

PROPIEDADES ADHESIVAS DE MEZCLAS DE ALMIDÓN DE YUCA TERMOPLASTIFICADO Y ÁCIDO POLILÁCTICO (TPS/PLA)

Adhesive properties of mixtures termoplastified cassava starch and polylactic acid (TPS / PLA)

Fecha de recibo del artículo: Julio de 2011 - Fecha de aceptación: Septiembre de 2011

Ricardo Andrés Mendoza Quiroga

Universidad Autónoma del Caribe, Ingeniería Mecánica. Barranquilla, Colombia, ricardomendozaq@gmail.com

Jorge Alberto Medina Perilla

Universidad de los Andes, Ingeniería Mecánica. Bogotá, Colombia.

RESUMEN

La necesidad de alternativas eco-amigables en todos los ámbitos productivos, ha llevado a la generación de productos innovadores basados en fuentes renovables, sin degradar su funcionalidad. Un adhesivo biodegradable fue desarrollado, basado en una mezcla de almidón termoplastificado (TPS) y de ácido poliláctico (PLA). Se evaluaron las propiedades mecánicas, térmicas y viscoelásticas mediante ensayos de tensión, calorimetría diferencial de barrido (DSC), índice de fluidez y análisis dinámico mecánico (DMA). La formulación TPS 70/30, en la mezcla TPS/PLA: 50/50 puede ser suministrada en forma de pellets, barra o película, ofreciendo propiedades adhesivas comparables al convencional etilvinil acetato (EVA).

Palabras clave

Adhesivo, biodegradable, ácido poliláctico (PLA), almidón termoplástico (TPS), calorimetría diferencial de barrido (DSC), índice de fluidez y análisis dinámico mecánico (DMA).

ABSTRACT

The need for eco-friendly alternatives in all areas of production has led to the generation of innovative products based on renewable sources without degrading functionality. A biodegradable adhesive was developed based on starch thermoplasticized (TPS) and polylactic acid (PLA) blends. Adhesive properties were evaluated by mechanical, thermal and viscoelastic using various techniques: differential scanning calorimetry (DSC), melt flow index (MFI) and dynamic mechanical analysis (DMA). Formulation TPS:70/30, in the blend TPS / PLA: 50/50 can be supplied in the form of pellets, bar or films. This blend offers satisfactory adhesive properties comparable to ethylene vinyl acetate (EVA).

Keywords

Adhesive, biodegradable, polylactic acid (PLA), thermoplastic starch (TPS), differential scanning calorimetry (DSC), melt flow index (MFI), dynamic mechanical analysis (DMA).

INTRODUCCIÓN

Los adhesivos termofusibles son usados ampliamente en la industria textil, etiquetas, madera, muebles, laminados de papel, empaques, entre otros, siendo la industria del empaque la que más usa este tipo de producto. No son utilizados en aplicaciones estructurales; tampoco es común emplearlos en uniones metálicas, siendo el principal uso en uniones a traslape y a tope de materiales lignocelulósicos [1].

Recientemente, los adhesivos termofusibles basados en fuentes renovables han ganado popularidad en la industria por su característica biodegradable.

Adicionalmente, estos adhesivos ofrecen un gran potencial en aplicaciones de empaque, desde el punto de vista de reciclaje; no contaminan el cartón o papel que se reciclan, evitando problemas de impresión, poros y calidad del producto [2]; desde lo económico, por su bajo costo al usar polímeros naturales [3].

El ácido poliláctico (PLA) es un polímero termoplástico sintetizado a partir del maíz, que ha sido blanco de investigaciones en los últimos años, buscando aplicaciones que puedan ser comercializadas industrialmente [4]. Basados en estudios previos, el PLA ha mostrado propiedades adhesivas postulándolo como un gran candidato para una nueva generación de adhesivos termofusibles [2].

Por otro lado, el almidón es un polímero natural extraído de cereales, tubérculos, raíces, leguminosas, frutas, troncos y hojas. El almidón, procesado como termoplástico, ha venido implementándose en la producción de plásticos biodegradables, debido a su alta disponibilidad y bajo costo.

Durante su producción debe mezclarse con un plastificante y someterse a un procedimiento de desestructuración para ser procesado. La desestructuración se puede realizar en un mezclador interno o en una extrusora de tornillo, aplicando el trabajo termomecánico requerido para formar la matriz amorfa de TPS [5].

El adhesivo más usado en la industria del empaque es el etilenvinil acetato (EVA). Este es el menos costoso de los adhesivos termofusibles derivados del petróleo. Generalmente, este copolímero contiene entre 18-40%wt de acetato de vinilo (VAc) y su índice de fluidez varía de 2-200 g/10min [6].

En este estudio se muestra cómo se desarrollan adhesivos termofusibles basados en mezclas de almidón termoplastificado (TPS) y poli-ácido láctico (PLA), que posean propiedades adhesivas comparables al usual etilenvinil acetato (EVA).

METODOLOGÍA

Materiales adhesivos

Se utiliza almidón de yuca nativo micropulverizado, marca Proyuca[®] 4701 (humedad: 11,5-13,5%) fabricado por Industrias del Maíz S. A. El ácido poliláctico usado fue el PLA 2002D (Índice de fluidez: 5-7 g/10min @210°C/16kg) grado

extrusión fabricado por NatureWorks[®] e importado por Quimicoplásticos S. A. Como plastificante se empleó glicerina grado USP con 96% de pureza en volumen, adquirida a través de Químicos Campota.

Como material de referencia se usan barras de silicona caliente convencionales, basadas en el copolímero etilenvinil acetato (EVA).

Procesamiento

El adhesivo biodegradable se obtiene realizando las etapas de procesamiento mostradas en la Figura 1.

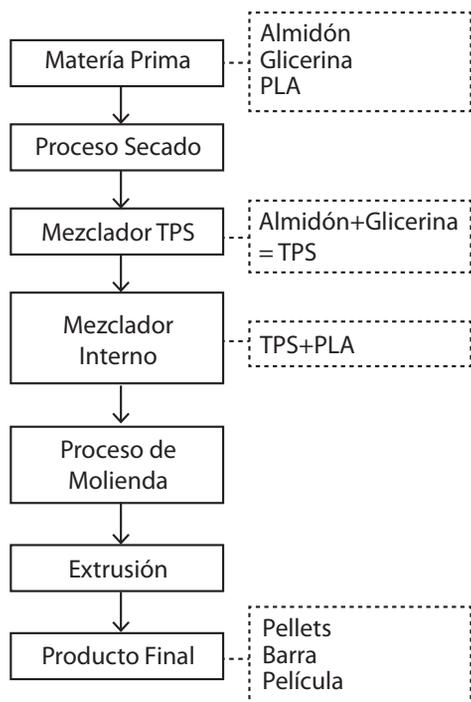


Figura 1. Esquema de las etapas de procesamiento del adhesivo termofusible

Los materiales son pesados según las proporciones presentadas en la Tabla 1. Luego, el almidón y el ácido poliláctico (PLA) son secados a 100°C durante 90 minutos en un horno Thermolyne F6000. El almidón seco es mezclado por agitación mecánica con la glicerina hasta obtener una mezcla homogénea. Estas mezclas son conocidas como almidón termoplastificado (TPS), debido a la desestructuración del almidón en el medio plastificante. Las formulaciones TPS son mezcladas con el PLA en proporciones TPS/PLA de 75/25 y 50/50 en peso seco. Cada mezcla se coloca en el mezclador interno Brabender Plasticorder 331, a 150°C y 50 RPM hasta obtener estabilización del torque. Luego las mezclas son pulverizadas y procesadas en la extrusora Plasticoder 048A, Brabender, de doble etapa con

venteo (L/D=25:1), para obtener el producto final deseado. El adhesivo termofusible puede obtenerse en forma de pellets, barra o película, según el método de aplicación deseado.

Tabla 1. Contenido de materia prima para cada mezcla TPS/PLA

Mezcla	Composición (w/w)	Contenido x 100 g
TPS1/PLA	50/50	A40G10P50
	75/25	A60G15P25
TPS2/PLA	50/50	A35G15P50
	75/25	A52,2G22,5P25
TPS3/PLA	50/50	A30G20P50
	75/25	A45G30P25

A: almidón; G: glicerina; P: poli-ácido láctico.

Medición de propiedades

Módulo, resistencia y elongación a tensión

El módulo elástico, la resistencia a tensión y la elongación fueron medidos usando una máquina universal de ensayos Instron 3367. De acuerdo con la norma ASTM D638-08, se realiza a una velocidad de 5 mm/min y probetas tipo I obtenidas por moldeo por compresión en la prensa DAKE, a 170°C bajo 70.000 libras y fueron pre-acondicionadas a 23°C y 50%HR durante 48 horas. Los resultados son promedios de 5 mediciones para cada mezcla.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Las propiedades térmicas fueron determinadas usando un equipo DSC Q100, TA Instruments, siguiendo la norma ASTM D3418-08. Cada muestra de aproximadamente 10 mg se coloca en cápsulas de aluminio herméticamente selladas. Se realiza un borrado térmico calentando hasta 200°C, a una velocidad de 10°C/min; luego se hace un enfriamiento hasta -50°C a una velocidad de 5°C/min; y por último se vuelve a calentar hasta 200°C a una velocidad de 10°C/min. Los experimentos se realizan en atmósfera de nitrógeno con un flujo de 50 ml/min.

Índice de fluidez

El índice de fluidez de las mezclas fue medido en un plastómetro de extrusión Tinius Olsen, siguiendo los procedimientos de la norma ASTM D1238-04. Las condiciones de experimentación fueron de 150°C/2,16 kg y 190°C/2,16 kg. Los resultados son promedios de 5 mediciones para cada mezcla.

Análisis dinámico mecánico (DMA)

Las mediciones se realizaron en un analizador dinámico mecánico (DMA Q800, TA Instruments). Las muestras de 65x12,5x3 mm³ fueron conformadas por moldeo por compresión en una prensa DAKE, USA, a 170°C bajo 70.000 libras. Las pruebas se realizaron desde temperatura ambiente hasta 140°C a una velocidad de 3°C/min y una tasa de deformación de 1 Hz. El método de análisis fue en dual cantiléver. Para esta prueba no se realizaron réplicas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Módulo, resistencia y elongación a tensión

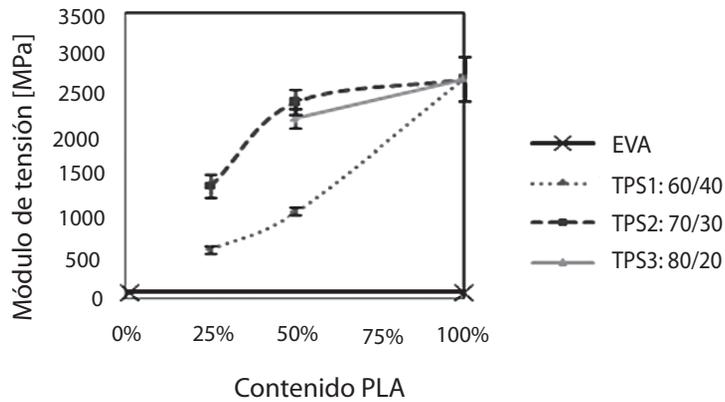
La Figura 2 muestra los cambios en el módulo de tensión, la resistencia a tensión y la elongación a fractura de las diferentes mezclas TPS/PLA. Comparado con el material de referencia EVA, que posee 70 MPa de módulo de tensión, 19 MPa en resistencia a tensión y elongación a fractura mayor a 750%, el módulo de elasticidad es superado en todos los casos; la resistencia a tensión es mayor con contenidos de PLA mayor a 50%, pero la elongación es menor al 6%. En la práctica, muchos sistemas de empaques no requieren elongación excesiva, sólo una pequeña flexibilidad para absorber impactos a los que puedan ser sometidos [7]. Se puede observar que predomina el comportamiento mecánico del PLA; a mayor contenido de PLA mayor módulo de tensión, resistencia a tensión y elongación a fractura.

Por otro lado, al graficar la resistencia a tensión contra el contenido de almidón (Figura 3), fi-

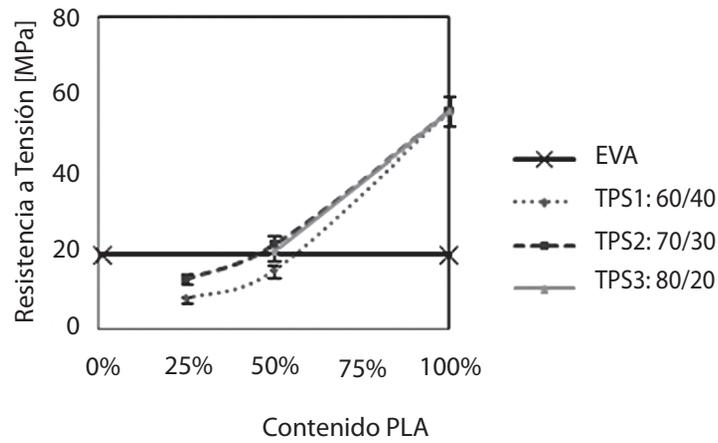
jando a 50%PLA, se presenta un valor máximo entre TPS1 y TPS3. Este comportamiento es explicado por el grado de interacción molecular entre la matriz de PLA con el TPS [3], [8]. Martin and Avérous [9] mostraron con imágenes SEM (microscopía electrónica de barrido) la incompatibilidad que forman las mezclas TPS/PLA, al observar una fase continua de TPS y una fase gruesa de PLA. Una hipótesis que podría explicar el fenómeno observado en la Figura 3, es un grado de saturación de la mezcla en el que la fase TPS tiene un límite de interacción con el PLA, sobre la cual la mezcla pierde la poca compatibilidad que posee.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

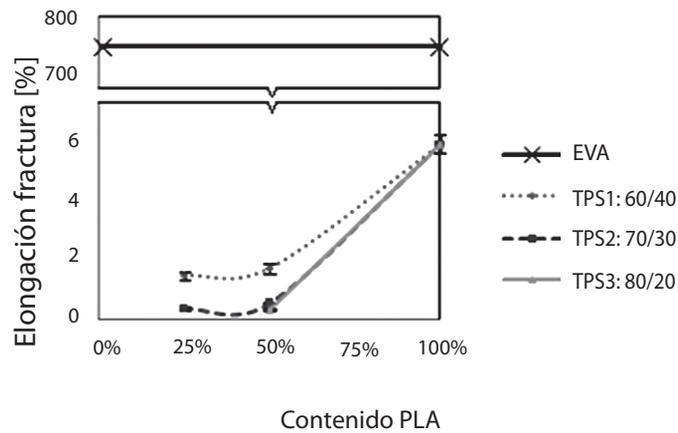
Las propiedades térmicas de las mezclas TPS/PLA fueron determinadas por DSC. Las transiciones térmicas de las mezclas son usuales para determinar las interacciones entre los componentes. Analizando la Tabla 2 y las Figuras 4 y 5, se observa claramente cómo la temperatura de transición vítrea (T_g) es dependiente de la composición de la mezcla, indicando que la mezcla es parcialmente miscible [9]. Es claro que T_g se reduce al disminuir el contenido de PLA en la mezcla TPS/PLA. Se puede observar cómo T_g decrece de 58,62°C del 100%PLA a 50,81°C y 30,02°C para contenido de 50% y 25% de PLA, respectivamente. Del mismo modo, se observa cómo los picos endotérmicos de fusión (ΔH_m) y exotérmico de cristalinidad (ΔH_c) se reducen a medida que disminuye el contenido de PLA en la mezcla TPS/PLA. Así mismo ocurre con la temperatura de cristalización (T_c) y la temperatura de fusión (T_m). Según Martin and Avérous [9], la reducción en T_m ocurre cuando un componente semicristalino (PLA) es miscible en un polímero amorfo (TPS), lo cual confirmaría un grado de miscibilidad entre las mezclas. Pedroso and Rosa [10] reportaron que la cristalinidad del polietileno de baja densidad (LDPE) no cambiaba con respecto a mezclas LDPE/almidón, lo cual indicó que el LDPE fue inmisible con el almidón. Si se observa la cristalinidad, se apre-



a) Módulo de tensión Vs. %PLA



b) Resistencia a tensión Vs. %PLA



c) Elongación Vs. %PLA

Figura 2. Propiedades mecánicas de las mezclas TPS/PLA

cia cómo se reduce de 39,51% a 14,03% y 7,77% para las mezclas TPS1/PLA 0/100, 50/50 y 75/25, respectivamente, lo que reafirma el hecho de que existe una miscibilidad parcial de la mezcla.

Si se analizan las curvas para 25%PLA en TPS1, TPS2 y TPS3, se puede deducir la baja miscibili-

dad de las mezclas. Para TPS1/PLA se observa un pequeño pico en T_c y T_m , mientras para TPS2/PLA no existen picos. Más aún, TPS3/PLA no se homogeneizó. Este fenómeno indica que existe un límite de miscibilidad entre TPS2 y TPS3 con el PLA, lo cual explicaría lo observado en las Figuras 3 y 4.

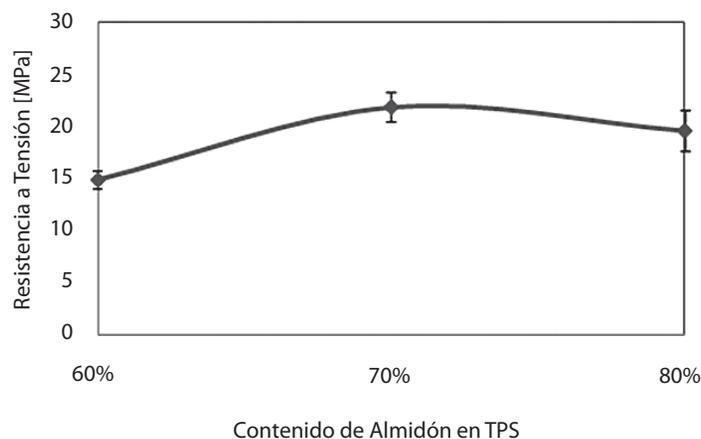


Figura 3. Resistencia a tensión vs. contenido de almidón (PLA al 50%)

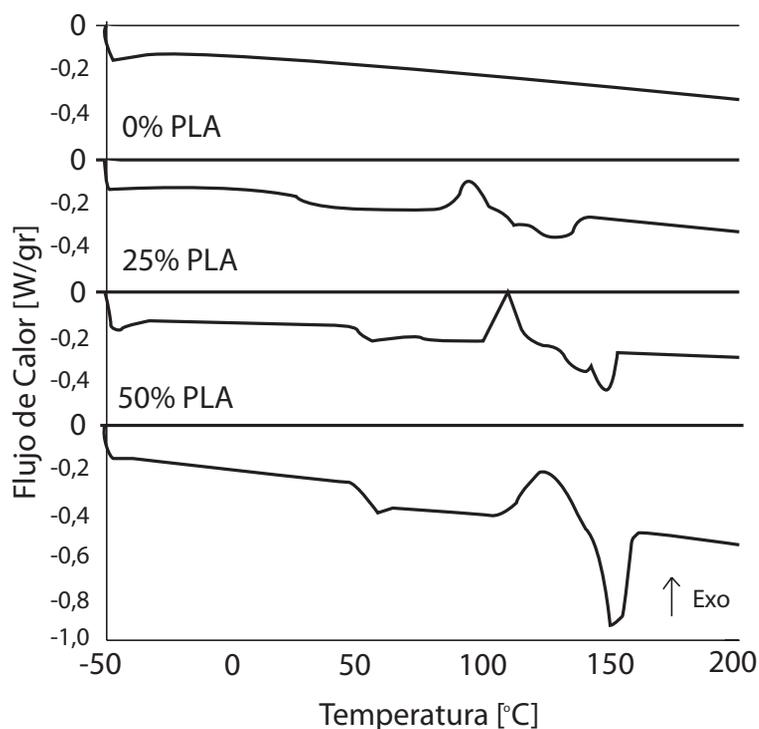


Figura 4. Curvas DSC para mezcla TPS1/PLA, segundo calentamiento

Tabla 2. Resultados DSC para los materiales adhesivos EVA, PLA y las mezclas TPS/PLA

Material adhesivo	Composición	Tg [°C]	Tc [°C]	Tm [°C]	ΔHm [J/g]	Xc [%]*
EVA	100	55,9	-	76,6	10,6	-
TPS1/PLA	75/25	30,0	94,6	117,2	5,2	7,7
	50/50	50,8	100,2	142,1	7,1	14,0
TPS2/PLA	75/25**	-	-	-	-	-
	50/50	45,0	106,7	136,8	5,6	13,9
TPS3/PLA	75/25***	-	-	-	-	-
	50/50	39,4	108,7	131,3	4,3	13,7
PLA	100	58,6	123,7	150,0	32,4	39,5

* Basado en la entalpía de fusión de PLA 100% cristalino, 93J/g [9].

** Diagrama no presenta picos endotérmicos ni exotérmicos.

*** La mezcla no se homogeneizó.

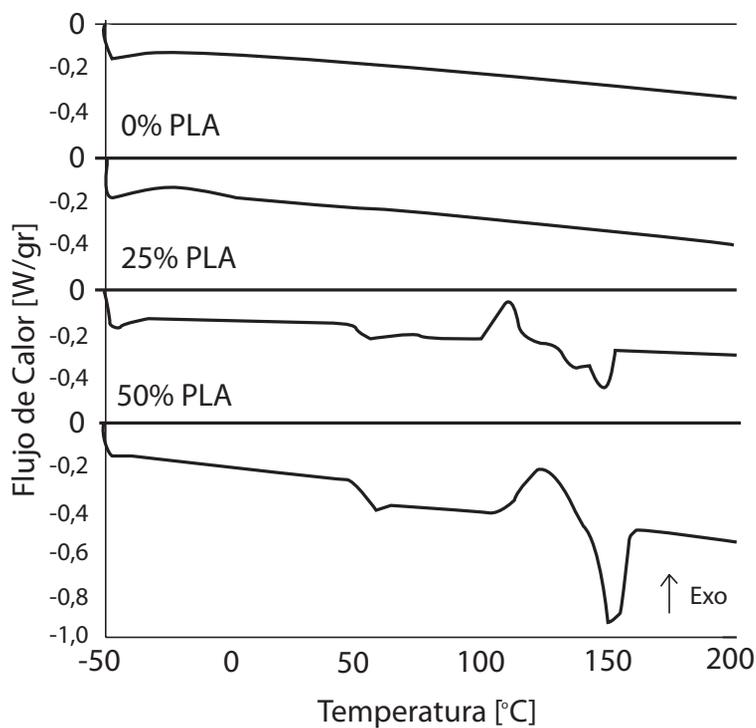


Figura 5. Curvas DSC para mezcla TPS2/PLA, segundo calentamiento

La Tabla 3 muestra los resultados para los índices de fluidez de las mezclas. En ambas pruebas resultó que el índice de fluidez disminuye con mayor contenido de almidón en la formulación TPS, lo que demuestra que mayor contenido de glicerina en la formulación TPS mejora la fluidez del material, lo cual es congruente teniendo en cuenta la característica líquida a temperatura ambiente de la glicerina.

La norma ASTM D1238 sugiere usar la relación de tasa de flujo (FRR) definida en este estudio como el cociente entre índice de fluidez a 150°C/2,16kg y a 190°C/2,16kg. En la Tabla 3 se puede observar estos valores. Valores mayores indican mayor facilidad de fluir. La formulación PS3/PLA: 50/50 tiene mayor FRR, seguido de la formulación TPS2/PLA: 50/50, lo que indica que estas formulaciones tienen mayor fluidez a altas temperaturas, lo que es adecuado en el uso de adhesivos termofusibles.

Por otro lado, al relacionar los resultados de índice de fluidez con los obtenidos en DSC, se pueden explicar los comportamientos viscosos de las mezclas. La Figura 6 permite observar la relación existente entre el calor de fusión y el índice de fluidez. El calor de fusión decrece con incrementos del índice de fluidez, ya que menos energía es requerida para el flujo o movilidad de las cadenas poliméricas [11]. Del mismo modo, el DSC permite explicar por qué para las mezclas TPS1/PLA el índice de fluidez disminuye con mayor contenido de PLA, mientras que en las mezclas TPS2/PLA ocurre lo contrario. En las Figuras 4 y 5 se observa que la mezcla TPS2/PLA: 75/25 no muestra temperatura de transición vítrea, más bien posee características muy parecidas a la mezcla sin PLA. Esto explica por qué la mezcla fluye más lento, a diferencia de aquellas que poseen picos endotérmicos y exotérmicos.

Tabla 3. Índice de fluidez para los materiales adhesivos EVA, PLA y las mezclas TPS/PLA a condiciones de 150°C/2,16kg y 190°C/2,16kg (la desviación estándar entre paréntesis)

Material adhesivo	Composición w/w	Índice de fluidez [g/10min]		FRR	
		150°C	190°C		
EVA	100	NR	NR	-	
	TPS1/PLA	75/25	6,376 (0,481)	36,210 (2,102)	0,176
		50/50	3,895 (0,046)	25,668 (1,954)	0,152
TPS2/PLA	75/25	2,406 (0,115)	13,699 (1,069)	0,176	
	50/50	3,566 (0,050)	19,087 (1,733)	0,187	
TPS3/PLA	75/25	NR	NR	-	
	50/50	2,912 (0,129)	15,002 (1,435)	0,194	
PLA	100	NR	9,962 (1,138)	-	

NR: No realizado.

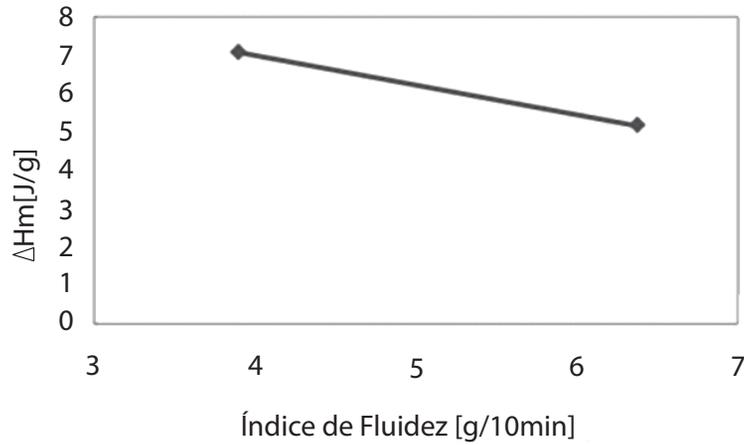


Figura 6. Índice de fluidez vs. calor de fusión (ΔH_m) para mezclas TPS1/PLA

Análisis Dinámico Mecánico (DMA)

Las propiedades mecánicas de los polímeros dependen altamente de la temperatura, más aún si exhiben un comportamiento viscoelástico. La Figura 7 muestra el módulo de almacenamiento en función de la temperatura para PLA y las mezclas TPS1/PLA: 50/50 y TPS2/PLA: 50/50 (el eje del módulo se encuentra en escala logarítmica).

En la Figura 7 se pueden observar los diferentes estados de las mezclas. Un primer estado

dúctil, luego aparece una transición viscoelástica. Continúa una zona de elasticidad y la curva toma una pendiente que representa la cristalización del material. Y, por último, la curva cae en el estado fundido. La diferenciación de estas zonas ayuda a definir la temperatura límite a la cual puede estar sometido el material durante el funcionamiento. Para el PLA 50°C, TPS1/PLA: 50/50 de 40°C, TPS2/PLA: 50/50 de 45°C, TPS1/PLA: 75/25 TPS2/PLA: 75/25 de 48°C. Otra característica que se puede inferir de las gráficas es el módulo de almacenamiento a temperatura am-

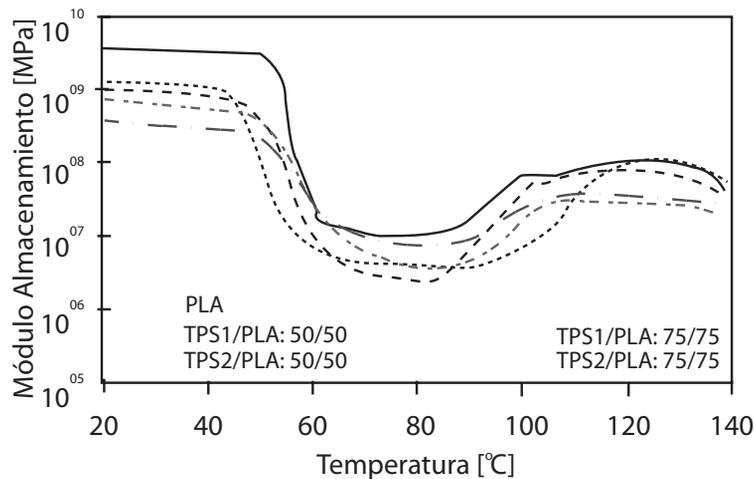


Figura 7. Módulo de almacenamiento (E') vs. temperatura para PLA y mezclas TPS/PLA

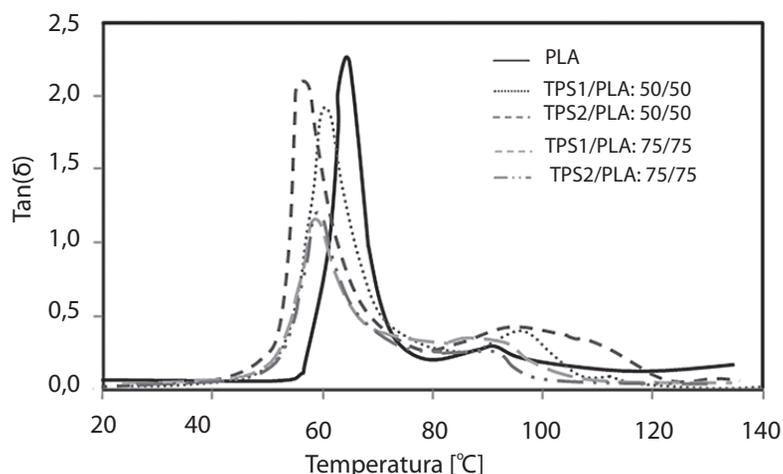


Figura 8. Tan (δ) vs. temperatura para PLA y mezclas TPS1/PLA.

biente (23°C). Chang EP [12] reportó que, en general, los adhesivos termofusibles usados en la industria del papel deben tener un módulo de almacenamiento E' entre 106 y 109 Pa, a temperatura ambiente, sobre el concepto de ventana de operación.

Para las mezclas TPS/PLA, los módulos de almacenamiento están iguales o inferiores al límite (109 Pa), lo cual confirma que las mezclas TPS/PLA pueden emplearse como adhesivo, mientras que el PLA por sí solo no es apto por encontrarse el módulo por encima de 109 Pa.

Por otro lado, el análisis DMA permite obtener la temperatura de transición vítrea (T_g) más precisa. Para esto, el DMA reporta la relación de las componentes elástica y viscosa ($\tan \delta = E''/E'$) con respecto a la temperatura. De la Figura 8 se tiene para el PLA $T_g=62,8^\circ\text{C}$, TPS1/PLA: 50/50 $T_g=59,4^\circ\text{C}$, TPS2/PLA: 50/50 $T_g=53,8^\circ\text{C}$, TPS1/PLA: 75/25 $T_g=56,1^\circ\text{C}$, TPS2/PLA: 75/25 $T_g=55,7^\circ\text{C}$.

CONCLUSIONES

En este estudio se ha demostrado que las mezclas TPS/PLA no sólo son procesadas como materiales poliméricos sustitutos a los sintéticos, sino que pueden aplicar funcionalidad como

adhesivos termofusibles. Las mezclas TPS/PLA estudiadas revelan interesantes propiedades adhesivas, haciéndolo un material alternativo en la industria de empaques.

La mezcla TPS2/PLA: 50/50, correspondiente a una formulación de 30% almidón, 20% glicerina y 50% PLA, presenta resistencia a tensión significativamente igual al convencional EVA (nivel de confianza del 95%).

El DMA permitió ratificar la aptitud de la mezcla TPS2/PLA: 50/50 como adhesivo al exhibir un módulo de almacenamiento entre 10^8 y 10^9 a temperatura ambiente. Así mismo, esta mezcla mostró un índice de fluidez de $19,1 \pm 1,7$ g/10min a $190^\circ\text{C}/2,16\text{kg}$.

Térmicamente, la mezcla TPS2/PLA: 50/50 posee temperaturas de transición vítrea (T_g) cercanas a la del EVA, permitiendo el uso de equipos convencionales para aplicación de estos adhesivos: pistolas de pegamento, tanques de reservorios y laminados con película. Sin embargo, se recomienda realizar adecuaciones para evacuar gases evaporados durante el calentamiento del adhesivo que podrían generar sobrepresiones en el equipo. La temperatura máxima en funcionamiento es de 45°C , ya que con temperaturas superiores el material se comporta como un material viscoelástico.

REFERENCIAS

- [1] Adhesives Technology Handbook. Edited by Ed-nesajjad S. (2nd. Ed., 2008). Ed. William Andrew.
- [2] M. Viljanmaa, A. Södergård and P. Tömälä. *Lactid acid based polymers as hot melt adhesives for packaging applications*. International Journal of Adhesion & Adhesives 22 (2002) 219-226.
- [3] W. Choi, Ch. Lee and H. Park. *Development of biodegradable hot-melt adhesive based on poly-ε-caprolactone and soy protein isolate for food packaging system*. LWT 39 (2006) pp. 591-597.
- [4] J. Seppälä. *Biodegradable Polymers Technology* Programme Tekes. 1997. pp. 13-34.
- [5] U. Funke, W. Bergthaller and M. G. Lindhauer. *Processing and characterization of biodegradable products based on starch*. Polymer degradation and stability, 59, (1998) pp. 293-296.
- [6] I. Skeist. *Handbook of Adhesives*. 3rd. Ed. Van Nostrand Reinhold. (1990) Capítulos 1-4.
- [7] M. Viljanmaa, A. Södergård and P. Tömälä. *Adhesion properties of lactic acid based hot melt adhesives and the storage stability in different packaging applications*. International Journal of Adhesion & Adhesives 22 (2002) pp. 447-457.
- [8] J. Zhang and X. Sun. *Poly(lactic acid)-based bioplastics*. In Ray Smith (Ed.) *Biodegradable polymers for industrial applications*. (2005). pp. 251-288).
- [9] O. Martin and J. Avérous. *PLA: plasticization and properties of biodegradable multiphase systems*. Polymer 42 (2001) pp. 6209-6219.
- [10] A. G. Pedroso and D. S. Rosa. *Mechanical, thermal and morphological characterization of recycled LDPE/corn starch blends*. Carbohydrate Polymers, 59, pp. 1-9.
- [11] Y. Park, H. Joo, H. Kim and Y. Lee. *Adhesion and rheological properties of EVA-based hot-melt adhesives*. International Journal of Adhesion & Adhesives 26 (2006) pp. 571-576.
- [12] E. P. Chang. *J Adhesion* 1991; 34:189.
- [13] *Handbook of Adhesives*. Edited by Skeist I. (3rd. Ed., 1990). Ed. Van Nostrand Reinhold.
- [14] T. Ke, S. Sun and P. Seib. *Blending of poly(lactic acid) and starches containing varying amylase content*. Journal of applied polymer science, 89, (2003). pp. 3639-3646.
- [15] L. Lim, R. Auras and M. Rubino (2008). *Processing technologies for poly(lactic acid)*. Progress in polymer science (in press).

