

Incorporación de fibras de agave mediante polimerización *in situ* de comonómeros de acrilatos

Víctor Eduardo Comparán Padilla^{1*}, Leonardo Chávez Guerrero², Sergio Antonio Gonzalez Ortiz¹, Maricela García Zamora¹, Odilia Pérez Camacho¹.

¹Centro de Investigación en Química Aplicada, Química Macromolecular y Nanomateriales, Blvd. Enrique Reyna 140, C.P. 25294, Saltillo, Coahuila, México. victor.comparan@ciga.edu.mx

²Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Av. Pedro de Alba S/N, Ciudad Universitaria, C.P. 66451, San Nicolás de los Garza, N.L., México.

Resumen: En el presente trabajo se estudió la incorporación de fibras de agave de henequén o lechuguilla en terpolímeros de acrilatos basados en metilmetacrilato (MMA), acrilato de butilo (AB) y Acrilato de metilo (AM) mediante la terpolimerización *in-situ*, a composiciones molares de (MMA-AB-AM) de 50:25:25, en presencia de 5 % en peso de las fibras de agave. También se sintetizó un terpolímero sin fibras, bajo condiciones similares para comparar el efecto de la incorporación de las mismas en el material. El bio-compuesto y el material de referencia se caracterizaron por diferentes técnicas de RMN, GPC, DSC, TGA, DMA y SEM. Los bio-compuestos presentaron una incorporación del 4.2 % en peso de las fibras de agave. El peso molecular presentó un incremento del 14 % con respecto del terpolímero sin fibra. De acuerdo a los análisis de TGA, la estabilidad térmica del terpolímero con 4.2 % en peso de fibra no fue afectada, comparada con la estabilidad térmica mostrada por el terpolímero sin fibras, aunque la temperatura de degradación del bio-compuesto disminuyó 4 °C. El módulo de almacenamiento, obtenido por DMA, indica que la rigidez del terpolímero se mantiene con la incorporación de 4.2 % fibras en el bio-compuesto. Los resultados de DSC mostraron que la temperatura de transición vítrea (T_g) aumentó 11°C en el bio-compuesto (terpolímero con 4.2% fibra) en comparación con el terpolímero sin fibra. El aumento en las propiedades térmicas (T_g) del biomaterial obtenido sugiere una incorporación homogénea y buena compatibilidad de las fibras de agave con la matriz polimérica.

Introducción.

La síntesis de copolímeros es uno de los principales métodos para obtener polímeros sofisticados, los cuales están compuestos de dos o más especies monoméricas. La síntesis de polímeros mediante copolimerización aumenta la capacidad para fabricar productos poliméricos a la medida, con propiedades específicas deseadas [1, 2]. La copolimerización permite la síntesis de un número casi ilimitado de diferentes productos por variaciones en la naturaleza y por las cantidades relativas de las unidades monoméricas presentes en el copolímero [3]. Por su parte, las fibras naturales son de bajo costo, baja densidad, propiedades mecánicas aceptables (relación módulo-peso), alta amortiguación acústica, bajo consumo energético en su fabricación, baja huella de carbono, son biodegradables y de alta disponibilidad, lo cual las posiciona como materiales de carga prometedores y con varias ventajas ante las fibras sintéticas [4, 5].

Los diversos tipos de fibras naturales con estructura de bio-resina son principalmente lino, cáñamo y sisal, y han sido establecidas como diferentes componentes en interiores de automóviles y aeronaves. A pesar de que las fibras naturales tienen algunas características negativas como baja consistencia, inconsistencia en sus propiedades físicas y mecánicas, alta capacidad de adsorción de humedad, insuficiente adherencia con la matriz polimérica debido a su hidrofiliidad, menor durabilidad, resistencia y temperatura de procesamiento, varios investigadores han examinado las propiedades útiles de bio-compuestos reforzados con fibras naturales, por ejemplo henequén, piñón, plátano, algodón, ramio, yute, paja de trigo, okra, sisal y kenaf entre otros [6-8]. Es bien conocido que

la incorporación de partículas en una matriz polimérica mejora las propiedades fisicoquímicas y funcionales del compuesto polimérico [9]. La técnica de polimerización *in-*

situ, en donde el polímero crece en presencia de la nanocarga, parece ser una atractiva ruta para obtener nanocompuestos con buena dispersión de las nanopartículas [10]. En el presente trabajo, se estudió la incorporación de fibras trituradas de agave del tipo henequén (procedentes de Quintana Roo) mediante polimerización *in-situ* en un terpolímero de acrilatos.

Parte experimental.

Materiales. Metacrilato de metilo 99% pureza (MMA), Sigma-Aldrich. Acrilato de butilo 99% pureza (AB), Sigma-Aldrich. Acrilato de metilo 99% pureza (AM), Sigma-Aldrich. Tolueno grado reactivo, Jalmek. Azo-bis isobutironitrilo (AIBN), Sigma-Aldrich. Cloroformo deuterado (CDCl_3) 99.8 atom %D, Sigma-Aldrich. Tetrahidrofurano (THF) grado HPLC >99.9%, Sigma-Aldrich. Metanol grado industrial, Proquimsa.

Los copolímeros se sintetizaron mediante polimerización radicalica clásica, a dos relaciones de comonómeros de 40 y 50 % mol de MMA, complementando el resto con proporciones (50:50) de AB y AM (Tabla 1). Se utilizó 0.5% mol con respecto a los monómeros de AIBN como iniciador, el cual fue previamente recristalizado en metanol. Las reacciones de co-polimerización se llevaron a cabo en solución, utilizando tolueno como disolvente en una proporción de 50% y 60% en peso del total de la reacción. La cantidad correspondiente de monómeros y de tolueno, son colocados juntos en un matraz bola y sonicados en un baño de ultrasonido a 25°C durante 30 min, bajo atmósfera inerte. Posteriormente, la mezcla de monómeros y tolueno, así como la cantidad correspondiente de AIBN, son adicionados a un reactor de acero inoxidable batch de un litro, en donde se lleva a cabo la reacción de co-polimerización a una temperatura de 70°C y 300 RPM durante un tiempo de 4 horas. En el caso de las reacciones de co-polimerización *in-situ* para la adición de la fibra de agave, se sigue un procedimiento similar, con la diferencia de que la fibra es adicionada en el matraz bola junto con los monómeros y el tolueno para ser sonicados, previo a la adición de dicha mezcla (monómeros, tolueno y fibra) al reactor. La cantidad de fibra inicial (0.5% peso) es

calculada de acuerdo a la cantidad de co-polímero obtenido en una reacción similar sin fibra (blanco).

Transcurrido el tiempo de reacción, el reactor se enfría súbitamente a 0 °C, para detener la reacción. El co-polímero obtenido se precipitó en metanol, y la mezcla se enfrió a -30 °C por al menos 2 h. Después el metanol se decantó, y el procedimiento de lavado con metanol se repitió dos veces más. Posteriormente, el co-polímero se secó a 60 °C por 12 h.

Tabla 1. Reacciones de terpolimerización de acrilatos

Experimento	% mol inicial			% Sólidos	% Fibra inicial
	MMA	AB	AM		
Terp50	50	25	25	50	0
Terp50-Fib	50	25	25	50	5
Terp40	40	30	30	60	0
Terp40-Fib	40	30	30	60	5

Condiciones de Rxn.: tolueno, [AIBN]= 0.5 %mol, t= 4 h, T= 70 °C y 300 RPM.

Instrumentación. Las composiciones de los monómeros en el terpolímero fueron obtenidas mediante resonancia magnética nuclear de protón (RMN ^1H) utilizando un equipo Bruker Ultrashield Plus 500 MHz y cloroformo deuterado (CDCl_3) como disolvente. Los pesos moleculares (MW) fueron determinados mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) utilizando un cromatógrafo Alliance 2695 a una temperatura de 30°C con fase móvil de tetrahidrofurano (THF). La curva de calibración del GPC fue construida con estándares de poliestireno (PS).

El análisis térmico se llevó a cabo en un calorímetro diferencial de barrido (DSC) de TA Instruments (serie Discovery 2500). Las muestras fueron calentadas y enfriadas a una tasa de temperatura de 10°C/min, en un rango de -90 a 150°C bajo atmósfera de nitrógeno. La estabilidad termo-oxidativa de los biocompuestos fue evaluada en un analizador termogravimétrico (TGA) TA Instruments Q5000, las muestras fueron calentadas en un rango de temperatura de 25 a 700°C a una tasa de 10°C/min bajo atmósfera de nitrógeno.

El análisis dinámico-mecánico (DMA) se llevó a cabo en un TA Instruments Q800, con una

rampa de calentamiento de 5°C/min y frecuencia 1 HZ.

La morfología de los biomateriales fue analizada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), con un microscopio JEOL JCM-600 Plus operado a 15 kV, y a diferentes magnificaciones.

Resultados y discusión.

Se realizaron reacciones de co-polimerización de MMA, AB y AM, primero, sin la presencia de la fibra de agave, para obtener el blanco y establecer las condiciones de reacción. Posteriormente, se llevaron a cabo las reacciones de co-polimerización *in-situ* con la fibra de agave, para incorporarla a la matriz polimérica y evaluar su afecto en los materiales obtenidos. En la Figura 1 se muestra una representación esquemática de la estructura química de los monómeros que conforman al terpolímero de acrilatos, cuyos co-monómeros son incorporados al azar.

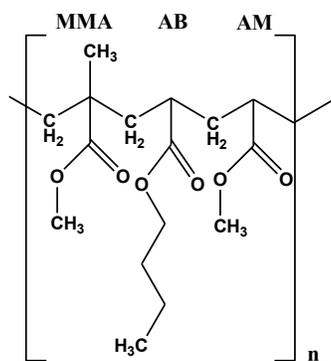


Figura 1. Estructura de los monómeros que conforman al terpolímero de acrilatos.

La Tabla 2 muestra los resultados de la composición de los materiales obtenidos en las reacciones de co-polimerización con y sin fibra. Los porcentajes de incorporación de la fibra en los materiales compuestos, fueron cercanos al 4% en peso en ambos experimentos (Terp50-Fib y Terp40-Fib). Por otra parte, la Tabla 2 también muestra la composición final de los comonómeros en la matriz polimérica en % mol, determinada por

RMN 1H. Se puede observar que para los experimentos Terp50 con y sin fibra la composición de MMA y AB disminuye con respecto a la inicial, y, por el contrario, la composición del AM aumenta, cuando se incorpora la fibra (Terp50-fib). Por su parte, en el Terp40-Fib la composición incorporada del MMA se mantiene como la inicial (en la alimentación), la de AB aumenta y la de AM disminuye. Dichos efectos observados en los experimentos, se atribuyen a la diferencia de reactividad de los comonómeros, así como a la presencia de la fibra de agave en el medio de la reacción, la cual puede causar impedimento estérico entre los radicales en propagación durante las copolimerizaciones. En promedio se obtuvo un 85% de conversión de monómeros en los experimentos, la cual no se ve afectada con la incorporación de la fibra de agave al medio de reacción.

Tabla 2. Resultados de RMN y porcentaje de fibra final de los terpolímeros

Experimento	% mol final			% Fibra final
	MMA	AB	AM	
Terp50	42.7	23.1	34.2	0
Terp50-Fib	47.3	24.6	28.1	4.2
Terp40	42.3	25.8	32	0
Terp40-Fib	39.4	31.3	29.4	3.8

Los resultados de GPC de los copolímeros obtenidos, son presentados en la Tabla 3, en donde se puede observar que en general las dispersidades (\bar{M}_w/\bar{M}_n) son similares y cercanas a dos, para todos los copolímeros, lo cual es indicio de copolimerizaciones con bajos porcentajes de reacciones de transferencia de cadena, con tamaños de cadenas muy similares. En ambos pares de experimentos se observó que los pesos moleculares se incrementan en los copolímeros obtenidos en las co-polimerizaciones *in-situ*, en presencia de las fibras. En las co-polimerizaciones más concentradas, al 60% de comonómeros (Terp40 y Terp40-Fib) el incremento del peso molecular es de alrededor del 40 %, mientras que el aumento del M_w en las co-polimerizaciones al 50% de comonómeros se observó del 17 %. El menor aumento de la

longitud de las cadenas en las co-polymerizaciones más diluidas puede ser debido a la mayor probabilidad de reacciones de transferencia al polímero, sin embargo, este efecto también puede ser debido a que la fibra tiene un efecto nucleante que por impe-

dimento estérico disminuye las reacciones de transferencia de cadena favoreciendo el crecimiento de las cadenas del polímero.

Tabla 3. Resultados de GPC de los terpolímeros

Experimento	Mn (g/gmol)	Mw (g/gmol)	Đ
Terp50	60723	116416	1.92
Terp50-Fib	70200	137225	1.95
Terp40	81968	152738	1.86
Terp40-Fib	114761	223368	1.95

En la Figura 2 se pueden observar los cromatogramas con las distribuciones de los pesos moleculares de los terpolímeros obtenidos con y sin fibra, a dos concentraciones de solvente, donde todos los materiales muestran un comportamiento unimodal y distribuciones estrechas (Đ), mostradas en la Tabla 3.

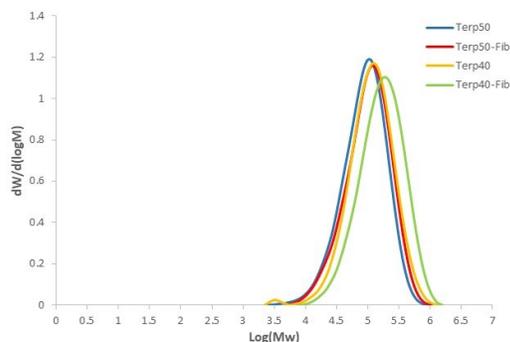


Figura 2. Distribución de pesos moleculares obtenidos por GPC, de los copolímeros de acrilatos con y sin fibras de agave.

La Tabla 4 presenta los resultados de las caracterizaciones térmicas y mecánicas, obtenidas por DSC, TGA y DMA, respectivamente, de los terpolímeros con y sin fibras. Del análisis térmico por DSC se observa que todos los copolímeros mostraron

solamente temperaturas de transición vítrea (T_g), entre 21.7 y 41.5 °C, como era de esperarse, ya que los poliácridatos son copolímeros amorfos [11]. Los resultados de T_g muestran un aumento de al menos 5 °C en el bio-compuesto con fibra de agave Terp40-

Fib, comparado con el Terp40 sin fibras. Dicho aumento es de mayor proporción en el Terp50-Fib, con respecto al Terp50 (11°C de diferencia) lo cual es atribuido a que bajo estas condiciones de co-polymerización *in-situ* el copolímero obtenido presenta una dispersión más homogénea y mayor compatibilidad de la fibra con la matriz polimérica. De tal forma que la mayor interacción de la fibra con la matriz polimérica, conduce a que la movilidad de las cadenas poliméricas sea menor y se requiera de mayor temperatura para su reblandecimiento, por lo cual la T_g se incrementa.

Tabla 4. Resultados de DSC, TGA y DMA de los terpolímeros

Experimento	T_g (°C)	T_d (°C)	Modulo Alma. (MPa)
Terp50	29.8	387.9	314
Terp50-Fib	41.5	384.1	321.9
Terp40	21.7	404.5	20.6
Terp40-Fib	24.8	398.8	136.5

En la Figura 3 se pueden observar los termogramas de DSC, sobre las curvas se encuentra marcada la temperatura de transición vítrea (T_g) de cada material. Por otra parte, en la Tabla 4 se puede observar que las temperaturas de descomposición (T_d) de los biomateriales, presentan una pequeña disminución de alrededor de ~4°C con la incorporación de la fibra. De acuerdo con estos valores, se puede considerar que la estabilidad térmica del terpolímero con 4.2 % en peso de fibra no fue afectada.

La Figura 4 muestra las curvas de TGA de los terpolímeros y biocompuestos, donde se puede observar que la descomposición se lleva a cabo en una sola etapa en todos los experimentos, lo cual indica homogeneidad en

los bio-compuestos. También se observa que el terpolímero y el biocompuesto obtenidos a

mayor concentración de sólidos en la reacción de copolimerización (Terp40 y Terp40-Fib), presentan mayor estabilidad térmica, probablemente debido a que son materiales de mayor peso molecular.

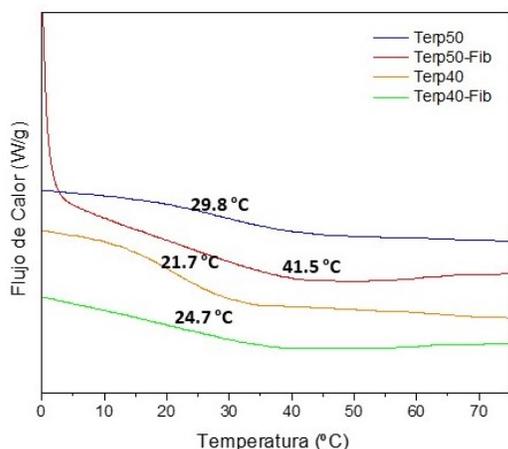


Figura 3. Termogramas de DSC de los terpolímeros y los biocompuestos

Finalmente, en la Tabla 4 se enlistan los resultados del módulo de almacenamiento de los materiales, obtenidos por DMA, el cual indica que la rigidez del terpolímero se mantiene con la incorporación de la fibra (4.2%) en el bio-compuesto Terp-50Fib. Por su parte, el Terp-40Fib incrementa su rigidez más de seis veces, en comparación con el terpolímero sin fibra (Terp40), debido al incremento en % mol de AB y AM en la matriz polimérica (Tabla 2) y a la incorporación de la fibra de agave (3.8%).

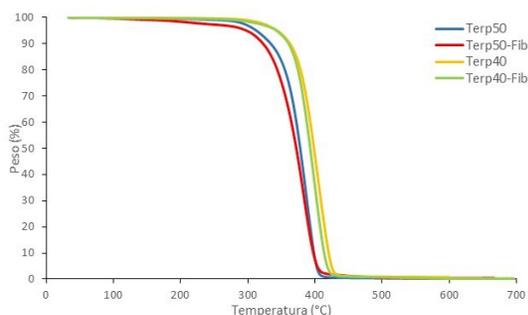


Figura 4. Termogramas de TGA

En la Figura 5 se presentan las micrografías de SEM de la fibra antes de su incorporación a la matriz polimérica (Fig. 5 a, b y c), las cuales presentan formas de hojuela amorfas,

con tamaños aproximados a los 20 μm . Por otra parte, la Figura 5 d) muestra la micrografía de SEM de la vista superficial de una película del bio-compuesto Terp50-Fib, donde se pueden observar pequeños puntos blancos dispersos que se atribuyen a las fibras. Las Figuras 5 d) y 5 e) corresponden a las micrografías de la vista transversal de un corte criogénico de la película del bio-compuesto (Terp50-Fib), en el cual se observan las hojuelas de las fibras homogéneamente dispersas.

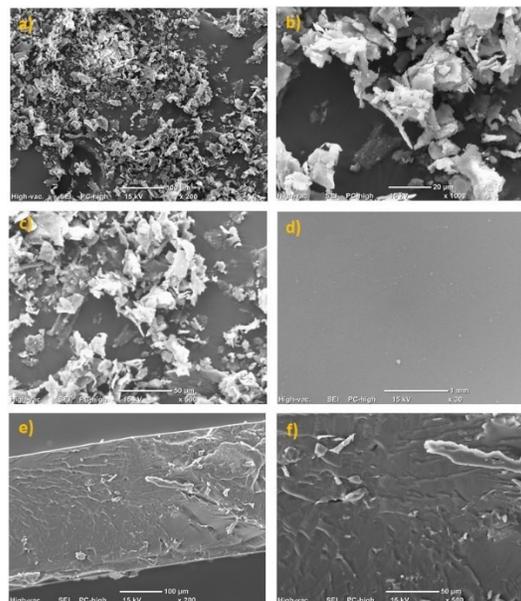


Figura 5. Micrografías de SEM

Conclusiones.

Se obtuvieron terpolímeros de acrilatos basados en metilmetacrilato (MMA), acrilato de butilo (AB) y Acrilato de metilo (AM) por medio de co-polimerizaciones por radicales libres en solución a concentraciones de sólidos del 50% y 60% en peso, así como los correspondientes bio-compuestos, mediante la incorporación de fibras de agave de henequén en los terpolímeros mediante la terpolimerización *in-situ* obteniendo un 85% de conversión de monómeros. Los pesos moleculares de los bio-materiales se incrementan con la incorporación de la fibra,

manteniendo distribuciones de pesos moleculares estrechas. La estabilidad térmica del terpolímero con la incorporación de la fibra se conserva estable. La rigidez del terpolímero se mantiene con la incorporación de 4.2% fi-

bras en el bio-compuesto. La temperatura de transición vítrea (T_g) nos indica un comportamiento característico de materiales amorfos de la matriz polimérica, con un incremento de 11°C en el bio-compuesto en comparación con el terpolímero sin fibra. El aumento en las propiedades térmicas (T_g) del biomaterial obtenido sugiere una incorporación homogénea y buena compatibilidad de las fibras de agave con la matriz polimérica. Los resultados de SEM confirman la dispersión homogénea de las fibras de agave en la matriz polimérica. Por lo tanto, se concluye que la incorporación de 4% en peso de fibra de agave del tipo henequén a una matriz polimérica de terpolímeros de acrilatos basados en MMA, AB y AM, incrementa las propiedades térmicas del bio-compuesto sin afectar las propiedades de la matriz polimérica.

Agradecimientos.

Los autores desean agradecer al Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos-CONAHCyT No. 321244 por la asistencia técnica, a Jesús Alfonso Mercado Silva ya Jesús Ángel Cepeda por su apoyo en la caracterización por SEM, así como, la asistencia técnica de Myrna Salinas Hernández (DSC y TGA), María Teresa Rodríguez Hernández (GPC) y María Guadalupe Méndez Padilla (DMA).

Referencias.

- [1] Ozeki, Y.; Kitagawa, S.; Ohtani, H.; Kondo, Y.; Shinada, H., *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2023, 37, e9455.
- [2] Boudouris, B. W.; Frisbie, C. D.; Hillmyer, M. A., *Macromolecules*, 2008, 41(1), 67-75.
- [3] Beauchemin, R. C.; Dubé, M. A., *Polym. React. Eng.* 1999, 7 (4), 485-499.
- [4] Chinnappa, A.; Gandarvakottai, S. A.; Ganesan, A.; Malliappan, P.; Damodharan, K.; Doble, M.; Muthusamuy, S., *International Journal of Lightweight Materials and Manufacture* 2024, 7, 556e571.

- [5] Huda, M.S.; Drzal, L.T.; Ray, D.; Mohanty, A.K.; Mishra, M., *Natural-fiber composites in the automotive sector*, in: *Properties and Performance of Natural-Fibre composites*,

Wood head Publishing 2008, Oxford, UK, ISBN 9781845692674.

- [6] Arumugam, C.; Arumugan, G. S.; Ganesan, A.; Sivakumar, P. M.; Damodharan, K.; Doble, M.; Muthusamy, S., *International Journal of Lightweight Materials and Manufacture* 2024, 7, 556e571.

- [7] Figueroa-Velarde, V.; Diaz-Vidal, T; Cisneros-López, E. O.; Robledo-Ortiz, J. M.; López-Naranjo, E. J.; Ortega-Gudiño, P.; Rosales-Rivera, L. C., *Materials* 2021, 14, 3111.

- [8] Langhorst, A. E.; Burkholder, J.; Thomas, R.; Kiziltas, A.; Mielewski, D, *Bioresources* 2018, 13(1), 820-835.

- [9] Mittal, V.; Kim, S.; Neuhofer, S.; Paulik, C., *Colloid Polym. Sci.* 2016, 294, 691.

- [10] Fim, F.; Basso, N.; Graebin, A.; Azambuja, D.; Galland, G., *J. Appl. Polym. Sci.* 2013, 128, 2630.

- [11] Thomas, P.; Ernest Ravindran R. S.; Varma, K. B. R., *J. Therm. Analysis and Calorimetry* 2013, 115 (2).