

## Mejora de las propiedades mecánicas y compatibilidad de mezclas de PHBV/PLA con plastificantes comerciales de origen bio

J. González-Ausejo<sup>(1)</sup>, J. Gámez-Pérez<sup>(1)</sup>, L. Cabedo<sup>(1)</sup>, T. Boronat<sup>(2)</sup>, D. Garcia-Garcia<sup>(2)</sup>

(1) Grup de Polimers i Materials Avançats (PIMA), ESTCE - Universitat Jaume I, Avda. Vicent Sos Baynat s/n, Castelló de la Plana (Castellón)

e-mail: ausejo@uji.es

(2) Instituto de tecnología de Materiales (ITM), Universidad Politécnica de Valencia, Campus de Alcoi Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoi, (Alicante)

### RESUMEN

Mezclas de poli (3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi valerato) (PHBV) y ácido poliláctico (PLA) se prepararon con un plastificante comercial funcionalizado de origen bio. La morfología obtenida, así como las propiedades mecánicas y dinamo-mecánicas de probetas inyectadas se ha evaluado observándose una mejora en la compatibilidad del PHBV y el PLA y un aumento en la deformación a rotura en tracción.

### INTRODUCCIÓN

Los biopolímeros han generado gran interés en esta década debido a la mayor conciencia de los problemas ambientales que suponen la gran cantidad de plástico desechado, en su mayoría procedente de combustibles fósiles y con tiempos de degradación muy elevados, (del orden de 100-300 años). Ello ha conducido al interés creciente en el estudio de biopolímeros biodegradables como el ácido poliláctico (PLA), o el polihidroxi butirato-co-valerato (PHBV), con el añadido de que provienen de fuentes renovables y no de productos derivados del petróleo.

Aunque el PHBV y el PLA tienen propiedades similares a los termoplásticos convencionales [1,2] su aplicación práctica ha sido restringida por algunas desventajas frente a los plásticos de uso común, tales como mayor fragilidad, menor resistencia térmica y mecánica [3].

Los aceites de soja, especialmente los funcionalizados, ofrecen nuevas oportunidades para la plastificación y la mejora de la elasticidad de los polímeros, debido a su sostenibilidad ambiental al tratarse de un recurso renovable de origen biológico [4]. En este estudio se plantea llevar a cabo el estudio del efecto compatibilizante y plastificante de un aceite de soja epoxidado (ESBO) comercial de origen bio, sobre mezclas de PHBV/PLA.

### MATERIALES

Los polímeros empleados son un PHBV con un contenido del 3% molar de hidroxi valerato (HV), suministrado por Tianan Biologic Material Co. (Ningbo, República Popular de China) en forma de granza (ENMATTM Y1000P) y PLA comercial (grado PLA 2003) de NatureWorks® Co. LLC, USA. El aceite de soja epoxidado (ESBO) empleado proviene de la epoxidación del triglicérido de ácidos grasos de Soja, y fue

suministrado por Traquisa, (España). Todos los materiales se utilizaron tal como se recibieron.

## MÉTODOS EXPERIMENTALES

La proporción PHBV/PLA se fijó en 75/25% en peso y las mezclas de PHBV/PLA/ESBO se llevaron a cabo con contenidos de 2, 4, 6, 8 phr de ESBO.

El PHBV y el PLA, así como las mezclas obtenidas se secaron previamente a su procesamiento a 80 °C durante 2 h, mientras que el aceite de soja epoxidado se utilizó tal como se recibió. Las mezclas se prepararon en una extrusora de doble-husillo co-giratorio con una relación L/D de 24 y un diámetro de 2.5cm, con un perfil de temperatura de 165/170/175/180 ° C (desde la tolva a la boquilla del extrusor) a una velocidad de 40 rpm para permitir una buena mezcla. El material extruido fue granceado y posteriormente se inyectaron probetas normalizadas para los ensayos en una máquina de moldeo por inyección Meteor 270/75 (Mateu y Solé, Barcelona, España) con una temperatura de inyección de 180 °C.

Las mezclas obtenidas se caracterizaron morfológicamente por microscopía electrónica de barrido (SEM - Phenom FEI Company, Eindhoven, Netherlands) de secciones criofracturadas recubiertas con una capa delgada de oro-paladio.

Las propiedades mecánicas a tracción se midieron en una máquina universal de ensayos Ibertest ELIB 30 (S.A.E. Ibertest, Madrid, España) a una velocidad de 5 mm/min y a temperatura ambiente.

Se realizó un análisis dinamo-mecánico a torsión en un reómetro oscilatorio AR G2 (TA Instruments, New Castle, EEUU) equipada con un sistema para muestras sólidas (modo de torsión). Las muestras se calentaron de -20°C hasta 130°C con una velocidad de calentamiento de 2°C / min a una frecuencia constante de 1 Hz en el modo de flexión de tres puntos.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra las micrografías SEM de las mezclas de PHBV/PLA/ESBO. Todas las mezclas muestran una morfología bifásica PHBV/PLA, es decir, el PLA se distribuye de manera uniforme en forma de esferas en la matriz del PHBV, lo que sugiere que el PHBV y el PLA presentan cierta inmiscibilidad.

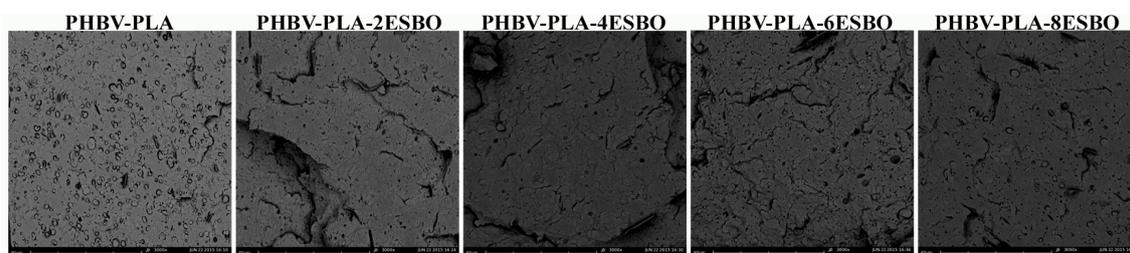
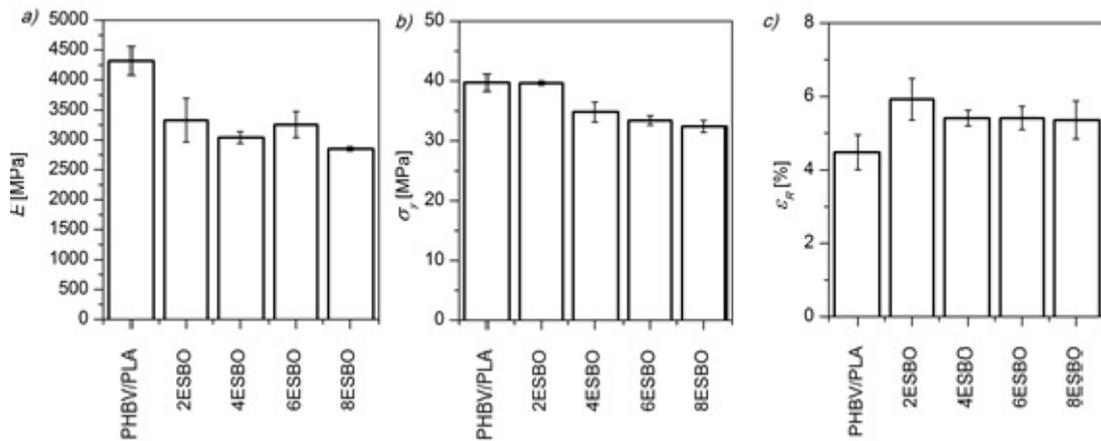


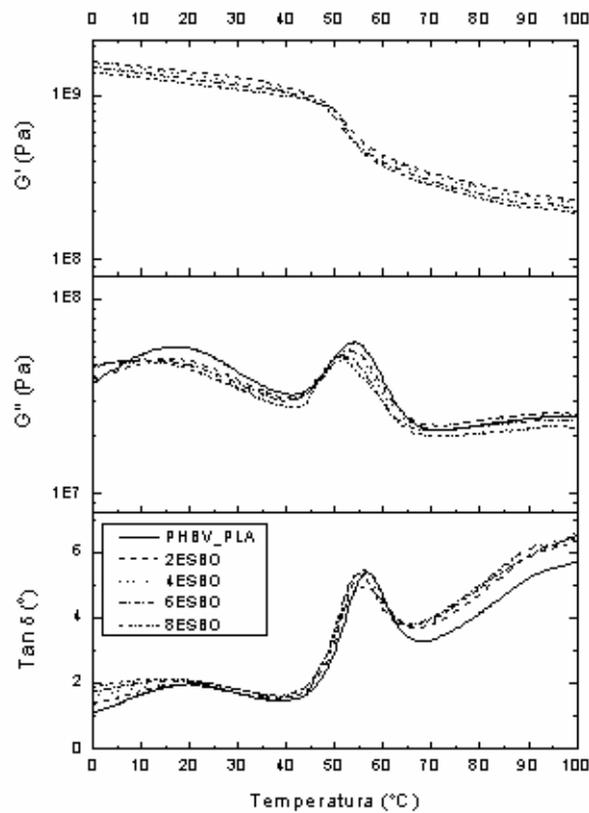
Figura 1. Imágenes de SEM de las mezclas PHBV/PLA/ESBO.

El tamaño de los dominios de PLA disminuye con la adición de ESBO, observándose una reducción mayor para adiciones de 2phr de ESBO a las mezclas PHBV/PLA. De lo

que se deduce un aumento de la miscibilidad del PLA en la matriz de PHBV para bajos contenidos en ESBO.



**Figura 2.** Módulo de Young (E), resistencia a la tracción ( $\sigma_y$ ) y elongación a rotura ( $\epsilon_R$ ) de las mezclas PHBV/PLA/ESBO.



**Figura 3.** Curvas de DMTA de las mezclas PHBV/PLA/ESBO: a) módulo de pérdidas, b) módulo de almacenamiento y c) tangente de delta.

Los valores medios de módulo de Young, resistencia máxima a rotura y elongación a rotura extraídos a partir de las curvas de esfuerzo-deformación de las mezclas PHBV/PLA/ESBO se muestran en la Figura 2.

Se puede apreciar que las mezclas de PHBV/PLA/ESBO aumentan el alargamiento a la rotura con respecto a la muestra PHBV/PLA (Figura 2). Se mejoró la elongación a la rotura en un 32% con la adición de 2phr de ESBO. Esta mejora podría ser debido a la incorporación del plastificante en las cadenas macromoleculares del polímero durante el procesado. Lo que conduce a la debilitación del polímero y como resultado la pérdida de resistencia pero la ganancia de elasticidad [5].

La Figura 3 muestra el comportamiento dinamo-mecánico de las mezclas PHBV/PLA/ESBO. Se observa una disminución en el módulo de pérdidas ( $G''$ ) con el aumento del contenido en ESBO, con respecto a la muestra PHBV/PLA (Figura 3a). Este efecto es debido al aumento de la ductilidad de las mezclas con la adición del ESBO (plastificación).

Las Figura 3.b y 3.c muestran un ligero desplazamiento de las temperaturas de transición vítrea del PHBV y del PLA a temperaturas inferiores, debido a un aumento de la compatibilidad entre el PHBV y el PLA con la adición de ESBO.

## CONCLUSIONES

Se obtuvieron mezclas de PHBV/PLA/ESBO mediante extrusión doble-husillo. La morfología de las mezclas con diferentes contenidos de ESBO muestra una morfología de dos fases. Sin embargo, el tamaño de los dominios de PLA disminuye con la adición de ESBO.

El comportamiento mecánico de las mezclas se mejoró en comparación con el la muestra PHBV/PLA, el alargamiento a la rotura se incrementó en 32% en la mezcla con un 2phr de ESO, produciéndose una ligera disminución en la resistencia a la tracción y el módulo de Young.

Para todo el rango de composiciones estudiado se observa un desplazamiento en las  $T_g$  del PHBV y del PLA hacia temperaturas menores así como el aumento de la ductilidad con el contenido en ESBO.

## AGRADECIMIENTOS

Agradecer el apoyo financiero del Ministerio de Economía y Competitividad (proyecto MAT2012-38947-C02-01) y Pla de Promoció de la Investigació de la Universitat Jaume I (PREDOC / 2012/32) para llevar a cabo esta investigación

## REFERENCIAS

- [1] Bucci, D. Z.; Tavares, L. B. B.; Sell, I. Polym. Test., 24, 564 (2005).
- [2] Cava, D.; Gimenez, E.; Gavara, R.; Lagaron, J. M. J. Plast. Film Sheeting, 22, 265 (2006).
- [3] Lagaron, J. M.; Lopez-Rubio, A. Trends Food Sci. Technol., 22, 611 (2011).
- [4] Seydibeyoğlu, Misra, Mohanty, Int J Plast Technol, 14,1 (2010).
- [5] Xu YQ, Qu JP, J Appl Polym Sci , 112,3185 (2009).