

## O-TII.4\_25

**CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA IR DE CAMBIOS ESTRUCTURALES DEL POLI(ÁCIDO LÁCTICO) EN PRESENCIA DE AGUA. EFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE ARCILLAS**

F. R. Beltrán<sup>1,4\*</sup>, E. Pérez<sup>2</sup>, M. L. Cerrada<sup>2</sup>, M. U. de la Orden<sup>3,4</sup>, J. Martínez-Urreaga<sup>1,4</sup>

1. *Universidad Politécnica de Madrid, ETSI Industriales, Dpto. Ingeniería Química Industrial y del Medio Ambiente. Madrid, Spain. Tel.: +034638756829. Correo electrónico: f.beltran@alumnos.upm.es.*

2. *Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, (ICTP-CSIC). 28006 Madrid, Spain*

3. *Universidad Complutense de Madrid, Facultad Óptica y Optometría, Dpto. Química Orgánica 1, Madrid, Spain*

4. *Grupo de investigación "Polímeros, Caracterización y Aplicaciones". José Gutiérrez Abascal, 2. 28006, Madrid, Spain. Unidad asociada al ICTP-CSIC*

En los últimos años ha aumentado de forma significativa el interés en el poli(ácido láctico) (PLA) debido, entre otros factores, a que es un polímero obtenido de fuentes renovables que se degrada en productos no tóxicos, como el ácido láctico, y a que es biocompatible. Estas características hacen que este polímero tenga aplicaciones importantes en biomedicina y en otros campos como, por ejemplo, en el de la fabricación de envases para contener alimentos [1]. En las aplicaciones citadas, el PLA está en contacto con el agua presente en los fluidos corporales o en los alimentos. Por ello, es de gran importancia conocer cómo la interacción entre PLA y agua puede afectar a la estructura del polímero, ya que variaciones en dicha estructura pueden suponer cambios importantes en las propiedades mecánicas y ópticas del material.

Por otra parte, se han desarrollado materiales nanoestructurados, de PLA con diferentes nanoarcillas en los últimos años que han conducido a una mejora de algunas propiedades, como la resistencia mecánica, la protección frente a la luz UV y las propiedades de barrera [2]. Estas mejoras incrementan las prestaciones de estos nanocomposites en el envasado de alimentos. La cuestión es, ahora, cómo estas nanopartículas pueden afectar al comportamiento del material en presencia de agua.

El objetivo de la presente investigación es, por tanto, estudiar los cambios estructurales experimentados por PLA en presencia de agua y el efecto de las arcillas en dichos cambios.

En este estudio se ha utilizado poli(ácido láctico) (PLA) comercial (PLA 2003D, Natureworks®) con un índice de fluidez (MFI) de 6 g/10 min y una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) entre 55 y 60 °C. Las arcillas usadas, C30 (cloisita orgánicamente modificada) y halloisita, han sido suministradas por Southern Clay Products (USA) y por Aldrich, respectivamente. La granza de PLA se ha extruido en una microextrusora de doble husillo Rondol Microlab para obtener el material de referencia (PLAV); los nanocomposites con 2% de C30 ó de halloisita (PLAVC302 y PLAVHa2, respectivamente) se han obtenido en las mismas condiciones. A continuación, estos materiales se han moldeado por compresión para obtener filmes de  $210 \pm 10 \mu\text{m}$  en una prensa de platos calientes IQAP-LAP a 190°C. A partir de estos filmes se han cortado probetas de 4 x 2,5 cm que, una vez envejecidas físicamente y secadas a vacío para eliminar cualquier exceso de humedad, se han sumergido en viales con 100 mL de un tampón de fosfato 0,05M (pH=7,4) a 37 °C y a 58 °C. Las muestras se han ido sacando de la solución a diferentes tiempos, se han secado adecuadamente y se han caracterizado mediante Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Difracción de Rayos X (XRD).

Los ensayos de caracterización realizados muestran que el efecto del agua depende significativamente de la temperatura a la que se realiza el experimento. Mientras que a

37 °C únicamente se observa una compactación de la fase amorfa, a 58 °C se producen cambios mucho más importantes que incluyen la cristalización del PLA. Estas alteraciones son consecuencia de la absorción de agua que, aunque es pequeña, produce un efecto plastificante en el material y aumenta la movilidad de los segmentos moleculares. Además, el agua absorbida causa una ligera hidrólisis de los grupos éster del polímero dando lugar a escisión de cadenas y disminución de peso molecular. Como consecuencia de ello, el agua favorece el empaquetamiento de las cadenas macromoleculares y, por lo tanto, la cristalización. Mediante las técnicas de caracterización utilizadas se observa un incremento del grado de cristalinidad de los materiales con el tiempo de inmersión en la solución tampón a 58 °C. Este aumento está también influenciado por la ausencia o presencia de arcilla en el material, así como por el tipo, laminar o tubular.

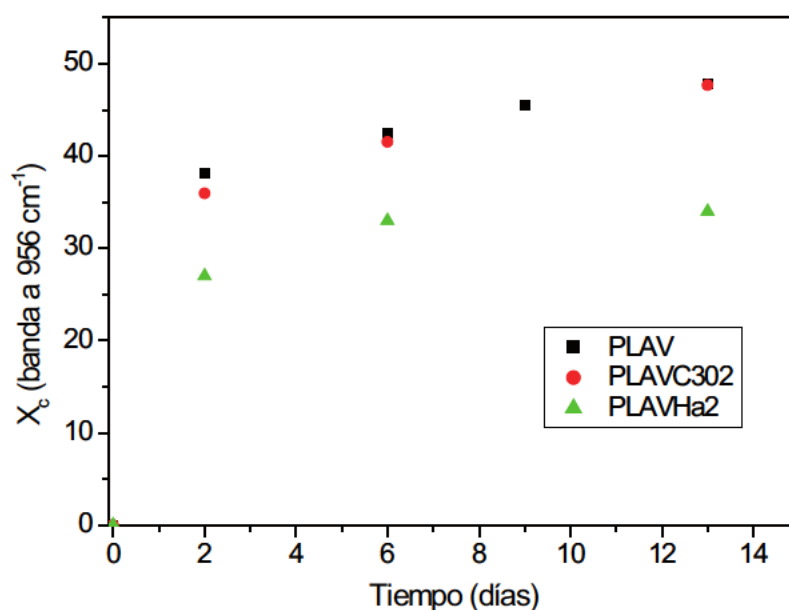


Fig.1. Evolución del grado de cristalinidad con el tiempo de inmersión a 58 °C.

La figura 1 muestra la evolución del grado de cristalinidad de los tres materiales sumergidos en la solución a 58 °C, calculado mediante espectroscopía FTIR [3]. Los valores obtenidos mediante esta técnica están en buena concordancia con los estimados a partir de XRD y DSC. La presencia de la arcilla C30 no parece afectar a la cristalización del PLA mientras que la de la halloisita produce una disminución significativa de la capacidad de cristalización de este polímero.

*AGRADECIMIENTOS: Esta investigación ha sido posible gracias a la financiación de los Proyectos Mineco MAT2013-47972-C2-2P y MAT2013-47972-C2-1-P, del Proyecto propio UPM RP 160543006 y de Ecoembes.*

## REFERENCIAS

- [1] S. S. Ray, "Poly(lactic acid) Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications". Edited by R. Auras, L-T Lim, S.E.M. Selke, H. Tsuji, 2010.
- [2] S. Molinaro, M. Cruz Romero, M. Boaro, A. Sensidoni, C. Lagazio, M. Morris, J. Kerry, *J. of Food Engineering*, **2013**, 117, 113–123.
- [3] E. Meaurio, N. López-Rodríguez, JR. Sarasua, *Macromolecules* **2006**, 39, 9291-9301.