditions does coupling occur?, *Journal of Colloid and Interface Science*, 273, 505 - 511, 2004.
57. E. Yilmaz; T. Adali; O. Yilmaz, *et al.*, Grafting of poly(triethylene glycol dimethacrylate) onto chitosan by ceric ion initiation, *Reactive and Functional Polymers*, 67, 10-18, 2007.

58. Hamid Kaddamib Abdelghani Hajlanea, Roberts Joffe, Chemical modification of regenerated cellulose fibres by cellulosenano-crystals: Towards hierarchical structure for structuralcomposites reinforcement, *Industrial Crops and Products*, 100, 41 - 50, 2017.
59. R. Z. Khoo; H. Ismail and W. S. Chow, Thermal and Morphological Properties of Poly (Lactic Acid)/Nanocellulose Nanocomposites, *Procedia Chemistry*, 19, 788-794, 2016.
60. Lei Zhang; Shanshan Lv; Ce Sun, *et al.*, Effect of MAH-g-PLA on the Properties of Wood Fiber/Polylactic Acid Composites, *Polymers*, 9, 511 - 515, 2017.
61. Nurul Hanisah Mohd; Nur Farahein Hadina Ismail; Johan Iskandar Zahari, *et al.*, Effect of aminosilane modification on nanocrystalline cellulose properties, *Journal of Nanomaterials*, 1, 1 - 8, 2016.
62. Makki Abdmouleh; Sami Boufi; Naceur Belgacem, *et al.*, Modification of cellulosic fibres with functionalised silanes: Development of surface properties, 24, 43-54, 2004.
63. Lijie Huang; Xiaoxiao Zhang; Mingzi Xu, *et al.*, Preparation and mechanical properties of modified nanocellulose/PLA composites from cassava residue, *AIP Advances*, 8, 1 - 7, 2018.
64. Notburga Gierlinger and Manfred Schwanninger, Chemical Imaging of Poplar Wood Cell Walls by Confocal Raman Microscopy, *Plant Physiology*, 140, 1246-1254, 2006.
65. A. Sumayya; C. Yohannan Panicker; Hema Varghese, *et al.*, Vibrational spectroscopic studies and AB initio calculations of L-glutamic acid 5-amide, *Rasayan Journal of Chemistry*, 1, 548-555, 2008.
66. Petra Fechner; Siegfried Wartewig; Manfred Fueiting, *et al.*, Properties of microcrystalline cellulose and powder cellulose after extrusion/spheronization as studied by Fourier transform Raman spectroscopy and environmental scanning electron microscopy, *AAPS pharmSci*, 5, 77 - 89, 2003.
67. Ishak Ahmad Hanieh Kargarzadeh, Sabu Thomas, and Alain Dufresne, Raman Spectroscopy of CNC- and CNF-Based Nanocomposites, *Handbook of Nanocellulose and Cellulose Nanocomposites*, 1, 609-625, 2017.
68. Bei Wang; Mohini Sain and Kristiina Oksman, Study of Structural Morphology of Hemp Fiber from the Micro to the Nanoscale, *Applied Composite Materials*, 14, 89-103, 2007.
69. Zhongsen Zhang; Yan Li and Chaozhong Chen, Synergic effects of cellulose nanocrystals and alkali on the mechanical properties of sisal fibers and their bonding properties with epoxy, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 101, 480-489, 2017.

70. P. I. Gonzalez-Chi; O. Rodríguez-Uicab; C. Martin-Barrera, *et al.*, Influence of aramid fiber treatment and carbon nanotubes on the interfacial strength of polypropylene hierarchical composites, *Composites Part B: Engineering*, 122, 16-22, 2017.
71. Marion Pommet; Julasak Juntaro; Jerry Y. Y. Heng, *et al.*, Surface Modification of Natural Fibers Using Bacteria: Depositing Bacterial Cellulose onto Natural Fibers To Create Hierarchical Fiber Reinforced Nanocomposites, *Biomacromolecules*, 9, 1643-1651, 2008.
72. Wei-Song Hung Chi-Hui Tsou, Chin-San Wu, Jui-Chin Chen, Chi-Yuan Huang, Shih-Hsuan Chiu, Chih-Yuan Tsou, Wei-Hua Yao, Shang-Ming Lin, Chih-Kuei Chu, Chien-Chieh Hu, Kueir-Rarn Lee, Maw-Cherng Suen, New Composition of Maleic-Anhydride-Grafted Poly(Lactic Acid)/Rice Husk with Methylenediphenyl Diisocyanate, *Materials Science*, 24, 447 - 451, 2014.
73. Rui Zhu; Hongzhi Liu and Jinwen Zhang, Compatibilizing Effects of Maleated Poly(lactic acid) (PLA) on Properties of PLA/Soy Protein Composites, 51, 7786-7792, 2012.
74. Shaoping Qian; Hailiang Mao; Elmira Zarei, *et al.*, Preparation and Characterization of Maleic Anhydride Compatibilized Poly(lactic acid)/Bamboo Particles Biocomposites, 23, 2015.
75. Ling Zhou; Hui He; Mei-Chun Li, *et al.*, Enhancing mechanical properties of poly(lactic acid) through its in-situ crosslinking with maleic anhydride-modified cellulose nanocrystals from cottonseed hulls, *Industrial Crops and Products*, 112, 449-459, 2018.
76. E.E.M. Ahmad and A.S. Luyt, Morphology, thermal, and dynamic mechanical properties of poly(lactic acid)/sisal whisker nanocomposites, *Polymer Composites*, 33, 1025-1032, 2012.
77. Victor H. Orozco; Witold Brostow; Wunpen Chonkaew, *et al.*, Preparation and Characterization of Poly(Lactic Acid)-g-Maleic Anhydride + Starch Blends, *Macromolecular Symposia*, 277, 69-80, 2009.
78. A. Sonia and K. Priya Dasan, Chemical, morphology and thermal evaluation of cellulose microfibers obtained from *Hibiscus sabdariffa*, *Carbohydrate Polymers*, 92, 668-674, 2013.
79. Supakij Suttireungwong Daorat Muenprasat, Chanchai Tongpin, Functionalization of Poly(Lactic Acid) with Maleic Anhydride for Biomedical Application, *Journal of Metals, Materials and Minerals*, 20, 189 a 192, 2010.
80. Yanan Song; Kohji Tashiro; Duigong Xu, *et al.*, Crystallization behavior of poly(lactic acid)/microfibrillated cellulose composite, *Polymer*, 54, 3417-3425, 2013.

81. Aji P. Mathew; Kristiina Oksman and Mohini Sain, The effect of morphology and chemical characteristics of cellulose reinforcements on the crystallinity of polylactic acid, *Journal of Applied Polymer Science*, 101, 300-310, 2006.
82. Mauro Vestena; Idejan Gross; Carmen Müller, *et al.*, Nanocomposite of Poly(Lactic Acid)/Cellulose Nanocrystals: Effect of CNC Content on the Polymer Crystallization Kinetics, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 27, 905 - 911, 2015.
83. Jalaluddin Harun A Mehdi Jonoobi, Aji Mathew, Kristiina Oksman, Mechanical properties of cellulose nanofiber (CNF) reinforced polylactic acid (PLA) prepared by twin screw extrusion, *Composites Science and Technology*, 70, 1742 - 1747, 2010.
84. Fernanda A. Dos Santos; Gisele C. V. Iulianelli and Maria I. B. Tavares, Effect of microcrystalline and nanocrystals cellulose fillers in materials based on PLA matrix, *Polymer Testing*, 61, 280-288, 2017.
85. Wuchang Fu, Mechanical and biodegradable properties of L-lactide-grafted sisal fiber reinforced polylactide composites, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 33, 2034-2045, 2014.
86. Julia Mofokeng; Adriaan Luyt; Tamás Tábi, *et al.*, Comparison of injection moulded, natural fibre reinforced composites with PP and PLA as matrices, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 25, 927-948, 2012.
87. Adrien Couture; Gilbert Lebrun and Luc Laperrière, Mechanical properties of polylactic acid (PLA) composites reinforced with unidirectional flax and flax-paper layers, *Composite Structures*, 154, 286-295, 2016.