

INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE POLIPROPILENGLICOL EN MEZCLAS DE ÁCIDO POLILÁCTICO/ POLIHIDROXIBUTIRATO

M.C. Lorenzo, P. Eisenberg
INTI Plásticos, 3iA UNSAM
clorenzo@inti.gov.ar

Introducción

La preocupación sobre el impacto ambiental de los materiales utilizados en *packaging* de alimentos en relación al gran consumo y corta vida útil, ha incrementado el interés por el desarrollo de nuevos materiales ambientalmente responsables.

El ácido poliláctico (PLA) y el polihidroxitirato (PHB) se presentan como alternativas prometedoras debido a su origen renovable y su capacidad de biodegradación en condiciones de compostaje [Armentano et al., 2015]. La utilización de PLA presenta serias limitaciones asociadas a su rigidez y fragilidad. Estrategias como el uso de plastificantes y mezclas con biopolímeros permiten mejorar sus propiedades y ampliar el espectro de aplicaciones [Kulinski et al., 2006]. EL PHB presenta alta cristalinidad y alta temperatura de fusión, que lo hace interesante para obtener mezclas con PLA por técnicas de procesamiento en fundido. Sin embargo, su procesabilidad está limitada por la baja viscosidad del fundido y su baja estabilidad térmica [Piorkowska et al., 2006]. La fragilidad inherente a ambos polímeros hace necesaria la incorporación de plastificantes con el objetivo de mejorar la ductilidad del material y su procesabilidad. El polipropilenglicol (PPG) es un polímero con grupos terminales OH que pueden interactuar con las cadenas de PLA y PHB produciendo un efecto plastificante [Roa et al., 2013].

Objetivo

Estudiar el efecto de la incorporación de PPG (5, 10 y 15% m/m) en el comportamiento térmico y mecánico de mezclas PLA/PHB (75:25) obtenidas por mezclado en fundido

Descripción

Para la obtención de los compuestos se utilizó PLA 7001D, NatureWorks™ y PHB Y3000, Tianan Biologic Materials. Se estudió la influencia del contenido de PPG 425 g/mol en mezclas PLA/PHB obtenidas en mezclador discontinuo *Braberder Plasticorder*. A partir de los compuestos, se obtuvieron películas por termocompresión para su posterior caracterización. Las propiedades térmicas se evaluaron utilizando un calorímetro diferencial de barrido (DSC) Mettler 822e/500/1473. El

comportamiento mecánico se evaluó mediante un ensayo de tracción utilizando una máquina universal de ensayos INSTRON 5569A, según norma ASTM D882.

Resultados

Los resultados obtenidos de la caracterización térmica se muestran en los termogramas de la Fig. 1 y se resumen en la Tabla 1.

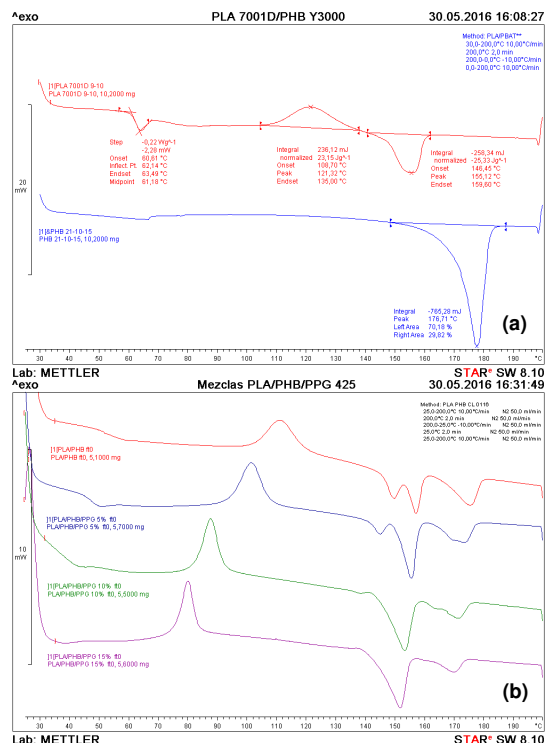


Figura 1: Termogramas de DSC (a) PLA y PHB, (b) mezclas PLA/PHB (75:25) en función del contenido de PPG.

En los termogramas de la Fig. 1a se observa una única temperatura de transición vítrea (T_g) en el rango de temperaturas estudiado, correspondiente al PLA. El termograma de la mezcla PLA/PHB muestra un desplazamiento del valor de T_g del PLA hacia menores temperaturas y presenta una transición endotérmica caracterizada por la presencia de tres picos. La doble endoterma centrada en 156°C, se corresponde con la fusión (T_f) del PLA mientras que el pico a menor temperatura se atribuye a la formación de diferentes estructuras cristalinas durante el calentamiento.

| Muestra | T _g (°C) | T _{cc} (°C) | T _{f1} (°C) | T _{f2} (°C) | T _{f3} (°C) | χ _c PLA | χ _c PHB |
|-----------------|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|--------------------|--------------------|
| PLA | 62,1 | 121,3 | 155,1 | | - | 23,9 | - |
| PHB | - | - | - | - | 176,7 | - | 51,4 |
| PLA/PHB | 51,2 | 111,0 | 149,3 | 156,6 | 175,0 | 21,1 | 32,6 |
| PLA/PHB 5% PPG | 47,4 | 101,4 | 144,8 | 155,1 | 173,0 | 23,5 | 25,5 |
| PLA/PHB 10% PPG | - | 87,7 | 138,1 | 152,8 | 170,8 | 25,9 | 19,5 |
| PLA/PHB 15% PPG | - | 79,9 | 153,1 | | 169,5 | 26,5 | 11,4 |

Tabla 1. Temperaturas características de las mezclas PLA/PHB en función del contenido de PPG obtenidas a partir de termogramas de DSC.

La endoterma centrada en 175°C corresponde a la T_f del PHB. La incorporación de PPG a la mezcla, genera una importante disminución de la T_g asociada al efecto plastificante. La capacidad de plastificación del PPG aumenta con el contenido, provocando el corrimiento de T_g hacia menores temperaturas. Para contenidos entre 10% y 15% de PPG, la T_g no resulta detectable en el rango estudiado [1].

En los termogramas correspondientes al PLA y a los compuestos de PLA/PHB con distinto contenido de PPG, se observa una exoterma asociada con el proceso de cristalización en frío del PLA. La incorporación de PPG provoca un corrimiento de la temperatura de cristalización en frío (T_{cc}) hacia menores temperaturas. Este resultado es consistente con el efecto plastificante del PPG en función del aumento del contenido. El corrimiento máximo se observa para la mezcla con 15% de PPG y representa un ΔT de 30°C respecto de la mezcla de PLA/PHB control.

El aumento en la movilidad de las cadenas con el incremento del contenido de PPG provoca el desplazamiento de la T_f asociada al PHB, hacia menores temperaturas y una considerable disminución de la cristalinidad (χ_c) de la fase PHB. Este efecto podría estar asociado al debilitamiento de las interacciones intramoleculares del PHB debido a la generación de interacciones entre PHB y PPG propuesto por Roa *et al.*, 2013.

En la Fig. 2 se presentan los resultados obtenidos de las propiedades mecánicas, evaluadas en ensayos de tracción, de los compuestos PLA/PHB en función del contenido de PPG. La incorporación de PPG provoca una progresiva disminución del módulo de Young al aumentar el contenido en la mezcla. La mayor reducción se observó para la mezcla con 15% de PPG, correspondiente a un 75%. La evaluación de la tensión a rotura muestra un comportamiento similar, evidenciando la disminución de la rigidez del material debido a la capacidad plastificante del PPG. La deformación a rotura aumenta para contenidos mayores a 5% de PPG y presenta aumento significativo para el compuesto con 15% PPG.

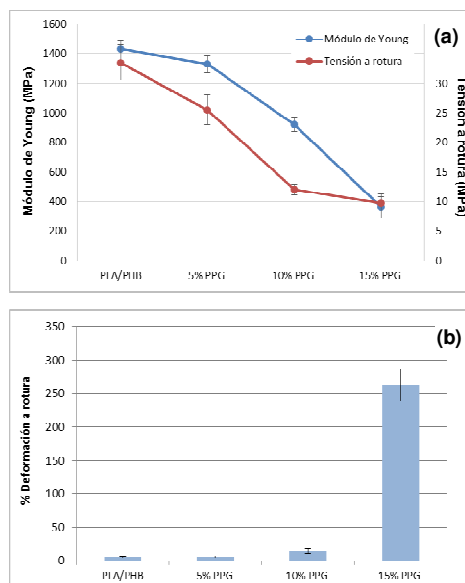


Figura 2: Propiedades mecánicas de las mezclas PLA/PHB. (a) Módulo de Young y Tensión a rotura, (b) Deformación a rotura.

Conclusiones

Se estudió la influencia del contenido de PPG en el comportamiento térmico y mecánico de mezclas de PLA/PHB obtenidas por mezclado en fundido y posterior obtención de películas por termocompresión. El efecto plastificante del PPG en las mezclas de PLA/PHB se observó para todo el rango de composición estudiado, reflejado en una disminución en la T_g, tanto del PLA como de la mezcla PLA/PHB, en concordancia con la disminución en la rigidez y aumento de ductilidad de los compuestos.

Bibliografía

- Armentano I., Fortunati E., Burgos N., Dominici F., Luzi F., Fiori S., Jimenez A., Yoon K., Ahn J., Kang S., Kenny J.M. *Processing and characterization of plasticized PLA/PHB blends for biodegradable multiphase systems.* eXPRESS Polymer Letters Vol. 9, No. 7 (2015) 583-596.
- Kulinski Z., Piorkowska E., Gadzinowska K., Stasiak M. *Plasticization of Poly(L-lactide) with Poly(propylene glycol).* Biomacromolecules 7 (2006) 2128-2135.
- Piorkowska E., Kulinski Z., Galeski A., Masirek R. *Plasticization of semicrystalline poly(L-lactide) with poly(propylene glycol).* Polymer 47 (2006) 7178-7188.
- Roa J.P.B, Patricio S.O, Oréface R.L, Lago R.M. *Improvement of the Thermal Properties of Poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) by Low Molecular Weight Polypropylene Glycol (LMWPPG) Addition.* Journal Applied Polymer Science (2013) 3019 – 3025.