



Doctoral Thesis

Polylactic acid/natural fiber-composites materials and processing optimization

Author(s):

Lips, David Gian Emanuel

Publication Date:

2001

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-004247487> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Thesis ETH No. 14208

**POLYLACTIC ACID /
NATURAL FIBER - COMPOSITES**
MATERIALS AND PROCESSING OPTIMIZATION

Dissertation submitted to the

SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH

for the degree of

DOCTOR OF TECHNICAL SCIENCES

presented by

DAVID GIAN EMANUEL LIPS

Dipl. Industrial and Manufact. Eng. ETH

born December 30th, 1970

citizen of Herrliberg (ZH), Switzerland

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. E. Wintermantel, examiner
Prof. Dr. P. Ermanni, co-examiner

2001

ABSTRACT

Natural fiber reinforced polymers from renewable resources offer several advantages over many conventional composites such as CO₂-neutrality, nontoxic incineration, compostability and promising mechanical properties in combination with a low density.

Polylactic acid (PLA) and steam exploded flax fibers (STEX flax) were chosen as a model system to evaluate the potential to increase the mechanical properties of biocomposites with regard to strength, stiffness and toughness. Tensile stiffness and tenacity of flax are among the highest of natural reinforcing fibers. Discontinuous fiber reinforced composites require a tough matrix in order to transfer stress optimally. Since PLA is a brittle polymer, three different poly ethylene glycols (PEG) and acetyl tributyl citrate (ATBC) were tested as plasticizers to increase elongation at break of PLA. A content of 12.5 wt% ATBC was found to increase the elongation from ca. 2 % up to nearly 300 %.

In injection molded composites, the average fiber length is an important factor which influences strength and toughness. It was found that compounding and subsequent injection molding reduces the average length of natural fibers from 7 - 12 mm to around 200 μm . An optimized process was therefore introduced to manufacture pre-consolidated composite chips, suitable for injection molding. This led to an average fiber length of ca. 900 μm in the injection molded parts. The chips were based on compression molded PLA-flax-hybrid fleeces.

In order to enhance the interface properties of flax fibers in PLA, acetylation (esterification and etherification) of the fiber surface was performed. The interface was characterized by means of the single fiber tensile test and the single fiber fragmentation test. The interface shear strength could be increased by etherification from 17 MPa to 35 MPa. Injection molded composites with 40 wt% etherified flax fibers provided a strength of 73 MPa and a tensile modulus of 6.7 GPa. The mechanical properties of the composites were compared with theoretical properties calculated by the shear-lag theory.

The fracture behavior of the manufactured composites was studied on modified compact tension (CT) samples. The energy release rate G_{IC} of PLA was found to be 4.9 kJ/mm², while plasticized PLA showed a G_{IC} of 2.3 kJ/mm². The damage tolerance was enhanced in the composites by the combined influences of matrix plasticization and the structural properties of the fiber reinforcement. Thus, the energy release rate increased to 6.5 kJ/mm².

The optimized processing in combination with the fiber surface treatment and matrix plasticization resulted in increased stiffness, strength and energy release during failure. Further work must be aimed at simplifying all processing steps and to analyze a broader range of composite properties.

ZUSAMMENFASSUNG

Naturfaserverstärkte Thermoplaste aus erneuerbaren Ressourcen bieten aufgrund ihrer CO₂-Neutralität, ihrer unschädlichen Verbrennung sowie ihrer Kompostierbarkeit eine interessante Alternative zu bestehenden Verbundwerkstoffen. Zusätzlich bieten sie gute mechanische Eigenschaften kombiniert mit einer geringen Dichte.

Polylactid (PLA) und dampfaufgeschlossene Flachsfasern (DDA-Flachs) wurden in dieser Arbeit als Modellsystem gewählt, um das Potential von Biocompositen abzuschätzen. Flachs zeichnet sich durch eine hohe Festigkeit und Steifigkeit im Vergleich mit anderen Naturfasern aus. PLA bietet ebenfalls gute mechanische Eigenschaften für ein Biopolymer und lässt sich darüber hinaus gut verarbeiten. Allerdings weist PLA eine relativ kleine Bruchdehnung auf. Kurzfaserverstärkte Thermoplaste verlangen jedoch eine gewisse Dehnbarkeit der Matrix, um Spannungskonzentrationen an den Faserenden zu kompensieren. Der Einsatz von drei Polyethylenglykolen (PEG) und von Acetyltributylcitrat (ATBC) wurde als Weichmacher in PLA geprüft, um die geforderte Bruchdehnung zu erzielen. Ein Zusatz von 12.5 gew% ATBC erhöhte die Bruchdehnung von ca. 2 % auf knapp 300 %.

Festigkeit und Steifigkeit von spritzgegossenen Verbundwerkstoffen sind massgeblich von der mittleren Faserlänge im Bauteil beeinflusst. Die Kompoundierung und der anschliessende Spritzgussprozess verkürzen die ursprüngliche Länge der Flachsfasern von 7 - 12 mm auf ca. 200 µm. Um diese Fasereinkürzung zu reduzieren, wurde ein neues, spritzgussfähiges Ausgangsmaterial entwickelt. Dazu wurden Hybrid-Vliese aus Flachs- und PLA-Fasern hergestellt und unter Vakuum heissgepresst, um eine nachträgliche Feuchtigkeitsaufnahme zu vermeiden. Die Verstärkungsfasern behalten dabei ihre ursprüngliche Länge. Verschiedene Verbundwerkstoffe wurden auf diese Weise zu Prüfkörpern verarbeitet und mechanisch getestet. Die mittlere Faserlänge im spritzgegossenen Teil beträgt ca. 900 µm.

Zur Verbesserung der Grenzflächeneigenschaften wurde die Oberfläche der Fasern mittels Acetylierung (Esterifikation und Etherifikation) behandelt. Die Festigkeit der behandelten Fasern wurde im Einzelfaser-Zugversuch ermittelt und die Faser-Matrix-Haftung in PLA mittels Einzelfaser-Fragmentierungstest charakterisiert. Mittels Etherifikation konnte eine Verdoppelung der Grenzflächenfestigkeit von 17 MPa auf 35 MPa erzielt werden. Spritzgegossene Zugstäbe mit 40 % etherifizierten Flachsfasern in weichgemachtem PLA ergaben eine Zugfestigkeit von 73 MPa und einen E-Modul von 6.7 GPa. Die Festigkeiten und Steifigkeiten wurden mit den theoretischen Werten der Shear-Lag-Theorie verglichen.

Das Bruchverhalten der Bio-Verbundwerkstoffe wurde im Compact-Tension (CT) Experiment untersucht. Die Energiefreisetzungsrates von PLA betrug 4.9 kJ/mm², durch den Weichmachereinfluss wurde sie reduziert auf 2.3 kJ/mm². Durch die Struktureigen-

schaften der Flachsfasern in weichgemachtem PLA wird die Schadenstoleranz deutlich verbessert auf 6.5 kJ/mm^2 und übertrifft damit jene von reinen PLA-Flachs-Verbunden.

Zusammenfassend zeigte sich, dass durch gezielte Veränderung der Matrix und der Faseroberflächen, unter Einbezug der strukturellen Eigenschaften der Faserverstärkung, spritzgussfähige Bio-Verbundwerkstoffe mit interessanten mechanischen Eigenschaften geschaffen werden können. Weitergehende Untersuchungen sollten auf eine Vereinfachung der einzelnen Prozessschritte und auf die Charakterisierung eines breiteren Eigenschaftsspektrums der Bio-Verbundwerkstoffe ausgerichtet sein.