

A. Orue, A. Eceiza, C. Peña-Rodríguez, A. Arbelaiz

Departamento de Ingeniería Química y Medio Ambiente, Grupo de Investigación "Materiales + Tecnologías",
Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea, Donostia, 20018, España

Estudio de los sistemas basados en poliácido láctico y aceites vegetales

RESUMEN

Historia del artículo:

Recibido 5 de Mayo 2017

En la versión revisada 5 de Mayo 2017

Aceptado 31 de Mayo 2017

Accesible online 21 de Junio 2017

Palabras clave:

Poliácido láctico

Aceites vegetales

Miscibilidad

Plastificación

Debido a la alta fragilidad que presenta el poli (ácido láctico) (PLA), el objetivo principal del trabajo es la obtención de un material más dúctil, y su posterior caracterización mediante diferentes técnicas. Con el objetivo de plastificar el PLA, se han utilizado plastificantes provenientes de recursos renovables, como son los aceites vegetales de soja epoxidados y sin epoxidar. El PLA se ha plastificado con una concentración de 20% en peso de aceite y se han estudiado las propiedades de las diferentes mezclas. Los ensayos de impacto demostraron que el PLA se volvió más dúctil con la adición de los plastificantes. Además, los sistemas modificados con aceites epoxidados mostraron una mayor resistencia a tracción y al impacto. Gracias a la espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR), se pudo observar que la banda relacionada con el grupo epoxi no desapareció completamente sugiriendo así una reacción incompleta entre el grupo funcional de los aceites funcionales y el grupo funcional del PLA. Por último, mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se ha observado que tras la adición de los aceites vegetales, tanto la temperatura de transición vítrea (T_g) como la temperatura de la cristalización fría (T_{cc}) del PLA disminuyó considerablemente.

Study of blends based on poly (lactic acid) and vegetable oils

ABSTRACT

Keywords:

Poly(lactic acid)

Vegetable oils

Miscibility

Plasticization

Due to the high brittleness of the poly (lactic acid) (PLA), the main purpose of this work is to obtain a more ductile material than neat PLA, and the subsequent characterization by different techniques. In order to plasticize neat PLA, some plasticizers from renewable resources, such as non-epoxidized and epoxidized and soybean oils, have been used. Neat PLA has been plasticized with 20 wt% of plasticizers and the properties of different blends have been studied. Impact test results have showed that PLA became more ductile with the addition of vegetable oils. Furthermore, PLA/epoxidized vegetable oil blends showed higher tensile and impact strength values than that for blends plasticized with non-epoxidized oils. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) technique has showed that the band related to the epoxy group did not completely disappear in the spectra of PLA/epoxidized vegetal oil suggesting an incomplete reaction between the epoxy group of epoxidized vegetable oils and the functional groups of PLA. Finally, by differential scanning calorimetry (DSC) technique has observed that after the addition of vegetable oils, both the glass transition temperature (T_g) and the cold crystallization temperature (T_{cc}) values of the neat poly (lactic acid) were decreased considerably.

1 Introducción

La sustitución de los plásticos provenientes de productos petroquímicos por polímeros que provengan de recursos biológicos que no generan ningún residuo nocivo al final de su ciclo de vida, es actualmente un desafío para las industrias de plástico y compuestos poliméricos. El poliácido (láctico) (PLA), el cual se obtiene a partir de materias primas agrícolas renovables, es un polímero comercial, totalmente biodegradable y uno de los polímeros biodegradables más prometedores para aplicaciones industriales de plástico debido a sus altas propiedades mecánicas y facilidad de procesamiento [1]. Sin embargo, su elevado precio, la alta fragilidad y su lenta velocidad de cristalización han restringido en muchos casos la utilidad industrial del PLA [2,3].

El uso de plastificantes podría ser un enfoque adecuado para reducir la alta fragilidad del PLA debido a que los plastificantes conducen a disminuir el valor de la temperatura de transición vítrea (T_g) de los polímeros dando como resultado materiales mucho más flexibles [2,4-6]. El creciente interés por los plastificantes con bajos niveles de migración y baja toxicidad, ha centrado la atención de los investigadores en los bioplastificantes provenientes de los aceites vegetales, citratos y derivados del azúcar como alternativa a los plastificantes comunes. [7]. Por otro lado, los aceites epoxidados pueden ser fabricados mediante la epoxidación de los enlaces C=C de los aceites y presentan una volatilidad nula y tendencia extremadamente baja a la migración [3,4]. Además, estos aceites se conocen como plastificantes reactivos debido a la reactividad entre el grupo funcional epoxi de los aceites epoxidados y los grupos funcionales del polímero [3,8].

Por lo tanto, el objetivo principal de este estudio es obtener una formulación basada en PLA que presente una mejor tenacidad que el PLA, y la posterior caracterización del material. Para ello, el PLA se ha plastificado con aceite vegetal de soja epoxidado y sin epoxidar evaluando el efecto de la adición de los plastificantes, así como la presencia de los grupos epoxi en las propiedades mecánicas y térmicas de los sistemas plastificados.

2 Parte experimental

2.1 Materiales

El PLA (Ingeo™, 2003D) fue suministrado en forma de pellet por NatureWorks LLC, mientras que tanto el aceite de soja sin epoxidar (SBO) y epoxidado (ESBO) fueron suministrados por Traquisa S.L.

2.2 Preparación de las mezclas

Se prepararon mezclas con un contenido de plastificante de 20% en masa, pero antes del proceso de plastificación, el PLA fue secado en un horno a 90 °C durante 2 h para prevenir la degradación hidrolítica del PLA. Después, el PLA fue mezclado manualmente con los plastificantes en un vaso de precipitado y a continuación, las mezclas fueron introducidos en un mezclador interno HAAKE Rheomix 600 durante 5 min a 50 rpm y 185 °C. Las mezclas fueron pelletizadas y se obtuvieron probetas de tracción (ISO 527-2-5A) mediante el moldeo por inyección en la mini-inyectora Haake Minijet II. La temperatura seleccionada para el moldeo fue de 185 °C, mientras que la temperatura del molde fue de 80 °C. Como

referencia, se moldearon también probetas de tracción de PLA en las mismas condiciones.

2.3 Caracterización de los materiales

Los ensayos de tracción de los diferentes sistemas fueron llevados a cabo usando la máquina Insight 10 con una célula de carga de 10 kN y una velocidad de deformación de 5 mm/min. Los valores de resistencia a tracción y el módulo de Young fueron medidas con la ayuda de un video-extensómetro, mientras que los valores de deformación a la rotura fueron determinados mediante las curvas tensión vs deformación. Los ensayos de impacto fueron realizados usando la máquina de impacto IFW 413. El instrumento fue equipado con un golpeador de impacto Charpy y montado a una altura de 273.6 mm dando como resultado una energía total de 2J. Se utilizaron muestras sin hendidura y por lo menos, fueron ensayados 5 muestras de cada sistema reportando los valores medios.

Los ensayos de espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) fueron llevados a cabo usando el modelo Nexus 670 equipado con el Golden Gate. Los espectros fueron medidos en un rango de 4000–750 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} después de 32 barridos.

Los ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC) fueron llevados a cabo usando el equipo DSC 822e. Los barridos se realizaron en una atmósfera inerte de nitrógeno entre -20 °C y 180 °C. En el primer barrido se utilizó una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, mientras que el segundo barrido, se empleó una velocidad de calentamiento de 3 °C/min. El grado de cristalinidad (X_c) de las muestras fue calculado utilizando la Ecuación (1)

$$X_c = \left(\frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_{100\%} \omega_{PLA}} \right) * 100 \quad (1)$$

donde $\Delta H_{100\%}$ es la entalpía de fusión de una muestra de PLA 100% cristalina, ΔH_{cc} es la entalpía de la cristalización fría de la muestra, ΔH_m es la entalpía de fusión de la muestra y ω_{PLA} es la fracción en masa del PLA que hay en la muestra. En este trabajo el valor de 93 J/g fue empleado como la entalpía de fusión de del PLA 100% cristalino [5,6].

3 Resultados y discusión

3.1 Propiedades de tracción e impacto

Figura 1 a-d muestra los valores de deformación a la rotura, módulo de Young, resistencia a tracción e impacto tanto del polímero PLA como de las mezclas de PLA plastificadas con los aceites vegetales de soja. Observando los valores de deformación a la rotura, Figura 1a, se observa que los valores de deformación a la rotura se incrementaron con la adición del plastificante, sugiriendo que el aceite vegetal de soja pudo reducir las fuerzas intramoleculares del PLA e incrementar la movilidad de las cadenas, mejorando así la flexibilidad de mezclas [5]. Por otro lado, se observa en la Figura 1b y c que los valores del módulo y resistencia a tracción de las mezclas plastificadas decrecieron al añadir el plastificante. Sin embargo, se observa que las mezclas plastificadas con ESBO mostraron valores más altos de módulo y resistencia que las mezclas plastificadas con SBO debido a que el grupo epoxi puede reaccionar o interaccionar con los grupos funcionales del PLA [9,10].



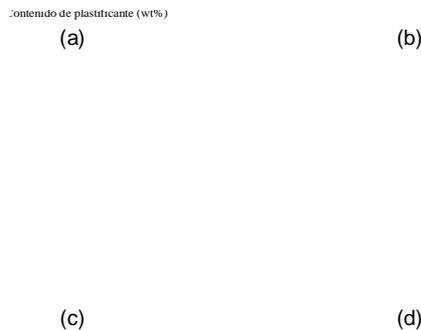


Figure 1. (a) Deformación a la rotura, (b) módulo de Young, (c) resistencia a tracción y (d) resistencia al impacto de los sistemas.

Observando los valores de resistencia al impacto, Figura 1d, las mezclas plastificadas mostraron valores de resistencia al impacto más altas que el propio polímero de PLA indicando que los plastificantes mejoraron la movilidad de las cadenas de PLA.

3.2 Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier

Figura 2 muestra los espectros de FTIR del polímero PLA y mezclas plastificadas con 20% en peso de aceites vegetales. En el caso de PLA, las bandas situadas a 2994, 2944 y 1747 cm^{-1} fueron asignados a la vibración de estiramiento del $-\text{CH}_2$ y vibración de los enlaces $-\text{C}=\text{O}$, respectivamente, [5,10,11] mientras que las bandas situadas a 1180 y 1078 cm^{-1} fueron asignadas al estiramiento de C-O del grupo terminal del PLA [8]. Para las mezclas plastificadas con aceites vegetales se observó que las situadas a 2944 y 1078 cm^{-1} del PLA se desplazaron a 2942 y 1079 cm^{-1} , respectivamente. Los desplazamientos en las bandas del absorción del PLA pueden indicar cierta interacción entre el PLA y los plastificantes [10]. Además, observando los espectros de las mezclas plastificadas, se apreciaron nuevas bandas de absorción en el intervalo de 3050-2800 cm^{-1} relacionadas con los plastificantes. Por último, en el espectro FTIR de la mezcla PLA/ESBO se observó la característica banda a 823 cm^{-1} del grupo epoxi lo cual puede indicar que el grupo epoxi del aceite epoxidado de soja no pudo reaccionar íntegramente con los grupos funcionales del PLA.

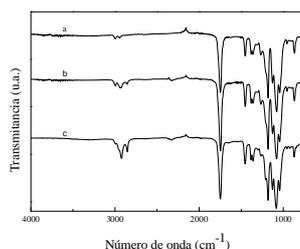


Figure 2. Espectros de FTIR: (a) PLA, (b) PLA/SBO y (c) PLA/ESBO

3.3 Calorimetría diferencial de barrido

Tabla 1 muestra los valores obtenidos de las termogramas de DSC, así como el grado de cristalinidad del PLA y mezclas plastificadas con aceites vegetales después del 2^{ndo} barrido.

El PLA mostró un valor de T_g de 55.5 $^{\circ}\text{C}$, un pico exotérmico de cristalización fría a 123.8 $^{\circ}\text{C}$ y un pico endotérmico de fusión a 154.0 $^{\circ}\text{C}$ con un pequeño hombro a una temperatura superior. Se informó que este fenómeno del PLA era a consecuencia del reordenamiento lamelar durante la cristalización del polímero, así como de la reorganización de regiones cristalinas pobres con diferentes estructuras cristalinas dentro del PLA [2].

Después de la adicción de los plastificantes, los valores de T_g decrecieron considerablemente debido a movilidad ganada por las cadenas de PLA. Las mezclas plastificadas con ESBO mostraron valores de T_g ligeramente más bajos que aquellas mezclas plastificadas con SBO debido a la mejoría observada en la miscibilidad. Observando los valores de temperatura de la cristalización fría (T_{cc}) se observa que la adición de los plastificantes disminuyó considerablemente los valores de T_{cc} y que la velocidad de cristalización de las mezclas plastificadas fue acelerada debido al aumento de la movilidad de las cadenas del PLA a consecuencia de la plastificación [5,6,12].

Sobre el proceso de fusión de las mezclas, el PLA plastificado con aceites vegetales mostró un comportamiento de pico doble, con baja (T_{m2}) y alta (T_{m1}) temperaturas de fusión, el cual está relacionado con los comportamientos del mecanismo de fusión, recristalización en fundido y re-fusión de las muestras [13]. El valor de T_{m2} fue atribuido a la fusión de los cristales originales y al proceso de recristalización en fundido, mientras que el valor de T_{m1} fue atribuido al proceso de fusión de los cristales que se han formado a lo largo de la recristalización en fundido durante el barrido de calentamiento [14]. Por otro lado, se ha observado que tanto el PLA como las mezclas plastificadas eran casi totalmente amorfas siendo el grado de cristalinidad un poco mayor para aquellas muestras plastificadas con aceites vegetales. A pesar de que la adicción de los plastificantes aceleró el proceso de cristalización del PLA, se observó que el grado de cristalinidad del PLA se mejoró ligeramente.

4 Conclusiones

Después de la adicción de los aceites de soja epoxidados y sin epoxidar en la matriz de PLA, los valores de deformación a la rotura y resistencia al impacto aumentaron considerablemente, mientras que los valores de resistencia a la tracción y módulo elásticos decrecieron. Además, las mezclas plastificadas con ESBO mostraron superiores propiedades de tracción e impacto que las mezclas plastificadas con SBO. Las mezclas plastificadas con aceites epoxidados mostraron valores de T_g más bajos que las mezclas plastificadas con aceites sin epoxidar y aunque la adicción de los plastificantes aceleró el proceso de cristalización del PLA, el grado de cristalinidad que presentaron las mezclas fue bastante baja. Finalmente, los espectros FTIR de los sistemas PLA/ESBO demostraron la reacción incompleta entre el grupo epoxi y los grupos funcionales del PLA debido a la presencia de la banda relacionada con el grupo epoxi a 823 cm^{-1} .



Tabla 1. Valores de T_g , T_{cc} y T_m , entalpías de los procesos de la cristalización fría y fusión y grado de cristalinidad del PLA y mezclas plastificadas.

Muestra	Contenido de plastificante (wt%)	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_{m2} (°C)	T_{m1} (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
PLA	0	55.50	123.8	154.0	157.9	12.9	13.6	0.7
PLA/SBO	20	51.13	111.4	149.3	157.6	29.8	31.6	2.4
PLA/ESBO	20	50.6	109.4	148.8	156.8	26.1	28.1	2.6

Agradecimientos

Los autores desean agradecer al Gobierno Vasco por la financiación recibida en el marco de los grupos consolidados (IT-776-13), y a los proyectos Elkartek 2016 PLAPU3D and Elkartek 2017 NEWFOR3D. Además, los autores agradecen el apoyo técnico y humano de los SGIker de la UPV/EHU y la financiación europea (FEDER y FSE).

Referencias

- [1] P. Qu, Y. Gao, *BioResources*, **5**, pág. 1811-23, (2010).
- [2] O. Martin, L. Averous, *Polymer*, **42**, pág. 6209-19, (2001).
- [3] X. Dai, Z. Xiong, *Composites Science and Technology*, **90**, pág. 9-15, (2014).
- [4] J. Balart, V. Fombuena, *Composites Part B-Engineering*, **86**, pág. 168-77, (2016).
- [5] V. Silverajah, N. Ibrahim, *Molecules*, **17**, pág. 11729-47, (2012).
- [6] Y. Tee, R. Tablib, *BioResources*, **11**, pág. 1518-40, (2016).
- [7] G. Pedersen, L. Jensen, *Food Additives and Contaminants Part A*, **25**, pág. 503-10, (2008).
- [8] J. Anakabe, A. Zaldúa, *Journal of Applied Polymer Science*, **133**, pág. 43935-44, (2016).
- [9] V. Silverajah, N. Ibrahim, *International Journal of Molecular Sciences*, **13**, pág. 5878-98, (2012).
- [10] B. Chieng, N. Ibrahim, *Molecules*, **19**, pág. 16024-38, (2014).
- [11] C. Xing, L. Matuana, *Journal of Applied Polymer Science*, **133**, pág. 43201-8, (2016).
- [12] E. Piorkowska, Z. Kulinski, *Polymer*, **47**, pág. 7178-88, (2006).
- [13] T. Zhao, Y. He, *RSC Advances*, **6**, pág. 79542-53, (2016).
- [14] P. Pan, W. Kai, *Macromolecules*, **40**, pág. 6898-905, (2007).

