

Fabricación y caracterización de composites de ácido poliláctico reforzados con madera de olivo

M.C. Castellón¹, F.J. Navas-Martos², R. Pacheco¹, G. Morales-Cid¹, S. Sánchez y M.D. La Rubia*

¹Departamento de Ingeniería Química, Ambiental y de los Materiales. Universidad de Jaén. Campus Las Lagunillas s/n. 23071 Jaén (España).²Centro Tecnológico del Plástico. Fundación Andaltec I+D+i. Polígono Industrial Cañada de la Fuente, C/ Vílchez 23600 Martos (Jaén)

Manufacture and characterization of polylactic acid compounds reinforced with olive wood

Fabricació i caracterització de compòsits d'àcid polilàctic reforçats amb fusta d'olivera

RECEIVED: 31 MAY 2016. REVISED: 17 JULY 2017. ACCEPTED: 17 JULY 2017

SUMMARY

In this research the acid polylactic biopolymer (PLA) has been reinforced with olive tree wood fibers. These composites have improved properties and meet the environmental requirements. The process consisted of automatic mixing of PLA, wood fibers and 10% of additive followed by an injection process. The percentage of wood fiber added was 20% and the fibers were used both untreated and treated with alkali. The mechanical and thermal properties of the composites have been determined and the influence of the ultraviolet exposure on the mechanical behavior has been evaluated.

Key words: Biocomposite; acid polylactic; olive tree; UV degradation.

RESUMEN

En esta investigación se ha reforzado el biopolímero ácido poliláctico con madera de olivo obteniéndose un composite que mejora las propiedades y a la vez cumple con los requisitos medioambientales. El proceso ha consistido en un mezclado automático del PLA, fibra de madera y 10% de aditivo, seguido de un proceso de inyección. El porcentaje de fibra de madera de olivo adicionada han sido del 20% y se ha empleado madera sin tratar y tratada con álcali. Se han determinado las propiedades mecánicas y térmicas de los composites y se ha evaluado la influencia de la exposición ultravioleta en el comportamiento mecánico.

Palabras clave: Biocomposite; ácido poliláctico; madera de olivo; degradación UV.

RESUM

En aquesta investigació s'ha reforçat el biopolímer àcid polilàctic amb fusta d'olivera obtenint un compòsit que millora les propietats i alhora compleix amb els requisits mediambientals. El procés ha consistit en un barrejat automàtic del PLA, fibra de fusta i 10% d'additiu, seguit d'un procés d'injecció. El percentatge de fibra de fusta d'olivera adicionada ha estat del 20% i s'ha emprat fusta sense tractar i tractada amb àlcali. S'han determinat les propietats mecàniques i tèrmiques dels compòsits i s'ha avaluat la influència de l'exposició ultraviolada en el comportament mecànic.

Paraules clau: biocompòsit; àcid polilàctic; fusta d'olivera; degradació UV.

*Corresponding author: mdrubia@ujaen.es

INTRODUCCIÓN

El uso de los biopolímeros actualmente constituye una de las corrientes principales en el área de los materiales plásticos que pronto podrían estar compitiendo con los plásticos comerciales. Sin embargo, las propiedades que ofrecen estos biopolímeros son insuficientes para muchas aplicaciones por lo que es necesario encontrar un refuerzo que mejore sus prestaciones pero que a la vez cumpla con los requisitos medioambientales.

En este sentido, reforzar plásticos con fibras naturales se presenta como una alternativa a los refuerzos tradicionales, pues son más respetuosas con el medio ambiente, y se caracterizan por una menor densidad, bajo coste y fácil eliminación al ser intrínsecamente biodegradables¹. Dentro de las fibras naturales que se utilizan como refuerzo, se encuentran: yute², cáñamo³, sisal⁴, plátano⁵, algodón⁶, lino⁷, kenaf⁸, abacá⁹, coco, bambú¹⁰, y otras. La condición de refuerzo se debe a la resistencia de las fibras, caracterizada por su dureza y la relación de forma de las mismas¹¹, la compatibilidad con la matriz que supone una transmisión de esfuerzos adecuada^{12,13} y la cantidad de fibra en el compuesto final^{11,14} que viene condicionada por la orientación y ordenamiento de las fibras en la matriz^{1,15}.

Las fibras naturales presentan las siguientes ventajas: densidad mucho más baja, mejores propiedades mecánicas específicas, biodegradables, bajo coste, disponibilidad en grandes cantidades, proceden de fuentes renovables, no son tóxicas y provocan bajo desgaste de maquinaria¹⁶. No obstante, es necesario tener en cuenta que pueden presentar inconvenientes como: variabilidad de la materia prima, disponibilidad geográfica y estacional o la tendencia a absorber agua, lo cual implica que hay que prestar especial atención al procesado y la presencia de grupos hidrofílicos en su superficie lo que dificulta su compatibilidad con el polímero. En general, la falta de buena adhesión interfacial, el bajo punto de fusión y la pobre resistencia a la absorción de humedad podría convertir el uso de las fibras vegetales para la fabricación de composites en una aplicación poco atractiva. Sin embargo, la realización de los pretratamientos adecuados puede limpiar la superficie de la fibra, modificar químicamente la superficie, detener el proceso de absorción de humedad y aumentar la rugosidad de la superficie. Además, las propiedades mecánicas de los composites reforzados con fibras vegetales pueden mejorarse mediante la utilización de los agentes compatibilizantes dependiendo del tipo de fibra vegetal, tipo de matriz polimérica y el tipo de pretratamiento superficial utilizado¹⁷.

Para este fin y teniendo en cuenta que el olivar, con 11 millones de hectáreas a nivel mundial, es el cultivo permanente que ocupa mayor superficie de la agricultura mundial, se ha considerado en esta investigación el aprovechamiento de madera de olivo procedente de la poda, como refuerzo del polímero biodegradable ácido poliláctico. Para ello, se han seleccionado distintos tamaños de fibra y se ha realizado un trata-

miento para mejorar la compatibilidad de la fibra con la matriz poliméricas. Los materiales compuestos se han caracterizado desde el punto de vista mecánico, térmico y se ha estudiado su comportamiento mecánico tras la exposición a radiación ultravioleta.

MATERIALES Y MÉTODOS

La madera de olivo fue triturada en un molino de cuchillas Retsch Mühle Dietz-Motoren GmbH & Co. KG, modelo SM11 y se separó en diferentes fracciones mediante una tamizadora Retsch Vibro GmbH & Co. KG. Se seleccionaron tres tamaños diferentes de fibra: (M1: 0,850-0,600 mm; M2: 0,600-0,425 mm, M3: 0,425-0,300 mm). Las fibras se caracterizaron determinando el contenido de humedad y materia volátil, contenido en cenizas y lignina. El contenido de celulosa y hemicelulosa se calculó mediante los porcentajes de fibra neutro detergente (FND) y fibra ácido detergente (FAD) siguiendo el método propuesto por Van Soest y Wine¹⁸. Se emplearon fibras sin tratar y fibras tratadas con NaOH al 2% durante 2 h a temperatura ambiente. El proceso de fabricación de los composites consistió en un mezclado del ácido poliláctico HM1011 (Hycail) con el 20% de fibra, de distintos tamaños con y sin tratamiento, en una mezcladora automática Rheóscam monovis et Malaxeur marca Scamex y empleando un 10% de aditivo BYK-P-4101 (Chemie GmbH) para facilitar el mezclado. La mezcla de composite se troceó en un molino WSGM-250 y la granza tras secado, se inyectó en una inyectora Babyplast 6/10 Cronoplast, para obtener probetas tipo Halterio (UNE-EN-ISO 527-1). Para la designación de los composites se han empleado las siglas de la matriz, PLA, seguida con “+” y las características de las fibras; el tamaño de las fibras (M1, M2 o M3), si han sido tratadas o no (CT o ST), la cantidad (20%) y la presencia de aditivo (A). Se caracterizaron los materiales determinando la densidad mediante un densímetro Metrotec-SG siguiendo la norma ISO 1183. Las propiedades mecánicas se determinaron a partir del ensayo de tracción (UNE-EN-ISO 527-2) empleando una máquina universal de ensayo Tinius Olsen 10KS. La temperatura Vicat se determinó con un equipo HDT/VICAT Plus de Davenport siguiendo la norma UNE-EN ISO 306. Se realizó un análisis ATR FT-IR de las fibras y los composites utilizando un espectrómetro FT-IR Bruker Tensor 27, en el rango espectral 2000–4000 cm⁻¹ con una resolución de 4 cm⁻¹. La calorimetría diferencial de barrido (DSC) se realizó con un equipo DSC 822e, Mettler Toledo con un caudal de aire de 50 mL/mm, rampa de temperatura 5 °C/min en un intervalo de temperatura de 25-300 °C. En el cálculo de la cristalinidad (W_c), se ha empleado la ecuación siguiente en la que se ha tenido en cuenta la fracción en peso del PLA en cada composite W_{PLA} ¹⁹. El valor de 93,1 J/g corresponde a la entalpía de fusión de una muestra completamente cristalina de PLA pura²⁰. La entalpía de fusión de la muestra (ΔH_m) y cristalización (ΔH_c) se obtienen al integrar los picos del termograma correspondientes a estos procesos.

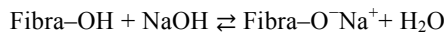
$$W_c (\%) = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{93,1 \text{ (J/g)}} \cdot \frac{100}{W_{PLA}}$$

La superficie de las fibras y la fractura de los composites se estudiaron mediante un microscopio electrónico de barrido Merlin de Carlo Zeiss. El ensayo de exposición a radiación ultravioleta se ha realizado siguiendo lo establecido en la norma UNE-EN ISO 4892-1, 2, 3:2006. Para ello, se han colocado probetas en la cámara UV, y se han sometido a exposiciones de 0 a 9 días. En intervalos de 72 h se determinaron las propiedades mecánicas de las probetas para evaluar la influencia de la radiación.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

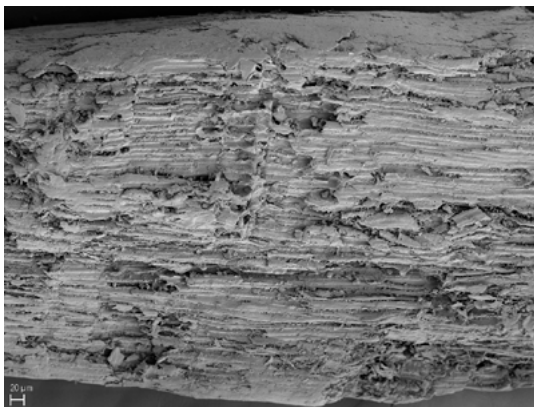
Caracterización de las fibras de madera de olivo

Las fibras empleadas en la fabricación de los composites han sido tanto sin tratamiento (ST), como con un tratamiento previo con NaOH 2% a temperatura ambiente (CT). La reacción que ocurrirá bajo la acción del álcali en la superficie de la fibra será:

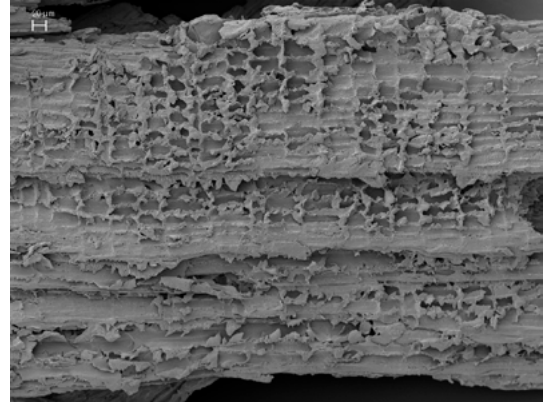


La composición de las fibras de madera es mayoritariamente celulosa, hemicelulosa y lignina. Estas sustancias son las responsables de las propiedades físicas y químicas que presenta la madera. Las fibras de madera, presentan problemas bien documentados de absorción de agua y variación dimensional, debido a la abundante funcionalidad asociada a los grupos hidroxilo que están disponibles en los tres componentes químicos de la madera. Por esta causa, la madera puede tener problemas de compatibilidad con las matrices poliméricas que son habitualmente hidrófobas, y en muchos casos es necesario el tratamiento previo de la fibra y su modificación superficial. De entre los tratamientos más extendidos por su sencillez y efectividad son los alcalinos con distintas concentraciones de hidróxido sódico^{21,22}.

La superficie de las fibras tratadas y sin tratar se pueden observar en la figura 1.



(a)



(b)

Figura 1. Micrografías obtenidas por SEM: (a) Madera sin tratamiento previo (b) Madera con tratamiento previo

Se aprecia cómo el tratamiento supone una pérdida de las capas superficiales de la fibra y un aumento de la rugosidad, así como un aumento de la superficie disponible al contacto con la matriz de polímero. El tratamiento con NaOH diluida produce un hinchamiento de la fibra y separación de las uniones estructurales entre la lignina y los carbohidratos y además la rotura de la estructura de la lignina. En la hidrólisis alcalina de las fibras parece se produce la saponificación de los enlaces ésteres intramoleculares que unen los xilanos de la hemicelulosa y otros componentes, como por ejemplo la lignina²³. Parte de estos compuestos quedan diluidos en el álcali y esto supone una modificación de la composición de las fibras, tal y como se observa en la Tabla 1. En este caso, se produce un aumento de la cantidad de celulosa, hemicelulosa y la lignina que tendrán influencia en las propiedades del composite fabricado²⁴.

Tabla 1. Caracterización de las fibras de madera de olivo

Fibra	Humedad (%)	Cenizas (%)	Celulosa (%)	Hemicelulosa (%)	Lignina (%)
Madera sin tratamiento (MST)	2,05	0,101	26,96	24,15	22,33
Madera con tratamiento (MCT)	8,29	0,198	34,30	28,84	32,72

La técnica de espectroscopía FT-IR, se ha empleado para caracterizar las fibras. La figura 2, muestra los espectros de las fibras de madera de olivo tratadas y sin tratar, y se aprecian diferencias químicas entre sus constituyentes.

En el caso de la madera sin tratamiento se observan los principales enlaces característicos de la celulosa, lignina y hemicelulosa que son los constituyentes fundamentales de la fibra. Después del tratamiento superficial del material en la disolución alcalina, el espectro se conservó en la mayoría de las bandas y sólo se presentaron desplazamiento de los picos prácticamente despreciables. El cambio principal se aprecia en

la acentuación del pico a 2850 cm⁻¹ que corresponde con estiramiento C-H y CH₂ de la celulosa. El pico a 1736 cm⁻¹, relacionado con el estiramiento en tensión de los enlaces carbonilo -C=O asociados a uniones de tipo éster que usualmente se presentan en la estructura de la hemicelulosa, se ve también alterado; lo que sugiere que se produjo una eliminación superficial de dicho componente en la fibra; este fenómeno relacionado con la pérdida de la banda del carbonilo también ha sido descrito por otros autores que realizaron tratamientos de alcalinización en fibras de sisal y fique^{25,26}. Por otro lado, en el espectro se observa una disminución significativa en la intensidad del pico a 1506 cm⁻¹, lo cual podría implicar una reducción en la concentración superficial de la lignina.

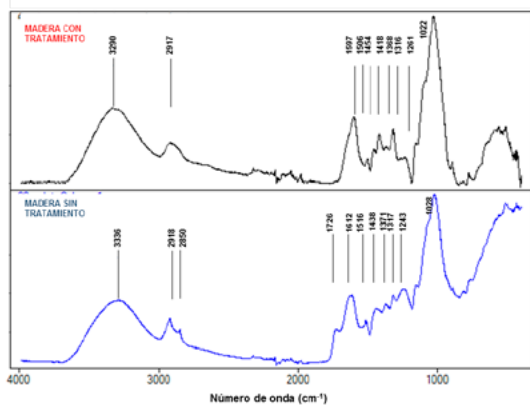


Figura 2. Espectros FT-IR de la madera con y sin tratamiento.

La figura 3 muestra las curvas DSC para las fibras de madera no tratadas y tratadas. En ambos casos se aprecian picos endotérmicos antes de los 100 °C debidos a la evaporación del agua de la muestra. En el caso de la madera no tratada el pico endotérmico cambia a una temperatura más baja en comparación con las fibras no tratadas, que es de 73 a 72 °C ya que el tratamiento al modificar la fibra, favorece a la evaporación. La degradación de la hemicelulosa, se aprecia mediante un pico exotérmico a 119 °C y 130 °C, para fibras sin tratar y tratadas respectivamente. Finalmente, se observa un pico endotérmico a alrededor de 270 °C relacionado con la degradación de la celulosa.

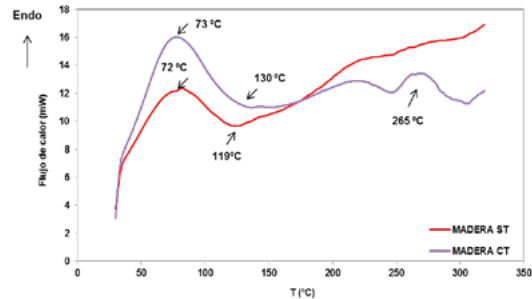


Figura 3. Curva DSC de fibras de madera de olivo con tratamiento (CT) y sin tratamiento (ST).

Comportamiento mecánico de los composites de PLA y madera de olivo

En la Tabla 2, se recoge el esfuerzo máximo (σ_M), la deformación a la rotura (ϵ_B), el módulo de Young (E_t), la densidad (D) y el módulo específico (E_t/D) de los composites de PLA con fibra de madera de olivo con y sin tratamiento, así como del PLA puro con aditivo.

En general, los valores de σ_M de estos composites son similares a los del PLA puro, aunque en algunos casos ligeramente menores. Sin embargo, E_t aumenta con la presencia de la fibra. Estas tendencias son acordes a lo observado por otros investigadores que han empleado madera como refuerzo²⁷.

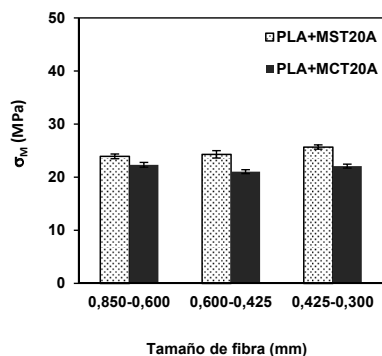
En cuanto al tamaño de la fibra, en la figura 4, se puede observar que los tamaños de fibra grandes dan lugar a buenos valores de E_t y σ_M , sobre todo en el caso de las fibras sin tratar.

En el caso de las fibras tratadas, el tratamiento alcalino supone una disminución del diámetro de la fibra, todo ello, influye a la capacidad reforzante de la fibra al modificar la relación de aspecto entre la longitud de la fibra y su diámetro (L/d). Esta capacidad reforzante ha sido estudiada por diversos autores. Así, Migneault *et al.*²⁸, estudiaron el efecto de la longitud de las fibras en las propiedades mecánicas de composites usando como matriz polimérica polietileno. Estos autores observaron que el aumento del tamaño de fibra tenía efectos beneficiosos en las propiedades de los materiales compuestos. En inves-

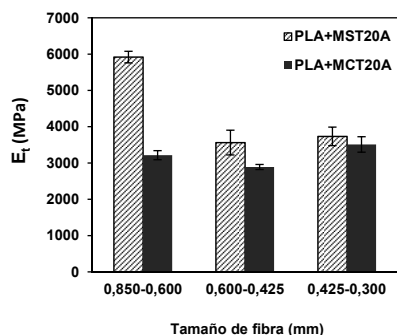
Tabla 2. Parámetros de tracción, densidad y módulo específico de los composites con 20% de fibra de madera de olivo de distinto tamaño y tratamiento

	Tamaño (mm)	σ_M (MPa)	ϵ_B (%)	E_t (MPa)	D (g/cm ³)	E_t/D (MPa cm ³ /g)
PLA		25,76 ± 3,50	3,42 ± 0,01	3648,67 ± 401,23	1,250	2918,40
Composites de PLA y fibras de madera de olivo sin tratamiento						
PLA+M1ST20A	0,850-0,600	23,93 ± 0,44	2,64 ± 0,69	5918,94 ± 159,46	1,269	4664,25
PLA+M2ST20A	0,600-0,425	24,31 ± 0,70	4,27 ± 1,32	3562,07 ± 314,08	1,282	2778,52
PLA+M3ST20A	0,425-0,300	25,68 ± 0,40	3,83 ± 1,03	3732,58 ± 255,07	1,282	2911,53
Composites de PLA y fibras de madera de olivo con tratamiento						
PLA+M1CT20A	0,850-0,600	22,33 ± 0,44	3,68 ± 1,04	3216,41 ± 125,15	1,274	2526,67
PLA+M2CT20A	0,600-0,425	21,05 ± 0,37	3,61 ± 1,08	2889,38 ± 69,85	1,283	2252,05
PLA+M3CT20A	0,425-0,300	21,05 ± 0,37	5,24 ± 1,08	3510,34 ± 213,40	1,287	2727,63

tigaciones en las que se evaluaron distintos tipos de maderas, se concluye que existe una gran influencia del tamaño de partícula en el comportamiento de los composites, ya que se comprueba que las fibras son más reforzantes que las partículas de serrín²⁹ y dentro de las fibras, las cortas disminuyen la resistencia a la tracción del material en comparación con la matriz pura³⁰.



(a)



(b)

Figura 4. Influencia del tamaño de las fibras en las propiedades mecánicas de los composites fabricados con fibra de madera sin tratar (PLA+MST20A) y tratada (PLA+MCT20A): (a) Resistencia a la tracción; (b) Módulo de Young

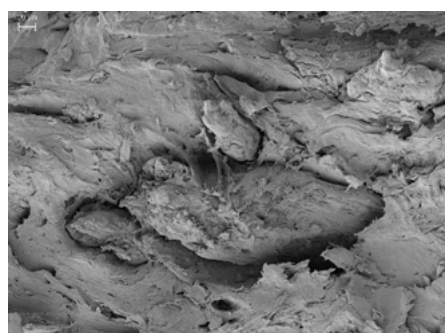
Por otro lado, la resistencia a la tracción y el módulo de Young de los composites con fibra tratada disminuyen una media del 11% y 23% respectivamente con respecto a los composites de fibra sin tratar. La composición de la madera de poda tratada con altos porcentajes de celulosa, hemicelulosa y lignina (Tabla 1), indicaban una posibilidad de mejora de propiedades mecánicas en los composites fabricados con estas fibras. Sin embargo, no se han obtenido mejoras importantes lo que puede indicar que el tratamiento sea demasiado suave³¹

Si se dividen los valores de los parámetros de la Tabla 3 por los del PLA puro, se consigue eliminar el efecto de la matriz en las propiedades y se puede indicar qué tipo de refuerzo da lugar a las mejores propiedades mecánicas. El composite que mejores propiedades presenta ya que iguala σ_M y mejora ϵ_B

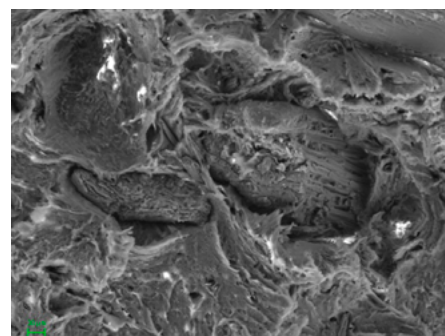
y E_t es el fabricado con 20% de madera sin tratar de tamaño 0,425-0,300 mm (PLA+M3ST20A).

Estudio de la fractura

En la figura 5, se muestran las imágenes de SEM de los composite con 20% de madera de olivo sin tratamiento previo (PLA+M2ST20A) y con tratamiento previo (PLA+M2CT20A). Se aprecia la textura que aporta el aditivo a la matriz polimérica y la presencia de las fibras orientadas mayoritariamente en la dirección de la inyección. En la matriz del polímero se observan huecos y la adhesión de las fibras a la matriz no es buena, ya que se aprecia claramente separación entre las fibras y la matriz. No obstante, en las fibras con tratamiento se puede observar una mejor adhesión ya que el polímero tiende a recubrir la fibra.



(a)



(b)

Figura 5. Imágenes SEM: (a) Composite de PLA y fibras de madera de olivo de tamaño 0,600-0,425 mm, sin tratamiento (PLA+M2ST20A) 1000X (b) Composite de PLA y fibras de madera de olivo de tamaño 0,600-0,425 mm, con tratamiento 1000X (PLA+M2CT20A).

Comportamiento térmico

Los composites tienen una temperatura de reblandecimiento (VST) similar a la del PLA puro (57,92°C). A medida que aumenta el tamaño de la fibra se produce un ligero aumento de VST. Por otro lado, los valores obtenidos con fibras con tratamiento previo son también ligeramente superiores que los de fibra sin tratar.

En las gráficas del ensayo DSC, se observan la región que corresponde a la temperatura de transición vítrea (T_g) en torno a 50-60°C, la región de recristalización entre 100°C y 150°C y la de fusión (T_m) en torno a 150°C-180°C.

La Tabla 3, recoge los parámetros de los análisis DSC de las muestras de composites que se han analizado.

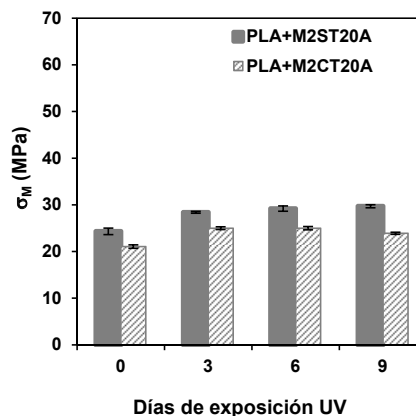
Tabla 3. Datos térmicos obtenidos a partir del análisis DSC del PLA y los composites con fibras de tamaño 0,600-0,425 mm, con y sin tratamiento.

Muestra	W _c (%)	T _g (°C)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)
PLA	10,92	58,50	127,84	-	152,67	10,17
PLA+M2ST20A	8,35	58,54	118,33	7,52	154,88	17,24
PLA+M2CT20A	3,87	59,27	106,50	14,31	158,33	18,82

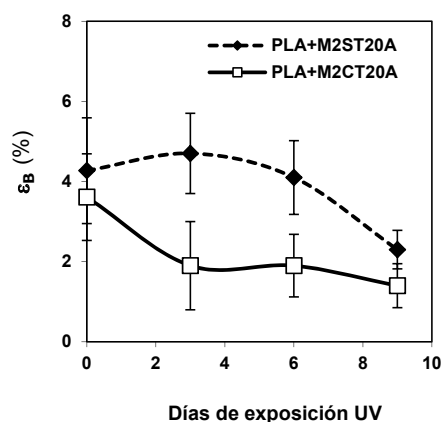
El uso de madera de olivo como refuerzo, da lugar a un aumento de temperatura de transición vítrea (T_g) y la temperatura de fusión (T_m) de los composites estudiados, con respecto al PLA puro debido a la dificultad de movimiento de las cadenas que produce la fibra³¹. En cuanto a la cristalinidad, se produce un descenso con respecto al PLA puro. En este caso, es la presencia de aditivo que impide que se formen cristalitas en la superficie de las fibras.

Comportamiento tras la exposición ultravioleta

En las figuras 6 (a y b) y 7, se muestra la influencia de la exposición ultravioleta en σ_M , ϵ_B y E_t , respectivamente, para ambos los composites fabricados con fibra de madera de olivo de tamaño comprendido entre 0,600-0,425 mm, sin tratar (PLA+M2ST20A), y tratada (PLA+M2CT20A) tras la exposición a la luz UV. En el caso de la madera sin tratar, figura 6a, la exposición a la luz UV aumenta σ_M con el tiempo de exposición. Se aprecia un aumento del 17% a los 3 días, 20% a los 6 días y 22% a los 9 días. Los composites con madera tratada (PLA+M2CT20A), siguen el mismo comportamiento tras la exposición. En este caso, los aumentos son menores, 19%, 19% y 13,5% a los 3, 6 y 9 días respectivamente. En ambos casos, los aumentos de σ_M , que estarían relacionados con un mayor porcentaje de zonas cristalinas como consecuencia de la ruptura de las cadenas de polímero, son mayores que los observados en el PLA puro, lo cual indicaría una mayor degradabilidad de estos composites. En los procesos de degradación compiten dos mecanismos contrapuestos que influyen de manera distinta a las propiedades mecánicas. Por un lado, el aumento de la cristalinidad que mejora el comportamiento mecánico y por otro lado, la disminución del peso molecular que disminuye dichas propiedades. En el caso de las fibras sin tratar σ_M aumenta constantemente con el tiempo de exposición, en cambio en los composites con fibra tratada aunque se produce un aumento con respecto al valor inicial, a los 9 días el aumento es menor, lo cual indica que el peso molecular está disminuyendo de tal forma que contrarresta el efecto de la cristalinidad. Se podría indicar que el composite PLA+M2CT20A, se está degradando más rápidamente.



(a)



(b)

Figura 6. Evolución con el tiempo de exposición ultravioleta (a) σ_M (b) ϵ_B

La disminución de ϵ_B (figura 6b), con la exposición a la luz UV indica que el polímero se está degradando al producirse rotura de las cadenas y enfragilización. La disminución comienza a los 6 días de exposición (4%) para el composite PLA+M2ST20A para producir a los 9 días un descenso brusco del 46%. En el caso del composite con madera tratada, el descenso del ϵ_B se observa desde el comienzo de la exposición, registrándose disminuciones del 47,4% a los 3 y 6 días y del 61,2% a los 9 días.

Por su parte, E_t tiende a disminuir en el tiempo total de exposición UV (figura 7). En el caso de las fibras de madera sin tratar, la disminución se produce desde el comienzo de la exposición (2,8%), llegando a ser del 12,4% a los 6 días y del 9,2% a los 9 días. En el composite con fibra de madera tratada, la evolución es distinta, el E_t aumenta ligeramente (1,3%) hasta los 6 días y finalmente disminuye un 3,7% a los 9 días. En este caso, es el efecto de la radiación UV en el peso molecular lo que da lugar a estas modificaciones.

El PLA puro a los 9 días de exposición presenta un aumento de σ_M del 6,8% y disminuciones de ϵ_B de 16,0% y E_t del 13,8%. En el caso de los composites con fibra se han observado aumentos de σ_M del 22,2% y 13,5%, disminuciones de ϵ_B del 46,0% y 47,4% y también disminuciones de E_t del 9,2% y 3,7 tanto

para las fibras sin tratamiento como para las tratadas con álcali respectivamente. En los composites se aprecia que la radiación UV afecta mucho más al alargamiento de rotura en comparación con el PLA puro. Sin embargo en relación con σ_M y E_t , el comportamiento de los composites es mejor que el PLA puro a los 9 días de exposición ya que mantienen estas propiedades.

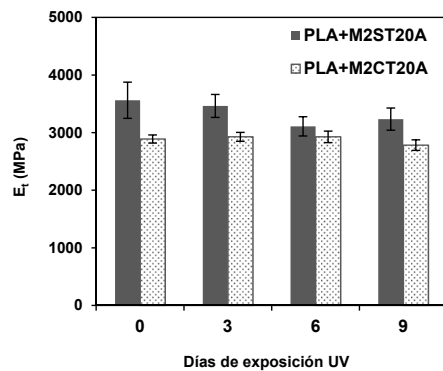


Figura 7. Evolución de E_t con el tiempo de exposición ultravioleta.

CONCLUSIONES

Los composites de PLA reforzados con madera de olivo sin tratar, se fabricaron por mezclado e inyección automática. Las fibras de mayor tamaño son las que mejores propiedades mecánicas proporcionan a los composites. Las fibras con tratamiento, en contra de lo esperado, no mejoran de forma clara las propiedades mecánicas de los composites de PLA. Puede ocurrir que el tratamiento sea insuficiente y que no afecte de forma importante a las características de las fibras y por tanto a su compatibilidad con el polímero. En cuanto a las propiedades térmicas, en todos los composites de PLA reforzados con madera, se observa un aumento de la temperatura de transición vítrea y de fusión debido a la dificultad de movimiento de las cadenas que produce la fibra. Sin embargo, se ha observado en los composites con aditivo una disminución de la cristalinidad ya que el aditivo, al impregnar las fibras disminuye la transcristalinidad de las mismas. La exposición a la radiación ultravioleta de los composites de PLA reforzados con madera de olivo, provoca una alteración de las propiedades mecánicas como consecuencia de la degradación del material que en algunos casos es mayor que el PLA puro.

REFERENCIAS

- Nabi, D.; Jog, J.P. Natural fiber polymer composites: A review. *Adv. Polym. Technol.* **1999**, *18*, 351–363.
- Mohanty, A.K.; Khan, M.A.; Hinrichsen, G. Influence of chemical surface modification on the properties of biodegradable jute fabrics-polyester amide composites. *Composite Part A.* **2000**, *31*, 143-150.

- Dhakal, H.N.; Zhang, Z.Y.; Richardson, M.O.W. Effect of water absorption on the mechanical properties of hemp fibre reinforced unsaturated polyester composites. *Composites Sci. and Technol.*, **2007**, *67*, 1674-1683.
- Joseph, P.V.; Joseph, K.; Thomas, S. Effect of processing variables on the mechanical properties of sisal-fiber-reinforced polypropylene composites. *Composites Sci. and Technol.*, **1999**, *59*, 1625-1640.
- Tobias, B.C.; Ibarra, E. Influence of cure temperature on the flexural strength of natural based composites. 42nd International SAMPE Symposium and Exhibition on Evolving Technologies for the Competitive Edge (42nd ISSE), **1997**, *42*, 181-188.
- Paiva, C.Z.; de Carvalho, L.H.; Fonseca, V.M.; Monteiro, S.N.; d'Almeida, J.R.M. Analysis of the tensile strength of polyester/hybrid ramie-cotton fabric composites. *Polym. Test.* **2004**, *23*, 131-135.
- Bos, H.L.; Müssig J.; van den Oever, M.J.A. Mechanical properties of short-flax-fibre reinforced compounds. *Composites Part A.* **2006**, *37*, 1591-1604.
- Aziz, S.H.; Ansell, M.P. The effect of alkalization and fibre alignment on the mechanical and thermal properties of kenaf and hemp bast fibre composites: Part 1 – polyester resin matrix. *Comp. Sci. Technol.* **2004**, *64*, 1219–1230.
- Tobias, B.C. Hygrothermal degradation of abaca fiber-reinforced composite. 42nd International SAMPE Symposium and Exhibition on Evolving Technologies for the Competitive Edge (42nd ISSE). ANAHEIM CA, **1997**, *42*, 996-1006.
- Jain, S.; Kumar, R. Mechanical behaviour of bamboo fibres reinforced plastic (BFRP) composite and effect of environment on properties. Symposium on Processing and Fabrication of Advanced Materials V, *Proc. Fab. Adv. Mat.* **1996**, 443-456.
- Herrera-Franco P.J.; Valadez-González A. Mechanical properties of continuous natural fibre-reinforced polymer composites. *Composites Part A.* **2004**, *35*, 339-345.
- Li, Y.; Hu, Ch; Yu, Y. Interfacial studies of sisal fiber reinforced high density polyethylene (HDPE) composites. *Composites: Part A.* **2008**, *39*, 570-578.
- Mohanty, A.K.; Khan, M.A.; Hinrichsen, G. Influence of chemical surface modification on the properties of biodegradable jute fabrics-polyesters amide composites. *Composites Part A.* **2000**, *31*, 143-150.
- Joseph, P.V.; Joseph, K.; Thomas, S. Effect of processing variables on the mechanical properties of sisal-fiber-reinforced polypropylene composites. *Comp. Sci. Technol.* **1999**, *59*, 1625-1640.
- Singleton, A.C.N.; Baillie, C.A.; Beaumont, P.W.R.; Peijs, T. On the mechanical properties, deformation and fracture of a natural fibre/re-

- cycled polymer composite. *Composites Part B*. **2003**, *34*, 519-526.
16. Zini, E.; Scandola, M. Green Composites: an overview. *Polym. Compos.* **2011**, *32*, 1905-1915.
 17. Mohd Edeerozey, A.M.; Hazizan Md Akil, A.B.; Azhar, Zainal Ariffin M.I. Chemical modification of kenaf fibers. *Mater. Lett.* **2007**, *61*, 2023-2015.
 18. Van Soest, P.J.; Wine, R.H. Use of detergents in the analysis of fibrous feed. IV. The determination of plant cell constituents. *J. Assoc. Off. Agri. Chem.* **1967**, *50*, 50-55.
 19. Zhang, J.; Jiang, D.D.; Wilkie A. Thermal and flame properties of polyethylene and polypropylene nanocomposites based on an oligomerically-modified clay. *Polym. Degrad. Stab.* **2006**, *91*, 298-304.
 20. Badia, J.D.; Strömberg, E.; Karlsson, S.; Ribes-Greus, A. Material valorisation of amorphous polylactide. Influence of thermo-mechanical degradation on the morphology, segmental dynamics, thermal and mechanical performance. *Polym. Degrad. Stab.* **2012**, *97*, 670-678.
 21. Huda, M.S.; Drzal, L.T.; Mishra, M.; Mohanty, A.K. Wood-fiber-reinforced poly (lactic acid) composites: evaluation of the physic-mechanical and morphological properties. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *102*, 4856-4869.
 22. Kalia, S.; Kaith, B.S.; Kaur, I. Pretreatments of natural fibers and their applications as reinforcing material in polymer composites. A review. *Polym. Eng. Sci.* **2009**, *49*, 1253-1272.
 23. Sun Y.; Cheng J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Biores. Technol.* **2002**, *83*, 1-11.
 24. Mamun A.A.; Heim, H.P.; Beg, D.H.; Kim, T.S.; Ahmad, S.H. PLA and PP composites with enzyme modified oil palm fibre: A comparative study. *Composites Part A*: **2013**, *53*, 160-167.
 25. Cyras, V.; Vallo, C.; Kenny, J.; Vazquez A. Effect of chemical treatment on the mechanical properties of starch-based blends reinforces with sisal fibre. *J. Compos. Mat.* **2004**, *38*, 1837-1399.
 26. Mina J.H. Caracterización físico-mecánica de un almidón termoplástico (TPS) de yuca y análisis interfacial con fibras de fique. *Revista. Bio Agro.* **2012**, *10*, 99-109.
 27. Peltola, H.; Pakäkkönen, E.; Jetsu, P.; Heine-mann, S. Wood based PLA and PP composites: Effect of fibre type and matrix polymer on fibre morphology, dispersion and composite properties. *Composites Part A*. **2014**, *61*, 13-22.
 28. Migneault, S.; Koubaa, A.; Erchiqui, F.; Chaala, A.; Englund, K.; Wolcott, M.P. Effects of processing method and fiber size on the structure and properties of wood-plastic composites. *Composite Part A*. **2009**, *40*, 80-85.
 29. Maldas, D.; Kokta, B.V.; Daneault, C. Thermoplastic composites of polystyrene: effect of different wood species on mechanical properties. *J. Appl. Polym. Sci.* **1989**, *38*, 413-439.
 30. Peltola, H.; Laatikainen, E.; Jetsu, P. Effects of physical treatment of wood fibres on fibre morphology and biocomposite properties. *Plast Rubber Int.* **2011**, *40*, 86-92.
 31. Phuong, N.T.; Gilber, V. Non-isothermal crystallization kinetics of short bamboo fiber-reinforced recycled polypropylene composites. *J. Reinf. Plast. Compos.* **2010**, *29*, 2576-2591.
 32. Tajvidi, M.; Falk, R.H.; Hermanson, J.C. Effect of natural fibers on thermal and mechanical properties of natural fiber polypropylene composites studied by dynamic mechanical analysis. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *101*, 4341-4349.