

VALORACION MECANOTERMICA DE UNA RESINA BIODEGRADABLE COMO AGENTE DE ACOPLAMIENTO DE MATERIALES COMPUESTOS CELULOSICOS/POLIMERO HIDROFOBICO

MECHANOTHERMAL PERFORMANCE EVALUATION OF A BIODEGRADABLE RESIN AS COUPLING AGENT FOR HYDROPHOBIC POLYMER/CELLULOSIC COMPOSITES

H. Pulido González¹, E. Hernandez², M. Rabelero Velasco²,
R.J. Sanjuan Raygoza³, C.F. Jasso Gastinel^{2*}

RESUMEN

En la búsqueda de plásticos reforzados con fibras que sean más amigables con el medio ambiente, aquí se presenta el primer estudio que evalúa la posibilidad de utilizar la brea natural de pino (en forma pura o maleinizada) como agente de acoplamiento (biodegradable). Polipropileno (matriz) y fibra de agave (*Agave tequilana*) de desecho a diferentes concentraciones (agente de refuerzo), fueron acoplados con cada uno de los agentes utilizados; su efecto en las propiedades mecánicas se comparó con el de un agente comercial de polipropileno modificado (Epolene E-43). Igualmente se prepararon, materiales compuestos sin agente de acoplamiento como referencia genérica. El desempeño mecanodinámico y mecanoestático de los materiales muestra claramente el incremento de propiedades mecánicas con los 3 agentes utilizados. La brea maleinizada mostró similitud o ligera superioridad sobre el agente comercial en el efecto logrado. La afectación en cristalinidad por la presencia de la fibra y el agente de acoplamiento correspondiente, fue evaluada mediante calorimetría diferencial de barrido. La absorción de agua como función del tiempo, permitió medir de forma indirecta el cambio logrado en la superficie de los materiales, y un análisis de FTIR, la valoración de la interacción fibra-polímero obtenida con el agente de acoplamiento. Tal interacción lograda con los agentes de acoplamiento, pudo ser además apreciada utilizando microscopía electrónica de barrido. Los resultados alcanzados marcan el camino para poder usar resinas naturales biodegradables como agentes de acoplamiento en el área de plásticos reforzados con fibras celulósicas.

Palabras clave: Agente de acoplamiento, materiales compuestos, brea, colofonia, brea maleinizada, propiedades mecánicas.

ABSTRACT

In the search of useful environmentally friendly fiber reinforced plastics, this is the first study that evaluates the capability to use natural pine rosin (in pure or maleated glycerol ester form) as a biodegradable coupling agent. Polypropylene as polymer matrix and discarded agave fiber (*Agave tequilana*) as reinforcing agent at different concentrations, were coupled with each one of the two rosins above mentioned; a commercial maleated polypropylene (Epolene, E-43) agent was used to compare their effect. As generic reference, composites without coupling agent were also tested. Mechanodynamic and mechanostatic tests clearly show an increment in mechanical properties of the composites, using any of the 3 coupling agents. The results obtained with maleated rosin were similar or slightly better than the ones obtained with the commercial agent for composites with high fiber content. Fiber content and coupling agent effect on composites crystallinity,

¹ Departamento de Ingeniería de Proyectos, CUCEI, Universidad de Guadalajara, Jalisco 44430, México.

² Departamento de Ingeniería Química, CUCEI, Universidad de Guadalajara, Guadalajara, México

³ Departamento de Ciencias Tecnológicas, CUCIENEGA, Universidad de Guadalajara, Guadalajara, México

*Autor para correspondencia: carlos.jasso@cucei.udg.mx

Recibido: 19.11.2013 Aceptado: 30.01.2014

was evaluated by differential scanning calorimetry. In addition, water absorption as a function of time was followed to evaluate the effect of surface modification, and FTIR analysis allowed the observation of the fiber-polymer matrix interaction that was promoted with the coupling agents. The effect of such interaction obtained with the different coupling agents, was observed by scanning electron microscopy. The results show the feasibility to use the natural pine rosin in pure or modified form as biodegradable coupling agents.

Keywords: Coupling agent, wood plastic composite, rosin, maleated rosin, mechanical properties.

INTRODUCCIÓN

Desde hace años, las fibras naturales se han estudiado como agentes de refuerzo para plásticos e incluso para cauchos (Jasso *et al.* 1992) como una alternativa conveniente a otro tipo de fibras. En los últimos años se les ha dado un gran impulso, siendo ahora conocidas como fibras celulósicas o lignocelulósicas. De acuerdo a Georgopoulos *et al.* (2005) y El-Sabagh (2014), entre sus ventajas está el poder usar materiales de fuentes renovables, biodegradables, reciclables, de bajo costo, baja densidad y propiedades comparables a las de los refuerzos inorgánicos, además de ser de naturaleza menos abrasiva para los equipos de procesamiento que las cargas inorgánicas. Los materiales compuestos de fibra celulósica y polímeros combinan las propiedades de la madera y los polímeros, explican Wolcott y Englund (2005) y Nourbakhsh *et al.* (2014), debido a que la adición de fibras celulósicas a la matriz polimérica incrementa las propiedades mecánicas y la estabilidad térmica, cuando se compara con el plástico puro; al mismo tiempo, la adición de un polímero hidrofóbico a la madera, incrementa la resistencia a la humedad, reduciendo en sí la capacidad de absorción de agua, además de que mejora las propiedades al intemperismo de la madera.

Dentro de ese tipo de fibras naturales, la fibra de agave de desecho del proceso de fabricación del tequila, además de ser una materia prima de costo ínfimo, posee elevada rigidez y resistencia específica, Iñiguez *et al.* (2001), Bledzki *et al.* 2004. Sin embargo, al igual que otras fibras de este tipo, es un material complejo, que al igual que la madera contiene esencialmente celulosa, hemicelulosa, lignina y extractivos según Ashori y Nourbakhsh (2010). La absorción de agua en los materiales compuestos de fibra y polímero está fuertemente influida por la disponibilidad de grupos oxihidriilo en la superficie de la fibra de refuerzo. Bessadok *et al.* (2009) y Upadhyaya *et al.* (2012), establecen que la absorción de agua en las fibras celulósicas puede ser modificada con tratamientos químicos para mejorar su comportamiento ante ambientes higroscópicos, antes de mezclarse con los polímeros para formular materiales compuestos.

Correa *et al.* (2007) y Sobczak *et al.* (2012), señalan que la elaboración de materiales compuestos mediante el procesamiento del polímero fundido generalmente puede provocar problemas debido a las características hidrofóbicas de la matriz polimérica que contrastan con las hidrofílicas de la fibra. La falta de compatibilidad química y de adhesión en el material compuesto puede generar una interfase débil que incida en una separación de la fibra y la matriz polimérica. En ese caso, la transferencia de cargas de la matriz a la fibra no sería efectiva y no se lograría un reforzamiento adecuado. Desde hace años, la modificación de la superficie de fibras celulósicas para inducir compatibilidad con los polímeros (principalmente poliolefinas) ha sido uno de los temas de más interés en la ciencia y tecnología de los materiales compuestos. Diversos productos químicos han sido utilizados para lograr cambios en la interfase de dichos materiales; sin embargo, como lo afirma Franco-Marqués *et al.* (2011), los avances más importantes usando fibras celulósicas como refuerzo de los polímeros, se alcanzaron cuando fueron añadidos agentes de acoplamiento (AA) de poliolefinas modificadas, para producir enlaces químicos entre las fibras y la matriz polimérica. Comúnmente se utilizan polietileno y polipropileno con anhídrido maléico injertado. Sanjuan y Jasso (2009) probaron con éxito el reforzamiento del polipropileno virgen y reciclado, utilizando la combinación de fibra de agave con un agente de acoplamiento comercial a base de polipropileno maleinizado (Epolene E-43).

Además del tipo de AA que se emplea, otro factor importante es la cantidad o proporción que se usa en el material compuesto. Diversos autores como Botros (2003), La Mantia y Morreale (2011), Mohebbi *et al.* (2011) y El-Sabagh (2014), recomiendan una proporción de agente de acoplamiento entre el 2 y 8 % en peso; el determinar la proporción adecuada según el tipo de polímero, fibra celulósica y agente acoplante se obtiene experimentalmente. En la búsqueda de nuevos agentes de acoplamiento que puedan igualar o mejorar el papel de los agentes de acoplamiento conocidos, en este trabajo se propone como innovación medir la efectividad que pueden tener resinas de origen natural como tales, que presenten adicionalmente ventajas potenciales en degradabilidad y costo, comparando en este estudio su viabilidad con un agente de tipo sintético cuyo desempeño ha sido ampliamente demostrado por Tajvidi *et al.* (2006), Sanjuan y Jasso (2009) y Kaewkuk *et al.* (2013) entre otros. Para este estudio se escogió la brea natural y el éster de brea gliceromaléica (brea maleinizada), que son ampliamente utilizadas en la industria farmacéutica y por su estructura química pueden compatibilizar a los componentes del material compuesto. Por su origen natural, se esperaría que la brea y sus derivados sean biodegradables, como lo afirmaron Fulzele *et al.* (2002), y mediante un estudio, Satturwar *et al.* (2003) demostraron que la brea en su estado natural es degradable y su compatibilidad en y con el medio ambiente fisiológico muestra una degradación más rápida “in vivo” que “in vitro” en un período menor a 3 meses. En otro estudio, el mismo Satturwar *et al.* (2004), comprobaron la biodegradación y biocompatibilidad “in vivo” de dicha resina. Para la brea maleinizada, Fulzele *et al.* (2003) reportaron estudios de biodegradabilidad, donde se incluye la degradación “in vitro”, “in vivo” y de biocompatibilidad. Al igual que para la brea se encontró una mayor degradación “in vivo” que “in vitro”, además de una biocompatibilidad razonable dentro de los límites evaluados.

En el estudio aquí presentado, la comparación de los diversos agentes de acoplamiento se hace con pruebas de tipo mecanodinámico y mecanoestático, efectuando además mediciones de cristalinidad de los materiales utilizando calorimetría diferencial de barrido (DSC), al igual que de absorción de agua como prueba de propiedades de superficie y un análisis espectroscópico (FTIR) complementado con microscopía diferencial de barrido (SEM), para determinar la interacción lograda entre la fibra celulósica y el polímero matriz, por medio del agente de acoplamiento correspondiente.

MATERIALES Y METODOS

Materiales

Polipropileno virgen (PP), PP 1703 adquirido de Quimisor S.A., con una densidad de $0,9 \text{ g/cm}^3$, fue utilizado como matriz polimérica. Fibra de *agave* (FA), (*Agave tequilana*) como residuo del proceso de fabricación de tequila, con un diámetro promedio de $210 \mu\text{m}$, fue utilizada como agente de reforzamiento, luego de ser lavada y secada sin tratamiento posterior alguno. Las propiedades físicas y mecánicas de dicha fibra se muestran en la Tabla 1. Brea natural de pino (B), proveniente de la industria forestal de Jalisco, México (peso molecular promedio de 302 g/mol e índice de acidez entre 145 y 155 mg KOH/g), fue utilizada como AA de tipo natural. Brea maleinizada (BM), (peso molecular promedio de 1860 g/mol e índice de acidez entre 15 y 26 mg KOH/g) de la empresa Resinas Sintéticas S.A, fue utilizada como AA de tipo natural modificado. Polipropileno maleinizado (E-43) (de nombre comercial Epolene E-43) de Eastman Chemical Corporation, con peso molecular promedio de 9100 g/mol , índice de acidez entre 40 y 55 mg KOH/g , fue utilizado como AA de tipo sintético.

Tabla 1. Características y propiedades de la fibra de agave
Iñiguez *et al.* (2001), Bledzki *et al.* (2004).

Material soluble en benceno-alcohol	3,15%
Material soluble en agua	3,94%
Lignina	16,85%
Holocelulosa (celulosa + hemicelulosa)	70,5%
Celulosa	64,96%
Cenizas	1,99%
Densidad (g/cm ³)	1,45
Módulo de Young (MPa)	149,9
Resistencia a la Tracción (MPa)	575,4
Deformación a la rotura (%)	3,98%

Métodos

Para obtener el material compuesto de polipropileno con fibra de agave, se procesaron los materiales en dos etapas en un extrusor de doble husillo en modo corrotativo con 9 zonas de calentamiento (Leistritz Micro 27 GL/GG 32D), alimentación a 165 y salida a 190 °C, con rotación a 100 rpm. En la primera etapa se mezclaron el polímero y el AA correspondiente, con el objeto de integrar la pequeña cantidad de AA con toda la masa de polímero, procurando así obtener un material compuesto más uniforme. A la salida del extrusor, el producto fue granulado para ser utilizado en la segunda etapa, en la cual se mezcló con la cantidad requerida de fibra de refuerzo de acuerdo a las formulaciones presentadas en la Tabla 2. Previo a su uso en la segunda etapa de extrusión, la fibra de agave colectada en tamiz de malla 65 fue secada a temperatura moderada para evitar degradación de la fibra (48 h en horno de convección a 65°C). Con los materiales formulados, se prepararon placas de 3 mm de espesor en una prensa de termocompresión marca Carver, a 180°C y 49 kN de fuerza de cierre.

Tabla 2. Formulaciones de los materiales compuestos de PP con diversos agentes de acoplamiento, y cantidades de fibra de agave (18, 36 o 50% en peso de FA). Los números indican el % en peso.

Materiales compuestos	PP	FA	B	BM	E-43
PP + 18FA (PP18)	82	18	--	--	--
PP + 36FA (PP36)	64	36	--	--	--
PP + 50FA (PP50)	50	50	--	--	--
PP + 18FA +3B (PP18B)	79	18	3	--	--
PP + 36FA+3B (PP36B)	61	36	3	--	--
PP + 50FA+3B (PP50B)	47	50	3	--	--
PP + 18FA+ 3BM (PP18BM)	79	18	--	3	--
PP + 36FA+ 3BM (PP36BM)	61	36	--	3	--
PP + 50FA+ 3BM (PP50BM)	47	50	--	3	--
PP + 18FA+ 3E-43 (PP18E-43)	79	18	--	--	3
PP + 36FA+ 3E-43 (PP36E-43)	61	36	--	--	3
PP + 50FA+ 3E-43 (PP50E-43)	47	50	--	--	3

Mediciones

A partir de los materiales formulados se prepararon probetas de acuerdo a los estándares requeridos en las pruebas ASTM correspondientes. Las pruebas mecanodinámicas se llevaron a cabo por duplicado con un analizador dinamomecánico (DMA) de TA Instruments Modelo Q800 (ASTM D-5023-01), a una frecuencia de 1 Hz y el rango de temperatura de prueba fue de -40 a 100 °C con una rampa de calentamiento de 2 °C por minuto. Para las mediciones mecanoestáticas, se utilizó una máquina universal de pruebas mecánicas (UNITED modelo SFM 10). La prueba de tracción (ASTM D-638-03) se llevó a cabo a 25 °C en cinco probetas de cada material, con una velocidad de cruceta de 5 mm/min. Para el análisis de cristalinidad se usó un calorímetro diferencial de barrido Perkin Elmer DSC pyres 1. Con la finalidad de comparar el efecto del agente de acoplamiento en la interfase de los diferentes materiales compuestos, se hicieron mediciones de absorción de agua en cinco probetas para las diferentes formulaciones, Tshabalala (2005), y la comparación de la interacción química fibra-polímero se estableció mediante espectroscopía FTIR-ATR, (Thermo Scientific modelo NICOLET 380) y SEM (JEOL JSM 5400 LV). Las muestras para microscopía fueron fracturadas en nitrógeno líquido para evitar deformaciones morfológicas al romperlas. Posteriormente fueron recubiertas con una capa de oro (50 nm de espesor) y secadas al vacío por 15 minutos, antes de realizar la toma de micrografías.

RESULTADOS Y DISCUSION

Propiedades mecanodinámicas (DMA)

En las Figuras 1, 2 y 3 se muestran los módulos de almacenamiento (E') y pérdida (E'') de los materiales compuestos como función de la temperatura, teniendo además como variable la cantidad de fibra (18, 36, y 50 % en peso de fibra) para los 3 tipos de agente de acoplamiento a comparar. Para cada una de las 3 formulaciones de PP/FA, se muestran también los valores de E' y E'' sin adicionar AA, los cuales representan los valores base correspondientes, para comparar el efecto de los diferentes AA en dichos módulos. Aunque el atractivo industrial para la comercialización de materiales compuestos es con cantidad elevada de fibra (v.g. % en peso FA > 30), se incluyó una formulación de bajo % de fibra para valorar el papel de los diferentes AA en un amplio margen de formulación.

Módulo de almacenamiento

En la Figura 1a se muestra el E' para los materiales compuestos con 18% de FA. Allí se puede observar que a temperaturas mayores a 0 °C, las 4 curvas quedan prácticamente traslapadas; sin embargo, a temperaturas más bajas se destaca el valor de E' para la formulación con E-43, quedando juntas las curvas para B y BM, y por debajo de ellas la curva sin AA. En la Figura 2a (con 36 % de fibra), ya puede apreciarse claramente que el E' del material compuesto sin AA queda por debajo de los materiales compuestos con AA hasta los 70 °C. Puede verse además, que aunque no se tiene una marcada separación de los materiales compuestos para los diferentes AA, la formulación que se destaca es la que contiene BM, quedando muy juntas las de B y E-43 ($E'_B \approx E'_{E-43} < E'_{BM}$). Para la formulación con 50 % de fibra en la Figura 3a, se muestra ya una separación en todo el margen de temperatura entre la formulación sin acoplante y las que contienen E-43 y BM, quedando esta última claramente encima de todas hasta los 60 °C, donde se juntan las dos formulaciones de mejor desempeño. La formulación con B se muestra ligeramente superior a la de referencia hasta los 50°C, antes de juntarse. La superioridad que muestra a 20°C la BM sobre la de referencia corresponde a un 34,2% de incremento, y sobre la de E-43 un 14,1% (Tabla 3).

Tabla 3. Módulo de almacenamiento (E') y T_g de materiales compuestos de PP con diversos agentes de acoplamiento, para diferentes cantidades de FA (18, 36 o 50 % en peso).

Materiales compuestos*	E' (MPa) (20°C)	Temperatura (°C) del pico de $E''(T_g)$
PP18	2779	-2,5
PP18B	2790	-1,5
PP18BM	2696	-2,6
PP18E-43	2860	-3,5
PP36	3014	-4,3
PP36B	3283	-4,8
PP36BM	3464	-2,1
PP36E-43	3325	-4,4
PP50	3002	-2,5
PP50B	3206	-1,1
PP50BM	4029	-4,7
PP50E-43	3532	-5,2

*Para Código de los materiales compuestos (Tabla 2).

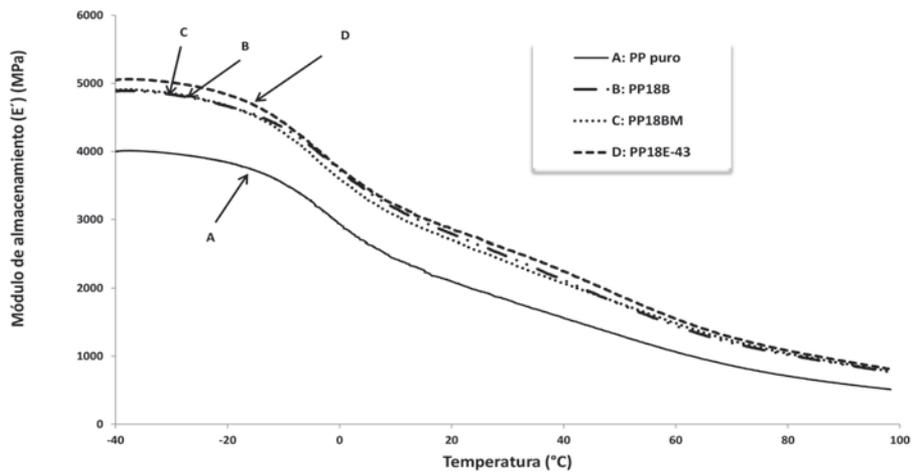
De manera global, puede verse para todas las formulaciones, que la caída del módulo a baja temperatura, la cual inicia a aproximadamente -10 °C, no es tan vertical como sucede con los materiales totalmente amorfos (v.g. poliestireno atáctico). La elevada cristalinidad del PP (aproximadamente 61 %) y la presencia de fibra, domina el comportamiento mecánico hasta temperaturas elevadas. La heterogeneidad del material (parte amorfa y parte cristalina) marca además la disminución inclinada del módulo, después de la caída ya mencionada. Es también de notarse que a temperaturas de 80 °C o mayores, el efecto del AA se va reduciendo, denotando que las fuerzas de atracción que generan el grupo éster (explicado en la sección de espectroscopia FTIR-ATR) se van perdiendo al aumentar la temperatura, quedando solamente el efecto de la cantidad de fibra presente a temperaturas mayores. La superioridad en módulo de las formulaciones con BM sobre las que contienen E-43 (a 36 y 50 % de FA) es de notarse aunque sea ligera, a pesar de tener el BM menor peso molecular (PM) que el E-43, ya que el PM promedio de la mezcla PP-BM es menor que el de PP-E-43 y ello incide en las propiedades mecánicas, Nielsen y Landel (1994); además, se trata de un nuevo tipo de AA (dicho compuesto no ha sido previamente utilizado como agente de acoplamiento) y es de origen natural, que representa adicionalmente una materia prima más amigable para el medio ambiente (por ser biodegradable).

Módulo de Pérdida

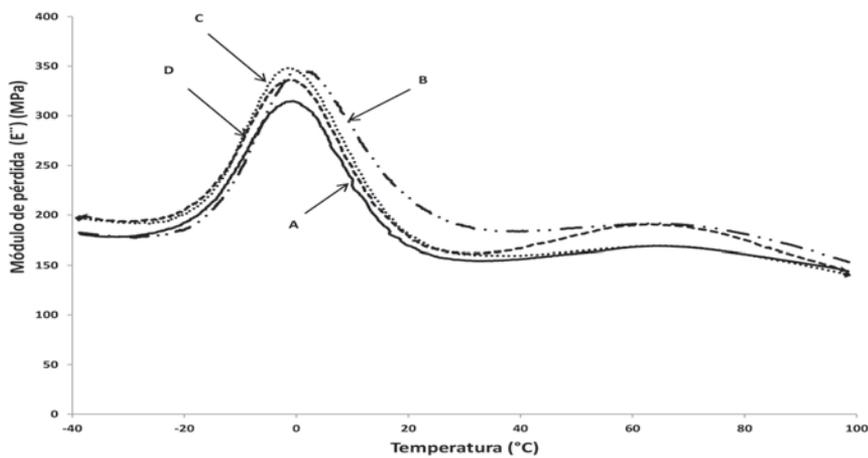
La contraparte de pérdida (E'') correspondiente a cada curva de E' , se presenta en el inciso b) de cada una de las Figuras 1, 2 y 3. En estas figuras, aparecen transiciones que de acuerdo a la nomenclatura para polímeros semicristalinos, Matsuoka (1992), se denominan: beta (T_β) (alrededor de -3 °C) y alfa (T_α) (alrededor de 70 °C). T_β se relaciona con las cadenas de PP amorfo que cuentan con suficiente energía para presentar movimiento de segmentos cortos de cadena; comúnmente se le denomina T_g . (MacCrum *et al.* 1967).

La T_{α} se relaciona con la relajación de cadenas de PP amorfa que están restringidas por la fase cristalina y contribuyen con su movimiento a un deslizamiento lamelar y rotación de la fase cristalina, Amash and Zugenmaier (1998). Para la formulación con 18 % de FA, puede apreciarse que la temperatura a la cual se presenta el valor máximo de E'' casi no varía para las cuatro formulaciones, denotando que el valor de la T_g prácticamente no se ve afectada por el tipo de AA. Ello indica que las moléculas de la zona amorfa no se ven impedidas para presentar movimiento segmental hacia una posición más relajada, perdiendo el material algo de rigidez. La diferencia en la altura de los picos de E'' , permite observar que los materiales compuestos con AA presentan mayor capacidad de disipación energética, presentando las formulaciones con B y BM mayor capacidad que la que contiene E-43. Después del pico, los materiales presentan baja capacidad de disipación, hasta que al llegar a 70 °C, los materiales compuestos presentan la T_{α} . La mayor capacidad de disipación de las formulaciones con B y BM, se intensifica en la formulación con 36 % de FA (Figura 2b), quedando ligeramente arriba la de BM y la de referencia presenta un valor similar a la que contiene E-43. La temperatura de la transición β prácticamente no cambia, y la transición α aumenta ≈ 5 °C, denotando que el mayor % de fibra hace que se requiera mayor temperatura para que los movimientos de deslizamiento lamelar y rotación de moléculas en la zona cristalina puedan efectuarse. Para las formulaciones con 50 % de FA (Figura 3b), puede observarse que la mayor capacidad de disipación de los materiales compuestos sólo se refleja en la zona posterior a la transición β , magnificándose en la zona de la transición α (especialmente con BM y E-43). La temperatura del pico a baja temperatura se mantiene para los diversos materiales compuestos y lo notorio es que en la formulación sin AA, el aumento en E'' denota que la cantidad de fibra domina sobre el efecto de pérdida promovido por el AA a baja temperatura, requiriéndose de mayor cantidad de energía (mayor temperatura), para que se manifieste la capacidad viscosa del AA.

Para el PP, la transición α se relaciona con las regiones cristalinas, y la relajación ocurre debido a la presencia de moléculas amorfas "rígidas" atrapadas entre los cristales que se encuentran presentes según Amash y Zugenmaier (1998). Las evidencias de los cambios en la amplitud de la señal a la T_{α} para PP reforzado con fibras, y los cambios en T_g observados en este trabajo son concordantes con observaciones reportadas en la literatura. Hristov y Vasileva (2003) reportaron para materiales compuestos de PP con aserrín que tanto la temperatura de los picos como su amplitud para T_g y T_{α} , se incrementaron cuando utilizaron un PP maleinizado no comercial. Un incremento en valores de E'' y en las transiciones T_g y T_{α} con el contenido de fibra hasta un 30% fue reportado por Joseph *et al.* (2003a) para PP reforzado con sisal, y por Samal *et al.* (2009) para PP reforzado con fibras de bambú. Por lo general los materiales compuestos con AA presentan mayor intensidad y amplitud para la transición α , en comparación con el material compuesto sin AA. Por la mayor adhesión PP-FA lograda con el AA, las cadenas poliméricas presentan mayor resistencia al movimiento, requiriéndose de mayor temperatura para llegar a la T_{α} que además conduce hacia un incremento en la amplitud, según Tajvidi *et al.* (2006). La amplitud del pico y la temperatura de la transición α dependen también de la cantidad de fibra. Ello indica que las fibras también actúan como moléculas rígidas retrasando la transición α ; ello puede notarse al observar las curvas de PP-FA sin AA para los 3 contenidos de fibra en las Figuras 1b, 2b y 3b.

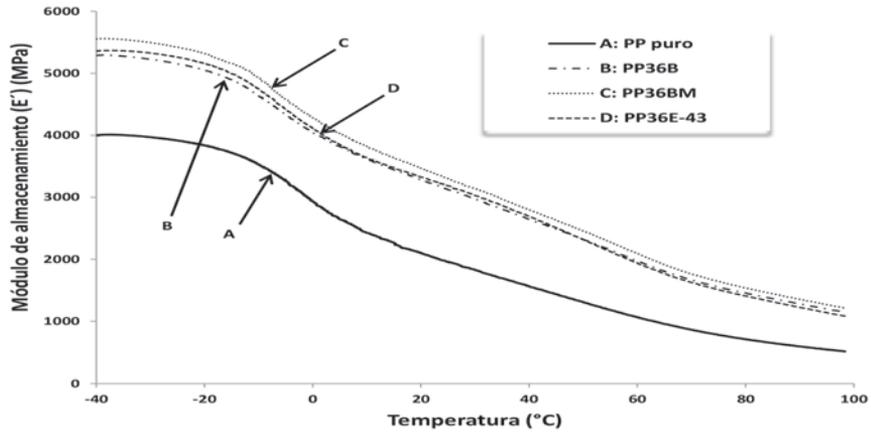


(a)

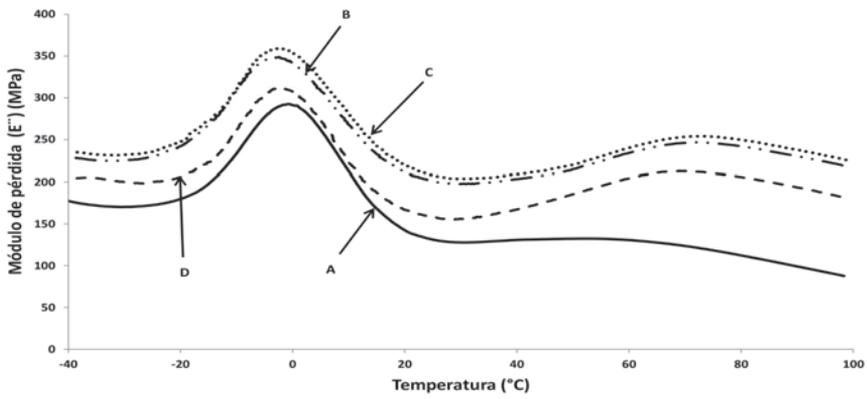


(b)

Figura 1. Módulos de: a) almacenamiento y b) de pérdida como función de la temperatura, de materiales compuestos de PP con diversos agentes de acoplamiento para 18% FA. Frecuencia 1 Hz. Código de los materiales compuestos en Tabla 2.



(a)



(b)

Figura 2. Módulos de: a) almacenamiento y b) de pérdida como función de la temperatura, de materiales compuestos de PP con diversos agentes de acoplamiento para 36% FA. Frecuencia 1 Hz. Código de los materiales compuestos en Tabla 2.

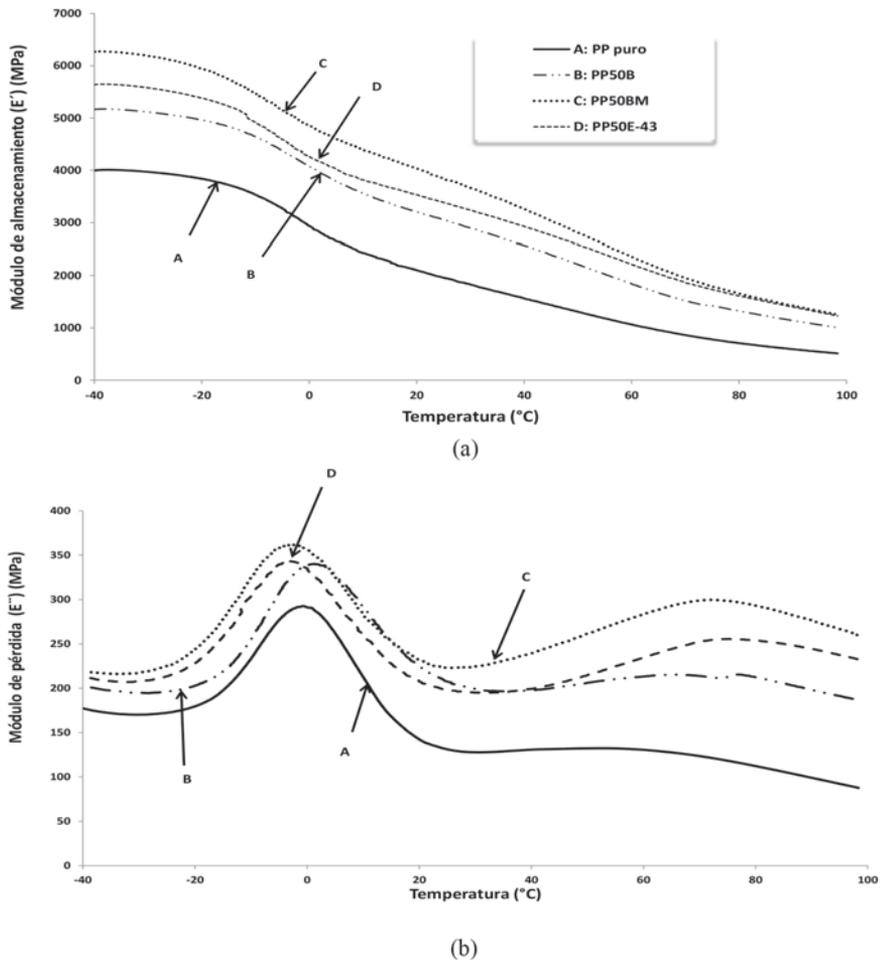


Figura 3. Módulos de: a) almacenamiento y b) de pérdida como función de la temperatura, de materiales compuestos de PP con diversos agentes de acoplamiento para 50% FA. Frecuencia 1 Hz. Código de los materiales compuestos en Tabla 2.

Propiedades de tracción

El comportamiento mecanodinámico ya explicado, se complementa con la prueba mecanoestática más utilizada al caracterizar el desempeño mecánico de los materiales plásticos, para observar el comportamiento de esfuerzo-deformación de los materiales hasta llegar a la rotura. En la Figura 4 y la Tabla 4, se muestra el comportamiento para todas las formulaciones de los materiales compuestos. En la Figura 4a, utilizando 18 % de FA, aunque las curvas están cercanas entre sí, puede notarse que el material compuesto sin AA queda ligeramente por debajo de los materiales compuestos con AA. El comparativo de los módulos puede verse en la Tabla 4, en la cual se destaca el valor para el PP18E-43, notándose además que la posición que guardan los demás materiales compuestos prácticamente coincide con la obtenida para E' en el extremo izquierdo de la Figura 1a. La mayor deformación alcanzada para el material sin AA con respecto a los demás materiales compuestos, refleja en cierta medida la mayor rigidez alcanzada (mayor E) por la presencia de AA y su interacción PP-AA-FA. En la Figura 4b, puede verse que aunque los módulos también quedan cercanos entre sí (Tabla 4), por la presencia del AA los materiales compuestos quedan por encima de la formulación de referencia al aumentar la deformación y por el aumento en la cantidad de fibra en los materiales compuestos, la deformación última va tendiendo a valores similares con o sin AA. Para esta cantidad de fibra, la efectividad como agente de acoplamiento de la BM empieza a notarse juntándose con la formulación que contiene E-43 a baja deformación. Su eficacia es más clara cuando se utiliza 50 % de FA; allí, las formulaciones con BM y E-43 quedan encima de los materiales compuestos con B y sin AA. Ello puede verse en la Figura 4c, en la cual además se aprecia que la deformación última es casi igual en tres materiales compuestos, y es menor para el material que presenta mayor rigidez a lo largo de toda su trayectoria (con BM). Globalmente, los resultados de módulo son congruentes con los obtenidos en las pruebas mecanodinámicas. En principio debe esperarse coincidencia de comportamiento comparativo en E' con el módulo de Young (E), para los diferentes materiales compuestos. Las diferencias obtenidas entre los comparativos para E' y E, tienen su origen en la aparición de defectos locales presentes en las muestras, los cuales se traducen en un desvío de comportamiento en la prueba de tracción a medida que aumenta la deformación. Bajo tal circunstancia, la confiabilidad de los resultados comparativos para el módulo de los materiales compuestos, es mayor para las pruebas mecanodinámicas, siendo de todas formas la prueba de tracción muy útil para determinar E, así como el desempeño viscoelástico al ir aumentando la deformación y las propiedades últimas de los materiales. Los efectos globales al variar el tipo de AA y el % de fibra, sobre las propiedades mecanoestáticas en las formulaciones de la Tabla 4, pueden inferirse por medio de un análisis de varianza (ANOVA), presentado en la Tabla 5. En dicho análisis, la diferencia comparativa al evaluar los materiales en un determinado parámetro, sólo es significativa cuando el valor de probabilidad (p) es $< 0,05$ para dicho parámetro, Tajvidi *et al.* (2006). En la Tabla 5 puede observarse, que al variar el tipo de AA, para 36 % de fibra, sólo la diferencia en resistencia última tiene relevancia, mientras que para los materiales con 50 % de fibra, en todas las propiedades mecánicas las diferencias son significativas. Por otra parte, el % de fibra utilizado, afecta significativamente todas las propiedades mecánicas, con o sin presencia de AA. Adicionalmente, tanto con BM como con E-43, la variación fue significativa en todas las propiedades al variar la cantidad de fibra, mientras que con el agente B no la hubo.

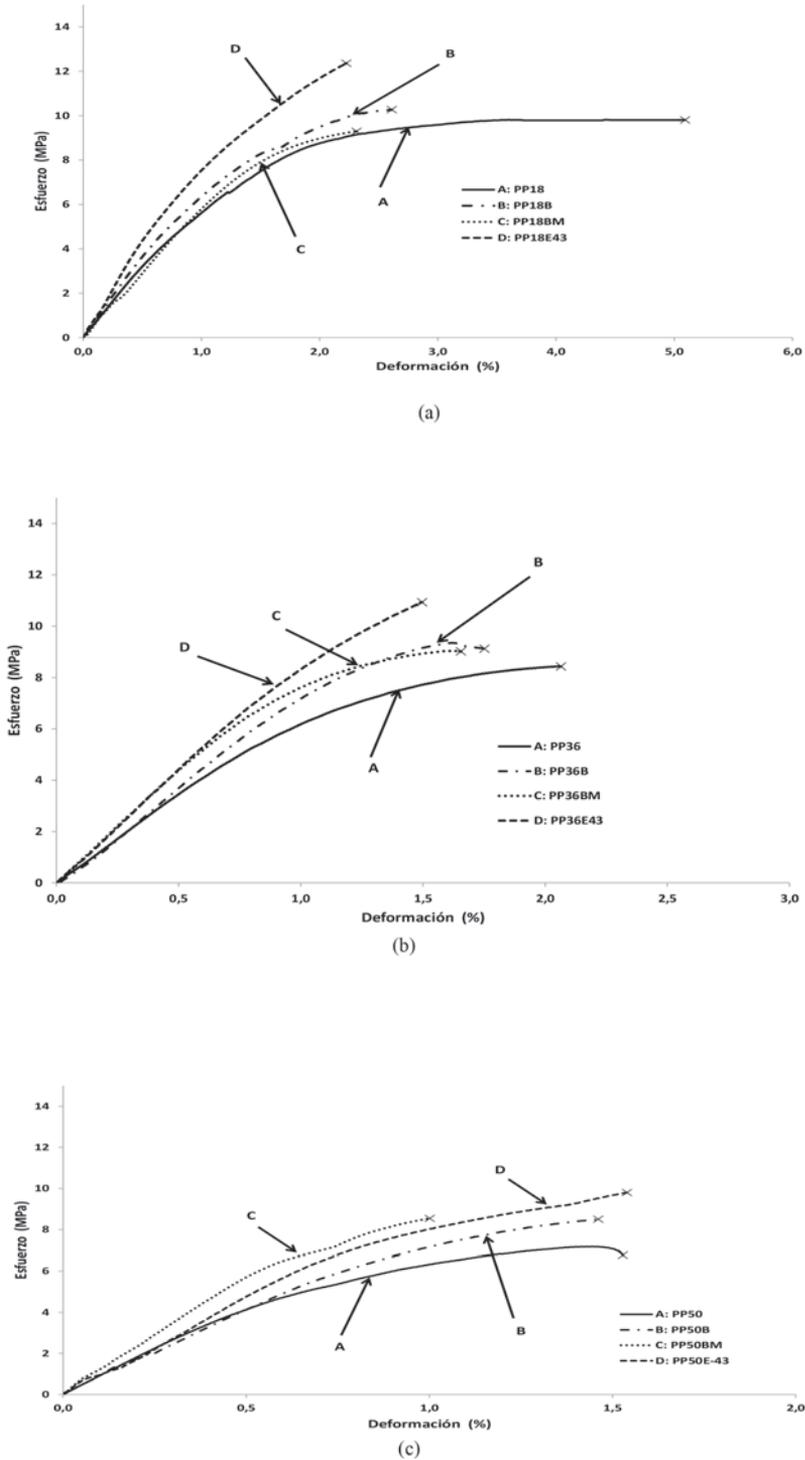


Figura 4. Curvas de esfuerzo-deformación de materiales compuestos de PP con diversos agentes de acoplamiento, para diferentes cantidades de fibra de agave:

(a) 18% FA, (b) 36% FA y (c) 50% FA.

Código de los materiales compuestos en Tabla 2.

Tabla 4. Propiedades en tracción de materiales compuestos de PP con diversos agentes de acoplamiento, para diferentes cantidades de fibra de agave (18, 36 o 50% en peso).

Materiales compuestos*	Módulo de Young (E) (MPa)	Resistencia última (RU) (MPa)	Deformación a la rotura (DR) (%)
PP18	638 ±72	10,5 ±2.9	5,1 ±1.3
PP18B	673 ±24	9,7 ±1.6	2,6 ±0.3
PP18BM	660 ±61	9,4 ±0.8	2,4 ±0.7
PP18E-43	791 ±56	14,1 ±2.2	3,5 ±0.5
PP36	793 ±79	8,2 ± 0.5	2,1 ±0.2
PP36B	782 ±27	9,1 ±0.9	1,7 ±0.2
PP36BM	798 ± 49	8,3 ±0.5	1,9 ±0.4
PP36E-43	829 ± 46	12,7 ±1.3	2,3 ±0.4
PP50	810 ±79	6,8 ±1.0	1,6 ±0.3
PP50B	806 ±77	7,9±1.0	1,5 ±0.2
PP50BM	985 ±33	7,1 ±1.3	1,1 ±0.2
PP50E-43	984 ±62	11,3 ±1.6	1,8 ±0.2

*Para Código de los materiales compuestos (Tabla 2).

Tabla 5. Análisis de varianza (ANOVA) de las propiedades en tracción de materiales compuestos de PP con diversos agentes de acoplamiento, para diferentes cantidades de fibra de agave (18, 36 o 50% en peso).

Factor	Materiales Compuestos*	Módulo de Young (E)	Resistencia Última (RU)	Deformación a la rotura (DR)			
Variando el AA (18FA)	PP18	0,1754	0,1284	0,0253			
	PP18B	p>0,05 No hay diferencias significativas	p>0,05 No hay diferencias significativas	P<0,05 Presentan diferencias significativas			
	PP18BM						
	PP18E-43						
PP36	0,8584				0,0029	0,0684	
Variando el AA (36FA)	PP36B	p>0,05 No hay diferencias significativas	P<0,05 Presentan diferencias significativas	p>0,05 No hay diferencias significativas			
	PP36BM						
	PP36E-43						
	PP50				0,0034	2,26E-05	0,0140
Variando el AA (50FA)	PP50B	P<0,05 Presentan diferencias significativas	P<0,05 Presentan diferencias significativas	P<0,05 Presentan diferencias significativas			
	PP50BM						
	PP50E-43						
	PP18				0,0206	0,0231	0,0026
Variando el contenido de FA (sin AA)	PP36	P<0,05 Presentan diferencias significativas	P<0,05 Presentan diferencias significativas	P<0,05 Presentan diferencias significativas			
	PP50						
	PP18B				0,0751	0,1904	2,347E-05
	PP36B				p>0,05 No hay diferencias significativas	p>0,05 No hay diferencias significativas	P<0,05 Presentan diferencias significativas
PP50B							
PP18BM	8,83E-07	0,0069	0,0023				
PP36BM	P<0,05 Presentan diferencias significativas	P<0,05 Presentan diferencias significativas	P<0,05 Presentan diferencias significativas				
PP50BM							
PP18E-43				6,46E-04	0,0428	0,0159	
PP36E-43				P<0,05 Presentan diferencias significativas	P<0,05 Presentan diferencias significativas	P<0,05 Presentan diferencias significativas	
PP50E-43							

*Para Código de los materiales compuestos (Tabla 2).

Cristalinidad del PP en los materiales compuestos

La variación en cristalinidad de los materiales puede observarse en los termogramas presentados en las Figuras 5,6,7, y el porcentaje de cristalinidad de las muestras (X_c) en la Tabla 6, calculada de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$X_c = \frac{\Delta H_f 100}{\Delta H^{\circ}_f w} \quad (1)$$

Donde ΔH_f es el calor de fusión del PP, AA y material compuesto, ΔH°_f es el calor de fusión del PP que es 100% cristalina ($\Delta H_{100} = 137 \text{ J/g}$) de acuerdo a Joseph *et al.* (2003b), Kim *et al.* (2007), y Gejo *et al.* (2013), y w es la fracción en masa para PP en los materiales compuestos. En la Figura 5, puede notarse que la presencia de 3 % de cualquiera de los AA, provoca una disminución en el área indicativa del calor requerido para fundir los cristales del PP (Tabla 6).

Ello se debe a la cantidad de agente en la muestra, y a que interfiere con el empacamiento molecular del PP que conduce a la formación de cristales. En la Figura 6, para muestras con BM, puede verse como disminuye el calor de fusión al aumentar la cantidad de fibra, indicando que la interferencia para el empacamiento de las moléculas de PP, se incrementará con la cantidad de fibra. Tal disminución al aumentar la cantidad de refuerzo, ha sido reportada por Joseph *et al.* (2003b), y Gejo *et al.* (2013) utilizando otras fibras celulósicas. En la Figura 7, para muestras con 36 % de FA, puede verse que la disminución en cristalinidad varía con el tipo de AA. Las diferencias en % de cristalinidad, pueden compararse por medio de la Tabla 6.

Allí puede notarse que la cantidad de fibra en el material es el parámetro que influye en mayor magnitud (el valor del PP disminuye 36% con 50 % de fibra), y por otra parte, que el PP 36BM presenta menor cristalinidad que los materiales equivalentes con los otros AA, indicando con su mayor interferencia para la formación de cristales del polímero, una mayor efectividad como agente de acoplamiento fibra-polímero.

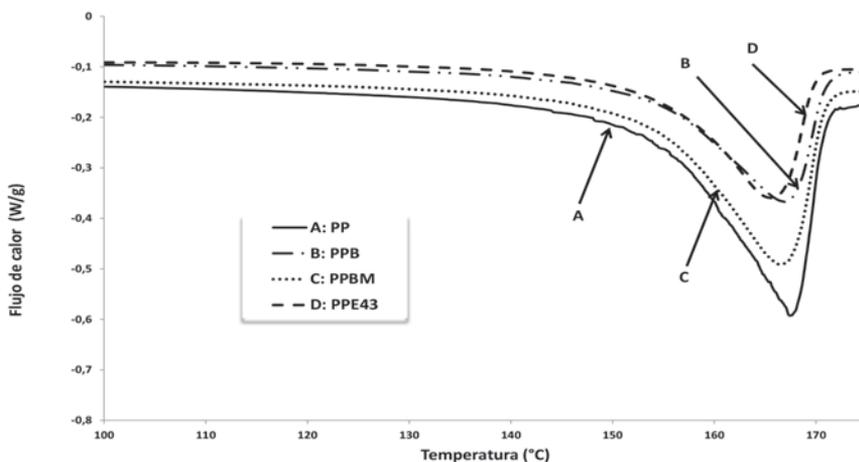


Figura 5. Efecto del tipo de AA en las curvas de DSC de materiales compuestos de PP sin fibra de agave (A: PP, B: PPB, C: PPBM D: PPE43). Código de los materiales compuestos en Tabla 2.

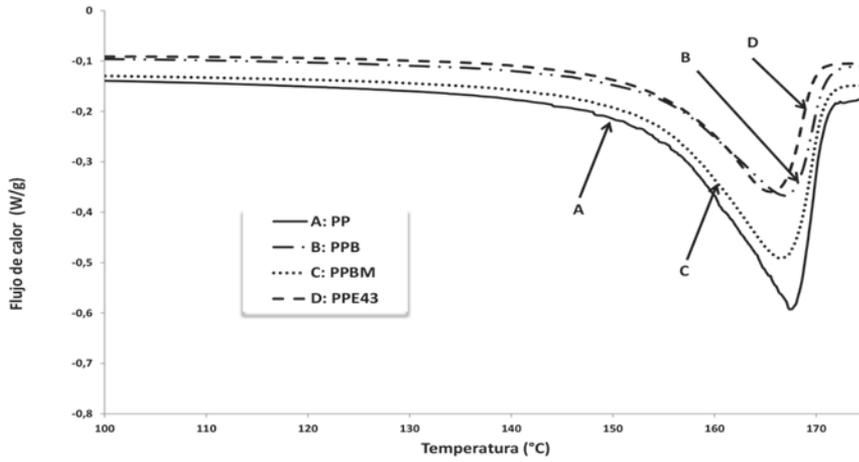


Figura 6. Efecto del contenido de fibra en las curvas de DSC de materiales compuestos de PP con BM, para diferentes cantidades de fibra de agave (A: PP, B: PPBM, C: PP18BM, D: PP36BM E: PP50BM)
Código de los materiales compuestos en Tabla 2.

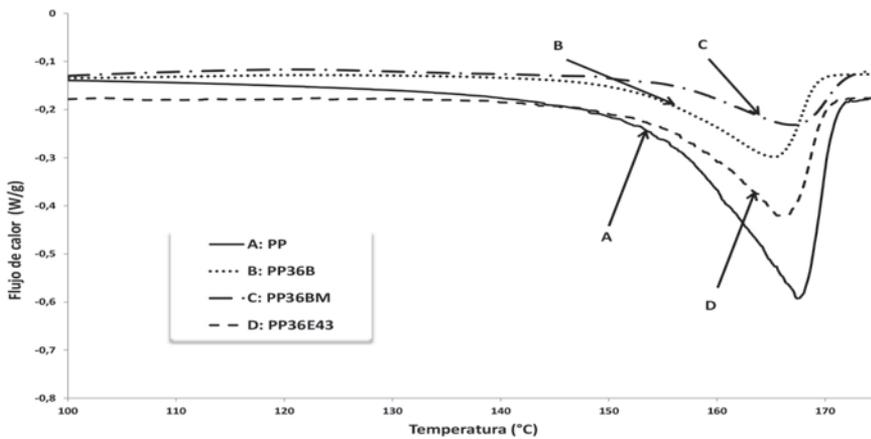


Figura 7. Efecto del tipo de AA en las curvas de DSC de materiales compuestos de PP con 36% de FA (A: PP, B: PP36B, C: PP36BM, D: PP36E43).
Código de los materiales compuestos en Tabla 2.

Tabla 6. Valores de calor de fusión, porcentaje de cristalinidad y temperatura de fusión de materiales compuestos de PP con diversos agentes de acoplamiento, para diferentes cantidades de fibra de agave (18, 36 o 50% en peso).

Material compuesto	ΔH_f (J/g)	% de Cristalinidad (X_c)	Temperatura de fusión de los cristales T_m (°C)
PP	83,0	60,6	167,4
PPB	80,4	60,5	166,9
PPBM	80,3	60,4	166,4
PPE43	80,2	60,4	165,6
PP18BM	54,7	50,5	168,4
PP36BM	34,0	40,7	168,5
PP50BM	24,8	38,5	168,0
PP36B	42,8	51,2	165,3
PP36BM	34,0	40,7	168,5
PP36E43	41,9	50,1	165,6

Código de los materiales compuestos en Tabla 2.

Interacción Polímero-Agente de Acoplamiento-Fibra

Para poder evaluar y comparar la interacción PP-AA-FA lograda, en este trabajo se utilizó un método termodinámico (absorción de agua) y uno espectroscópico (FTIR-ATR), dentro de las técnicas de caracterización de las propiedades de superficie, Tshabalala (2005), complementando dicha evaluación con observaciones al microscopio (SEM).

Absorción de agua

El beneficio adicional que se obtiene al incluir un AA contra la absorción de agua en materiales compuestos, representa además una forma de comparar la efectividad de la interacción PP-AA-FA a tiempos cortos o largos, al variar la cantidad de fibra. En las Figuras 8 a, 8b, 8c, puede observarse para los 3 porcentajes de FA, que los materiales compuestos sin AA, a tiempos cortos y largos presentan mayor absorción de agua que los materiales compuestos con AA, y que al aumentar la cantidad de fibra, aumenta la capacidad global de absorción para todos los materiales compuestos. Igualmente puede notarse que a tiempos largos, con los tres tipos de AA se tiene una tendencia a presentar valores similares de absorción de agua, tanto con 18 como con 36 % de FA. Para 50 % de fibra, aunque la mayor cantidad de fibra influye fuertemente en la absorción de agua por tener un bajo porcentaje de AA, los tres materiales compuestos con AA sostienen una trayectoria por debajo del material compuesto sin AA. Los resultados obtenidos permiten obtener tendencias generales, requiriéndose estudios más específicos para poder establecer de manera concluyente el comportamiento comparativo de absorción de agua al variar el tipo de AA.

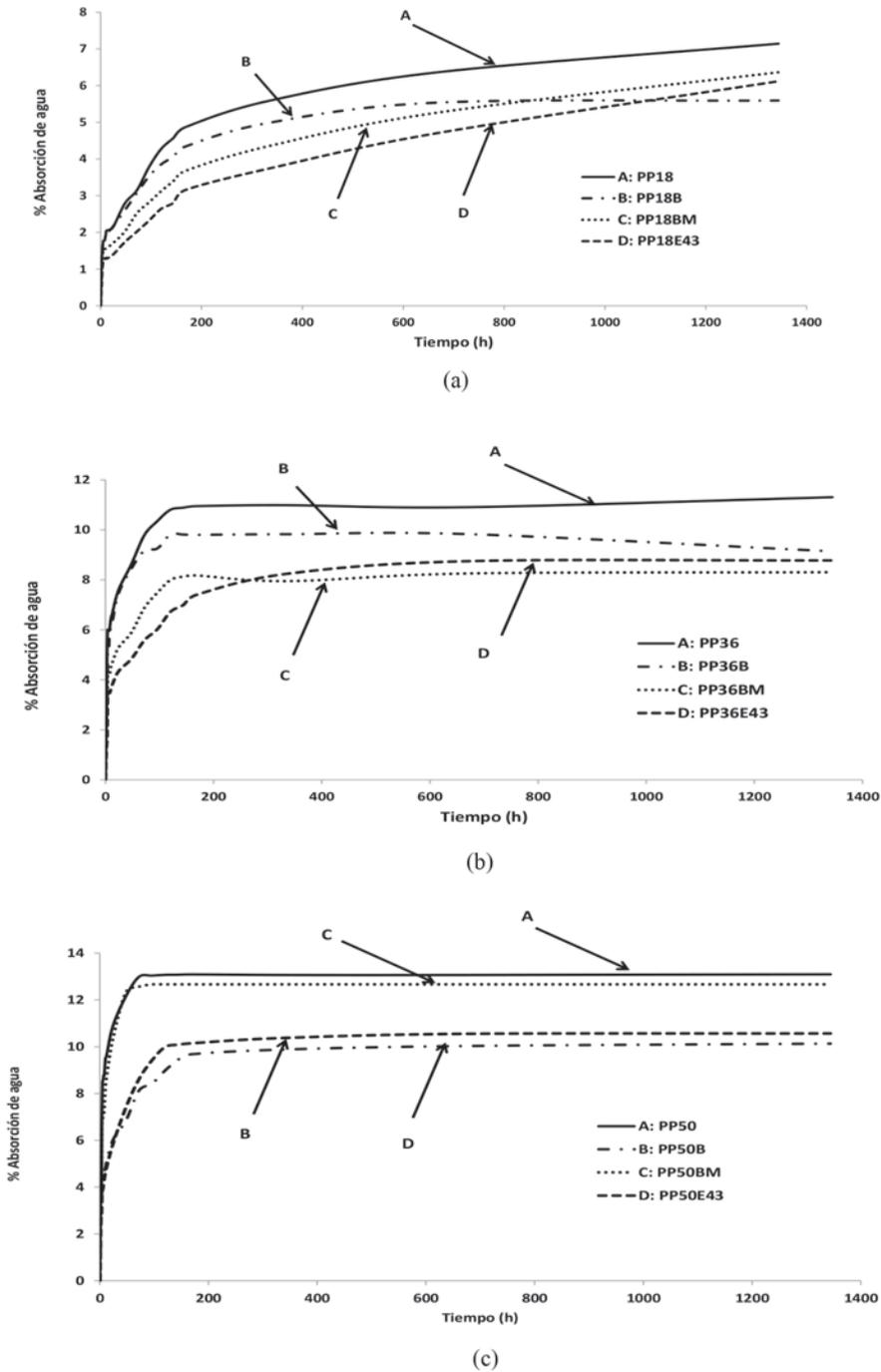


Figura 8. Curvas de absorción de agua de materiales compuestos de PP con diversos agentes de acoplamiento, para diferentes cantidades de fibra de agave: (a) 18% FA, (b) 36% FA y (c) 50%FA. Código de los materiales compuestos en Tabla 2.

Espectroscopía FTIR-ATR

En los espectros de infrarrojo de los materiales compuestos de PP con AA conteniendo 18% (Figura 9a), 36% (Figura 9b) o 50% (Figura 9c) de FA, se pueden apreciar bandas de absorción incrementadas (con respecto al material compuesto correspondiente sin AA). En ellas, las vibraciones asimétricas a 1170 cm^{-1} y a 1260 cm^{-1} dentro del margen de $1150 - 1270\text{ cm}^{-1}$, corresponden a la presencia del grupo $-(O=)C-O-R$ de acuerdo a las tablas de asignación de bandas en IR, Parker (1983). Dicho grupo proviene de la interacción entre grupos carboxilo (de las moléculas de AA) y grupos oxihidrilo (de grupos OH de la FA), que dan como resultado un grupo éster. En todas las formulaciones se presenta la evidencia de mayor absorción que la de referencia en los picos señalados, aunque el espectro del material compuesto PP50B casi se junta con el de referencia. Para las formulaciones de mayor interés (36 y 50 % de FA), se destaca la magnificación de los picos para los materiales compuestos que contienen BM y E-43, quedando ligeramente arriba la curva de este último. Su cercanía concuerda con la que presentan los valores de E' . Sin embargo, la mayor similitud de estructura de la BM con la celulosa, comparada con la del E-43 y la celulosa, influye también a favor de la BM al procurar la compatibilidad con la fibra, lo cual favorece un mejor desempeño mecánico.

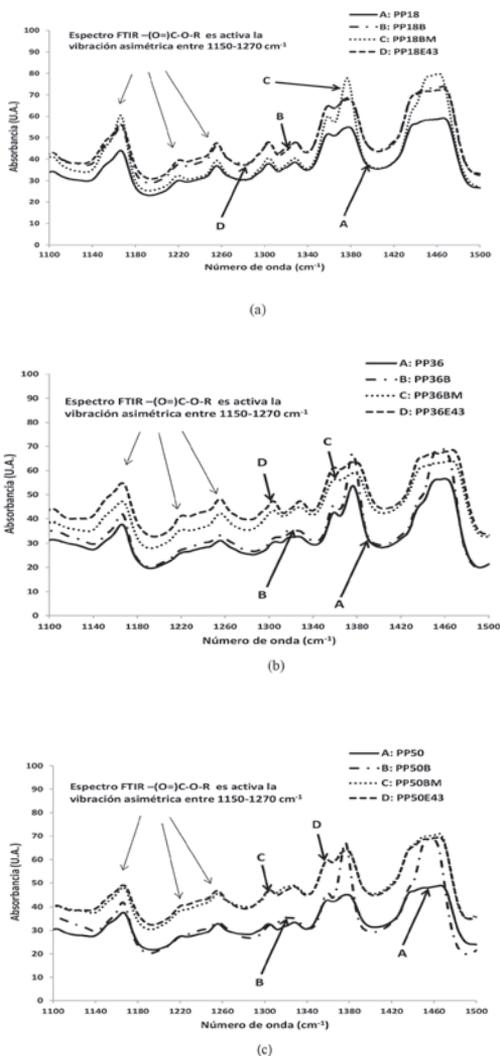


Figura 9. Espectros de FTIR de materiales compuestos de PP con diversos agentes de acoplamiento, para diferentes cantidades de fibra de agave,

(a) 18%FA, (b) 36%FA y (c) 50%FA.

Código de los materiales compuestos en Tabla 2.

Microscopía Electrónica de barrido

La compatibilidad de la fibra de agave con el PP al usar los diversos AA se puede apreciar en las micrografías (SEM) de las probetas fracturadas criogénicamente de algunos materiales compuestos (Figuras 10 y 11). En la Figura 10, para materiales con 36 % de fibra, se muestran las fotos con los diferentes AA. En la Figura 10a, puede verse que sin presencia de AA, en las fibras el corte es prácticamente vertical; en la Figura 10b, en la fibra señalada, puede notarse una ligera deformación longitudinal en la zona de fractura, mientras que en las Figuras 10c y 10 d) tal tipo de deformación longitudinal en la muestra es más marcada, especialmente en la Figura 10c, que corresponde a PP36BM. Tal patrón de comportamiento es similar en los materiales presentados en la Figura 11, con muestras conteniendo 50 % de fibra. La diferencia fundamental entre ambas figuras, estriba en que en la Figura 11, las fibras mostradas están más cercanas entre sí porque las muestras tienen mayor cantidad. Adicionalmente, puede notarse que las fibras sí quedaron dispersadas en el polímero, y que los orificios con sección transversal deformada (Figuras 10d y 11c) indican la resistencia que ofrece la fibra al romperse; ello se magnifica con la presencia de AA, por la interacción en la interfase.

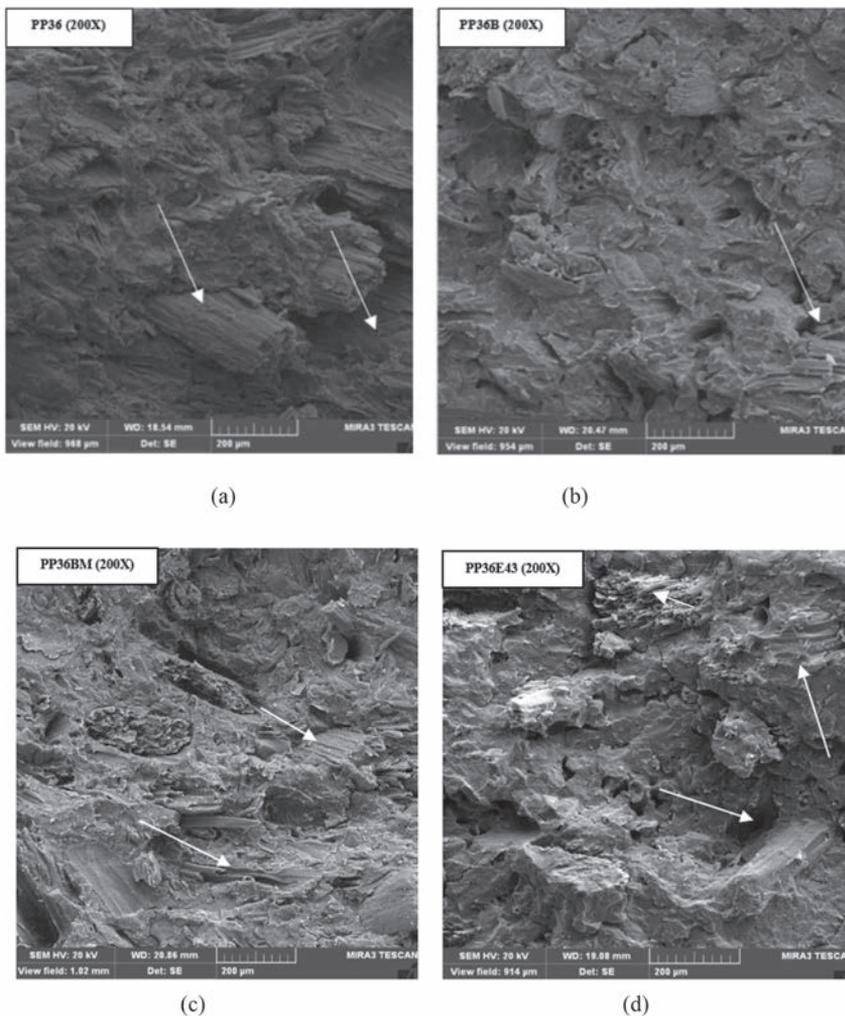


Figura 10. Micrografías de materiales compuestos de PP con 36% FA y diversos agentes de acoplamiento, (a) PP36, (b) PP36B, (c) PP36BM y (d) PP36E43.

Código de los materiales compuestos en Tabla 2.

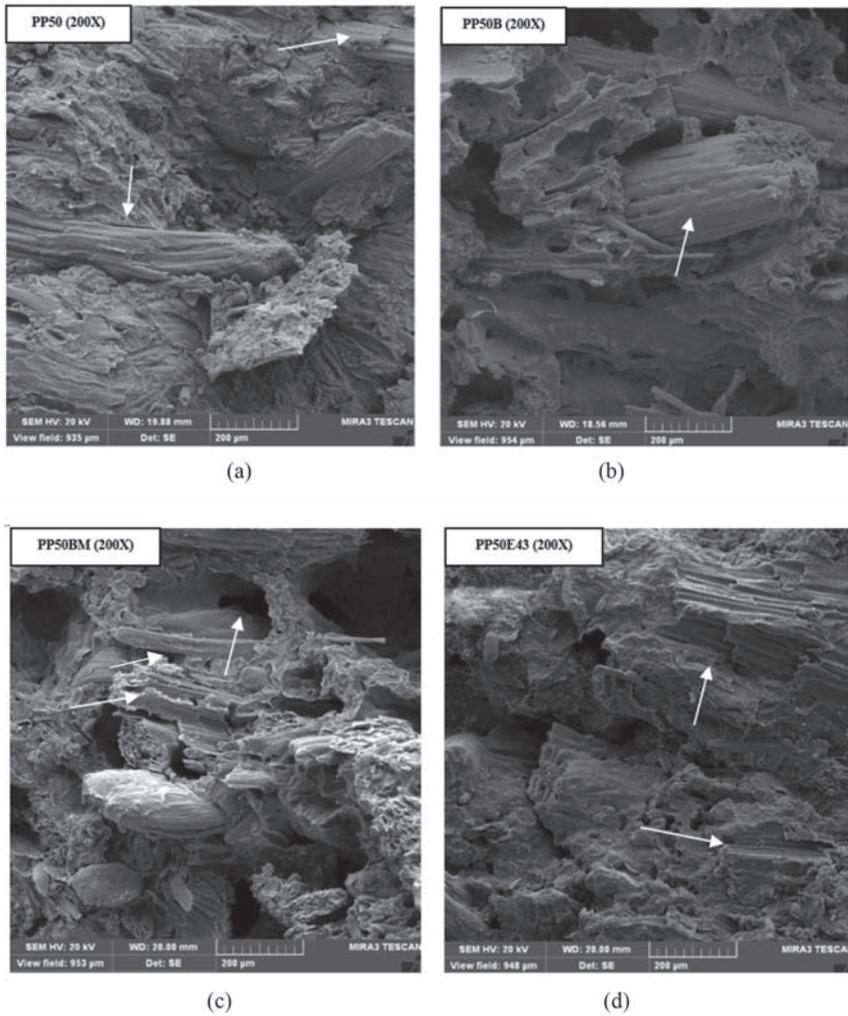


Figura 11. Micrografías de materiales compuestos de PP con 50% FA y diversos agentes de acoplamiento, (a) PP50, (b) PP50B, (c) PP50BM y (d) PP50E43. Código de los materiales compuestos en Tabla 2.

CONCLUSIONES

Los resultados de desempeño mecánico permiten establecer que los tres agentes de acoplamiento producen un mejoramiento en las propiedades de los materiales compuestos con FA, siendo la brea el agente que produjo el menor efecto. Se obtuvo un mayor efecto con brea maleinizada, habiéndose demostrado que con la maleinización del agente natural se logró mayor intensidad en las bandas de absorción de los espectros de FTIR (y con ello mayor interacción PP-AA-FA), además de tener un peso molecular mayor que la brea, el cual a su vez contribuye positivamente al peso molecular promedio de la mezcla, y con ello a las propiedades mecánicas. La cercanía de los resultados obtenidos con la BM y el E-43 (de hecho ligeramente mejores con la BM) indican que es perfectamente factible utilizar compuestos naturales modificados como AA en materiales compuestos poliméricos con fibras celulósicas, con la ventaja de que al ser biodegradables, contribuyen a la conservación del medio ambiente, después de que el objeto comercial que sea producido con el material compuesto termine su ciclo de uso, pudiendo pasar de una manera amigable a reciclado primario o secundario. Adicionalmente, el uso de agentes naturales modificados permitirá una reducción en la producción de agentes sintéticos que son de mayor costo y tienen un proceso inicial de preparación menos amigable con el medio ambiente.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo recibido de CONACYT por la beca otorgada a Héctor Pulido-González para realizar sus estudios de Doctorado en Ciencia de Materiales.

BIBLIOGRAFÍA

- Amash, A.; Zugenmaier, P. 1998.** Study on Cellulose and Xylan Filled Polypropylene Composites. *Polymer Bulletin* 40: 251-258.
- Ashori, A.; Nourbakhsh, A. 2010.** Reinforced polypropylene composites: effects of chemical compositions and particle size. *Journal of Bioresource Technology* 101(7): 2515-2519.
- American Society for Testing Materials, ASTM. 2003.** Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. ASTM D-638-03
- American Society for Testing Materials, ASTM. 2001.** Standard Test Method for Dynamic Mechanical Properties of plastics (Three-Point Bending). ASTM D-5023-01
- Bessadok, A; Langevin, D.; Gouanve, F.; Chappeya, C.; Roudeslib, S.; Marais, S. 2009.** Study of water sorption on modified Agave fibres. *Journal of Carbohydrate Polymers* 76(1): 74-85.
- Bledzki, A.K.; Faruk, O. 2004.** Wood fiber reinforced polypropylene composites: Compression and injection molding process. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 43(3): 871-888.
- Botros, M. 2003.** Development of new generation coupling agents for wood-plastic composites. *Proceedings of Intertech Conference The Global Outlook for Natural and Wood Fiber Composites*. USA: 1-15.
- Correa, C.A.; Razzino, C.A.; Hage, E. 2007.** Role of Maleated Coupling Agents on the Interface Adhesion of Polypropylene Wood Composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials* 20(3): 323-339.
- El-Sabbagh, A. 2014.** Effect of coupling agent on natural fibre in natural fibre/polypropylene composites on mechanical and thermal behavior. *Composites Part B: Engineering* 57: 126-135
- Franco-Marqués, E.; Méndez, J.A.; Pélach, M.A.; Vilaseca, F.; Bayer, J.; Mutjé, P. 2011.** Influence of coupling agents in the preparation of polypropylene composites reinforced with recycled fiber. *Chemical Engineering Journal* 166(3): 1170-1178.
- Fulzele, S.V.; Satturwar, P.M.; Dorle, A.K. 2002.** Polymerized rosin: novel film forming polymer for drug delivery. *International Journal of Pharmaceutics* 249:175-184.
- Fulzele, S.V.; Satturwar, P.M.; Dorle, A.K. 2003.** Study of the biodegradation and in vivo biocompatibility of novel biomaterials. *European Journal of Pharmaceutical Sciences* 20: 53-61.
- Gejo, G.; Kuruvilla, J.; Nagarajan, E.R; Tomlal, J.; Skrifvars, M. 2013.** Thermal, calorimetric and crystallisation behaviour of polypropylene/jute yarn bio-composites fabricated by commingling technique. *Composites: Part A* 48: 110-120
- Georgopoulos, S.Th.; Tarantili, P.A.; Avgerinos, E.; Andreopoulos, A.G.; Koukios, E.G. 2005.** Thermoplastic polymers reinforced with fibrous agricultural residues. *Polymer Degradation and Stability* 90(2): 303-312.
- Hristov, V.; Vasileva, S. 2003.** Dynamic Mechanical and Thermal Properties of Modified Poly (Propylene) Wood Fiber Composites. *Macromolecular Materials and Engineering* 288: 798-806.

Iñiguez-Covarrubias, G.; Díaz-Teres, R.; Sanjuán-Dueñas, R.; Anzaldo-Hernandez, J. Rowell, R.M. 2001. Utilization of by-product from the tequila industry. Part 2: potential value of agave tequilana weber azul leaves. *Bioresource Technology* 77: 101-108.

Jasso, G. C.; López, C. P.; Mendizábal, M. E. 1992. Mechanical and Rheological properties of poly-(butadiene acrylonitrile) rubber compounds reinforced with cellulosic material. *Polymer Engineering and Science* 32 (6): 443-447.

Joseph, P.V.; Mathew, G.; Joseph K.; Groeninckxc, G.; Thomas, S. 2003a. Dynamic Mechanical Properties of Short Sisal Fibre Reinforced Polypropylene Composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 34: 275-290.

Joseph, P.V.; Joseph, K.; Thomas, S.; Pillai, C.K.S.; Prasad, V.S.; Groeninckx, G. 2003b. The thermal and crystallisation studies of short sisal fibre reinforced polypropylene composites. *Composites: Part A* 34: 253-266

Kaewkuk, S.; Sutapun, W.; Jarukumjorn, K. 2013. Effects of interfacial modification and fiber content on physical properties of sisal fiber/polypropylene composites. *Composites Part B: Engineering* 45: 544-549

Kim, H.S.; Lee, B.H.; Choi, S.W.; Kim, S.; Kim, H.J. 2007. The effect of types of maleic anhydride-grafted polypropylene (MAPP) on the interfacial adhesion properties of bio-flour- filled polypropylene composites. *Composites: Part A* 38: 1473-1482

La Mantia, F.P.; Morreale, M. 2011. Green composites: A brief review. *Composites: Part A Applied Science and Manufacturing* 42 (6): 579-588.

MacCrum, N. G.; Read, B. E.; Williams, G. 1967. *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids.* Dover Publications, Inc., New York.

Matsuoka, S. 1992. *Relaxation phenomena in polymers.* Chapter 5: The Crystalline State, Hanser Publishers. ISBN 3-446-17111-8, pp. 211-215, Munich.

Mohebbi, B.; Ghotbifar, A.; Kazemi-Najafi, S. 2011. Influence of Maleic Anhydride Polypropylene (MAPP) on Wettability of Polypropylene / Wood Flour / Glass Fiber Hybrid Composites. *Journal of Agricultural Science and Technology* (13): 877-884.

Nielsen, L.E.; Landel, R.F. 1994. *Mechanical Properties of Polymers and Composites.* Chapter 2, 2nd ed., Marcel Dekker Inc. ISBN 0-8247-8964-4, New York.

Nourbakhsh, A.; Ashori, A.; Tabrizi, A. K. 2014. Characterization and biodegradability of polypropylene composites using agricultural residues and waste fish. *Composites Part B: Engineering* 56: 279-283

Parker, F.S. 1983. *Applications of infrared, Raman, and resonance Raman spectroscopy in biochemistry.* Ed. Plenum Press. ISBN: 0-306-41206-3. pp. 22-25, New York.

Samal, S.K.; Mohanty, S.; Nayak, S.K. 2009. Polypropylene–Bamboo/Glass Fiber Hybrid Composites: Analysis of Mechanical, Morphological, Thermal, and Dynamic Mechanical Behaviour. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 28: 2729-2747.

Sanjuan-Raygoza, R.J.; Jasso Gastinel, C.F. 2009. Effect of waste agave fiber on the reinforcing of virgin or recycled polypropylene. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 8 (3): 319-327.

Satturwar, P.M.; Fulzele, S.V.; Dorle, A.K. 2003. Biodegradation and In Vivo Biocompatibility of Rosin: a Natural Film-Forming Polymer. *AAPS Pharmaceutical Science Technology* 4(4):1-6.

Satturwar, P. M.; Fulzele, S.V.; Panyam, J.; Mandaogade, P.M.; Mundhada, D.R.; Gogte, B.B.; Labhassetwar, V.; Dorle, A.K. 2004. Evaluation of new rosin derivatives for pharmaceutical coating. *International Journal of Pharmaceutics* 270(1-2):27-36.

Sobczak, L.; Brüggemann, O.; Putz, R.F. 2012. Polyolefin Composites with Natural Fibers and Wood-Modification of the Fiber/Filler-Matrix Interaction. *Journal of Applied Polymer Science* 127(1): 1-17

Tajvidi, M.; Falk, R.H.; Hermanson, J.C. 2006. Effect of Natural Fibers on Thermal and Mechanical Properties of Natural Fiber Polypropylene Composites Studied by Dynamic Mechanical Analysis. *Journal of Applied Polymer Science* 101:4341-4349.

Tshabalala, M.A. 2005. *Handbook of wood chemistry and wood composites*. Chapter 8 Surface Characterization. ISBN 0-8493-1588-3, Boca Raton, Florida.

Upadhyaya, P.; Garg, M.; Kumar, V.; Nema, A. K. 2012. The Effect of Water Absorption on Mechanical Properties of Wood Flour/Wheat Husk Polypropylene Hybrid Composites. *Materials Sciences and Applications* 3: 317-325.

Wolcott, M.P.; Englund, K. 1999. A technology review of Wood-Plastic Composites. Proceedings of 33rd International Particleboard/Composite Materials Symposium. Washington State, U.S.A; April 13-15, pp.103-111.