

Resumen

En el proyecto que aquí se presenta se ha realizado un estudio y diferentes ensayos con el objetivo de ver como quedan afectadas las propiedades del **Ácido Poliláctico (PLA)**. El PFC se centra en la modificación de las propiedades térmicas de este polímero mediante el uso de diferentes aditivos que puedan ser capaces de mejorarlas sin afectar decisivamente las otras propiedades del PLA. Se han realizado una serie de experimentos con estos compuestos añadidos y se han observado como afectan al PLA, en su forma de mezcla directa como copolimerizados tras una etapa de reacción a alta temperatura y en presencia de catalizador.

El posterior análisis de las muestras obtenidas se ha realizado mediante técnicas muy utilizadas en polímeros como son la cromatografía GPC, el DSC o el RMN. Se han estudiado los cambios en las propiedades mecánicas de los compuestos obtenidos.

Se han evaluado los compuestos derivados de reaccionar el PLA con *ácido 5-tert-butilisoftálico*, *diethyl fumarato*, *el ácido 2,2-dimetil-3-hidroxipropionico*, *el diethyl-L(+)-Tartrato*, *el ácido S-mandélico*, *el ácido R-mandélico*, una mezcla de *dicloruro de ácido tereftálico* y *1,4-butanodiol* y otra de *dicloruro de ácido isoftálico* y *1,4-butanodiol*, en condiciones de transformación, es decir, en masa, a una temperatura de 160 °C y durante 10 minutos en atmósfera inerte.

En la mayoría de los casos se ha observado por GPC una degradación del PLA. Para la selección de las mejoras formulaciones se han desechado aquellas que facilitan la descomposición del PLA. Finalmente se han estudiado con más detalles los compuestos derivados del PLA con *ácido 5-tert-butilisoftálico*, *diethyl fumarato* y *el ácido S-mandélico*.

Los resultados obtenidos demuestran que no ha habido una mejora importante en las propiedades térmicas, reflejadas en los incrementos de la temperatura de gel o la de fusión. Pero, si se ha obtenido mantener estas temperaturas sin afectar las otras propiedades del copolímero, con la adición de uno de los aditivos: *el ácido 5-tert-butilisoftálico*, lo que anima para futuros desarrollos.

Se ha observado que el aumento excesivo de este aditivo en el copolímero es contraproducente en estas propiedades, siendo un 20% la cantidad en la que mejor resultados se obtuvieron.

Las propiedades mecánicas de estos compuestos no difieren notablemente del PLA original, la formulación del 20 % muestra una mejora media del 2% en el módulo de Young.

Índice

RESUMEN	1
ÍNDICE	3
1. GLOSARIO	5
2. PREFACIO	9
2.1. Motivación	9
3. INTRODUCCIÓN	11
3.1. Historia del PLA.....	12
4. EL PLA	13
4.1. OBTENCIÓN DEL PLA.....	13
4.1.1. Monómero inicial: el ácido láctico	15
4.1.2. La lactida	17
4.2. PROPIEDADES DEL PLA	18
4.2.1. Estructura de la cadena y configuración.....	19
4.2.2. Conformación	21
4.2.3. Estructura amorfa y propiedades térmicas	21
4.2.4. Estructura: orientación del PLA	24
4.2.5. Estructura semicristalina del PLA	25
4.2.6. Peso molecular	27
4.2.7. Propiedades.....	28
4.3. ADITIVOS QUE MODIFICAN LAS PROPIEDADES DEL PLA.....	43
4.4. BIODEGRADIBILIDAD Y EFECTOS EN EL MEDIO AMBIENTE DEL PLA	46
5. ESTUDIO EXPERIMENTAL	49
5.1. OBJETIVO	49
5.1.1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	49
5.2. MODIFICACIÓN MEDIANTE COMPONENTES QUE VARIAN LAS PROPIEDADES TÉRMICAS	51
5.2.1. ADITIVOS SELECCIONADOS.....	53
5.3. RESULTADOS Y TÉCNICAS DE SEGUIMIENTO	56
5.4. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	81
6. ESTUDIO ECONÓMICO	82

6.1. COSTE MATERIAL:	82
6.2. COSTE HUMANO:	84
6.3. COSTE TOTAL DEL PFC	85
7. ESTUDIO AMBIENTAL	86
CONCLUSIONES	89
ACTIVIDADES FUTURAS	91
BIBLIOGRAFÍA	93
Referencias bibliográficas	93

1. Glosario

PLA	Ácido Poliláctico
PET	Polietilentereftalato
ROP	<i>Ring opening polymerization</i>
LDH	Lactato deshidrogenasa
ATP	Adenosín trifosfato
NAD*	Nicotinamida adenina dinucleótido
LA	Ácido Láctico
PLLA	Ácido Poli-L-láctico
PDLA	Ácido Poli-D-láctico
T_m	Temperatura de fusión
T_g	Temperatura de transición vítrea
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
ΔU	Energía interna
CEM	Polimerización con control de final de cadena
RAF	Fracción amorfa rígida
MAP	Fracción amorfa móvil
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
TMDSC	DSC con temperatura-modulada
T_c	Temperatura de cristalización
E	Módulo de Young
HMB	Hexametilbenceno

UV-vis	Radiación Ultravioleta-visible
COV	Compuestos orgánicos volátiles
LDPE	Polietileno de baja densidad
n	Índice de refracción
FTIR	Espectroscopia infrarrojo de transformada de Fourier
ΔH_m	Entalpía de fusión
PDLLA	Copolímero de ácido D-láctico y ácido L-láctico
ΔC_p	Calor específico
X	Cristalinidad
ΔH_c	Entalpía de cristalización
M_v	Peso molecular viscosimétrico
PVC	Policloruro de vinilo
DBM	Malonato de dietilo bishidroximetil
PEG	Polietilenglicol
EG	Etilenglicol
PPG	Polipropilenglicol
EPO	Aceite de palma epoxidado
DBO	Demanda bioquímica de oxígeno
GPC	Cromatografía de permeación por gel
tBIA	Unidades de 5-tert-butilisoftálico
TBT	Titanato de tetrabutilo
THF	Tetrahidrofurano
SEC	Cromatografía de exclusión por tamaños

E_a	Energía de activación
5tBIF	Ácido 5-tert-butil isoftálico
DEF	Dietil fumarato
DMHprop	Ácido 2,2-dimetil-3-hidroxiopropionico
DE-L-T	Dietil-L(+)-Tartrato
S-Mand	Ácido S-mandélico
R-Mand	Ácido R-mandélico
M_n	Peso molecular en número
M_w	Peso molecular en peso
D	Polidispersidad
M_p	Peso molecular de permeación del polímero
TMS	Tetrametilsilano
CDCl₃	Triclorometano deuterado
RSU	Residuos sólidos urbanos

2. Prefacio

Este PFC forma parte de un gran proyecto de estudio del PLA y la preparación de diferentes copolímeros para obtener mejoras en este tipo de polímero. El proyecto abarca diferentes etapas de estudio como son la preparación de nuevos copolímeros, la caracterización química de los compuestos obtenidos, el estudio de degradabilidad de los compuestos obtenidos, la biodegradabilidad de ellos y el análisis y difusión de los resultados.

El PFC que se narra en la siguiente memoria forma parte de la preparación de nuevos copolímeros para mejorar las propiedades, centrándose en las térmicas, y la utilización de aditivos que añadan mayores impedimentos estéricos al copolímero final.

Este proyecto final de carrera se ha llevado a cabo gracias a la financiación del proyecto de investigación REX-PLA, referencia MAT2010-19721-C02-02.

2.1. Motivación

La motivación de realizar este proyecto es debido a que en el mundo de los plásticos se tiende a ir hacia fines sostenibles. Debido al gran uso de este tipo de materiales y a la contaminación y gasto de recursos no renovables que provoca su producción, se buscan nuevas vías de desarrollo que no afecten tanto el medio ambiente. El PLA es un polímero biodegradable y por tanto su estudio es un buen paso hacia llevarnos a un mundo algo más sostenible. Además, un proyecto práctico siempre es una buena manera de aprender y al mismo tiempo, aportar nuevos conocimientos aplicados más a lo que puede ser el mundo laboral actual.

3. Introducción

Los polímeros son elementos que se han utilizado desde hace años en nuestra sociedad. Su producción y su utilización se van incrementando con el aumento del progreso de la sociedad. Actualmente se consumen más de 32 millones de toneladas de PET al año en el ámbito mundial. Esas grandes cifras y la importante contaminación que provoca la vida de un plástico, han hecho que se tengan que buscar nuevas vías más sostenibles para obtener nuevos polímeros que disminuyan el posible daño creado al medio ambiente que nos rodea. Existe dos posibles vías para solventar esta problemática, una destinada a atacar el problema de la contaminación post-fabricación, es decir centrada en minimizar los residuos obtenidos en la producción y reutilizar y reciclar los productos de consumo. Esta opción, es poco factible porque las alternativas de reciclaje químico, mecánico o de recuperación energética por incineración, no son lo suficientemente sostenibles económicamente. Por otro lado, la segunda opción es caminar hacia la producción de nuevos polímeros más “naturales” que no produzcan un daño grande y tengan una biodegradabilidad lo suficientemente interesante para que no difieran mucho de cómo actúa el medio ambiente con sus propios residuos. Cabe decir, que estos nuevos polímeros tendrán que tener propiedades no muy diferentes a los usados en la actualidad, ya que sino no sería la solución adecuada para los intereses tantos sociales como económicos en los que nos movemos hoy en día.

Los polímeros biodegradables se pueden clasificar en cuatro categorías según su origen y síntesis: los obtenidos de fuentes naturales, los sintetizados químicamente mediante monómeros biológicos, los producidos por fermentación con bacterias silvestres y/o modificadas genéticamente y los obtenidos por derivados del petróleo. Dentro de este tipo de plásticos naturales encontramos el que es objeto de estudio de este proyecto. El **Ácido Poliláctico (PLA)**[1] es un polímero biodegradable y compostable basado en un monómero natural, el ácido láctico, fabricado por la propia naturaleza, y no sintético, es decir que no proviene de los hidrocarburos como la mayoría de los plásticos actuales. Otro factor positivo de este tipo de polímeros es que no depende del petróleo, el cuál sabemos que es un producto que tiene fecha de caducidad ya que las fuentes no son inagotables y actualmente se utiliza en cientos de usos y en casi todos los rincones del mundo. La producción anual de PLA actual ronda las 100.000 toneladas[2] principalmente destinadas a la industria farmacéutica, a la industria alimentaria y a la química.

Hasta la última década, el uso de este polímero se limitaba hacia la medicina debido a su alto coste de obtención, su baja disponibilidad y las limitaciones de su bajo peso molecular. Se empleaba en implantes, en sujeción de tejidos y suturas internas. Recientemente, las nuevas técnicas de obtención permiten la producción más económica del polímero con alto

peso molecular, por lo que se está empezando a aplicar en diversas utilidades. Su baja toxicidad y sus características ecológicas, hacen del PLA un material ideal para aplicarlo en embalajes de alimentación y otros productos de consumo.

3.1. Historia del PLA

El ácido 2-hidroxipropanoico o **ácido láctico** fue descubierto por el químico sueco *Schelle* en el 1780, pero no fue comercializado hasta 1881 por *Charles E. Avery* en los Estados Unidos. En 1845, *Pelouze* condensó este ácido láctico por medio de una destilación con agua para formar el primer polímero de este producto conocido como ácido poliláctico (PLA). En la reacción el científico consiguió formar un polímero de bajo peso molecular y un dímero cíclico del ácido láctico denominado **lactida**.

El primer desarrollo del PLA a partir de esta lactida, fue iniciado por la producción de fórmulas publicadas *Bischoff* y *Walden* en 1983, aunque sin obtener los resultados esperados. Más tarde, el 1932, *Carothers* obtuvo un PLA de bajo peso molecular. Su comercialización posterior fue a cargo de *E.I. Du Pont* en conjunción con *Ethicon S.A.*, que en 1954 fueron producidas para usos médicos. Un tiempo después, *Shimadzu Corp.* y *Kanebo Gohsen Ltd*, en Japón produjeron fibras de PLA mediante hilado en estado fundido en 1992. Se comercializarían con el nombre comercial de *Lactron* en 1994. En Francia el 1997, *Fiberweb SA* comenzó la producción comercial de las fibras con el nombre de *Deposa*. A partir del 2002, en Estados Unidos, *Cargill DOW LLC*, produjo PLA comercial a partir del almidón bajo el nombre de *Nature Works TM polymer*. Dow vendió su parte a *Cargill* en 2005, y el producto pasó a conocerse como *Nature Works LLC*.

Actualmente la producción de PLA es mínima debido a su alto coste de producción. Obtener un kilogramo de PLA cuesta aproximadamente 4 euros[3], un precio bastante superior a otros plásticos similares como el PET o el polietileno tienen costes inferiores a un euro por kilogramo. Esta poca viabilidad económica hacía difícil el desarrollo extenso del polímero, por ello, las principales aplicaciones que ha tenido este tipo de polímero se han centrado en la biomedicina, sobretodo en el campo de las suturas, objetivo de estudio por *Lipinsky* y *Sinclair* en 1986. Cada año que pasa se va disminuyendo estos costes de producción gracias a la comercialización de *Cargill*, y por lo tanto se estudian nuevas aplicaciones para el PLA.

4. EI PLA

El Ácido Poliláctico (PLA) es un polímero de la familia de los poliésteres preparado a a partir del ácido láctico, cuya estructura principal consta de un grupo carboxilo y de un radical metilo que está unido al metino de la cadena del polímero.

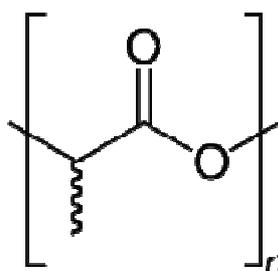


Figura 1-Unidad repetitiva del ácido poliláctico

Se puede sintetizar por dos vías diferentes, por **condensación directa** o por **polimerización con apertura del anillo** de la lactida (dímero cíclico) denominado proceso **ROP** (*ring opening polymerization*).

4.1. OBTENCIÓN DEL PLA

La etapa de condensación de la polimerización directa es una reacción de equilibrio donde se forma agua por la reacción entre el grupo carboxílico y el grupo hidroxilo del ácido láctico. Este equilibrio hace que sea difícil la eliminación de agua al final de la reacción, cosa que puede influir directamente en la velocidad de reacción, y al mismo tiempo, limitar el peso molecular del polímero final. Por ello muchos trabajos se han centrado en el proceso de polimerización por la vía ROP, aunque *Mitsui Toatsu Chemichal* ha patentado un proceso de destilación azeotrópica usando un solvente de alto punto de ebullición para impulsar la eliminación del agua y obtener un polímero alto peso molecular mediante la esterificación directa.[4]

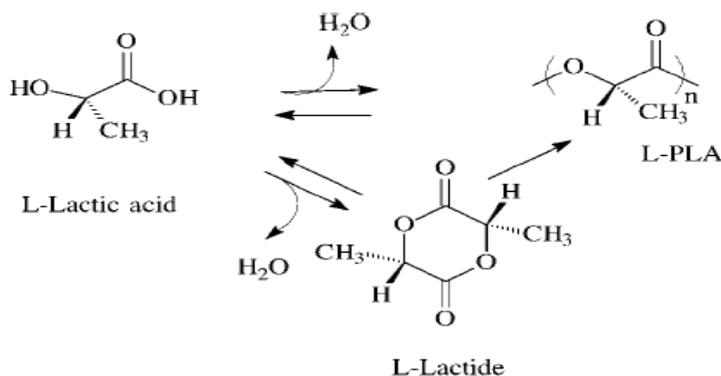


Figura 2-Rutas de polimerización del ácido poliláctico.[4]

La polimerización por apertura de anillo de la lactida fue patentada por *Cargill Dow LLC*. Este proceso se realiza en continuo y combina las ventajas medioambientales y económicas que produce el hecho de polimerizar el PLA en masa y no en solución, y consiguiendo un polímero compostable obtenido con recursos renovables. Este proceso consiste en una primera condensación del ácido láctico en fase acuosa para producir un prepolímero de bajo peso molecular. Seguidamente, el prepolímero se convierte en una mezcla lactida de estereoisómeros utilizando estaño como catalizador para aumentar la velocidad y la selectividad de la reacción de ciclación intramolecular. La mezcla de lactida producida se purifica mediante destilación al vacío. Finalmente, el polímero de alto peso molecular se obtiene mediante la apertura del anillo de la lactida en masa, usando también con catalizador de estaño, para así evitar la incorporación de solventes perjudiciales para el medio ambiente y que encarecerían el proceso. La polimerización se completa con vacío para eliminar restos de monómero remanente que se reciclan al inicio del proceso.

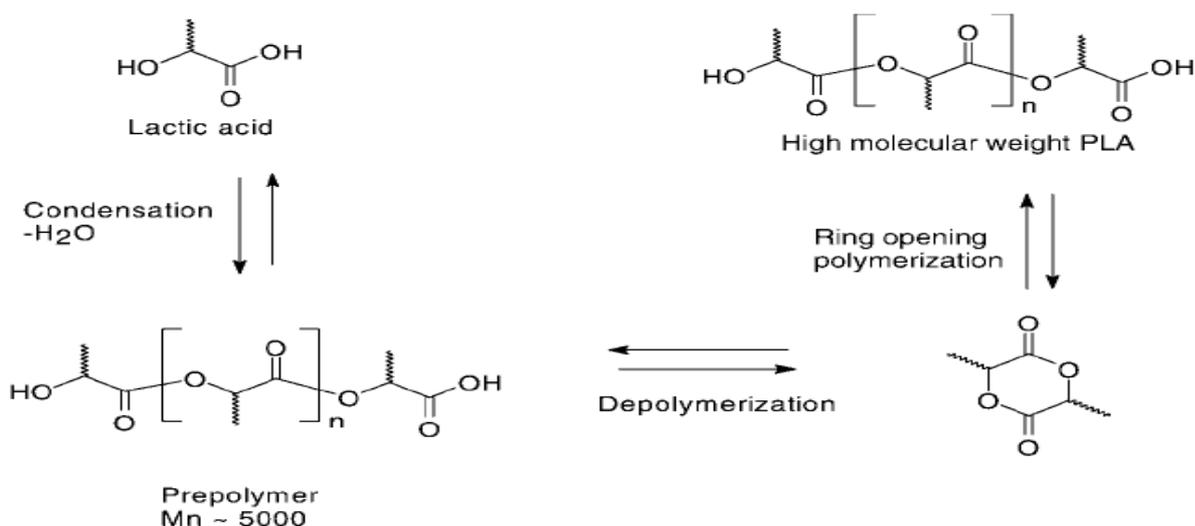


Figura 3-Polimerización de PLA por etapas mediante lactida.[1]

Tiene propiedades similares al polietilen tereftalato (PET), pero su biodegradabilidad es mucho mejor, es decir que tarda un menor tiempo en desintegrarse en la biosfera.

4.1.1. Monómero inicial: el ácido láctico

El ácido láctico o *ácido 2-hidroxipropanoico* es un compuesto químico que desempeña roles importantes en los procesos bioquímicos como es la fermentación láctica.

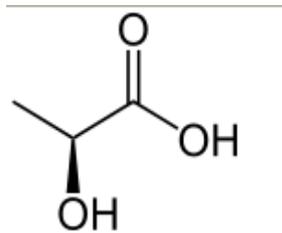


Figura 4-Molécula de ácido L-láctico

El ácido láctico es **quiral** por lo cual se pueden encontrar dos **enantiómeros** o isómeros ópticos, uno dextrógiro (el *ácido D- láctico*) y otro levógiro (*ácido L- láctico*), siendo este segundo el de mayor importancia biológica. La configuración del centro quiral del ácido L-láctico es S. Este último se genera en los músculos humanos mediante la actividad física a partir del *ácido pirúvico* que mediante la enzima *lactato deshidrogenasa* (LDH) fermenta y forma el ácido. Su producción es constante durante el metabolismo y se acrecienta con el ejercicio, debido a que el aumento de demanda de energía en los tejidos sobrepasa la disponibilidad de oxígeno en sangre. Bajo estas condiciones, la enzima *piruvato deshidrogenasa* no alcanza a convertir el *piruvato* a *acetil-CoA* lo suficientemente rápido, acumulándose, provocando la inhibición de la glucólisis y consecuentemente la reducción de *adenosín trifosfato* (ATP), molécula que sirve para acumular energía por parte del cuerpo. En ese momento, el *ácido pirúvico* se reduce a *lactato* y éste oxida y regenera la *nicotinaamida adenina dinucleótida* (NAD⁺), que es un producto necesario para la glucólisis y por consiguiente para la producción de ATP. El ácido láctico sale de la célula muscular y viaja por el torrente sanguíneo hasta el hígado, donde se vuelve a transformar en glucosa por *gluconeogénesis*. Este ciclo de formación y reciclaje del *lactato* es conocido como *Ciclo de Cori*. La fermentación del ácido láctico también la produce las bacterias *Lactobacillus*. Estas bacterias pueden encontrarse en la boca, y puede ser las responsables del progreso de la caries previamente iniciada por otras bacterias.

El ácido láctico en su forma anhídrida es un sólido blanco cristalino con un punto de fusión bajo. En contraste con otros ácidos, el LA no es volátil, inodoro e incoloro y tiene un sabor ácido suave. Los contenidos de carbono, hidrógeno y oxígeno son de un 40%, 6,71% y 53,29% respectivamente. Los dos enantiómeros, *L* y *D*, son isómeros con diferentes características. Los grupos hidroxilo y carboxilo del ácido láctico permiten una amplia variedad de reacciones químicas. Su *pKa* es de aproximadamente 3,86 a 25 °C. Es un ácido moderado que puede reaccionar con metales activos para formar hidrógeno gaseoso y una sal de metal; puede reaccionar con sales de cianuro para generar H₂ gas y otras sales; y con compuestos *diazo*, *ditiocarbamatos*, *isocianatos*, *mercaptanos*, *nitruros*, *sulfitos*, *nitritos*, *tiosulfatos*, dióxidos de azufre, con carbonatos y bicarbonatos liberando gases inflamables y/o tóxicos. También puede formar lactida por esterificación con diversos alcoholes y destilación catalítica. Forma glicol por *hidrogenolisis* y produce éster de *lactato* por deshidratación catalítica.

Sus principales propiedades se ven reflejadas en la tabla 1:

Propiedad	Valor
CAS Number	General: 50-21-5 Ácido (S)-láctico: 79-33-4 Ácido (R)-láctico: 10326-41-7
Peso molecular (g/mol)	90,08
Fórmula	C ₃ H ₆ O ₃
Punto de fusión (°C)	18 (Mezcla racémica) 53 (quiral puro)
Estructura cristal	Ácido (S)-láctico: Ortorrómico
Densidad (g/ml)	1,33 (20°C, sólido) 1,224 (20°C, líquido)
Solubilidad en agua (% peso)	Ácido (S)-láctico: 86 (20°C)
Calor de fusión (kJ/mol)	Ácido (S)-láctico: 16,8

Punto de ebullición (°C)	122 (a 14 mm Hg de presión, 1866 Pa)
Viscosidad (mPa·s)	28,5 (25°C, en solución al 85% en agua)
pKa	3,86
Calor específico (J/g·K) (25°C)	Ácido (S)-láctico cristalino: 1,41 Ácido láctico líquido: 2,34

Tabla 1-Propiedades del ácido láctico. [6]

La cantidad de reacciones posibles del ácido láctico hacen que tenga un gran volumen de aplicaciones industriales y de consumo. Sus aplicaciones más comunes son en cosmética como sustitutivo de la glicerina por su efecto suavizante. Se usa también como producto químico anti-edad, para la reducción de los daños de la luz solar, mejora de textura y tono de la piel, etc. Aunque es proclive a aumentar la sensibilidad a los rayos ultravioleta. Otro uso importante es en alimentación como regulador de acidez. Otros usos son para la formación de biopolímeros, materia prima de síntesis orgánica, eliminador de sales de calcio, curtimiento de pieles, etc.

4.1.2. La lactida

La lactida es el dímero deshidratado cíclico del ácido láctico (*3,6-dimetil-1,4-dioxano-2,5-diona*) y fue descrito en los estudios de *Gruter y Pohl* en 1914.[5] Proceso donde el ácido láctico se *auto-esterificó* a 120-135°C, con *óxido de zinc* como catalizador, y eliminando la presencia de agua con aire. Posteriormente, se separó la lactida formada mediante destilación con vacío a 200°C. Este proceso se ha ido mejorando con el paso de los años con la utilización de otros catalizadores como los de estaño. Uno de los problemas de este proceso es que la reacción para la formación de esta lactida es una reacción de equilibrio, por lo que para que la reacción avance hacia los productos y se consigan eficiencias adecuadas, se tiene que eliminar la lactida que se va formando. Para ello, se tienen que tener muy en cuenta las geometrías de los equipos de síntesis para facilitar la extracción de lactida con el vapor. La lactida obtenida tiene que ser purificada para poderla utilizar en la síntesis de PLA. Los niveles de impurezas y las propiedades finales de la lactida se definen por el tipo de mecanismo de polimerización y por el catalizador utilizado. El estaño como catalizador ofrece un buen control del peso molecular y de la velocidad de reacción, siempre que se lleve a cabo libre de impurezas tales como iones de agua, de metal, ácido

láctico u otros ácidos orgánicos. La presencia de acidez ralentiza la velocidad de reacción y los límites del grado de polimerización que se pueda alcanzar. La presencia de agua provoca la hidrólisis de la lactida, limitando también el grado de polimerización, mientras que la presencia de iones metálicos aceleran la hidrólisis de la lactida, pueden afectar en procesos de oxidación u otros mecanismos de degradación del dímero, por ejemplo el sodio produce la racemización o mezcla estequiométrica de las especies de lactidas con su mera presencia en cantidades de *ppm*. La pureza estereoquímica que se expresa por la suma de los tipos de lactidas (*meso-lactida*, *L-lactida* y *D-lactida*). A mayor pureza estereoquímica del monómero lactida, mayor es la pureza estereoquímica del PLA obtenido, lo que se relaciona inmediatamente con las propiedades del material tales como el punto de fusión, la cristalinidad y la resistencia mecánica.

Las propiedades principales de la lactida se reflejan en la tabla 2:

Propiedad	D-Lactida	L-Lactida	Meso-Lactida	Rac-Lactida
CAS Number	13076-17-0	4511-42-6	13076-19-2	116559-43-4
Peso molecular (g/mol)	144,12	144,12	144,12	
Punto de fusión (°C)	96-97	96	53	125
Densidad sólido (g/ml)		1,32-1,38	1,32-1,38	
Calor de fusión (J/g)		146	128	185
Punto de ebullición (°C), 20 mbar)				142
Viscosidad (mPa·s, 110°C)		2,71		
Calor de vaporización (kJ/mol)		63		

Tabla 2-Propiedades de la lactida.[6]

4.2. PROPIEDADES DEL PLA

Las propiedades del PLA están relacionadas directamente con los diferentes aspectos de la naturaleza de este tipo de polímero natural. Estas propiedades varían según la composición del polímero, la estructura de la cadena principal, la configuración de la misma, la

conformación que adopta, las fuerzas de enlace, las posibles impurezas que pueda tener, etc. Seguidamente, se exponen las características más importantes del PLA y como pueden afectar a las propiedades finales del polímero.

4.2.1. Estructura de la cadena y configuración

El PLA comercial es una mezcla de los dos enantiómeros posibles que tiene el ácido láctico, el Poli(L-ácido láctico) (PLLA) y el Poli(D-ácido láctico) (PDLA), o un copolímero obtenido por la polimerización de los dos tipos de lactidas (*L* y *D*). La proporción de ambos enantiómeros sirven para controlar las propiedades del polímero final. El PLLA constituye la fracción principal de PLA derivado de fuentes renovables. Si el contenido de este PLLA es superior al 90%, el polímero final tiende a ser cristalino, mientras que con una menor pureza óptica se vuelve amorfo. La temperatura de fusión (T_m), la temperatura de transición vítrea (T_g) y la cristalinidad del PLA disminuye con cantidades decrecientes de PLLA. Las propiedades como la estabilidad térmica y la resistencia al impacto son inferiores a las de los polímeros convencionales para aplicaciones termoplásticos. Con el fin de conseguir mejorar estas propiedades, y pueda así competir con otros tipos de polímeros convencionales, se pueden obtener copolímeros del ácido láctico y otros monómeros, tales como derivados del estireno, acrilato o *poli(óxido de metileno)*. También se ha reforzado el PLA con nanopartículas o se ha utilizado como *composite* para obtener un plástico de mayores propiedades en cuanto a rigidez, permeabilidad, cristalinidad y estabilidad térmica. Muchos estudios se basan en desarrollar modificaciones en el PLA y su estructura química. La conformación, la tacticidad, la configuración, la estructura de la cadena principal y sus ramificaciones son parámetros importantes que rigen sus propiedades.

La unidad constitucional del PLA es la siguiente:

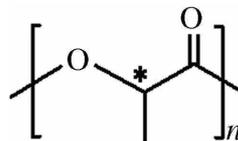


Figura 5-Localización del carbono quiral en la molécula de PLA

El PLA es un polímero quiral cuya unidad repetitiva tiene un carbono asimétrico que le confiere una conformación helicoidal. Esa quiralidad provoca la aparición de dos tipos de enantiómeros (*L* y *D*). La configuración de dos unidades de repetición contiguas puede exhibir dos estructuras de orden máximo, y por tanto, pueden formar cadenas isotácticas y sindiotácticas. Los primeros son polímeros estereoregulares donde los sustituyentes del carbono quiral están todos en la misma dirección. Los segundos poseen también un orden

constante en los sustituyentes, sin embargo, estos se encuentran enlazados de forma alternante en el carbono quiral de la cadena principal del polímero. Estos polímeros estereoregulares son típicamente cristalinos y se usan en variedad de aplicaciones. El grado y la distribución de los estereotipos pueden afectar directamente en la cristalinidad, y por tanto, a las propiedades físicas y mecánicas del PLA.

La configuración del PLA ha sido estudiada a lo largo de los años. Ya en 1983, *François et al.* [7] informo en sus investigaciones sobre la configuración del PLA. Sus estudios se basaron en espectros de RMN en H^1 y C^{13} de una serie de estereocopolímeros preparados por tres métodos sintéticos diferentes:

1. ROP con una mezcla de L-láctico y mezcla racémica.
2. Polimerización directa con una mezcla de un compuesto mesómero (compuestos de dos carbonos quirales de diferente configuración estereoquímica) y L-láctico iniciado con Zinc en polvo.
3. Polimerización directa con ácido láctico racémico en diferentes proporciones.

El RMN al protón es una técnica precisa y eficaz para determinar la distribución de las estereosecuencias, mientras que el RMN al carbono 13 da una información más complementaria. Los resultados de las pruebas realizadas mostraron que la estereoespecificidad o relación de reactividad para la formación de polímero sindiotáctico se reduce con el aumento del grado de polimerización. El aumento de la polimerización al azar se debe a la interacción de la cinética y los efectos termodinámicos. Los efectos cinéticos controlan la estereoquímica en la fase anterior a la polimerización mientras que los efectos de equilibrio dominan la estereoquímica en la siguiente etapa. Por otro lado, los cambios de viscosidad en estado fundido también pueden afectar la estereoquímica. La composición del monómero y el sistema catalítico son otros dos factores que influyen en la estereoquímica del PLA. La configuración de los centros quirales en el polímero tiene gran influencia en la cristalinidad.

La resistencia a la hidrólisis del PLA también se ve afectada según el porcentaje de cada uno de los estereoisómeros que componen el polímero final. Según los experimentos de *Karst y Young* [8] en una mezcla del 50/50% en peso de estos dos estereoisómeros obtuvieron una energía interna para la hidrólisis del PLA (ΔU) con valor negativo, y al mismo tiempo unos valores superiores de resistencia a la hidrólisis sobre un PLLA o un PDLA puros (ambos con los valores de ΔU más negativos). Este aumento de energía interna y de resistencia al agua es debido a la fuerte unión del hidrógeno y a las interacciones dipolo-dipolo provocadas por la mezcla en comparación con los PLA puros.

SINDIOTACTICIDAD

Como anteriormente se comentó, la presencia de carbonos quirales en la unidad repetitiva da la posibilidad de la aparición de estructuras estereoquímicas de orden máximo como son la forma isotáctica y la sindiotáctica. Las propiedades físicas y mecánicas de un polímero dependen críticamente de estas formas. Debido a su estereoregularidad estas formas son típicamente cristalinas, característica que conlleva que sean utilizados en diversas aplicaciones. Los polímeros isotácticos como el polipropileno, son relativamente fáciles de obtener, en cambio los polímeros sindiotácticos están más limitados debido a que es mucho más difícil producir polímeros con una alternancia estereoquímica. Las propiedades de los polímeros sindiotácticos son generalmente similares o en algunos casos mejores que sus homólogos isotácticos, como es el caso de poliestireno sindiotáctico. El PLA sindiotáctico resulta ser un polímero versátil por su estereoquímica controlable. Este polímero se obtiene por polimerización de una mezcla meso de ácido láctico siguiendo tres posibles mecanismos: policondensación en fase sólida del monómero, polimerización con control de final de cadena (*CEM*) y polimerización con catalizadores C_s simétricos.

4.2.2. Conformación

Debido a la incerteza de las estructuras que forma el PLA, es difícil investigar los cambios estructurales inducidos por su transformación. Según los estudios de *Aou* y *Hsu* [9] sobre cristal de PLA con infrarrojos y espectro de *Raman*, se consiguió determinar la formación de una cadena helicoidal 10_3 y una estructura ortorrómbica del cristal basada en estudios con rayos X. La conformación de la cadena y la configuración del PLA tienen un papel determinante en las propiedades térmicas del PLA. Los defectos en la configuración provocan una disminución en la temperatura de transición vítrea (T_g) del PLA, y por consiguiente aceleran la cinética de relajación de entalpía en un proceso de recocido.

4.2.3. Estructura amorfa y propiedades térmicas

MODELOS AMORFOS Y TRIFÁSICOS

El PLA puede ser amorfo o semicristalino en función de su estructura estereoquímica y la historia térmica. La cristalinidad puede ser caracterizada por la fracción en peso que compone el PLA. La polimerización de una mezcla racémica conduce a la formación de de

PDLLA (polímero con mezcla de los dos estereoisómeros) que es amorfo debido a su distribución aleatoria de las *L* y *D* unidades del ácido láctico. A causa de su naturaleza amorfa, el PDLLA muestra una degradación más rápida que sus contrapartes estereoregulares y por ello se utiliza mucho en la industria farmacológica, tanto como medio de transporte de los fármacos como en el andamiaje de material para regeneración de tejidos. Por otro lado, se ha estudiado mucho la estructura amorfa del PLLA, que es semicristalino y se pueden obtener diversos grados de cristalinidad. Al ser semicristalino, consta de zonas cristalinas y zonas amorfas que pueden comportarse de diferente manera según sus restricciones geométricas. Para el entendimiento del comportamiento de este tipo de polímero se han planteado un modelo trifásico. La parte amorfa del polímero se denomina *fracción amorfa rígida* (RAF). Esta fracción se puede caracterizar fácilmente mediante análisis térmico, ya que no está relacionada directamente con la T_g . La parte relacionada con la T_g se denomina *fracción amorfa móvil* (MAP). Diversos investigadores han aportado datos a este modelo, *Arnoult et al.*[10] investigó el acoplamiento entre la RAF y el resto de PLLA comparándolo con el acoplamiento del PLLA y el PET. Ellos sugirieron que la presencia de fase cristalina y la RAF no pueden modificar significativamente los parámetros de fragilidad del PLLA, y por tanto el polímero sigue siendo frágil. Androsch y Wunderlich [11] concluyeron que en PET recocidos de diversas extensiones, la cantidad de RAF se puede considerar como una medida del acoplamiento entre la fase cristalina y la amorfa. El acoplamiento entre dos fases es más débil en el PLLA que en el PET.

TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VITREA

Se conoce como temperatura de transición vítrea (T_g) a la temperatura por la que, debajo de ella, las cadenas del polímero quedan bloqueadas en conformaciones prácticamente fijas, restando únicamente una movilidad reducida que afecta a los eslabones cortos de la cadena principal. Los principales factores que la pueden modificar son:

- **Los factores constitucionales.** Un aumento de las fuerzas moleculares provocan un aumento de la T_g .
- **La rigidez de cadena** que hace aumentar la T_g .
- **Los grupos laterales**, que usualmente bajan la T_g dependiendo de la naturaleza del grupo y su flexibilidad.
- **El peso molecular.** Al incrementarse aumenta la T_g .
- **El grado de entrecruzamiento** que puede restringir la movilidad aumentando la T_g .

- **La composición.**

La T_g del PLA se ha investigado ampliamente mediante técnicas como la calorimetría adiabática diferencial, la calorimetría de barrido (DSC) o DSC con temperatura-modulada (TMDSC). *Pyda y Wunderlich* [12] realizaron sus investigaciones utilizando estas técnicas con PLA amorfos y semicristalinos. Ellos observaron la T_g y los picos de entalpía de relajación después del recocido del polímero en su etapa de enfriamiento. Los tiempos de relajación producidos por el envejecimiento disminuyen después de enfriar a la T_g , y posteriormente volvían a incrementarse. *Magón* y colaboradores [13] estudiaron la transición de la RAF. En estos ensayos se observaron cambios aparentes en la capacidad calorífica en la T_g de la fracción amorfa móvil y la T_m . Debido a que el cambio de la capacidad calorífica de la MAP en la T_g depende del calor de fusión del PLA semicristalino (el cuál tiene diferente historia térmica), la fase amorfa rígida es la causante de la no linealidad en la capacidad calorífica. *Picciochi et al.* [14] estudio la transición vítrea del PLLA semicristalino con diferentes morfologías. Ellos propusieron un modelo trifásico y obtuvieron espesores relativos a las tres fases: amorfo-cristalino, fase amorfa rígida y fase amorfa móvil representadas en la figura 6.

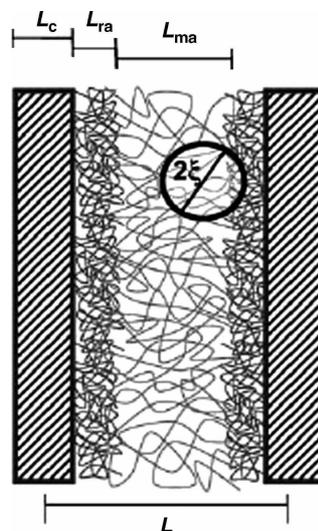


Figura 6-Esquema de la morfología lamelar considerando un modelo trifásico.[14]

Se observó una disminución de la T_g que se correlaciona con los cambios de espesor de la RAF. Así, también el aumento de la temperatura de cristalización hace disminuir la T_g debido al correspondiente aumento del espesor de la RAF.

La transición vítrea está influenciada por muchos factores, tales como el envejecimiento físico, la cristalinidad, la morfología y las impurezas. Los efectos del envejecimiento físico provocan una disminución de la T_g . *Wang et al.* [15] estudiaron los efectos de las contribuciones morfológicas en la T_g con muestras de PLLA. Ellos obtuvieron diferentes muestras PLLA de cristalinidad diferente enfriando desde la fusión y utilizando DSC. Obtuvieron dos picos endotérmicos definidos que se relacionan con la aparición de una fase amorfa intraesferulítica y otra interesferulítica correspondientes a la transición vítrea de un proceso en masa y a un proceso importante de transición vítrea de MAP. Como la T_g en estos casos se vio incrementada incluso en las primeras etapas de cristalización, se atribuye que esta temperatura viene relacionada con los movimientos moleculares de la fase amorfa interlaminar. Posteriormente, se observó que la T_g del PLLA exhibe una disminución con el incremento de la temperatura de cristalización (T_c) tanto en muestras sólidas como en fusión. En cuanto a las impurezas, *Reignier* y colaboradores [16] analizaron el efecto del dióxido de carbono en la transición vítrea y la cristalización del PLLA, utilizando el modelo trifásico para interpretar la estructura semicristalina del PLLA. En sus estudios determinaron una disminución no lineal de la T_g con el aumento de la concentración de CO_2 . Otro elemento importante que afecta la T_g es la presencia del agua. *Bras et al.* [17] investigó el efecto del agua en el comportamiento térmico y en la dinámica molecular del PLLA. Los PLLA secos mostraban un amplio valor anormal de la **relajación β** (relajaciones secundarias) correspondiente a la superposición de los múltiples procesos que sufre el PLLA. El efecto de plastificación del agua en las muestras húmedas alteró el proceso de relajación de la transición vítrea a frecuencias elevadas, los resultados mostraron que incluso pequeñas cantidades de agua pueden tener un profundo impacto en el comportamiento de la relajación del PLLA. Por otra parte, las micropartículas de PLA pueden retener niveles significativos de agua, incluso siguiendo los protocolos de preparación y secado estándar, que pueden disminuir la T_g .

4.2.4. Estructura: orientación del PLA

Las propiedades de los materiales como el PLLA dependen en gran medida de las fracciones de volumen y morfologías de las regiones amorfa y cristalina. El grado de orientación de las cadenas también influye en las propiedades macroscópicas del material tales como la fuerza mecánica y la recuperación térmica.

Los estudios sobre la influencia de la estructura y la orientación de las partículas de PLLA bajo una deformación uniaxial, realizados por *Wong* y colaboradores [18] son una muestra de cómo afectan estos factores en las propiedades del PLA. Los resultados obtenidos por este grupo científico mostraron la relación entre la orientación molecular, el efecto de la

temperatura y el grado de estiramiento. A temperaturas mayores se obtuvo una mayor orientación del PLLA semicristalino, debido al desarrollo de una estructura altamente orientada y en forma macrofibrilar, por ende, hubo un aumento de la cristalinidad en las zonas amorfas del polímero. En un bajo ratio de estiramiento ($\lambda=1,5$) y temperatura de deformación moderada (85°C) se observaba una progresión más lenta en las regiones cristalinas que en las regiones amorfas. La orientación de la fase cristalina siempre era mayor que la de la fase amorfa. En cambio, a ratios de estiramiento altos ($\lambda=4$), la orientación molecular en las zonas amorfas fue más significativa, mientras que las de regiones cristalinas se nivelaron.

Por otro lado, la orientación térmica u orientación inducida por el calentamiento o enfriamiento del PLA, también ha sido investigada a fondo. *Zhang et al.* [19] investigó el comportamiento de la fase de transición de una mezcla de PLLA y PDLA 1:1 estequiométrica, en condiciones adecuadas de recocido, y con un PLLA altamente orientado de elevado peso molecular y un PDLA de peso molecular medio. En el estudio se observó la fase de transición durante el calentamiento y el enfriamiento de la mezcla, observándose la formación de dos fases cristalinas diferentes, una más desordenada (α') y un estereocomplejo (β_c). En el proceso de calentamiento, la forma α' se reorganizó en fase α sobre los 120°C y fundió sobre los 180°C. Algunos segmentos de las cadenas fundidas cristalizaron en la superficie de la fase β_c cuando se calentó por un tiempo prolongado, incrementándose el grado de ordenamiento cuanto más tiempo transcurría. En el posterior proceso de enfriamiento de la fase β_c , apareció un cristal α desorientado alrededor de los 120°C que coexistió con los cristales altamente orientados de β_c .

4.2.5. Estructura semicristalina del PLA

Como ya hemos visto, el PLA viene de una molécula quiral y por lo tanto puede tener dos isómeros ópticamente activos (L y D). La polimerización de monómeros ópticamente puros conduce a la formación estereoregular de PLLA o PDLA, sin embargo, la polimerización de mezclas racémicas de PLA conducen a la formación de un PDLLA amorfo. Tanto el PLLA como el PDLA estereoregulares son semicristalinos, con una temperatura de fusión de aproximadamente 175°C y una T_g de aproximadamente 60°C. En la industria actual, se ha dado mayor importancia al comportamiento de la cristalización del homopolímero PLLA sobre el PDLA, ya que el primero se puede obtener más fácilmente de los recursos naturales. Supuestamente el comportamiento de estos dos isómeros en cuanto a cristalinidad y comportamiento polimórfico debería ser similar, pero la quiralidad de las cadenas moleculares de la red cristalina es opuesta. El PLA semicristalino tiene una alta resistencia y módulo de *Young* (E) en comparación con el polipropileno y el poliestireno.

El PLLA puede cristalizar de tres formas diferentes (α , β y γ), lo que generalmente se conoce como polimorfismo. El polimorfismo en materiales se refiere a la existencia de más de una forma cristalina en un material sólido con una misma composición química. La estructura α del PLA ha sido investigada por diversos grupos de investigación usando técnicas como el XRD o la difracción de electrones. Esta estructura tiene una T_m de 185°C y es la más estable que la β (T_m de 175°C). La pureza óptica del PLA tiene profundos efectos sobre la estructura, la barrera térmica, mecánica y las propiedades del polímero como se ha visto. La forma α se caracteriza por tener una conformación de dos cadenas antiparalelas a mano izquierda de la hélice 10_3 (o hélice 10_3 distorsionada) llenando una celda ortorrómbica unitaria (o pseudoortorrómbica) como se muestra en la figura 7.

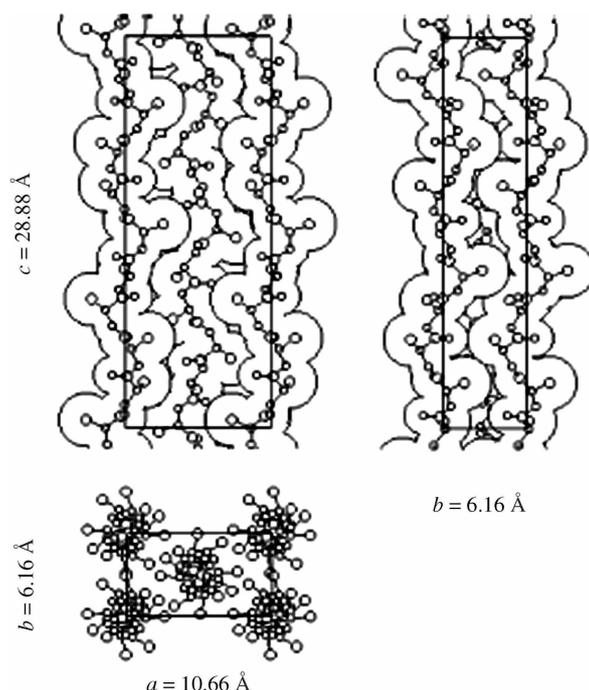


Figura 7-Estructura cristalina de la forma α del PLA[6]

La relación de los ejes a y b es cercano a $3^{1/2}$ e indica que las hélices se estructuran de una forma casi hexagonal. La forma β del PLA se obtienen generalmente cuando se tratan cadenas α a altas temperaturas y altos ratios de estirado. La estructuración y la forma de empaquetarse estos cristales β fue propuesto por *Puiggali et al.* [20], los cuáles sugirieron que la fase β se apoyaba en una *forma frustrada* de empaquetamiento 3_1 de tres cadenas de hélice en una celda trigonal unitaria con un grupo espacial $P3_2$. La existencia de esta estructura frustrada aparece para acomodar la orientación aleatoria de las cadenas vecinas asociadas con la rápida cristalización durante el estiramiento. En cuanto a la transición entre las fases α y β , según los experimentos de *Kanamoto* y compañeros [21] en PLLA esta transición sucede más rápidamente con el aumento de presión de extrusión o de ratio de estiramiento. La formación de cristales beta depende de la temperatura del proceso. La

transición se produjo entre los 130°C y 140°C. Ellos concluyeron que el estrés sobre el polímero y el endurecimiento del cristal tenían efectos opuestos sobre el grado de conversión de alfa a beta si aumentabas la temperatura o la presión de extrusión. Además la formación de cristales β aumento con el aumento del peso molecular en las mismas condiciones. Posteriormente, se descubrió la forma γ , por parte de *Cartier* y colaboradores [22], a través de la cristalización epitaxial del PLA sobre un sustrato de *hexametilbenceno* (HMB). La estructura de este tipo de cristal se muestra en la figura 8, y fue confirmada por difracción de electrones. En este caso se observan dos hélices antiparalelas que se empaquetan en una celda ortorrómbica unitaria con parámetros $a = 0.995 \text{ nm}$, $b = 0.625 \text{ nm}$ y $c = 0.880 \text{ nm}$.

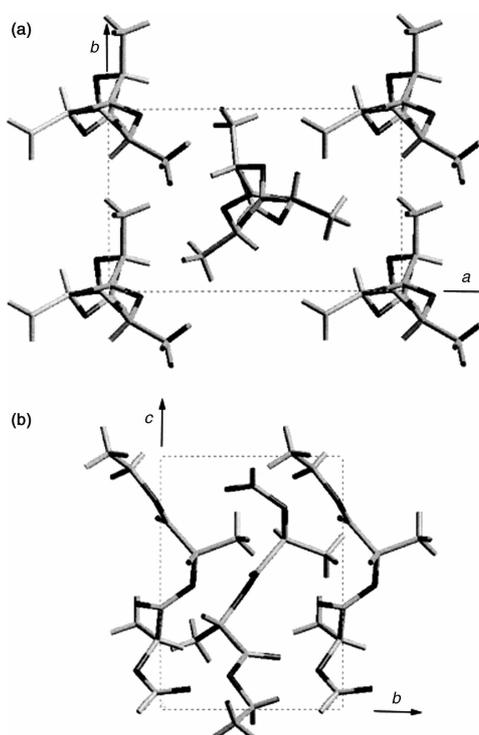


Figura 8-Estructura cristalina de la forma γ del PLA[6]

4.2.6. Peso molecular

El peso molecular es una característica importante para las propiedades y la degradación del PLA. La obtención de un polímero de alto peso molecular normalmente se hace mediante la vía de ROP. Los estudios de *Numata et al.* [23] de la degradación de PLA ramificados sirvieron para ver que la degradación del polímero se aceleraba con el aumento del número de ramificaciones y con la disminución de peso molecular de estas mismas. También encontraron la relación del peso molecular, el número de ramificaciones y las estructuras estereoquímicas sobre la hidrólisis enzimática. Su estudio reveló que la tasa de

hidrólisis de las muestras lineales de PLLA aumentaba con la disminución del peso molecular. En contraste, las tasas de degradación del PLLA ramificado dependían del peso molecular medio los segmentos de PLLA ramificados y no del peso molecular del conjunto de muestras.

4.2.7. Propiedades

Las propiedades del PLA varían en gran medida según las proporciones y la distribución de los estereoisómeros que contenga. Se trata de un polímero natural que no se obtiene de los hidrocarburos como los otros de uso actual, sino que se obtiene mediante materia prima que la naturaleza crea por si misma. Las principales características de sus propiedades se detallan a continuación.

4.2.7.1 Propiedades ópticas

La existencia de un carbono asimétrico quiral en la molécula principal del PLA, como hemos visto anteriormente, hace que se produzcan cuatro formas de polímero: *L*, *D*, meso (mezcla de *L* y *D*) y racémica (mezcla estequiométrica de *L* y *D*). Las propiedades ópticas de un polímero tales como el color, la claridad y el índice de refracción son muy importantes en las operaciones de la industria actual, tanto en la textil como en toda la relacionada con envases. Muchas de las propiedades físicas del PLA están asociadas a la cantidad y distribución de los estereoisómeros que lo componen. Esta gran variedad de estructuras da lugar a materiales con diferentes características, desde completamente amorfos a otros semicristalinos con propiedades ópticas diferentes. Como la mayoría de aplicaciones de este tipo de polímero es en estado sólido, el conocimiento detallado de la composición, la estructura mayoritaria y la conformación de éste es crucial para el uso final. Las técnicas principales que utilizan para analizar este tipo de propiedades son principalmente la absorción y transmisión de la radiación UV-vis, el índice de refracción, la rotación óptica específica, la espectroscopia Raman e infrarrojos y el RMN.

La absorción y transmisión por UV-vis es relativamente importante para la industria del envasado de alimentos, dado que los embalajes deben preservar adecuadamente la calidad de la comida, proporcionando barreras suficientes contra la luz, el vapor de agua, los gases atmosféricos y los compuestos orgánicos volátiles (COV); a la vez que prevenir la degradación de los alimentos y la oxidación sin que se pierdan los sabores y aromas correspondientes. Esta técnica también es importante para la fabricación de envases sensibles a la luz como también para lo alimentos que se irradian con tal de eliminar la

población microbiana existente. La transmisión de la luz visible (400-700 nm) y de radiación ultravioleta (100-400 nm) son parámetros importantes en el diseño de los envases derecho a conservar y proteger productos hasta que llegan al consumidor.

La degradación fotoquímica de los plásticos se debe principalmente a la radiación conocida como *UV-B* (315-280 nm), que debido a su alto contenido de energía es capaz de dividir ciertos enlaces químicos. *Auras* [24] midió los espectros visible y ultravioleta del PLA y sus propiedades de barrera de luz y las comparó con otros polímeros comerciales que se utilizan como embalaje de alimentos, como se refleja en la figura 9.

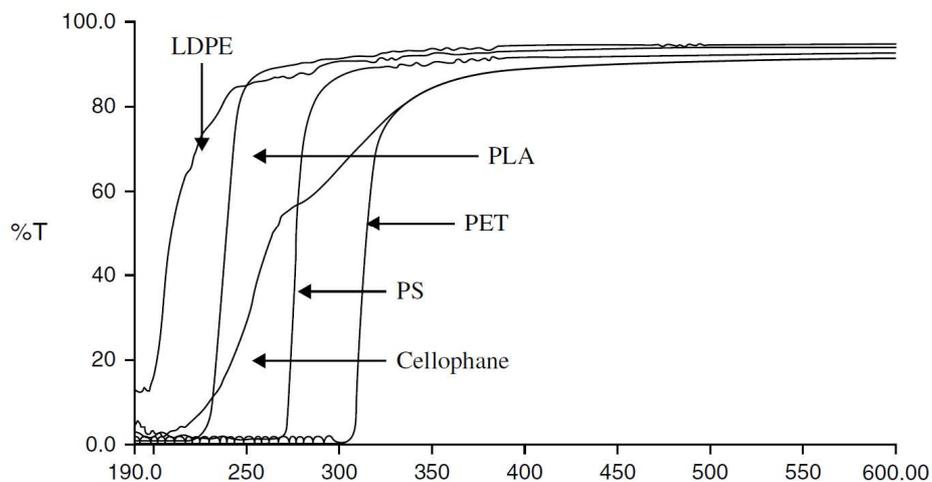


Figura 9- Porcentaje de transmisión vs longitud de onda del PLA (98% L-lactida) y otros polímeros comerciales. [24]

Como se observa en 225 el PLA muestra un aumento significativo de la luz UV transmitida en comparación con otros polímeros, alcanzando aproximadamente el 85% a 250 nm y el 95% a 300 nm. Por lo tanto la mayor parte de radiación *UV-B* y *UV-A* pasa a través de las películas de este polímero. El LDPE es el único polímero que muestra una mejor transmisión de luz que el PLA. Los materiales transparentes son materiales que permiten que una o más de las frecuencias del espectro de luz visible sean transmitidos a través de ellos. Varios parámetros importantes son utilizados para caracterizar la transmisión de luz visible y el color de los plásticos como son la transparencia (*ASTM D1746-03*) y el grado de amarillez (*Test ASTM D6290-05*) y que están basados en la absorbancia o transmisión de la luz UV-vis. La transparencia media de las películas de envase para alimentos es alrededor del 95%. El grado de amarillez describe el cambio claro o blanco a amarillo. El PLA tiene un grado de amarillez similar al poliestireno y al polietileno de baja densidad (LDPE). El color amarillo en productos de PLA puede ser un inconveniente en su aplicación en la industria del envasado. El desarrollo del color del PLLA se revela cuando se trabaja

por encima de su temperatura de fusión, que son superadas en técnicas como la extrusión o el moldeo por inyección. La espectroscopia de UV-vis proporciona una herramienta potente y no destructiva para la detección a tiempo real de la degradación térmica del PLLA y por tanto el control del grado de amarillez.

El índice de refracción (n) es una propiedad física fundamental de una sustancia que se utiliza, a menudo, para su identificación como para confirmar su pureza o medir su concentración. Por definición, el índice de refracción de un medio es una medida de la cantidad de velocidad de luz que se reduce en el interior del medio. Es una propiedad fundamental para las propiedades ópticas de los polímeros que está directamente relacionada con otras propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas. Es muy importante en desarrollo de nuevos materiales poliméricos ópticos. El n de los materiales depende de su estructura. *Hutchitson et al.* [25] estudiaron el comportamiento del índice de refracción en PLA mediante mediciones elipsométricas. Ellos no encontraron diferencias significativas entre la n de PLA con diferentes composiciones enantioméricas. Pero se vio una disminución de n (1,49 a 1,45) con una longitud de onda de 300 a 1300 nm, como se muestra en la figura 10.

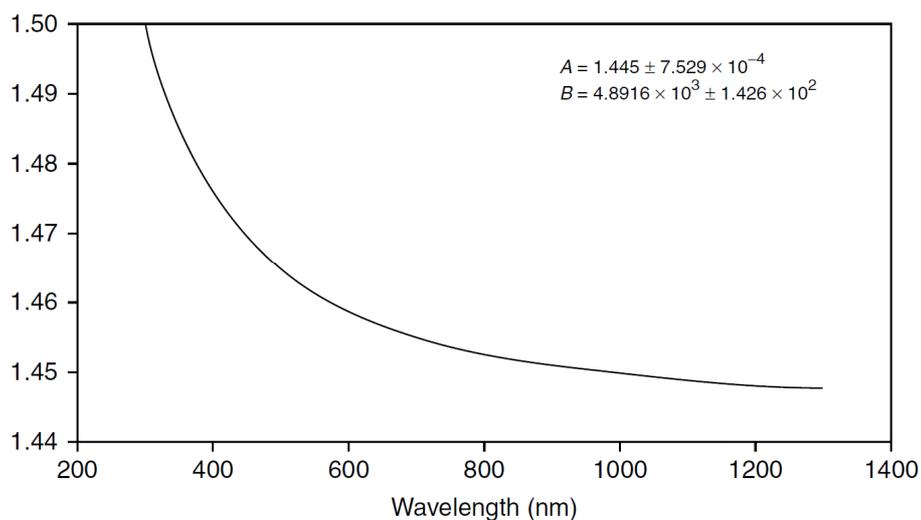


Figura 10-Índice de refracción del PLA en función de la longitud de onda.[25]

Esta variación del índice de refracción de PLA como una función de la longitud de onda, λ (nm), puede ser descrita utilizando el modelo propuesto por *Cauchy*:

$$n(\lambda) = (1.445 \pm 0.00075) + \frac{4892 \pm 143}{\lambda^2}$$

La rotación óptica específica (α) de un material puro es una característica intrínseca a la longitud de onda que se le da y a la temperatura en la que se disuelve el polímero en un

disolvente en particular. La α del PLLA y PDLA, disuelta en una disolución de cloroformo a una concentración de 1 g/dl a 25°C, usando un polarímetro a una longitud de onda de 589 nm tienen un valor de 150° y -150°, respectivamente. La potencia óptica rotatoria a lo largo del eje *c* es de valor positiva, mientras que a lo largo del eje *a* es negativa, lo que significa que la luz polarizada hacia el lado derecho de la circunferencia se propaga más rápido que hacia la izquierda a lo largo de la hélice de PLLA. En el caso del PDLA el fenómeno es similar pero inverso. Las conformaciones helicoidales en polímeros tales como el PLLA y PDLA producen una actividad óptica enorme. Este fenómeno resulta importante para la detección del giro óptico del polímero sólido y así conocer mejor sus propiedades.

La espectroscopia infrarroja y *Raman* son técnicas analíticas no destructivas usadas principalmente para identificar los materiales orgánicos. La espectroscopia vibracional de un polímero puede dar información sobre la constitución, conformación, estereoregularidad y cristalinidad del polímero. La regularidad conformacional del polímero depende de las interacciones intramoleculares de los grupos químicos vecinos de una misma cadena mientras que la cristalinidad depende de las fuerzas intermoleculares de las cadenas adyacentes. La espectroscopia al ser sensible a los entornos locales moleculares sirve para diferenciar estos dos tipos de interacciones. La espectroscopia IR (FTIR) es una herramienta eficaz para identificar los grupos polares debido a su sensibilidad con los cambios en los momentos dipolares de un grupo químico. Mientras que la espectroscopia Raman es especialmente útil en la caracterización de la cadena principal del polímero debido a su sensibilidad a los cambios en la polaridad.

La caracterización del PLA por FTIR ha sido estudiada en diversos artículos. Una obra de referencia son los estudios de *Kister et al.* [26] sobre la morfología, la conformación y la configuración del PDLA y los estereocopolímeros de la poli (meso-lactida). El espectro IR obtenido para este tipo de polímeros se observa en la figura 10. Donde el PLA 100 es semicristalino, el PLA 100am es amorfo, PLA 50i es isotáctico, PLA 50a es atáctico, PLA 50s es sindiotáctico y PLA complex es el estereocomplejo.

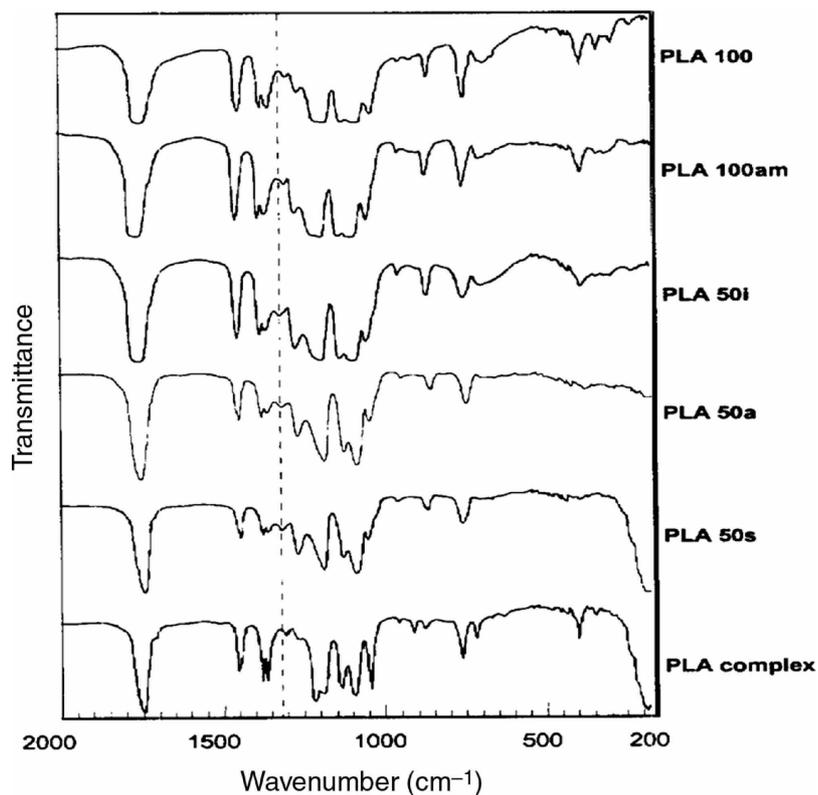


Figura 11-IR del PLA y sus copolímeros.[6]

Las asignaciones de las bandas generales del PLA se observan en la tabla 3. Las bandas fuertes del IR a 2997, 2946 y 2877 cm^{-1} representan la región de estiramiento del grupo CH . El estiramiento del grupo $\text{C}=\text{O}$ aparece en la banda 1759 cm^{-1} , es una banda amplia. El grupo CH_3 es el responsable de la aparición de una banda en 1456 cm^{-1} . La deformación del grupo CH y su asimetría aparecen en 1382 y 1365 cm^{-1} . La flexión del grupo CH da como resultado bandas a 1315 y 1300 cm^{-1} . El estiramiento del $\text{C}-\text{O}$ del grupo éster aparece en 1225 cm^{-1} y el enlace $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ asimétrico en 1090 cm^{-1} . En 956 y 921 se pueden encontrar las bandas características a las vibraciones de la estructura helicoidal con el balanceo del grupo CH_3 . En 871 y 756 cm^{-1} aparecen dos bandas que pueden atribuirse a las fases cristalina y amorfa del PLA, respectivamente. Por último, las bandas por debajo de 300 cm^{-1} son debidas principalmente a la torsión del CH_3 y del esqueleto $\text{C}-\text{C}$.

IR $\nu(\text{cm}^{-1})$				Raman $\nu(\text{cm}^{-1})$				Assignment
Semicrystalline PLA	<i>I</i>	Amorphous PLA	<i>I</i>	Semicrystalline PLA	<i>I</i>	Amorphous PLA	<i>I</i>	
3571	w							νOH (free)
2997	M	2997	M	2995	S	2997	S	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$
				2970	sh			$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$
				2960	sh			$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$
2947	M	2947	M	2943	VS	2942	VS	$\nu_3\text{CH}_3$
				2901	w			νCH
2882	w	2882	w	2877	M	2877	M	νCH
1760	VS	1760	VS	1773	S	1769	S	$\nu(\text{C}=\text{O})$
				1763	S	1755	sh	$\nu(\text{C}=\text{O})$
				1749	S			$\nu(\text{C}=\text{O})$
1452	S	1452	S	1452	S	1455	S	$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$
1348, 1388	S	1385	S	1384, 1388	M	1386	M	$\delta_s\text{CH}_3$
1368	S	1365	sh	1363, 1371	M	1365	M	$\delta/\text{CH} + \delta_s\text{CH}_3$
1360	S	1360	S	1356	sh	1355	M	$\delta/\text{CH} + \delta_s\text{CH}_3$
1300, 1313	M	1300, 1315	M	1293, 1302, 1315	S	1296, 1300	S	$\delta 2\text{CH}$
1270	S	1270	S			1264	sh	$\delta\text{CH} + \nu\text{COC}$
1215	VS	1211	VS	1216	M	1216	M	$\nu_{\text{as}}\text{COC}$
1185	VS	1185	VS	1179	M	1183	M	$\nu_{\text{as}}\text{COC}$
1130	S	1130	S	1128	S	1128	S	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$
1090	VS	1090	VS	1092	S	1092	S	$\nu_2\text{COC}$
1045	S	1045	S	1042	S	1042	S	$\nu\text{C}-\text{CH}_3$
960	w	960	sh	954	Vw	953	sh	$\nu\text{CH}_3 + \nu\text{CC}$
925	w			923	M			$\nu\text{CH}_3 + \nu\text{CC}$
875	M	873	M	873	VS	873	VS	$\nu\text{C}-\text{COO}$
						790	w	$\gamma\text{C}=\text{O}$
760	S	760	S	760	sh			$\delta\text{C}=\text{O}$
740	sh	740	sh	736	M	740	M	$\delta\text{C}=\text{O}$
715	M	710	M	711	M			$\gamma\text{C}=\text{O}$
						700	Vw	$\gamma\text{C}=\text{O}$
695	M	690	M	675	M	682	w	$\gamma\text{C}=\text{O}$
				578	w	591	w	$\delta_1\text{C}-\text{CH}_3 + \delta\text{CCO}$
515	w			520	M			$\delta_1\text{C}-\text{CH}_3 + \delta\text{CCO}$
415	sh	415	sh	411	S	410	sh	δCCO
400	M	395	M	398	S	397	S	δCCO
350	M	345	M	347	w			$\delta_2\text{C}-\text{CH}_3 + \delta\text{COC}$
300	M	300	M	308	S	316	S	$\delta_{\text{as}}\text{C}-\text{CH}_3 + \delta\text{COC}$
295	sh	295	sh	300	w	300	S	COC deformation
				251	M	250	M	τCC
240	M	240	M	238	M	238	w	τCC
				208	M	194	w	τCC
				158	S	160	S	Skeletal torsion
				117	S	116	S	Skeletal torsion
				77	S	77	S	Skeletal torsion
				60	M			Skeletal torsion

The intensity, *I*, of each band is classified as VS (very strong), S (strong), M (medium), w (weak), sh (shoulder), s (symmetrical), and as (asymmetric)

Tabla 3-Bandas características del PLA mediante FTIR y Raman. [6]

La resonancia magnética nuclear (RMN) al protón (^1H) y al carbono (^{13}C) son herramientas fundamentales para comprender los mecanismos moleculares y estructurales de una gran variedad de compuestos. En polímeros, resulta ser muy importante para muestras sólidas. Las interacciones *Zeeman* entre los núcleos se pueden determinar por la frecuencia resonancia promedio de las especies nucleares, lo que permite una observación específica de los elementos sin interferencias provocadas por otros compuestos presentes en la muestra. En los espectros RMN del PLA, las resonancias observadas pueden asignarse a la distribución de las estereosecuencias del polímero y reflejar su historia estereoquímica

de la composición, la cinética de polimerización y el grado de transesterificación y de racemización. En la figura 12 se pueden observar los dos tipos de RMN de una muestra de PLA. El lado izquierdo corresponde a RMN al ^{13}C y el derecho de al RMN al ^1H de tres muestras de PLA, basados en los estudios de *Thakur et al.* [27]. La muestra *a* tiene un 3% de L-lactida, un 3% de D-lactida y 96% de meso-lactida; la muestra *b* tiene un 51,5% de L-lactida, un 1,5% de D-lactida y un 47% de meso-lactida; y la muestra *c* tiene un 70,9% de L-lactida, un 0,9% de D-lactida y un 28,2% de meso-lactida.

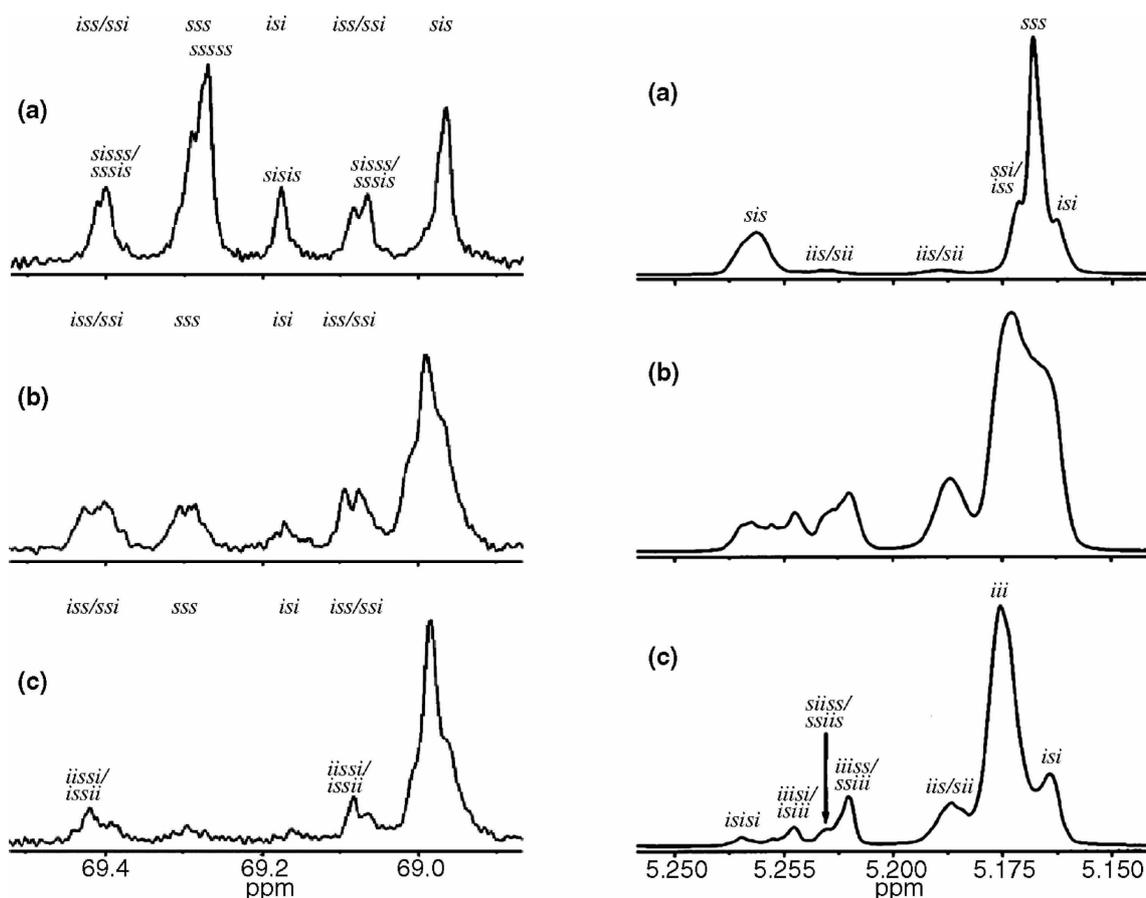


Figura 12. RMN al ^{13}C y ^1H de diferentes mezclas de PLA.[27]

La distribución de la intensidad de las resonancias de las estereosecuencias de los diferentes espectros RMN indica una preferencia por la adición de la estructura sindiotáctica (*s*) que la isotáctica (*i*) durante el proceso de polimerización. Sin embargo, esta preferencia disminuye con el grado creciente de polimerización, debido a los impedimentos estéricos que dificultan el crecimiento del polímero en forma sindiotáctica. Además las interacciones cinéticas y termodinámicas que controlan la reacción facilitan la aleatoriedad de la lactida. Los cambios en la viscosidad durante la polimerización en fusión también influyen en la estereoquímica. El efecto de la transesterificación en la

distribución de la estereosecuencia esta relacionado al aumento del tiempo, y por consiguiente al incrementarse la distribución se va haciendo cada vez más aleatoria.

4.2.7.2 Propiedades térmicas y de cristalización

El PLA es un termoplástico, por lo que se puede fundir y moldear más de una vez sin que pierda sus propiedades. Las condiciones de procesamiento y las propiedades finales del polímero están fuertemente ligadas a la estructura semicristalina o amorfa que pueda alcanzar el polímero. La naturaleza quiral del ácido láctico hace que se formen los diversos estereoisómeros antes comentados, aunque la mayoría del ácido láctico de la naturaleza se encuentra en la forma *L*-enantiomérica o en forma de mezcla racémica. El PLLA y PDLA son polímeros cristalinos debido a su pureza enantiomérica de los monómeros y su estereoregularidad en la cadena de polímero. Al mismo tiempo, la mezcla racémica de PDLLA es completamente amorfa porque su estructura es irregular. El PLLA y el PDLA puros tienen las mismas propiedades y su temperatura de transición vítrea ronda entre los 50-70°C, mientras que su temperatura de fusión se encuentra entre los 170-190°C. Ambos tienen una cristalinidad del 35%. Por otro lado, el PLA sindiotáctico, producido por una polimerización de una mezcla meso de los dos enantiómeros del PLA, debido a su configuración estereotáctica tiene un T_g y T_m inferior a los PLA puros, de 34°C y 155°C, respectivamente. La cristalización, el grado de cristalinidad y las propiedades térmicas del PLA dependen del peso molecular, de las condiciones de polimerización, de la historia térmica y de la pureza del polímero obtenido. En cuanto a la entalpía de fusión (ΔH_m) varían entre los 40 hasta los 203 J/g, pero los valores más habituales adoptados para esta entalpía en el PLLA es de 93,6 J/g.

La cristalinidad y la cristalización se puede observar mediante técnicas como la calorimetría diferencial de barrido (DSC) como hicieron *Celli* y *Scandola* en sus experimentos [28]. En la figura 13 se puede observar el comportamiento térmico de dos PLA amorfos, un PDLLA ($M_w = 70$ kDa) y un PLLA ($M_w = 200$ kDa) que se inactivó al estado amorfo mediante un enfriamiento rápido o *quenching* a $\sim 100^\circ\text{C}/\text{min}$ después de su fusión.

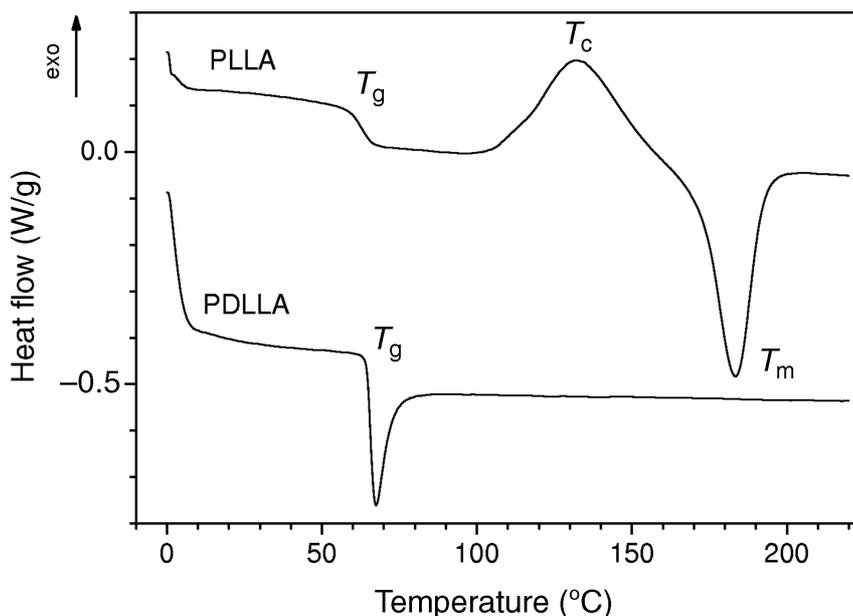


Figura 13. Termogramas con DSC del PDLLA y PLLA amorfos.[28]

En ambos casos, la T_g es evidente y se encuentra a unos 65°C . Por encima de T_g , el PDLLA exhibe un pico de envejecimiento en el intervalo $65\text{-}90^\circ\text{C}$ con una entalpía de 8 J/g , típico de un polímero amorfo envejecido. Cuanto más largo el tiempo de envejecimiento y/o más cerca se encuentra la temperatura de envejecimiento de la T_g , más intensa es ese pico. El PLLA presenta un pico de cristalización entre $100\text{-}160^\circ\text{C}$ con una $\Delta H_m = 38\text{ J/g}$. La variación de calor específico (ΔC_p) en la T_g fue de $0,50\text{ J/g}\cdot\text{K}$. En la tabla 4 se pueden observar los valores de las propiedades térmicas de diferentes muestras de PLLA, que difieren entre sí en su peso molecular (2 , 30 y 300 kDa , respectivamente) que fueron sometidas tres fases en DSC: un primer calentamiento de 0 a 220°C a una velocidad de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, un enfriamiento de 220 a 0°C y finalmente, un calentamiento de 0 a 220°C .

(i) First Heating							
M_w (kDa)	T_g (°C)	ΔC_p (J/(g K))	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	X (%)		
2	58	0.17	147	48	51		
30	79	0.06	171	68	73		
200	73	0.22	192	67	72		
(ii) Cooling							
M_w (kDa)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_g (°C)	ΔC_p (J/(g K))			
2	–	–	39	0.56			
30	96	21	50	0.32			
200	–	–	55	0.50			
(iii) Second Heating							
M_w (kDa)	T_g (°C)	ΔC_p (J/(g K))	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	X (%)
2	43	0.54	107	9	142	9	0
30	55	0.32	97	21	174	50	31
200	64	0.51	127	25	181	26	1

Tabla 4-Propiedades térmicas del PLLA a diferentes pesos moleculares. [28]

Al principio el polímero cristalino presenta una T_g y T_m propias de su estado. Durante el posterior enfriamiento, aparentemente no se desarrolla una completa cristalización y después del último calentamiento, se reducen los valores de estas temperaturas, por lo que el material se comporta como un polímero más amorfo. La cristalinidad (X) se evaluó mediante la siguiente ecuación:

$$X(\%) = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_m^o}$$

Donde ΔH_m y ΔH_c son las entalpías de fusión y cristalización, respectivamente, y ΔH_m^o es la entalpía referencia (93,6 J/g) para los cristales de PLLA. Como se demuestra en los valores representados, la T_g , T_m , la T_c y el resto de propiedades térmicas dependen directamente del peso molecular. El polímero de bajo peso molecular se ve influenciado por las cadenas terminales, cosa que sus temperaturas y propiedades sean menores, como su grado de cristalinidad. Aunque el peso molecular afecte primordialmente a la cristalinidad, no es el único valor a considerar. El tipo de tratamiento térmico sufrido por el polímero también hace variar los valores de las propiedades del polímero. *Migliaresi et al.* [29] hizo pruebas a diferentes tiempos de recocido y diferentes pesos moleculares viscosimétricos (M_v). Los resultados obtenidos se muestran en la figura 13 bis.

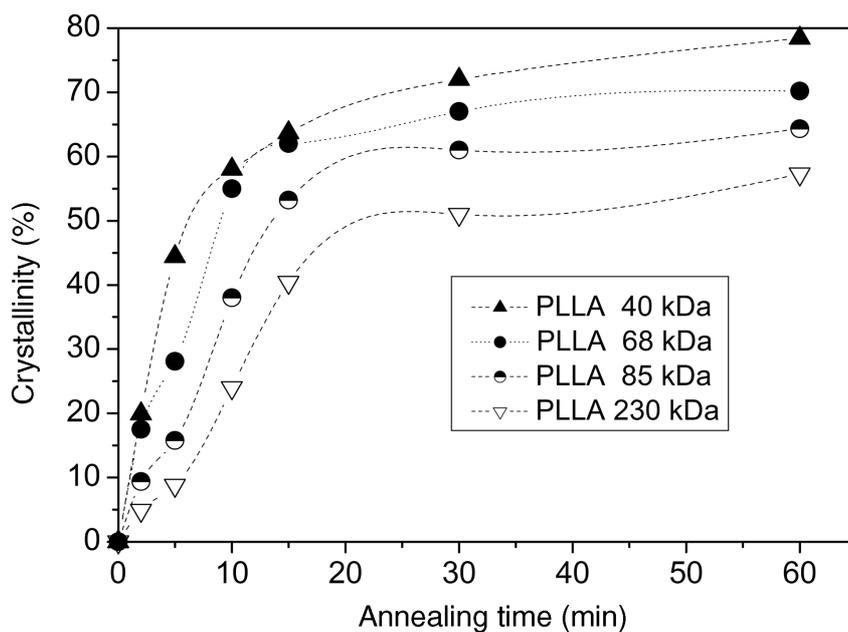


Figura 13bis. Termogramas del PLLA con diferentes tiempos de recocido y peso molecular.[29]

Los PLLA de menor peso molecular alcanzan más rápidamente valores constantes de cristalinidad. Este aumento se puede atribuir a efectos cinéticos y a la degradación térmica de M_v durante el recocido. Así, según el autor cualquier tratamiento térmico causa una degradación del peso molecular, lo cual acaba afectando a la cristalinidad y las propiedades térmicas finales. El efecto de la masa molar en la T_g (●) y la T_m (▼) en una muestra de PLLA y en la T_g (○) de una de PLLA se muestra en la figura 14.

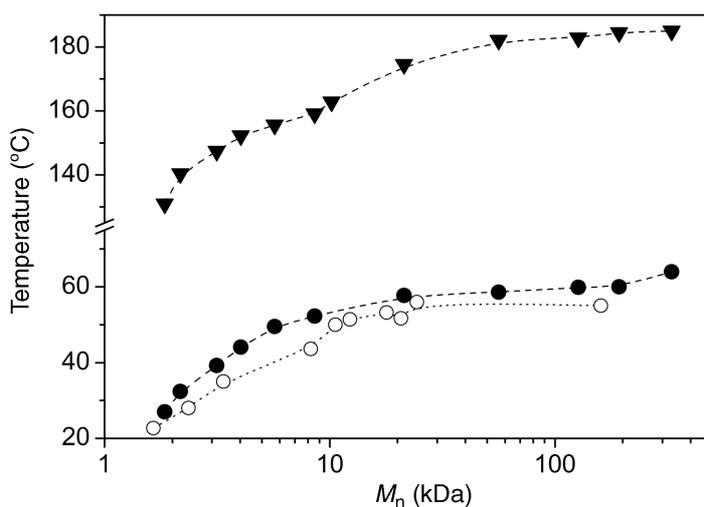


Figura 14. Efecto de la masa molar en dos muestras de PDLLA y PLLA.[29]

Los valores de T_g de ambos, PLLA y PDLLA, muestran una tendencia similar con la masa molar, pero el PLLA muestra una mayor temperatura de gel debido a los obstáculos producidos sobre la movilidad de la cadena amorfa por las regiones cristalinas. La T_m tiene una tendencia similar incrementándose unos 50°C hasta estabilizarse.

La cinética de degradación del PLLA se ve, en gran medida, afectada por su cristalinidad. La degradación del PLA se produce principalmente por hidrólisis. Ésta está controlada por la difusión de agua en la fase amorfa libre. Esta cinética también puede ser afectada por el peso molecular, relación de orientación de los cristales en la superficie o volumen y la pureza. *Migliaresi et al.* [30] comparó la degradación hidrolítica con la cristalinidad y el peso molecular de diferentes muestras de PLLA (figura 15) obtenidos por tratamientos de recocido.

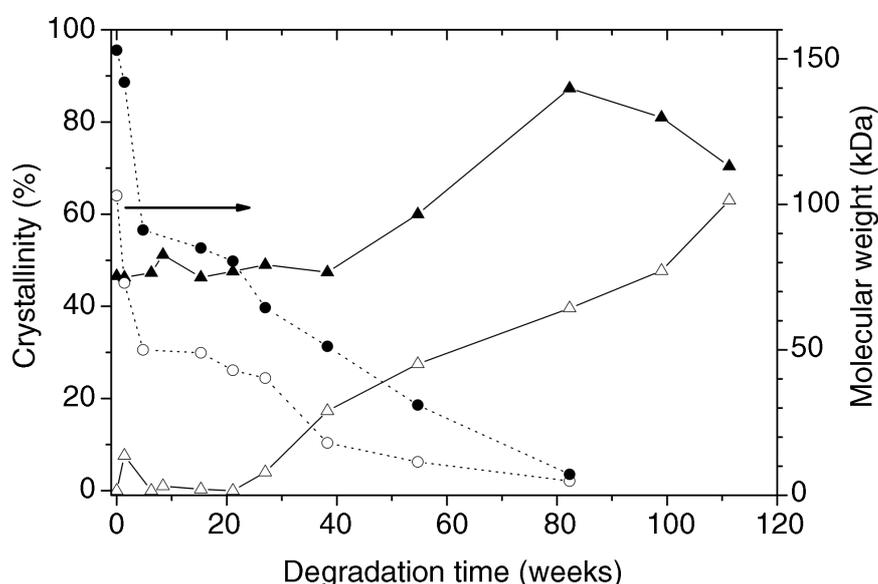


Figura 15. Porcentaje de cristalización (Δ , \blacktriangle) y peso molecular (\circ , \bullet) en función del tiempo de degradación para muestras de PLLA de baja y alta cristalinidad, a 37°C).[30]

En la figura 15 se puede observar un aumento de la cristalinidad con la degradación, para ambos polímeros (alta y baja cristalinidad) hasta obtener un valor similar, a pesar de diferir bastante sus cristalinidades iniciales. Este comportamiento no puede ser atribuible a la pérdida de fase amorfa por la degradación, porque no hubo una pérdida apreciable de masa durante el ensayo. El efecto de la reducción de masa por la degradación hidrolítica provocó que el agua actuara con plastificante en las regiones amorfas del polímero, provocando un aumento del movimiento segmental de la cadena. Este movimiento produjo una disminución de la longitud entre las cadenas, que a su vez permitió un reordenamiento espacial de las regiones amorfas en los dominios cristalinos, y por consecuencia se produjo un aumento de la cristalinidad.

4.2.7.3 Propiedades mecánicas

El PLA tiene un alto poder de fuerza mecánica y una buena plasticidad térmica lo que lo hace bastante manejable. Es un termoplástico de alto módulo con propiedades comparables al poliestireno. Los dos isómeros ópticos del PLA dotan de diferentes propiedades mecánicas al polímero, mientras los PDLLA amorfos se utilizan en la investigación biomédica por sus buenas propiedades de biodegradación, los PLLA semicristalinos se seleccionan para aplicaciones donde se requiere propiedades mecánicas y termomecánicas superiores. El módulo elástico del PLA varía entre los 3000-4000 MPa y su resistencia a la tracción es de 50-70 MPa. Su resistencia a la flexión es de aproximadamente 100 MPa y el módulo de flexión tiene un valor de 4000-5000 MPa. Estas propiedades son similares a muchos de los polímeros tradicionales, por lo que el PLA serviría como sustituto para estos polímeros en productos como los envases, recipientes extruidos o termoformados. Pero, sin embargo, su bajo valor de alargamiento de rotura (2-10%) limita algunos de estos usos. La T_g del PLA de 60-70°C hace que el polímero sea frágil a temperatura ambiente, fracturándose mediante un mecanismo de agrietamiento. Para remediar estos problemas se han estudiado diferentes tipos de copolimerización y plastificación, como la modificación del PLA con caucho para aumentar su tenacidad, o la reorientación mecánica del polímero. Las propiedades mecánicas de este tipo de polímero no se ven significativamente afectadas por sus métodos de síntesis. Las propiedades relacionadas con la tracción y flexión del PLLA semicristalino y de un PDLLA producidos por inyección y a diferentes pesos moleculares se pueden observar en la tabla 5 y 6, respectivamente.

Sample	PLLA I		PLLA II		PLLA III	
Annealing at 105°C	No	Yes	No	Yes	No	Yes
Molecular weight (M_v , Da)	23,000	20,000	58,000	47,000	67,000	71,000
T_m (°C)	178	178	179	180	181	178
Crystallinity (%)	9	70	9	52	3	45
Tensile properties						
Yield strength (MPa)	–	–	68	68	70	70
Tensile strength (MPa)	59	47	58	59	59	66
Yield elongation (%)	–	–	2.3	2.2	2.2	2.0
Elongation at break (%)	1.5	1.3	5.0	3.5	7.0	4.0
Elastic modulus (MPa)	3550	4100	3750	4050	3750	4150
Flexural properties						
Flexural strength (MPa)	64	51	100	113	106	119
Maximum strain (%)	2.0	1.6	4.1	4.8	4.7	4.6
Elastic modulus (MPa)	3650	4200	3600	4150	3650	4150
Impact resistance						
Izod, notched (kJ/m^2)	1.9	3.2	2.5	7.0	2.6	6.6
Izod, unnotched (kJ/m^2)	13.5	18.0	18.5	34.0	19.5	35.0
Heat resistance						
HDT (°C)	57	66	–	–	55	61
Vicat penetration (°C)	60	157	59	163	59	165
Hardness						
Rockwell hardness (scale H)	85	84	83	84	88	88

Tabla 5-Propiedades mecánicas del PLLA a diferentes pesos moleculares.[6]

Sample	PDLLA I	PDLLA II	PDLLA III
Molecular weight (M_v , Da)	47,500	75,000	114,000
Tensile properties			
Yield strength (MPa)	49	53	53
Tensile strength (MPa)	40	44	44
Yield elongation (%)	1.7	1.4	1.5
Elongation at break (%)	7.5	4.8	5.4
Elastic modulus (MPa)	3650	4050	3900
Flexural properties			
Flexural strength (MPa)	84	86	88
Maximum strain (%)	4.8	4.1	4.2
Elastic modulus (MPa)	3500	3550	3600
Impact resistance			
Izod, notched (kJ/m^2)	1.8	1.7	1.8
Izod, unnotched (kJ/m^2)	13.5	14.0	15.0
Heat resistance			
HDT (°C)	51	50	50
Vicat penetration (°C)	52	53	52
Hardness			
Rockwell hardness (scale H)	78	72	76

Tabla 6-Propiedades mecánicas del PDLLA a diferentes pesos moleculares.[6]

Como se puede observar en las tablas anteriores, los valores de las propiedades mecánicas de las muestras amorfas, en la gama seleccionada de pesos moleculares, difieren bastante de las muestras cristalinas. Estas diferencias de comportamiento están

relacionadas a la estereoregularidad de las cadenas poliméricas. El PLLA se caracteriza por tener solo centros quirales S. El efecto del peso molecular en las propiedades de tracción y flexión es más evidente en los PLLA que han sido recocidos que en los especímenes que no han pasado por este proceso típico del DSC. Se observa un aumento de la resistencia a la tracción con el aumento de peso molecular como de las propiedades de flexión en el PLLA. En cambio, en las muestras de PDLLA, la relación entre el aumento de la tracción y las propiedades de flexión se vuelve menos pronunciada cuando el peso molecular es mayor a 45000-50000. En general, en pesos moleculares elevados la variación de las propiedades mecánicas se vuelve menos pronunciada.

En cuanto a la resistencia al impacto, los valores aproximados para el PLLA de baja cristalinidad (3-9%) por el método *Izod* se encuentran en el rango de 2-3 kJ/m^2 . Los valores obtenidos para muestras de mayor cristalinidad (45-70%) varían entre el rango de 3-7 kJ/m^2 . El PDLLA se caracteriza por tener valores menores que van desde 1,5-2 kJ/m^2 . La dependencia de la resistencia al impacto está vinculada al espesor de la muestra. *Grijpma et al.* [31] informó que la resistencia al impacto disminuía de 2,2 a 1,2 kJ/m^2 en cuanto el radio disminuía de 1 a 0,1 mm. De todo esto se deduce que el procesamiento del material tiene un efecto considerable en la resistencia al impacto del PLA. La pérdida de cristalinidad, que se puede producir por el rápido enfriamiento en procesos como el moldeo por compresión, es otro efecto que puede afectar negativamente a los valores de esta propiedad. Esta resistencia también se ve afectada por el peso molecular, a mayor peso mayor es el valor de la resistencia. Por lo tanto, dado que el PLA es un material que se caracteriza por valores relativamente bajos de la resistencia al impacto, el efecto de la cristalinidad y el peso molecular tiene que tenerse en consideración en aplicaciones prácticas.

La dureza *Rockwell* del PLA generalmente oscila entre 70 y 90 según la escala H, y alrededor de 120 según la escala L. La dureza *Rockwell* del PLLA se ve afectada muy poco por la cristalinidad, sus valores varían entre 83-88H para una muestra amorfa y de 82-88H para una muestra semicristalina. El peso molecular no afecta tampoco agresivamente a la dureza. Sin embargo, el efecto de la T_g es más evidente. El PDLLA se caracteriza por tener valores de dureza *Rockwell* menores, que van desde 72-78H. El PLA, al ser un polímero biodegradable, se caracteriza por un alto módulo elástico y una alta dureza. Estas características están relacionadas con su composición química. La presencia de grupos polares vecinos y su distribución regular en forma de éster, afecta a las interacciones físico-químicas entre las cadenas de polímero, lo que reduce la posibilidad de cizalladura de la cadena durante la deformación física. Las interacciones polares entre las cadenas y la consecuente T_g alta son el origen de la dureza del PLA.

4.3. ADITIVOS QUE MODIFICAN LAS PROPIEDADES DEL PLA

El PLLA se caracteriza por unas aceptables propiedades mecánicas, una procesabilidad satisfactoria y su claridad. Sin embargo, su fragilidad es el principal inconveniente para muchas aplicaciones. Para mejorar ésta y otras propiedades el PLA puede ser copolimerizado o bien la adición de un aditivo en pequeñas cantidades (Plastificado). Como el PLLA es un polímero similar al poliestireno, también es relativamente quebradizo y rígido con un valor bajo para la deformación por rotura. El uso de PLA en extrusión para formar películas para embalaje, como para otras aplicaciones, resulta relativamente difícil en comparación a otros polímeros, ya que la película de PLA no tiene una buena tolerancia al desgarro y forma grietas cuando se somete a fuerzas durante la fabricación del envase. Por lo cual es vital mejorar las propiedades del PLA para que pueda competir con otros tipos de productos más flexibles como el polietileno, el polipropileno, el PET o el PVC. La copolimerización del PLA con el comonomero ϵ -caprolactona puede dar lugar a copolímeros blandos. Las mezclas con biomateriales como las resinas termoplásticas de almidón se usan para formar películas de PLA. Sin embargo, la plastificación del PLA mediante el uso de plastificantes biodegradables resulta ser una vía más interesante y práctica para modificar las propiedades mecánicas y térmicas de este polímero. En general, los plastificantes mejoran las características dúctiles del PLA. El uso de la lactida como agente plastificante para el PLLA resulta ser efectivo, pero tiene la desventaja de que se produce una migración rápida debido al bajo peso molecular de este componente, por lo tanto, la plastificación con lactida acelera el envejecimiento del polímero final. La introducción de plastificantes en la formulación de polímeros semicristalinos puede, en principio, reducir la T_g de la fase amorfa y también la T_m de la fase cristalina. Aunque esta temperatura de fusión pueda reducirse no tiene porque afectar significativamente sus propiedades termomecánicas desde un punto de vista práctico, aunque es muy importante evitar deprimir excesivamente este punto de fusión. Así, la correcta elección de un plastificante para el PLA implica tener en cuenta, el aumento de propiedades y al mismo tiempo, que no se vean afectadas su resistencia al calor y su compostabilidad. Un segundo aspecto a considerar, es la caída de la resistencia a la tracción, que se debe minimizar tanto como sea posible. *Labrecque et al. [32]* utilizó como plastificantes ésteres de citrato a diferentes concentraciones de hasta 20-30% en peso. Él y su equipo demostraron la buena miscibilidad de este plastificante y presentaron valores para la resistencia a la tracción y el alargamiento a la rotura de estas mezclas, viéndose un marcado efecto del plastificante en concentraciones del 10% y 30%. (Tabla 7).

	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH (J/g)	Tensile Strength (MPa, Yield)	Elongation at Break (%)
PLA	59.1	145.2	0.79	51.7	7
Triethyl citrate (wt%)					
10	42.1	134.1	0.31	28.1	21.3
20	32.6	130.9	2.86	12.6	382
30	22.0	126.8	7.57	7.2	610
Tributyl citrate (wt%)					
10	40.4	143.1	0.06	22.4	6.2
20	17.6	139.0	19.1	7.1	350
Acetyl triethyl citrate (wt%)					
10	50.8	141.7	0.91	34.5	10
20	30.0	138.1	0.91	9.6	320
30	14.2	131.6	18.34	7.6	228
Acetyl tributyl citrate (wt%)					
10	25.4	139.2	1.4	17.7	2.3
20	17.0	138.9	3.9	9.2	420

Tabla 7-Plastificación del PLA con diferentes concentraciones y ésteres de citrato.[32]

Como era de esperar, todos los plastificantes disminuyen la resistencia a la tracción del PLA significativamente (en aproximadamente un 50%), incluso a 10% concentración, y el deterioro es mayor a concentraciones más altas. En cuanto al alargamiento a la rotura no se observó ningún cambio significativo a porcentajes bajos, pero aumenta significativamente a concentraciones más altas en todos los casos. Datos similares se han publicado mediante el uso de otros plastificantes como la *triacetina* y el *citrato de tributilo*. *Ljunberg et al.* [33] informaron sobre las características del PLA plastificado con estos componentes y mediante la técnica de DMA obtuvieron los resultados presentados en la figura 16.

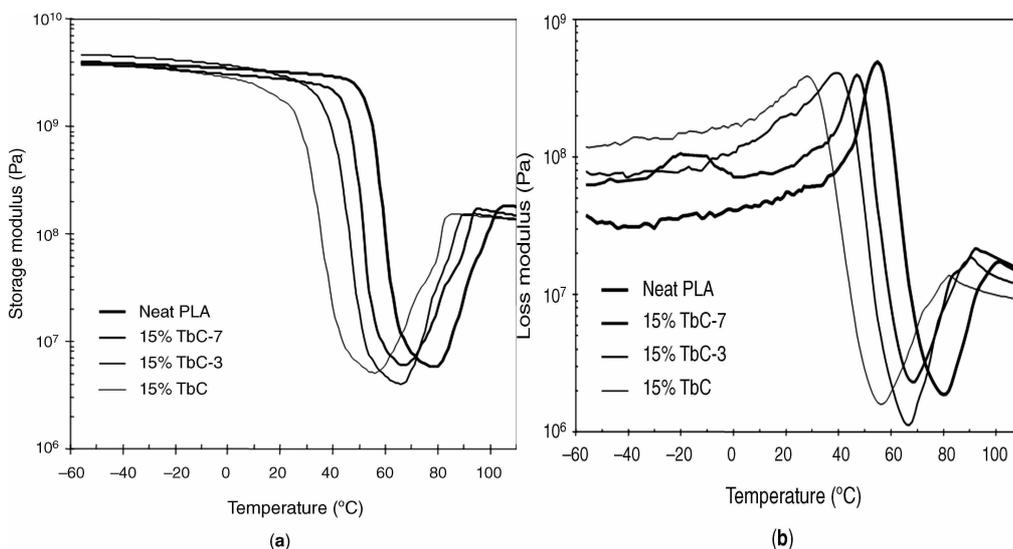


Figura 16. Módulo viscoelástico de almacenamiento y pérdida en función de la temperatura para muestras de PLA plastificadas con citrato de tributilo. [33]

Se puede observar la evolución de los módulos, viscoelástico de almacenamiento y de pérdida, en función de la temperatura del PLA con un 15% de plastificante en peso, donde *TbC*, *TbC-3* y *TbC-7* son, respectivamente, *citrato de tributilo* y *citrato de tributilo oligomérico* obtenido por transesterificación con *dietilenglicol*, con 3 y 7 unidades de repetición. Los termogramas muestran la relajación α (entre 30 y 60°C) de los materiales y los efectos de cristalización en frío (entre 80 y 100°C). Existe una caída de los módulos como en la T_g en los compuestos plastificados frente del PLA puro.

Ésteres de malonato como el *malonato de dietilo bishidroximetil* (DBM) también se han usado como plastificantes para el PLA. En este tipo de mezclas, se observaron decrementos de T_g del PLLA de un valor inicial de 54 a 30°C con un porcentaje en peso de plastificante del 15% y un decremento a 5°C con un 25% de aditivo. A concentraciones del 20-25% se produce una separación de las fases debido a la saturación de la fase amorfa del PLA. Otro problema de esta mezcla se observó en el envejecimiento del polímero, ya que una mezcla con el 15% en peso de DBM después de cuatro meses a temperatura ambiente también condujo a la separación de las fases y la migración del plastificante a la superficie de la película. Los oligómeros de *malonato* preparados por reacción del DBM con *cloruros ácidos*, da lugar a materiales más estables al envejecimiento.

El *polietilenglicol* (PEG) es otro compuesto que ha sido probado como plastificante del PLA. Según *Martín y Averous [34]* la adición de un PEG con peso molecular de 400 *g/mol* reduce el módulo de *Young* elástico (E) del PLLA puro de 2050 a 1488 *MPa* a una concentración del 10% y a 976 *MPa* al 20%. Mientras que el alargamiento a la rotura aumenta desde el 9% inicial hasta el 26% y 160%, respectivamente. *Kowalczyk et al [35]* plastificaron PLA con copolímeros en bloque de *etilenglicol* (EG) y *propilenglicol*. Ellos formularon dos copolímeros en forma de tribloque PEG-PPG-PEG de peso molecular 1100 *g/mol* y 1900 *g/mol* y con contenidos de PEG del 10% y 50% en peso, respectivamente. Hicieron mezclas con PLA con el 10% y 15% de plastificante y hicieron pruebas de temple y recocido. Ellos observaron separación de fases provocada por la cristalización, pero de diferente magnitud según el plastificante utilizado. Se observaban inclusiones distintas, mediante microscopio electrónico de barrido, sólo en los PLA con presencia PPG. La capacidad de estiramiento de los polímeros plastificados mejoró en comparación al PLA puro.

Otro tipo de plastificante utilizado con el PLA para aumentar sus propiedades tanto mecánicas como térmicas que se han estudiado es el *aceite de palma epoxidado* (EPO). Éste se procesa a través de un proceso en solución usando cloroformo como solvente [36]. Las mezclas con EPO mejoraron la flexibilidad del polímero puro, por la existencia de interacción del hidrógeno intramolecular del PLA y el EPO. También se obtuvieron mejoras

en la estabilidad térmica y mejora significativa de las propiedades mecánicas. Las mezclas tenían una buena compatibilidad y se reduce la viscosidad de la mezcla con el aumento de la cantidad de EPO. Por último, se han probado crear copolímeros de PLA con unidades *dimetil fumarato* [37]) y *dimetil naftalato* [38] que aumentan las propiedades termomecánicas del PLA.

4.4. BIODEGRADIBILIDAD Y EFECTOS EN EL MEDIO AMBIENTE DEL PLA

El PLA es un polímero compostable, reciclable y biodegradable. Existen diferentes maneras de degradación del polímero, ya sea vía hidrolítica, térmica, fotoquímica, por radiación, enzimática, o biodegradación. El PLA es sintetizado básicamente a través de la eliminación de una partícula de agua por condensación y por tanto la reacción inversa es susceptible a ocurrir, común en los poliésteres alifáticos. La degradación hidrolítica, su comportamiento, tasa y mecanismo, depende de factores del material tales como el orden molecular y estructural como de la temperatura, *pH* y especies catalíticas (enzimas) que lo conformen. Estos factores se pueden variar para controlar la degradación hidrolítica y, por consiguiente, las propiedades del PLA. Un ejemplo claro, está en los PLA para fines biomédicos, donde los materiales que se usan para estas finalidades deben ser seleccionados y fabricados de acuerdo a una tasa apropiada de degradación hidrolítica para la curación de los órganos. El PLA es biocompatible, es decir no provoca efectos tóxicos ni cancerígenos en tejidos locales y los productos de degradación no interfieren en la curación de tejido. También, la degradación hidrolítica se utiliza para el reciclado de PLA en *ácido láctico*. Para obtener las condiciones óptimas del ácido, se debe seleccionar la tasa mejor para alcanzar la más alta velocidad de reacción, rendimiento y pureza óptica. Esta última, resulta crucial para las propiedades mecánicas del PLA sintetizado a partir de la hidrólisis del ácido láctico recuperado, ya que unas bajas propiedades ópticas bajan las propiedades mecánicas. Por último, la degradación hidrolítica es perjudicial para los productos básicos e industriales de PLA, que se utilizan como alternativa a los provenientes del petróleo, porque ésta produce un rendimiento mecánico reducido.

El PLA se prepara también mediante la polimerización de apertura de anillo de las lactidas, que es un dímero cíclico del ácido láctico. Esta polimerización por apertura de anillo es una reacción de equilibrio en la que la concentración del monómero cíclico depende de la temperatura. Por tanto, las lactidas se regeneran a través de la despolimerización térmica del PLA o degradación térmica. Sin embargo, la reacción térmica real del PLLA resulta ser más compleja, ya que hay cambios en la termodinámica y en las temperaturas de la

reacción de despolimerización. También, la energía de activación de la degradación cambia de forma irregular en un rango de 70-270 kJ/mol . Además se han detectado muchos productos diferentes en este tipo de degradación como los *oligómeros cíclicos* y *diastereoisómeros* provenientes del PLLA. La degradación térmica del PLA, fundamentalmente crea un escisión al azar de la cadena principal y reacciones secundarias de despolimerización. La escisión aleatoria implica la hidrólisis, la degradación oxidativa, la *cis-eliminación* y la transesterificación intramolecular e intermolecular. Casi todos los grupos finales de cadena activos, catalizadores residuales, monómeros residuales y otras impurezas mejoran la degradación térmica del PLA. Esto implica, que en un posterior reproceso del PLA para la fabricación de productos industriales a altas temperaturas, se produzca un a reducción no deseada del peso molecular.

En general, la mayoría de los materiales poliméricos muestran un comportamiento de degradación cuando se exponen a la luz y a la radiación, dando como resultado decoloración y/o aumento de la fragilidad a fractura. Estos es debido a que los enlaces químicos de la cadena polimérica absorben la energía de la luz, lo que provoca reacciones químicas tales como la escisión de la cadena principal, reticulación, oxidación o escisión de enlaces. La fotodegradación de los materiales poliméricos es al aire libre, especialmente acelerada por la intensidad del sol que incluye una longitud de onda invisible y una energía de radiación UV, que degradan los polímeros. Para paliar este tipo de degradación, hoy en día, es común el uso de fotoestabilizadores e inhibidores que se mezclan con la matriz del polímero, y así evitar su degradación. Sin embargo, la fotodegradación puede aplicarse también activamente en productos tales como las resinas fotosensibles o en la fotolitografía (modificaciones de la superficie de fotoirradiación), para desarrollar nuevos materiales poliméricos fotofuncionales. El PLA es un polímero fotodegradable, y por tanto ha de ser aditivado para mejorar su resistencia fotoquímica.

La degradación enzimática ideal es la causante de la degradación de un material completamente a CO_2 y H_2O por la acción de microorganismos. Un material degradable se puede definir como un material, que sometido a la degradación en un grado específico durante un tiempo determinado medidos por los métodos estándares de ensayo. Un plástico compostable es un polímero que experimenta la degradación por procesos biológicos durante el proceso de compostaje para producir CO_2 , H_2O y compuestos inorgánicos. Su biomasa no ha de tener una tasa considerable de materiales visualmente distinguibles o residuos tóxicos. Los plásticos biodegradables tiene que ser aptos para su uso en medios naturales (usos agrícolas, materiales de pesca, fines civiles, de ingeniería y construcción, productos de ocio, etc.), en situaciones donde su recuperación y reutilización sea difícil y donde el compostaje de los residuos orgánicos es efectivo (envases de alimentación, productos higiénicos, etc.) y en materiales con características específicas tales como la liberación lenta, la retención de agua, la baja permeabilidad al O_2 o la baja

temperatura de fusión (usos biomédicos, etc.). Los ensayos de biodegradación se clasifican en tres grupos: degradación por el medio ambiente, la degradación microbiana y la degradación enzimática. La primera es evaluada sobre la base de biodegradación del material por la medición de los cambios en la pérdida de peso, resistencia a la tracción y morfología de la superficie en diferentes condiciones ambientales. La segunda se evalúa mediante la *demanda bioquímica de oxígeno* (DBO), por mediciones de pérdida de peso y por la cantidad y tipo de microorganismos utilizados. La tercera se controla por la cantidad de enzimas que secretan los microorganismos al degradar el material. Los principales componentes de los plásticos biodegradables son *polisacáridos*, *poliésteres* y *poliamidas* que son hidrolizados por enzimas específicas tales como el *glicosil hidrolasas*, *hidrolasas de ésteres* e *hidrolasas peptídicas*, respectivamente. En cuanto al PLA, pocos estudios han tratado el tema de enzimas específicas para este tipo de polímero. *Fukuzaki et al.* [39] informó que la hidrólisis del PLA se aceleraba en presencia de enzimas específicas y la degradación enzimática más rápida de los estereocopolímeros se observó en el PDLLA con 50% de *L*-Láctico (meso). La degradación enzimática se puede controlar por medio de la pérdida de peso del polímero, la densidad óptica en suspensiones del polímero, la valoración de material polimérico soluble en agua, la medición del peso molecular, los cambios en las propiedades físicas y ópticas, y los cambios morfológicos superficiales. Estos métodos se centran en el material polimérico en sí.

Los plásticos biodegradables son aquellos en los cuáles se produce una degradación por la acción, de forma natural, de microorganismos tales como bacterias, hongos y algas. Aunque el PLLA es un polímero sintético, es considerado un plástico renovable y de base biológica, ya que su materia prima, el *ácido láctico*, se sintetiza a partir de la biomasa o por recursos renovables tales como los azúcares y el almidón. La biodegradabilidad del PLA varía en función del entorno al que es expuesto. En el cuerpo humano y animales, el PLA es fácilmente degradado por hidrólisis y los oligómeros solubles formados son metabolizados por las células. Cuando el polímero es expuesto al medio ambiente natural, se hidroliza en oligómeros de bajo peso molecular. Las zonas cristalinas del PLLA son muchos más resistentes a la degradación que las zonas amorfas, por tanto, la tasa de degradación disminuye con la cristalinidad.

5. ESTUDIO EXPERIMENTAL

5.1. OBJETIVO

Este PFC, forma parte de un proyecto mayor basado en la preparación de nuevos copolímeros del PLA. El objetivo de este PFC es la modificación de las propiedades térmicas del PLA mediante la adición de compuestos que sean capaces de aumentar la temperatura de transición vítrea (T_g), sin que se vean afectadas significativamente sus propiedades mecánicas y de biodegradabilidad. Para ello, se realiza una copolimerización de una muestra de PLA con diferentes aditivos en masa. El estudio preliminar se realiza con diferentes tipos de aditivos, y según los resultados obtenidos se centrará en los que sean más adecuados para el objetivo principal. Los copolímeros obtenidos se seguirán con técnicas como la cromatografía GPC para la determinación de pesos moleculares, DSC, RMN, etc. Una vez escogido los aditivos que se adapten al objetivo del estudio, se realizará una serie de experimentos para ver como afecta la cantidad de aditivo añadido en las propiedades finales del copolímero.

5.1.1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El procedimiento experimental que se utilizará se basa en estudios del PLA previamente realizados en el marco del proyecto de investigación *REX-PLA (MAT2010)*. Los antecedentes más significativos se encuentran en los resultados de *Darwin et al.* [40] que realizaron ensayos sobre la adición de unidades de *5-tert-butilisoftálico (tBIA)* en PET. Ellos procesaron el copolímero en dos fases: una primera de preparación del polímero de condensación con partes de monómero *tert-butílico* y una segunda de copolimerización del polímero formado con diferentes cantidades de monómero *tert-butílico*. En la primera, se polimerizaba directamente en un tubo de ensayo con agitación mecánica y con presencia de nitrógeno para eliminar tanto la posible humedad presente que degrada el PET como la presencia de O_2 , que colorea las muestras a altas temperaturas. Se realizaba el proceso con una toma de destilación al vacío. La transesterificación se hacía durante unas tres horas a 190°C y dos horas a 220°C . La posterior reacción de policondensación se realizaba durante 40 min a 220°C a $10\text{-}20 \text{ mbar}$, que posteriormente se elevaba a 270°C a $0.5\text{-}1 \text{ mbar}$ durante 20 min . Las muestras se enfriaban a temperatura ambiente a presión atmosférica con presencia de N_2 . El sólido obtenido se disuelve en *cloroformo/TFA 8/1 v/v*.

El polímero obtenido se precipitaba por filtrado con *diétiléter* frío, y posteriormente era lavado con *metanol* y *diétiléter*. Por último se secaban los films a 60°C bajo presión reducida. Para la polimerización utilizaron como catalizador *titanato de tetrabutilo* (TBT) en una proporción de 0,6 *mmol* por mol de monómero. La segunda etapa de formación del copolímero consistía en que a alta temperatura y vacío (para eliminación de *etilenglicol*), se realizaba en un tubo con agitación, vacío y nitrógeno, calentando a 190-220°C hasta completa disolución de los componentes. Las proporciones utilizadas iban desde el 95/5 hasta 25/75 (Polímero /tBIA). En nuestro caso, como el polímero inicial (PLA) ya lo tenemos polimerizado en granzas, la etapa experimental se basa en la segunda etapa.

Las mezclas entre los aditivos propuestos y el PLA se realizan en disolución. Para ello, utilizamos el *tetrahidrofurano* (THF) porque es un disolvente dipolo aprótico protófilico (capaz de aceptar protones, dados los pares de electrones no compartidos del átomo de oxígeno que le dan características de base de *Lewis*), moderadamente polar que es capaz de disolver un amplio rango de compuestos, entre ellos el PLA. Este disolvente es un compuesto orgánico heterocíclico y su estructura es la siguiente:

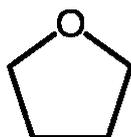


Figura 17- Molécula de tetrahidrofurano

Las etapas del proceso experimental se detallan a continuación.

- 1- Disolución PLA en THF, se deja con agitación magnética a velocidad 3 durante 48 horas.
- 2- Diluciones con muestras problema en 10 ml de disolución de PLA/THF (aproximadamente 1 g de PLA) se mezcla con los aditivos. Se añade 0,1 g de cada uno de los reactivos a estudio y se agita la mezcla en un vial hasta completa disolución.
- 3- Se expande en un vidrio la mezcla y se deja evaporar el THF durante 24 horas para obtener un film, en una campana extractora.
- 4- Se guardan una muestra del film referencia sin aditivos (blanco) y una de cada uno de las mezclas de polímero/aditivo como referencia. El resto de producto se destinará para la copolimerización.

- 5- Se pesan en diferentes tubos de ensayo las muestras de film aditivado y se etiquetan adecuadamente.
- 6- Copolimerización a 160 °C durante 10 minutos del film aditivado directamente en el tubo de ensayo, en presencia de catalizador y nitrógeno.
- 7- Se pesan los tubos de ensayo para ver si existe degradación de los productos durante el proceso de polimerización.
- 8- Se disuelve el copolímero en THF completamente, en los tubos de ensayo, con agitación si hiciese falta.
- 9- Se expande la mezcla de copolímero/THF en un vidrio para dejar evaporar el THF, durante al menos 24 horas.
- 10- Se obtiene el film final, se guarda en un vial y se etiqueta adecuadamente.

Una vez obtenido los films para el estudio, se realizan el análisis de las muestras por diferentes técnicas. En primer lugar se utilizará la **cromatografía de permeación por gel** (GPC), que también es conocida como cromatografía de exclusión por tamaños (SEC), para ver la distribución de peso moleculares del copolímero, que nos servirá como primera guía sobre si no se degrada el polímero con la temperatura de copolimerización, y para diferenciar la simple mezcla de PLA y aditivo con la muestra copolimerizada. En segundo lugar, tras escoger los plastificantes más adecuados, se realizarán DSC para ver como afecta a las propiedades térmicas y RMN al protón y al carbono 13, que nos servirá para ver si se ha habido proceso de copolimerización.

5.2. MODIFICACIÓN MEDIANTE COMPONENTES QUE VARIAN LAS PROPIEDADES TÉRMICAS

Para la modificación de las propiedades térmicas de un polímero, como se ha visto en la primera parte de este proyecto, hace falta la adición de unas pequeñas moléculas u otro tipo de polímeros, que afecten a las estructura, morfología, conformación, peso molecular, etc. del polímero inicial. En algunos casos esta adición o copolimerización provocará un aumento en sus propiedades mecánicas como en las térmicas, pero otras veces, estas dos propiedades se verán diferentemente influenciadas. Normalmente la adición de moléculas pequeñas influye en la disminución de las propiedades térmicas. En nuestro caso, es interesante un aumento de la T_g , ya que el aumento de esta temperatura hace que el

polímero final pueda aguantar mejor aplicaciones usuales que se encuentran a temperaturas altas, como puede ser el envasado de agua hirviendo. La adición de grupos laterales o que den flexibilidad hacen bajar T_g , en cambio grupos que aumenten la rigidez de la cadena, que aumenten las fuerzas constitucionales de la cadena polimérica o que restrinjan el movimiento de la cadena hacen aumentar la transición vítrea. Los tipos de grupos que sean capaces de cumplir estas características son grupos voluminosos que sean capaces de restringir el movimiento molecular actuando como **impedimento estérico**, tales como grupos aromáticos o grupos *tert-butílicos*.

El grupo *tert-butilo* es un sustituyente que restringe la movilidad molecular alterando significativamente el volumen libre que afectan a las propiedades del polímero. Según los estudios de *Nogales, Sanz* y otros [41] la introducción de este tipo de cadenas en cadenas de poliéster modifican el comportamiento del polímero, en particular las relajaciones primarias (α) y secundarias (β) del poliéster. Este cambio en estas relajaciones afecta directamente al comportamiento de la T_g , provocando que un aumento de ésta. Inicialmente el fenómeno de la T_g de los polímeros era estudiado teniendo en cuenta solo la relajación α atribuida a los movimientos de la cadena principal del polímero y que sigue un comportamiento marcado por la ecuación de *Arrhenius* [42]:

$$\tau\beta = \tau^\infty \exp(Ea/RT) \text{ donde } \tau\beta \text{ es el tiempo de relajación } \beta, \tau^\infty \text{ es el factor pre-exponencial, } Ea \text{ es la energía de activación y } R \text{ es la constante del gas.}$$

En cambio, gracias a las técnicas actuales existentes, recientes estudios han demostrado que la *relajación* β , atribuida a los movimientos de los grupos colgantes del polímero, pueden afectar decisivamente a esta T_g . El efecto de la *relajación* α comienza a ser importante a altas temperaturas y exhibe una dependencia clara de la cantidad de grupos *tert-butilos*. También a estas temperaturas se observa la contribución de la *relajación* β que del mismo modo que la α queda afectada por la presencia de grupo *tert-butilos*, ya que según las conclusiones de *Nogales* [41], estos grupos modifican la energía de activación de los movimientos que implican la unidad aromática de los poliésteres. *Kint* y colaboradores [43] utilizaron unidades de *5-tert-butil isoftálicas* en sus estudios, comprobando que la temperatura T_g , aumentaba con el incremento de estas unidades en la copolimerización con PET. Su estudio se basó en copolímeros con proporciones entre 95/5 y el 25/75 preparados por policondensación en dos pasos. Observaron que la temperatura de fusión y la cristalinidad de las mezclas, decrecieron cuando existe un mayor contenido de unidades *tert-butílicas*, pero al mismo tiempo la T_g del PET aumentaba desde 82°C hasta 99°C del copolímero. En la comparativa, mediante la difracción rayos X, pudieron ver que ambos polímeros tenían similar estructura cristalina, aunque las unidades *tert-butílicas* quedaron excluidas de la red cristalina formada. En cambio, la estructura del homopolímero

de *5-tert-butil isoftálico*, también cristalino, ésta difería de la red final formada por el copolímero.

Por otro lado, la cristalinidad afecta fuertemente a la relajación α , así que un polímero de mayor ordenamiento molecular adquiere un aumento en su temperatura de transición vítrea, dándole al polímero mejor resistencia, ya que se disminuye la movilidad de las cadenas amorfas del polímero. Pero al mismo tiempo, ese aumento de cristalinidad puede desembocar en aumentar la fragilidad del plástico debido a la falta de zonas amorfas que den dureza al polímero. La presencia de grupos del *ácido isoftálico* aplicados en poliésteres como el PET, producen una represión considerable sobre el ratio de cristalización y restringen la ocurrencia de cristalinidad en composiciones de ácido menores al 20% en *mol*, debido a la perturbación estérica que genera el grupo aromático en el poliéster [43]. Contrariamente, estas unidades provocan en el polímero T_m y T_g más bajas que el PET con la consecuente pérdida de las ventajas que tiene este tipo de plástico. En cambio, otros estudios han mostrado un aumento de esta T_g , pese a una disminución de la cristalinidad, sobre la del PET utilizando unidades de *ácido 5-nitroisoftálico* [44]. La presencia del grupo *nitro* en la molécula *isoftálica* dificulta la rotación a lo largo de la cadena polimérica así como incrementa las fuerzas intermoleculares cuantificadas por la energía de cohesión. El grupo *tert-butilo*, por su volumen, funciona con un efecto parecido al grupo nitro, y resulta ser un medio eficaz para cambiar las propiedades del polímero que estén relacionadas directamente con la movilidad molecular, afectando directamente al valor de la T_g de los polímeros por condensación como poliésteres, poliámidas o poliuretanos, así como agente depresivo de la T_m y cristalización de los productos anteriores. Otro gran efecto de este grupo, es la reducción de la sensibilidad a la humedad y el incremento de la resistencia térmica. Se realizaron una serie de pruebas añadiendo este grupo en diferentes poliarilatos y poliarilamidas, observándose que todos los polímeros que lo contenían eran amorfos y mostraban una solubilidad mejorada en gran medida, y al mismo tiempo, propiedades térmicas y mecánicas convencionales [45][46]. Una de las conclusiones de este estudio es que los cambios producidos en estos polímeros son debido a los cambios producidos en la interacción intermolecular e intramolecular causados por la voluminosidad del grupo *tert-butilo*. Otros compuestos utilizados para aumentar la T_g mediante copolimerización son el *dimetil fumarato* [37] y *dimetil naftalato* [38].

5.2.1. ADITIVOS SELECCIONADOS

Como uno de los objetivos de este PFC es encontrar especies que puedan aumentar la T_g sin que afecten notoriamente a las propiedades finales del plástico, se han elegido una serie de aditivos que puedan cumplir las perspectivas, que puedan reaccionar con el PLA correctamente (por ello todos se encuentran en su forma ácida, ya que el PLA es un

poliéster y reacciona por condensación) y que aporten impedimentos estéricos al copolímero final. En primer lugar, se escogió el *ácido 5-tert-butil isoftálico (5tBIF)* basándonos en los buenos resultados obtenidos con PET [41]. También se han hecho pruebas con el *dietil fumarato (DEF)*, el *ácido 2,2-dimetil-3-hidroxiopropionico (DMHprop)*, el *dietil-L(+)-Tartrato (DE-L-T)*, el *ácido S-mandélico (S-Mand)*, el *ácido R-mandélico (R-Mand)*, una mezcla de *dicloruro de ácido tereftálico y 1,4-butanodiol (Mezcla1)* y otra de *dicloruro de ácido isoftálico y 1,4-butanodiol (Mezcla2)*.

El 5tBIF es un diácido con fórmula molecular representada en la figura 18. Su peso molecular es de 222,24 *g/mol* y su número CAS es 2359-09-3.

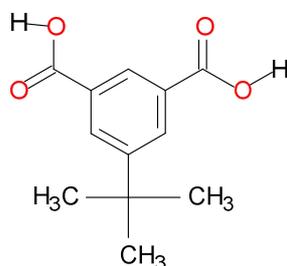


Figura 18- Molécula de ácido 5-tert-butil isoftálico

El DEF es compuesto con fórmula molecular como la de la fig.19. Su peso molecular es de 172.18 *g/mol* y su número CAS es 623-91-6.

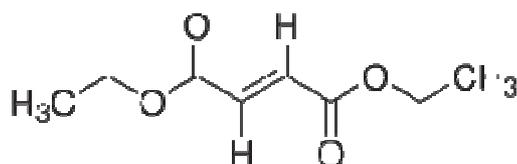


Figura 19- Molécula de dietil fumarato.

El DMHProp es un ácido con peso molecular 118,134 *g/mol* y número CAS 4835-90-9. Su fórmula molecular se representa en la fig.20.

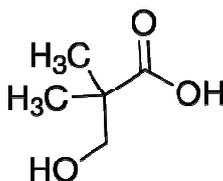


Figura 20- Molécula de ácido 2,2-dimetil-3-hidroxiopropionico.

EL DE-L-T tiene un peso molecular de 206,19 *g/mol* y su nº CAS es 87-91-2. Su fórmula molecular se refleja en la fig.21.

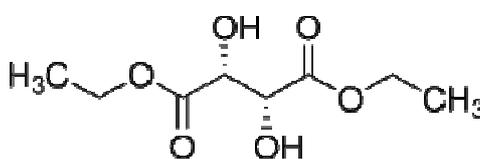


Figura 21- Molécula de dietil-L-tartrato.

Los ácidos R-mandélico y S-mandélico son estereoisómeros entre sí. Su peso molecular es de 152,15 *g/mol* y sus nº CAS son 611-71-2 y 17199-29-0, respectivamente.

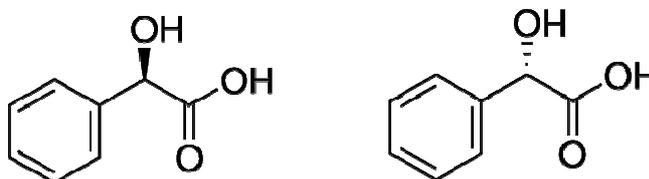


Figura 22- Molécula de ácido R-mandélico y ácido S-mandélico.

La representación molecular de los *dicloruros del ácido tereftálico* y del *ácido isoftálico* y del *1,4-butanodiol* se representa en la fig.23. El peso molecular es de 203.02 *g/mol* para los ácidos y de 90,12 *g/mol* para el *diol*. Sus nº CAS son 100-20-9, 99-63-8 y 110-63-4, respectivamente. Se reacciona el diol con el dicloruro para formar un diácido capaz de copolimerizar con el PLA. Se desprende ácido clorhídrico en la condensación. Se hace a pequeña escala para evitar problemas con este producto de la destilación. La condensación es *in situ* con la copolimerización.

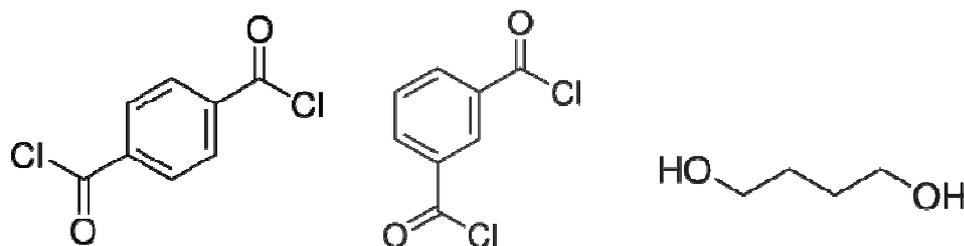


Figura 23- Moléculas de dicloruro de ácido tereftálico, dicloruro de ácido isoftálico y 1,4-butanodiol.

5.3. RESULTADOS Y TÉCNICAS DE SEGUIMIENTO

En el siguiente apartado se detallan los resultados obtenidos en las diferentes experiencias realizadas con el PLA. En primer lugar se realizaron las mezclas de polímero y los diferentes tipos de aditivos y se etiquetaron según queda reflejado en la tabla 8. La muestra pura de PLA recibió el número 0 y también fue disuelta en THF y desecada posteriormente para obtenerla en forma de film.

MEZCLA EN DISOLUCIÓN THF				
EXP	BASE (g PLA)	TIPO DE ADITIVO	ADITIVO (g)	ASPECTO FILM
0	1	<i>sin</i>	0	Film transparente
1	1	<i>Dietil fumarato</i>	0,1	Film con trazas blancas y partes transparentes
2	1	<i>Ácido 5-Tert-butil isoftálico</i>	0,1	Film con trazas blancas y partes transparentes
3	1	<i>Ácido 2,2-dimetil-3-hidroxipropionico</i>	0,1	Film transparente con pequeñas trazas blancas
4	1	<i>Dietil-L(+)-Tartrato</i>	0,1	Film transparente con alguna zona más opaca
5	1	<i>Ácido S-Mandélico</i>	0,1	Film transparente con pequeñas zonas amarillas

6	1	Ácido R-Mandélico	0,1	Film transparente con pequeñas zonas amarillas
7	1	Mezcla de cloruro de ácido tereftálico y 1,4 butanodiol	0,1	Film con trazas blancas y partes transparentes
8	1	Mezcla de cloruro de ácido isoftálico y 1,4 butanodiol	0,1	Film con trazas blancas y partes transparentes

Tabla 8- Aditivos utilizados para copolimerizar el PLA.

Una vez obtenidos los films de cada una de las referencias, se procedió a poner una cierta cantidad en diferentes tubos de ensayo, que fueron tarados previamente, a los cuáles se les añadió una gota de catalizador TBT. Una vez pesados los tubos con muestra, se procedió a la copolimerización a $160^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$ durante 10 minutos con presencia de nitrógeno. Una vez enfriadas las muestras, se volvieron a pesar para detectar la posible degradación de la muestra por el efecto de la temperatura, obteniéndose los resultados reflejados en la tabla 9:

EXP	PESO TUBO (g)	PESO MUESTRA (g)	PESO TRAS REACCIÓN (g)	PERDIDAS (g)
0	7,701	7,747	7,738	0,009
1	7,649	7,717	7,708	0,009
2	7,679	7,781	7,773	0,008
3	7,659	7,74	7,732	0,008
4	7,721	7,748	7,739	0,009
5	7,67	7,745	7,739	0,006
6	7,675	7,802	7,795	0,007

Tabla 9- Pesos de la muestras antes y después de la copolimerización.

Como se observa, existen unas pequeñas pérdidas, probablemente debidas a la degradación del catalizador tras el efecto de la temperatura ya que este se degrada tanto por la humedad como por el efecto del calor. Cabe decir, que no se realizó la primera copolimerización para las muestras 7 y 8, aunque posteriormente si fueron analizadas. En la siguiente etapa del proceso, se realizó la disolución del producto copolimerizado en THF

para obtener el copolímero en forma de film, una vez secado a temperatura ambiente durante 24 horas. En la tabla 10, se describe en aspecto del producto final obtenido.

EXP	ASPECTO FILM FINAL
P0	Plástico ceroso con color amarillo-verdoso
P1	No forma film. Plástico algo ceroso amarillo-verdoso más endurecido que 0
P2	Film transparente muy fino
P3	Film transparente muy fino
P4	Trazas blancas de polímero y algo de film transparente
P5	Polvo blanco-amarillento, no forma film
P6	Polvo blanco-amarillento, no forma film

Tabla 10- Aspecto de los copolímeros obtenidos.

Como se puede observar, no todos los copolímeros formaron film, ya que aparentemente se produce un aumento de la dureza de la muestra que no permitía extraerlo del cristal de desecación en forma de film, sino en forma de pequeñas fibras y polvo. En el siguiente paso se realizó la cromatografía GPC de cada unas de las muestras producidas, tanto en su forma de mezcla sin copolimerización como en su forma copolimerizada.

La cromatografía GPC es una herramienta útil para la determinación de los pesos moleculares del un polímero. Se realiza la separación de los compuestos por afinidad química sobre una fase estacionaria. Las moléculas del polímero analizado se encuentran en disolución, en nuestro caso del *1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol*, en una proporción de 0,001 g de muestra en 10 ml de disolvente. La columna de gel utilizada esta recubierta de teflón, que hace que sea más eficaz la separación de moléculas por tamaño como al mismo tiempo la protege del desgaste producido por el paso del disolvente. El mecanismo de separación consiste en la capacidad que tienen las distintas moléculas del polímero en pasar o no entre los poros del gel que llena la columna. Las moléculas pequeñas que pasan a través de los poros ven incrementado su tiempo de retención, mientras que las moléculas grandes (polímero) pasan a tiempos menores. Estos tiempos se representan en un cromatograma que sirven para medir la distribución de tamaños moleculares de la muestra. Este método es indirecto, por lo que necesita de un calibrado previo con muestras de peso molecular conocido. El análisis cromatográfico se puede realizar mediante

detectores que miden el índice de refracción como el UV-visible. Una vez pasado las muestras los cromatogramas resultantes obtenidos se pueden observar en el anexo del proyecto. Los valores de la distribución de pesos moleculares en número (M_n), en masa (M_w), polidispersidad (D) y peso molecular de permeación del polímero (M_p) se ven reflejados en la tabla 11.

Ensayo	Producto	M_n	M_w	D	M_p
0	PLA	117320	318890	2,7181	157370
1	PLA + DEF	182440	380360	2,0792	255440
2	PLA + 5tBIF	60063	162070	2,6983	78627
3	PLA + DMHprop	51393	172750	3,3613	82644
4	PLA + DE-L-T	115550	352190	3,048	184700
5	PLA + S-Mand	31878	96102	3,0147	53226
6	PLA + R-Mand	32961	104660	3,1752	56919
7	PLA + Mezcla1	62620	223770	3,5735	131480
8	PLA + Mezcla2	69120	178200	2,578	95938
P0	PLA polimerizado	54688	169810	3,1050	83329
P1	1 polimerizado	153840	309880	2,0143	217280
P2	2 polimerizado	118650	260690	2,197	174280
P3	3 polimerizado	39074	95040	2,4323	60822
P4	4 polimerizado	33925	200690	5,9155	62864
P5	5 polimerizado	25881	66527	2,5705	43296
P6	6 polimerizado	24435	60512	2,4765	46853

Tabla 11- Distribución de pesos moleculares mediante GPC.

En este caso esta técnica es interesante para ver si existe degradación del polímero tras la copolimerización como para ver si se forma un copolímero de alto peso molecular.

Posteriormente se realizaron pruebas similares cambiando la cantidad de aditivo añadido. En primer lugar se realizaron las pruebas etiquetadas como **A**, donde se añadió la mitad de aditivo que en las pruebas iniciales, es decir 0,05 g (5% de aditivo) por cada gramo de PLA. Por otro lado, en las pruebas **B** se añadió el doble de aditivo, 0,2 g (20%), por cada gramo de PLA. En la tabla 12, 13 y 14 se detallan la información precedente para estas pruebas.

EXP	BASE (g PLA)	TIPO ADITIVO	ADITIVO (g)	ASPECTO FILM
1A	1	Dietil fumarato	0,055	Film transparente
2A	1	Ácido 5-Tert-butil isoftálico	0,051	Film blanquinoso
3A	1	Ácido 2,2-dimetil-3-hidroxiopropionico	0,053	Film transparente con trazas blancas
4A	1	Dietil-L(+)-Tartrato	0,051	Film transparente
5A	1	Ácido S-Mandélico	0,054	Film blanquinoso-azulado
6A	1	Ácido R-Mandélico	0,052	Film transparente blanquinoso
7A	1	Mezcla de cloruro de ácido tereftálico y 1,4 butanodiol	0,025/0,5	Film blanquinoso con zonas duras
8A	1	Mezcla de cloruro de ácido isoftálico y 1,4 butanodiol	0,025/0,5	Film transparente blanquinoso
1B	1	Dietil fumarato	0,203	Film blanco más duro y se rompe fácilmente
2B	1	Ácido 5-Tert-butil isoftálico	0,201	Rígido, no forma film. Blanco en forma de hilachas
3B	1	Ácido 2,2-dimetil-3-hidroxiopropionico	0,198	Transparente ligeramente rígido
4B	1	Dietil-L(+)-Tartrato	0,211	Film transparente con trazas blancas
5B	1	Ácido S-Mandélico	0,204	Film blanco-transparente algo rígido
6B	1	Ácido R-Mandélico	0,197	No film, rígido, hilachas blancas

7B	1	Mezcla de cloruro de ácido tereftálico y 1,4 butanodiol	0,2/0,2	Film blanco con textura de telaraña
8B	1	Mezcla de cloruro de ácido isoftálico y 1,4 butanodiol	0,2/0,2	Film blanco con textura de telaraña

Tabla 12- Pruebas de copolimerización con el 5 y el 20% de cada uno de los aditivos.

EXP	PESO TUBO (g)	PESO MUESTRA (g)	PESO TRAS REACCIÓN (g)	PERDIDAS (g)
1A	7,7	7,713	7,704	0,009
2A	7,733	7,752	7,745	0,007
3A	7,7	7,713	7,705	0,008
4A	7,664	7,676	7,668	0,008
5A	7,772	7,779	7,768	0,011
6A	7,67	7,69	7,682	0,008
7A	7,655	7,676	7,666	0,01
8A	7,65	7,672	7,663	0,009
1B	7,685	7,69	7,682	0,008
2B	7,694	7,706	7,692	0,014
3B	7,704	7,73	7,724	0,006
4B	7,649	7,674	7,663	0,011
5B	7,688	7,705	7,693	0,012
6B	7,656	7,678	7,671	0,007
7B	7,736	7,763	7,752	0,011
8B	7,676	7,726	7,719	0,007

Tabla 13- Pesos de las muestras antes y después de la copolimerización para 5 y 20%.

EXP	ASPECTO FILM
1A	Film transparente blanquinoso que se rompe con facilidad
2A	No forma film, polvo blanquinoso-verdoso
3A	Polvo marrón -verdoso translúcido
4A	Más ceroso, polvo amarillento
5A	Hilos de film blanquinoso
6A	Film transparente blanquinoso ligeramente azulado
7A	Film blanquinoso algo más rígido
8A	Polvo amarillento algo menos rígido
1B	Film transparente blanquinoso
2B	Film blanco, rígido que se rompe con facilidad
3B	Polvo blanco
4B	Hilos de film más esponjosos, transparentes blanquinosos
5B	Polvo opaco blanco
6B	Polvo gris-blanquinoso
7B	Textura cerosa, hilos de film blanquinosos
8B	Textura cerosa, hilos de film blanquinosos

Tabla 14- Aspectos para los copolímeros obtenidos para 5 y 20%.

La coloración de los films formados puede ser debida a la degradación por la alta temperatura. Para estas pruebas también se obtuvieron sus cromatogramas (anexos) correspondientes y de allí se extrajeron los resultados presentados en la tabla 15.

Ensayo	Producto	Mn	Mw	D	Mp
A1	PLA + DEF	78164	134610	2,9372	128490
A2	PLA + 5tBIF	145720	439680	3,3507	325440
A3	PLA + DMHprop	136050	457070	3,0173	281870
A4	PLA + DE-L-T	116770	424090	3,632	265970
A5	PLA + S-Mand	58325	213850	3,6666	123040
A6	PLA + R-Mand	94757	288870	3,0485	183130
A7	PLA + DclT + BD	62060	172400	2,7779	98344
A8	PLA + DclI + BD	98997	310660	3,138	199000
PA1	A1 polimerizado	74399	242990	3,2661	151350
PA2	A2 polimerizado	31064	13126	3,25	107200
PA3	A3 polimerizado	70433	1789200	2,5105	72377
PA4	A4 polimerizado	Degradado no se observa pico polímero			
PA5	A5 polimerizado	21974	43502	1,9797	34321
PA6	A6 polimerizado	16224	36675	2,2606	30567
PA7	A7 polimerizado	27133	58908	2,171	43655
PA8	A8 polimerizado	8601,8	16872	1,9615	14982
B1	PLA + DEF	63888	205820	3,2216	97535
B2	PLA + 5tBIF	83678	276000	3,2969	168570
B3	PLA + DMHprop	73414	221840	3,0218	153890
B4	PLA + DE-L-T	84859	229540	2,7056	146410
B5	PLA + S-Mand	69144	114980	1,6513	89043
B6	PLA + R-Mand	50993	108110	2,1206	75448

B7	PLA + DcIT + BD	110430	238320	2,1582	151370
B8	PLA + DcII + BD	87690	219470	2,5028	144050
PB1	B1 polimerizado	48595	174470	3,5902	85418
PB2	B2 polimerizado	84235	210920	2,5039	139340
PB3	B3 polimerizado	4471,8	11771	2,6323	9952,1
PB4	B4 polimerizado	8795,3	88089	9,197	24031
PB5	B5 polimerizado	13091	26901	2,055	27215
PB6	B6 polimerizado	15669	27790	1,7736	24231
PB7	B7 polimerizado	Degradado no se observa pico polímero			
PB8	B8 polimerizado	Degradado no se observa pico polímero			

Tabla 15- Distribución de pesos mediante GPC para 5% y 20%.

En las pruebas PA4, PB7 y PB8 no se observó pico de polímero en los cromatogramas, posiblemente por la degradación producida por la temperatura, por lo que no se obtuvieron resultados relevantes en la distribución de pesos para estos ensayos. Basándose en los resultados de la cromatografía GPC, se hizo una criba de los aditivos que no degradan el PLA y que potencialmente puedan cumplir el requisito de aumentar la T_g . Para ello, se observaron y compararon las parejas de polímero en mezcla y polímero-aditivo copolimerizado. Para este caso, es interesante observar que no hay una disminución del peso molecular del PLA tras pasar por la etapa de copolimerización a alta temperatura, ya que este efecto implica una posible degradación del polímero o una mala copolimerización con el aditivo. El peso molecular de permeación del polímero es una buena referencia para comparar. Así, un ejemplo es el PLA con el 5tBIF, donde en los primeros ensayos vemos un aumento del M_p de 78627 g/mol a 174286 g/mol , una vez copolimerizado. En el caso del PLA puro (fig.24) vemos una disminución del M_p de 157370 a 83329 g/mol debido seguramente a la degradación del PLA con la temperatura, por lo que se puede estimar que la adición del aditivo en este caso, ya está ayudando a la resistencia a la degradación por el efecto de la temperatura. Además se observa en el gráfico un aumento del tiempo de retención entre los picos del polímero en las prueba 0 y la P0, lo que implica la disminución del peso molecular del PLA tras la prueba. Como se ve en el cromatograma del PLA con el 5tBIF (fig. 25 y 26) ese aumento de peso molecular máximo deja entrever que la copolimerización se ha realizado correctamente porque se observa una especie de alto

peso molecular clara a tiempos de retención entre 10 y 15, aunque también se observa una gran señal a tiempos menores (17-20) que representan las partículas pequeñas de aditivo sin copolimerizar.

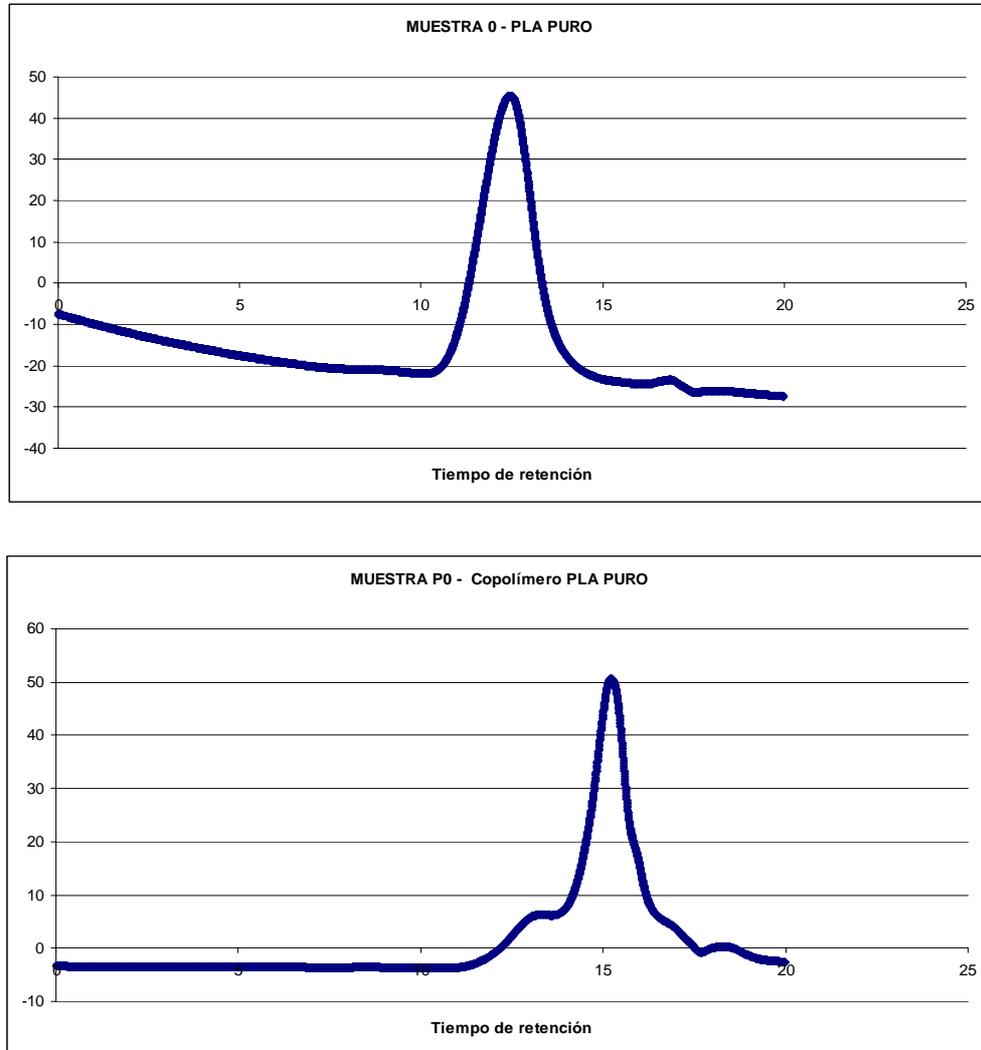


Figura 24- Cromatogramas del PLA puro y el PLA expuesto a temperatura.

En la siguiente gráfica se representaron los resultados obtenidos para las primeras experiencias con el 10% de aditivo añadido. En esta se puede observar que en casi todos los casos el M_p es menor tras polimerizar menos en el copolímero con 5tBIF, como comentamos anteriormente. Para nuestro estudio es importante que no haya una caída exagerada del peso molecular del polímero, por lo que estos primeros datos nos sirve para detectar y elegir los pares polímero-aditivo más interesantes.

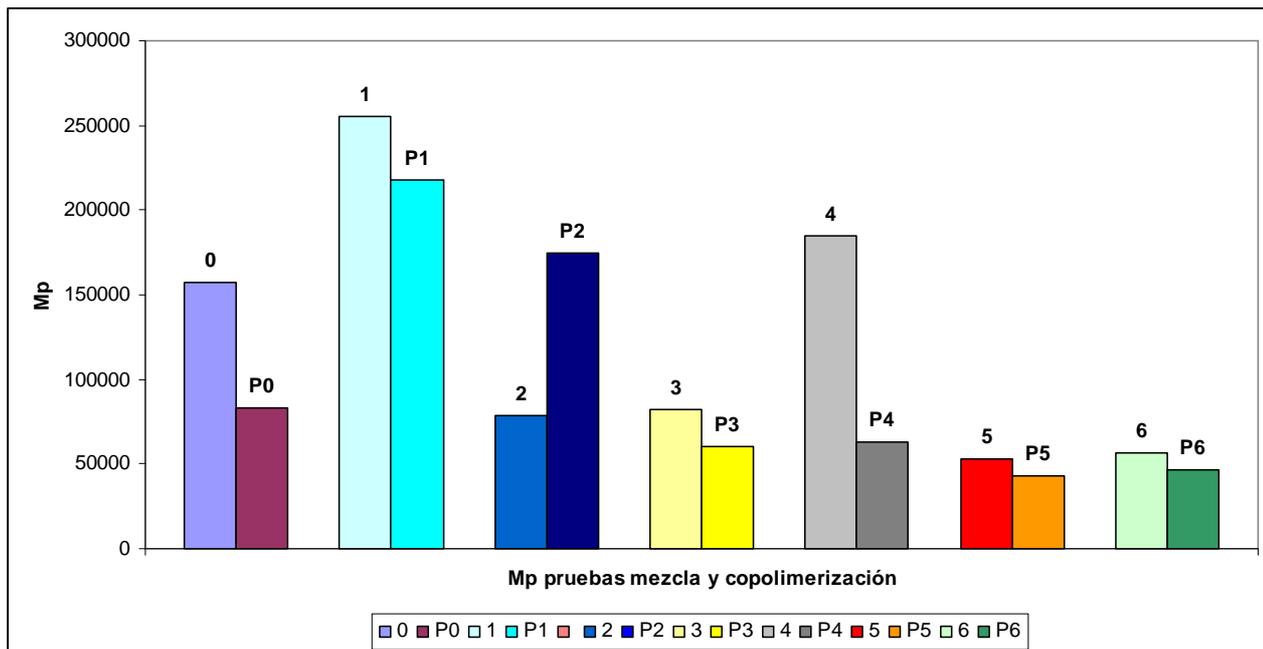


Figura 27- Comparativa M_p de las diferentes pruebas con 10% de aditivo.

En este caso, a parte de la pareja 2, no se observa gran disminución en el resto de las parejas exceptuando la 4, donde hay una gran decaída del peso molecular. Para corroborar estos resultados y ayudarnos a elegir los pares más adecuados se representan el resto de pruebas con el 5% y el 20% de aditivo en las figuras 28 y 29.

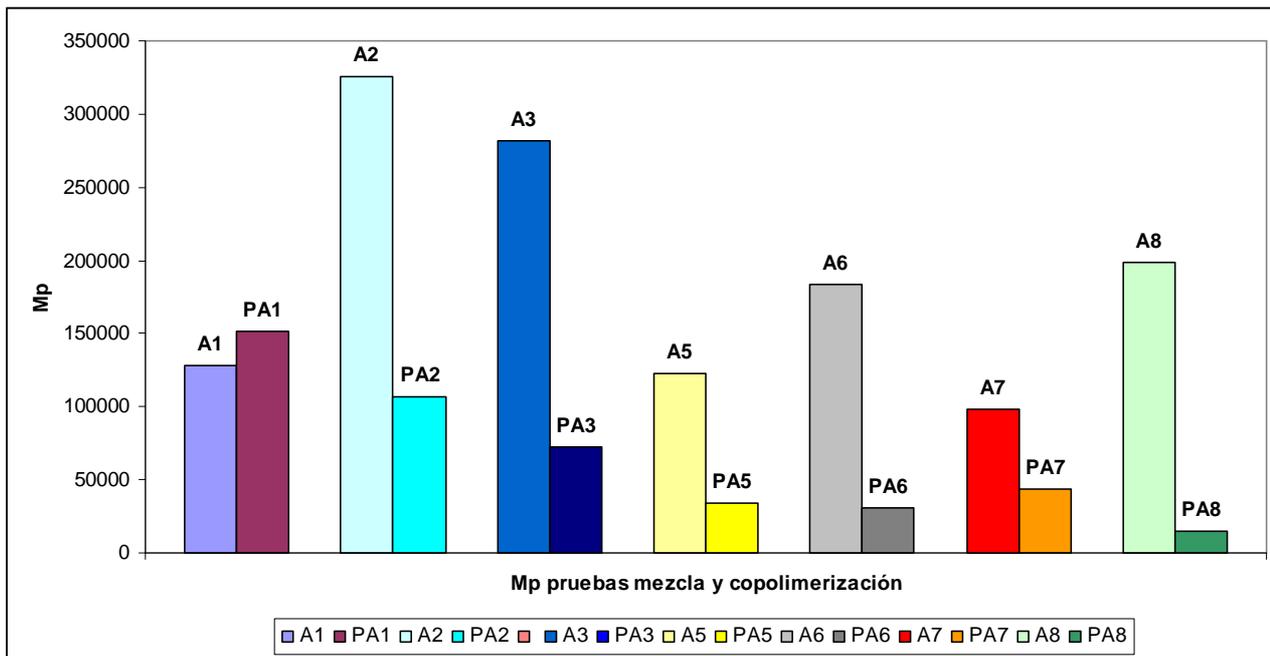


Figura 28- Comparativa M_p de las diferentes pruebas con 5% de aditivo.

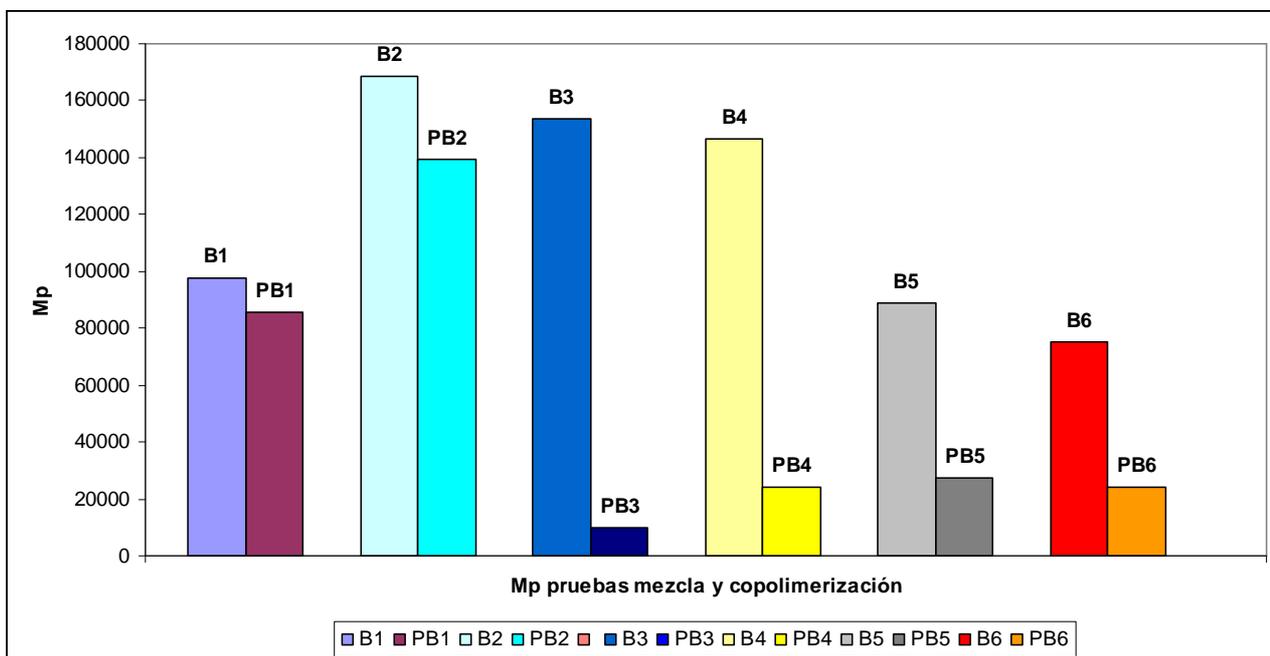


Figura 29- Comparativa M_p de las diferentes pruebas con 20% de aditivo.

Se puede observar que la muestra 2, no actúa tan correctamente con el 5% de aditivo, mientras que con un 20% se comporta similarmente al 10% pero el peso máximo medio del polímero es menor. Para el resto de casos, se puede observar que tanto 3 como 4 tienen una gran caída del M_p tanto al 5% (no se observa el pico en caso de 4) como al 20%. Mientras que en los casos 5 y 6 también se observa una caída del M_p , pero de una forma un poco más normal, aunque estas muestras tienen unos pesos medios menores al resto. En los casos 7 y 8 sucede algo similar. En el caso 1 se observa una leve mejora al 5%, mientras que al 20% el descenso del peso medio no es tan alarmante. Con estos datos se seleccionaron los aditivos que, a priori, pudieran dar los mejores resultados en cuanto a la mejora de las propiedades térmicas y una T_g superior. Las muestras seleccionadas para los siguientes análisis fueron 1, 2, 3 y la 6, a las cuáles se le realizaron pruebas de **calorimetría de barrido diferencial (DSC)** y **RMN al protón y al carbono**. En los anexos se puede encontrar información más amplia del funcionamiento de estos ensayos. Cabe decir, que por falta de cantidad de muestra elaborada se realizaron estos ensayos para algunas muestras, detalladas concretamente en la tabla 16.

Prueba	Muestras
RMN al ^1H	P3, PB1, PB2
RMN al ^{13}C	P3, PBI, PB2
DSC	1, 2, P1, P2, P3, P6, A1, A2, PA2, B1, B2, PB2

Tabla 16- Relación de pruebas realizadas.

El DSC es una técnica termoanalítica en la que se mide la diferencia de calor entre una muestra y una referencia en función de la temperatura. En este método de análisis las muestras son estudiadas en dos hornos diferentes, separados y aislados térmicamente. En uno de estos hornos se coloca la muestra y en el otro la referencia. Ésta no debe tener ninguna transición térmica en la zona de estudio. Las temperaturas en ambos hornos son medidas con termómetros basados en sensores de platino, aportándose mediante una resistencia eléctrica el flujo de calor necesario para mantener idéntica la temperatura en los dos hornos. La señal con la cual se obtiene la **capacidad calorífica**, c_p , se determina a partir de este flujo de calor. El flujo de calor en la muestra viene dado por:

$$\Phi = dQ / dt = c_p m q$$

Donde q representa la tasa de enfriamiento o calentamiento ($q = dT / dt$). La técnica de DSC no da una medida absoluta por lo que se requiere efectuar tanto una calibración de

temperatura como de entalpía con sustancias de referencia. La fusión se caracteriza por un pico endotérmico, pudiéndose distinguir las temperaturas correspondientes al inicio de fusión, al *onset*, al máximo del pico de fusión y al final del proceso de fusión. La temperatura de inicio no es muy reproducible al depender de la sensibilidad del aparato y de la pureza de la muestra. La temperatura de *onset* sólo tiene sentido cuando la fusión es abrupta y existe un pequeño gradiente térmico en la muestra. Para el análisis de las muestras de este PFC, esta técnica es importante para ver como se ve afectada la T_g del PLA una vez aditivado. Todos los análisis DSC realizados se encuentran en los anexos. En la figura 30 se puede observar el análisis DSC para el PLLA y el PDLLA puros. En contraposición, en las fig.31 y 32 se pueden ver los termogramas para las muestras 2 y P2, respectivamente, que nos sirven como ejemplo de comparación, y que se ha elegido porque este aditivo es que aparentemente daba mejores resultados en la cromatografía GPC.

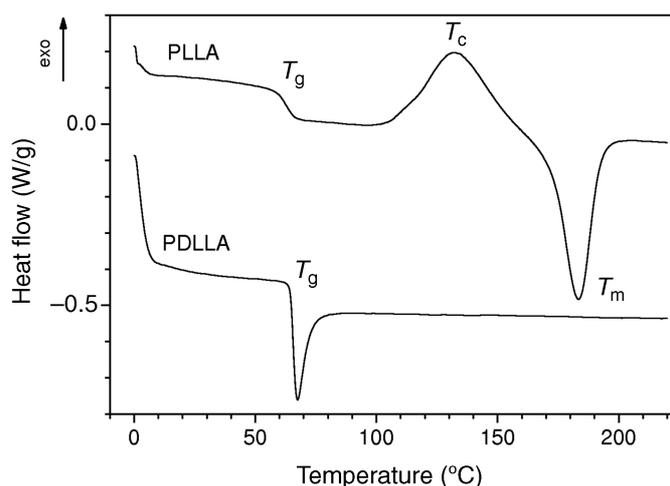


Figura 30-Termogramas obtenidos por DSC del PLLA y PDLLA amorfos (calentamiento 10°C/min).

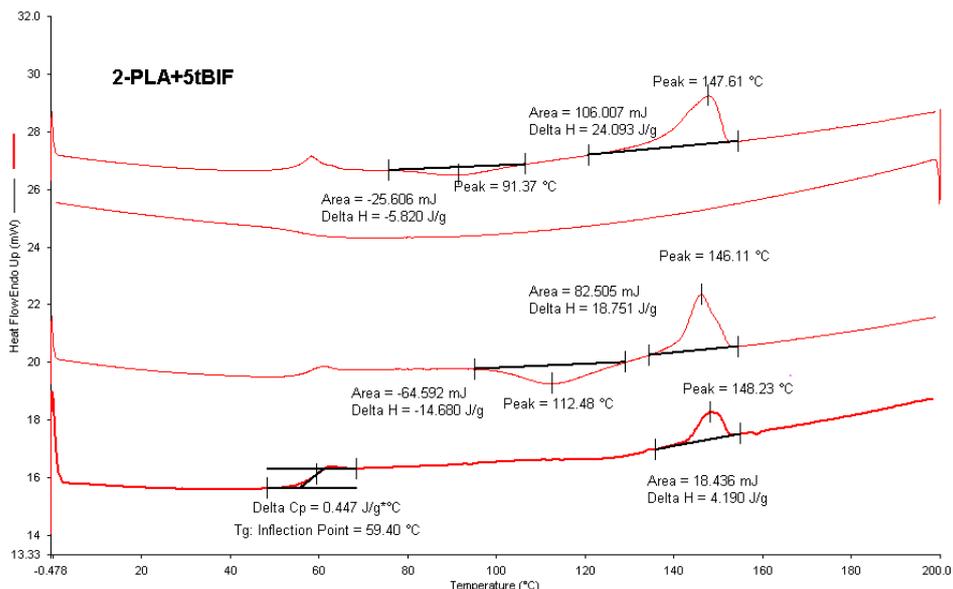


Figura 31-Termograma obtenido para la muestra de PLA y 5tBIF mezclados.

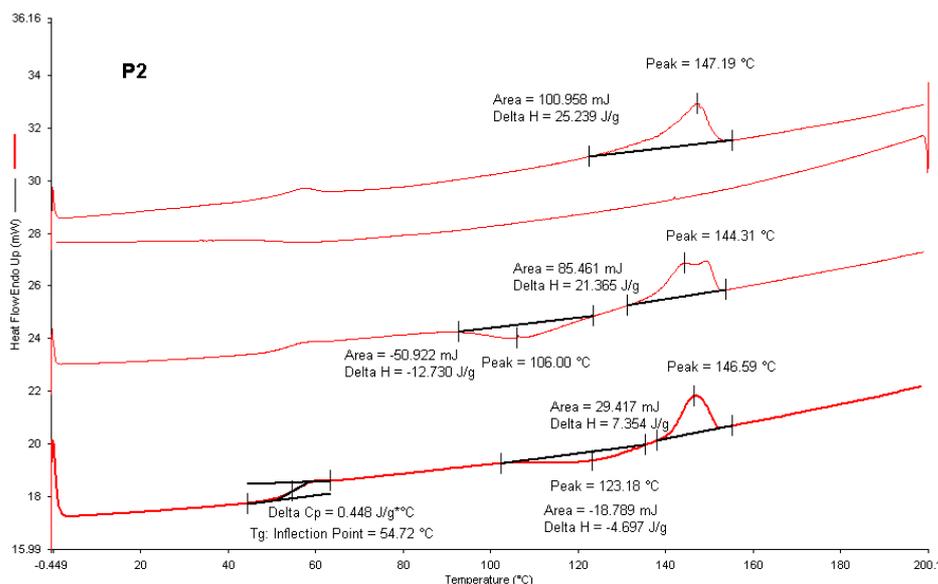


Figura 32-Termograma obtenido para la muestra de PLA y 5tBIF copolimerizados.

El termograma representa el proceso de calentamiento de la muestra, un posterior *quenching* o enfriamiento súbito, donde se puede empezar a ver la cristalización de la muestra y un último calentamiento, que nos deja ver un primer cambio de pendiente de la recta, que representa la T_g ; un pico exotérmico producido por la recristalización del polímero; y un tercer pico endotérmico relacionado con la temperatura de fusión. Como se puede observar en los termogramas la T_g de la mezcla es de 59,40°C y la del copolímero disminuyo ligeramente hasta los 54,72°C. Estos valores son muy similares al PLA puro, manteniéndose un valor aproximado al original. Este ligero decrecimiento puede ser

producido por la degradación del PLA durante la copolimerización o por la acción del aditivo (su proporción y la interacción que realice con el PLA). Para ver mejor estos detalles en la tabla 17 se representan todos los resultados obtenidos en las diferentes muestras mediante DSC.

Muestra	T _g (°C)	T _c (°C)	T _m (°C)
1	57,7	-	146,3
2	59,4	112,5	147,6
P1	10,9	-	130,6
P2	54,7	123,2	147,2
A1	57,4	-	146,5
A2	59,7	117,1	146,2
B1	60,7	-	145,5
B2	60,8	108,8	145,5
P3	57,4	117,2	148,8
P6	55,1	119,4	147,1
PA2	-	-	-
PB2	61,1	110,4	146,6

Tabla 17- Resultados de los termogramas DSC

Como se puede ver el valor mayor de T_g se obtiene en la prueba PB2, en la que se incrementó el porcentaje de aditivo hasta el 20%. En las muestras mezcladas el valor de la transición vítrea ya es similar al del PLA puro, pero se observa, una vez pasado por el proceso de copolimerización a temperatura, los valores de estas temperaturas disminuyen, sobretodo en la muestra 1, donde existe una bajada importante de la T_g . Normalmente, al añadir un compuesto extraño al un polímero la T_g tiende a bajar, pero en el caso del ácido 5-terbutil isoftálico, esta temperatura o aumenta ligeramente o se mantiene. No existe un gran cambio en la temperatura de fusión de las muestras obtenidas, exceptuando en la

especie 1, que como en el caso de la transición vítrea sufre un decremento algo mayor cuando se copolimeriza. Cabe decir, que los cambios de estas temperaturas de fusión no son tan decisivos como la T_g , ya que en las temperaturas en la que se trabaja este tipo de polímeros no llegan a ser tan grandes.

La **resonancia magnética nuclear** o RMN es una técnica capaz de hacer uso de las propiedades de resonancia que se provocan aplicando radiofrecuencias a los átomos o los dipolos de una muestra. Esta permite estudiar la información estructural o química de una muestra. La espectroscopía de resonancia nuclear es una técnica empleada principalmente en la elucidación de estructuras moleculares aunque también es utilizada para fines cuantitativos y estudios cinéticos y termodinámicos. Entre los núcleos atómicos que son capaces de absorber radiación electromagnética por radiofrecuencia y que forman parte de productos orgánicos como los polímeros, se encuentran el ^1H y el ^{13}C . Estos dos núcleos poseen un momento magnético distinto a cero (tienen número másico y número atómico impar) y son átomos presentes en la mayoría de las cadenas principales de los polímeros. Con esta técnica se puede visualizar los tipos de enlaces que están produciéndose en el copolímero, lo que nos permitirá ver si se realiza correctamente la copolimerización, si es compatible aditivo con el PLA y la conformación estructural del copolímero. Cada una de las espectroscopías da la siguiente información:

- **Espectro monodimensional de ^1H :** Da información del número y tipo de hidrógenos diferentes que hay en la molécula. La posición en el espectro (desplazamiento químico) determina el entorno químico del núcleo, y por tanto da información de grupos funcionales a los que pertenecen o que están cerca. La forma de la señal da información de los protones cercanos acoplados escaladamente.
- **Espectro monodimensional de ^{13}C :** Al igual que en ^1H el desplazamiento químico da información de los grupos funcionales. Dependiendo del tipo de experimento realizado se puede obtener información del número de hidrógenos unidos a cada carbono.

Todos los espectros obtenidos para las pruebas realizadas se encuentran en los anexos. En el caso del ejemplo que hemos escogido (muestra *PB2*), se pueden observar ambos espectros en las figuras 33 y 34.

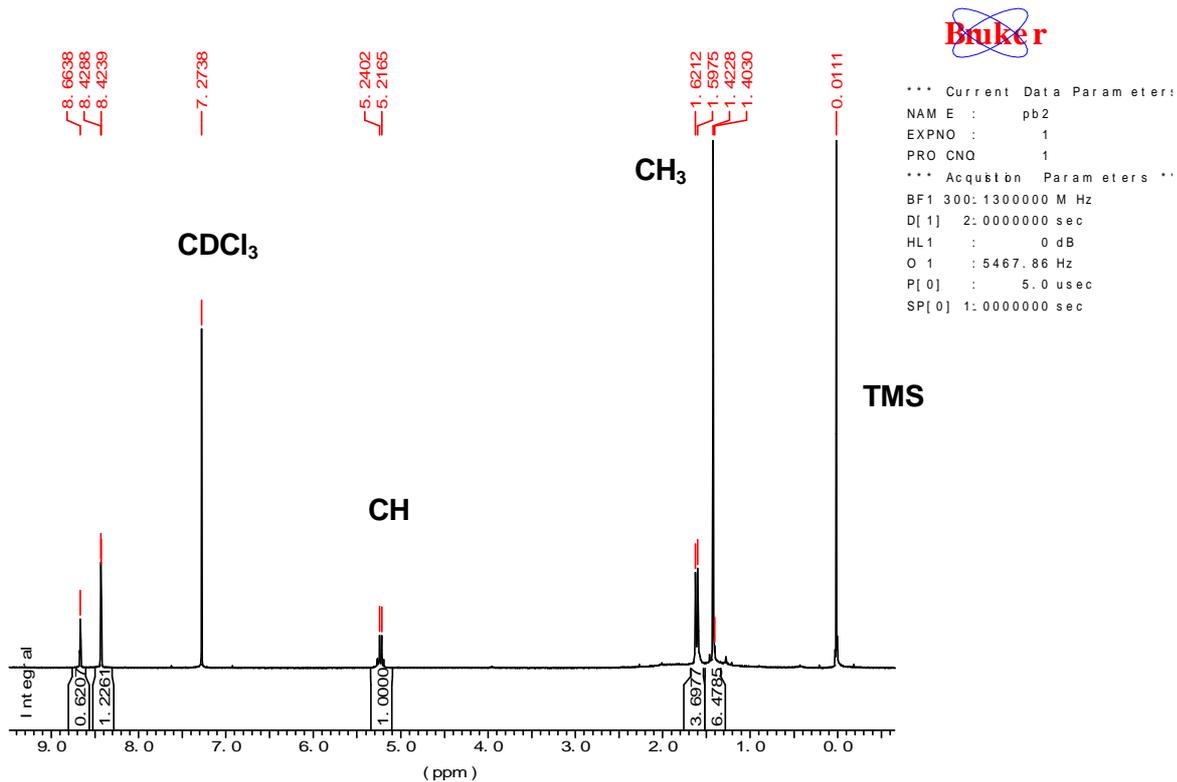


Figura 33-Espectro por RMN al ¹H para el copolímero de PLA + 20% 5tBIF.

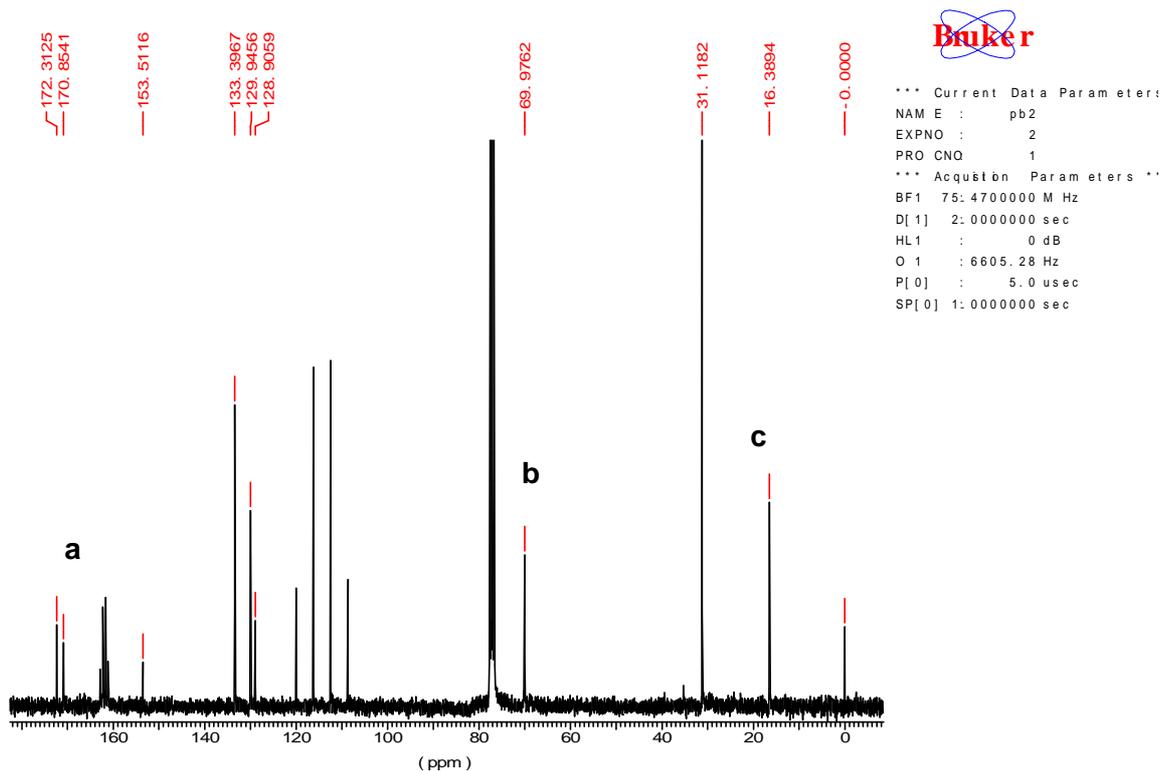


Figura 34-Espectro por RMN al ^{13}C para el copolímero de PLA + 20% 5tBIF.

En el espectro RMN al protón, se puede observar los picos correspondientes a la referencia utilizada en el aparato, el *tetrametil silano* (TMS), a 0 ppm y el correspondiente al solvente *triclorometano deuterado* (CDCl_3) a 7,3 ppm aproximadamente. Los picos característicos del PLA se encuentran a 5,2 ppm (grupo CH) y 1,5-1,6 ppm (CH_3). La copolimerización con el ácido 5tBIF hace que se detecten los picos correspondientes a los grupos metilos del tert-butilo a 1,4-1,5 ppm y los protones del grupo aromático 8,4-8,7 ppm, situados en la zona izquierda por la electronegatividad superior que le da la aromaticidad del anillo bencénico. Esto nos indica que se existe reacción de copolimerización entre estos dos productos. En cuanto al espectro al ^{13}C , nos sirve para corroborar esta información. En la fig. 35 se puede observar el espectro ^{13}C de la *L-lactida*. Basándonos en este espectro y comparándolo con el anterior, podemos observar que los grupos pertenecientes al PLA en sí (a, b y c) se encuentran en posiciones similares. La aparición de los picos entre 100-140 ppm son los producidos por el aditivo copolimerizado, corroborando así la información obtenida con el espectro RMN al ^1H .

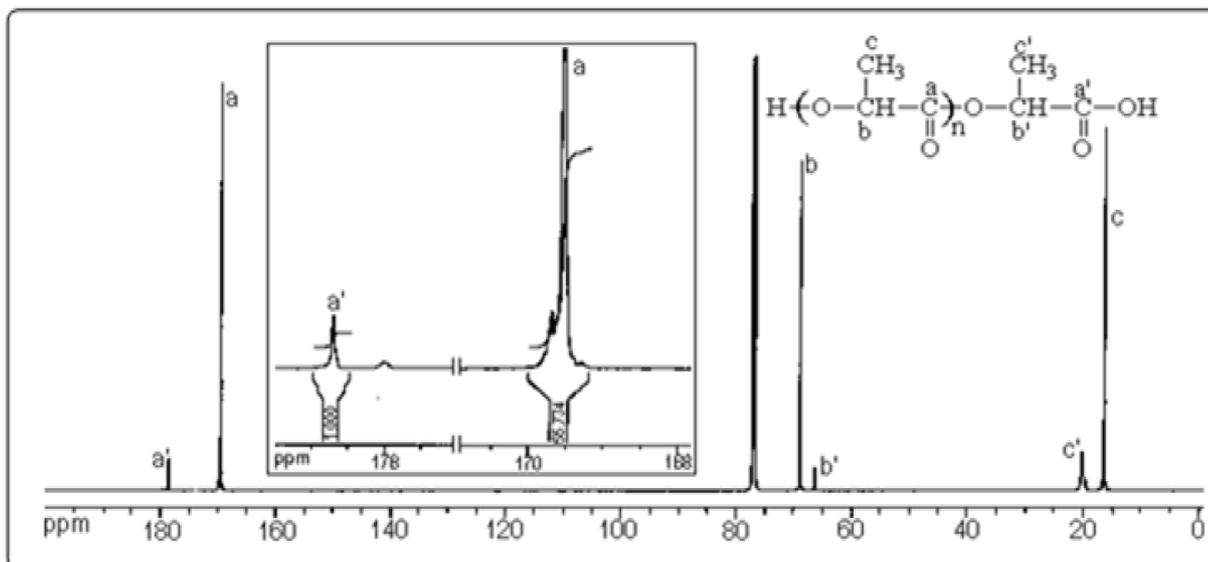


Figura 35-Espectro por RMN al ¹³C para L-lactida obtenida por ROP.

Con todos estos resultados, se puede decir que el aditivo que puede funcionar mejor para los fines de este PFC es el *ácido 5-terbutil isoftálico*. Tras haber visto que los resultados, en cuanto al tipo de aditivo que es más eficaz para la copolimerización y que mantenga o mejore las propiedades térmicas del PLA, a una misma proporción. La siguiente etapa que se planteo es como puede afectar un cambio de proporción del aditivo en las propiedades finales. Para ello, se realizaron experimentos cambiando el porcentaje de 5tBIF desde un 10% (α) a un 40% (δ). Los films se fabricaron siguiendo la misma metodología que en los casos anteriores y los resultados obtenidos se reflejan en la tabla 18. La muestra se realizó en dos tubos de ensayos diferente, para obtener mayor cantidad de film final.

EXP	PESO TUBO (g)	PESO MUESTRA (g)	PESO TRAS REACCIÓN (g)	PERDIDAS (g)
α_1	19,810	21,768	21,737	0,031
α_2	19,794	22,256	22,205	0,051
β_1	19,795	21,542	21,499	0,043
β_2	19,867	21,884	21,857	0,027
γ_1	19,989	21,541	21,521	0,020
γ_2	19,868	21,791	21,761	0,030

δ_1	20,068	22,272	22,239	0,033
δ_2	19,725	22,196	22,167	0,029

Tabla 18- Pesos de las muestras antes y después de la copolimerización para 10, 20, 30 y 40%.

Todos los films obtenidos eran transparentes con zonas blanquinosas, probablemente causadas por una concentración mayor de aditivo en aquellas zonas. Después de obtener los films, se realizó la cromatografía GPC de cada muestra (antes y después de copolimerizar) y se obtuvieron los resultados de la tabla 19.

Ensayo	Producto	Mn	Mw	D	Mp
<i>alfa</i>	PLA + 10% 5tBIF	206760	347360	1,68	242810
<i>beta</i>	PLA + 20% 5tBIF	173240	447160	2,58	350720
<i>gamma</i>	PLA + 30% 5tBIF	212320	441340	2,6787	306220
<i>delta</i>	PLA + 40% 5tBIF	214270	432970	2,0207	274900
<i>P-alfa</i>	PLA + 10% 5tBIF	116110	299290	2,5776	180130
<i>P-beta</i>	PLA + 20% 5tBIF	209460	443560	2,1176	291690
<i>P-gamma</i>	PLA + 30% 5tBIF	139730	245450	1,7566	159060
<i>P-delta</i>	PLA + 40% 5tBIF	144220	254110	1,7619	168570

Tabla 19- Distribución de pesos mediante GPC para 10, 20, 30 y 40%.

Los cromatogramas correspondientes se pueden observar en los anexos. Como se puede ver, los resultados para *beta* no corresponden a los que se obtuvieron en la experiencia anterior, debido posiblemente a un fallo en el muestreo o en el pesaje de la muestra que se puso a analizar en el cromatógrafo, por ello no se tendrán en cuenta estos a la hora de analizar los resultados, sino los obtenidos con el 20% de aditivo inicialmente. En la fig.36 se representan los resultados del M_p .

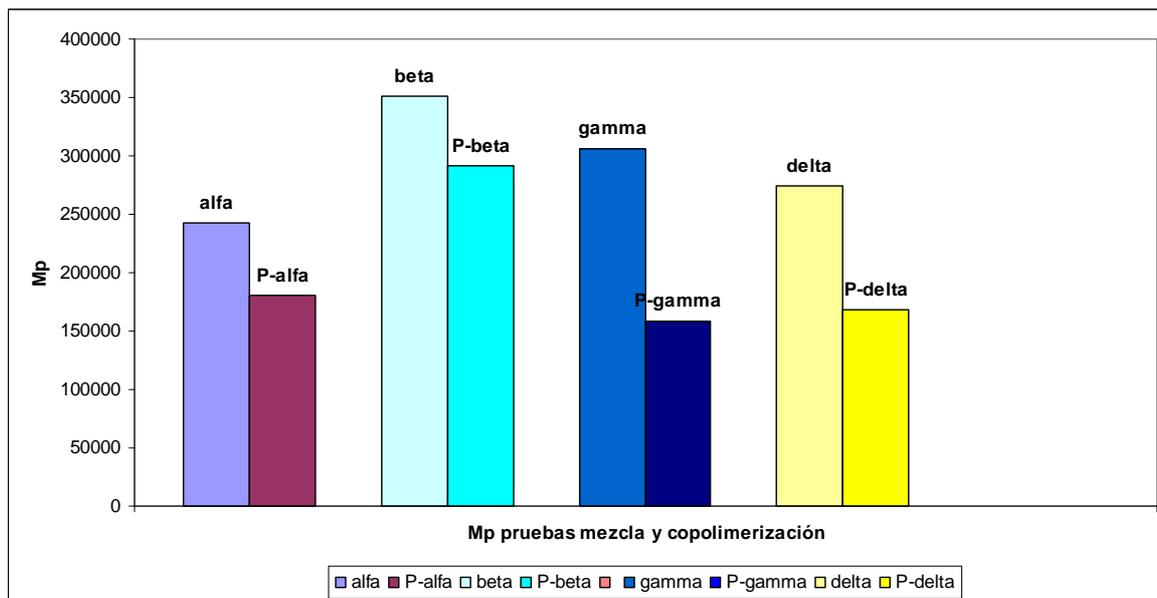


Figura 36- Comparativa M_p de los diferentes porcentajes de 5tBIF.

Como se puede observar, y si tenemos en cuenta los resultados anteriores, no existe una bajada del peso molecular grande con 10 y 20% de aditivo. Al añadir una cantidad mayor, se sigue obteniendo polímero de alto peso molecular pero la caída del M_p es más apreciable, lo que puede indicar que un aumento del aditivo puede resultar contraproducente. Para acabar de ver como afectan estos porcentajes en la T_g , se realizamos los DSC para cada una de las muestras. Los resultados obtenidos se reflejan en la tabla 20.

Muestra	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)
<i>alfa</i>	59,4	115,2	148,8
<i>beta</i>	61,5	115,2	149,3
<i>gamma</i>	61,5	115,2	149,1
<i>delta</i>	60,9	115,9	150,0
<i>P-alfa</i>	60,2	114,4	149,3
<i>P-beta</i>	55,2	110,0	148,8
<i>P-gamma</i>	61,8	110,7	149,7

<i>P-delta</i>	61,1	-	149,1
----------------	------	---	-------

Tabla 20- Resultados de los termogramas DSC.

Aquí se puede ver que la existe un muy ligero aumento de la T_g en los porcentajes de 20 y 30% antes de la copolimerización, y que después de este tratamiento de temperatura se obtienen unas temperaturas vítreas ligeramente superiores, exceptuando para el 20%, aunque se vio en las experiencias anteriores que también tendía a este incremento. Se puede decir, que más que un aumento lo que sucede es una mantención de la T_g pese la adición de moléculas diferentes a las del PLA. Como en los casos anteriores, la temperatura de fusión se vio muy poco alterada al igual que la temperatura de cristalización.

Por ultimo, se realizó una prueba de esfuerzos mecánicos sobre las muestras alfa, beta, gamma y delta mediante el uso de la máquina *Zwicki-Line*. Este aparato nos sirve para obtener la curva tensión-deformación de una probeta de polímero y así poder obtener valores como el módulo de *Young* (E) o la deformación para rotura. El funcionamiento del aparato consiste en someter a un esfuerzo de tensión constante a una probeta, de espesor y diámetro conocido, hasta que se produzca la rotura de ésta. Se realizaron pruebas con diferentes probetas de tamaño lo más similar posible y los resultados obtenidos se reflejan en la tabla 21.

Leyenda	Nr	Nombre probeta	L0 mm	MódE MPa	Rp 0.2 MPa	ReH MPa	ϵ -ReH %	T máx MPa	ϵ -T max %	ϵ -Rotura %
	1	Jordi Bou PLA Prueba1 gamma	5,00	328,34	-	-	-	10,71	5,52	5,52
	2	Jordi Bou PLA Prueba2 gamma	5,00	319,26	10,70	-	-	10,98	5,45	5,45
	3	Jordi Bou PLA Prueba3 gamma	5,00	298,72	10,91	14,40	-	14,40	6,38	6,85
	4	Jordi Bou PLA Prueba1 alfa	5,00	393,26	10,31	16,25	-	16,25	6,14	6,41
	5	Jordi Bou PLA Prueba2 alfa	5,00	167,91	15,93	-	-	17,39	27,33	27,55
	6	Jordi Bou PLA Prueba3 alfa	5,00	234,77	9,81	12,55	-	12,55	38,01	38,27
	7	Jordi Bou PLA Prueba1 beta	5,00	-	-	-	-	1,84	3,54	3,60
	8	Jordi Bou PLA Prueba1 beta	5,00	-	-	-	-	3,18	4,71	4,89
	9	Jordi Bou PLA Prueba2 beta	5,00	236,38	9,72	18,03	-	18,03	11,40	11,87
	10	Jordi Bou PLA Prueba3 beta	5,00	157,87	12,42	14,50	-	14,50	10,01	10,27
	11	Jordi Bou PLA Prueba4 beta	5,00	180,19	12,06	14,64	-	14,64	11,88	11,88

Tabla 21- Resultados de los esfuerzos mecánicos.

En la fig. 37 se pueden observar las curvas obtenidas para cada uno de los ensayos. Cabe decir, que no se pudo realizar pruebas con la muestra delta, ya que el film obtenido rompía con extrema facilidad y no era posible de poner en la máquina sin que se fracturara.

También se han de descartar los resultados de la prueba alfa1 (Nr 4) y beta1 (Nr 7 y 8) por resultar anómalos debido a que la probeta se fracturo durante los ajustes del ensayo. En los resultados se puede observar como las muestras α y β tienen un módulo de *Young* menor que las pruebas γ , y similar entre ellos, viéndose incluso un leve decrecimiento en el caso de beta. Al mismo tiempo, la máxima elongación hasta la rotura va disminuyendo en cuanto aumenta la cantidad de aditivo. Así, pasamos de valores de 27-38 % a un valor entre 5-7% en gamma. Por lo tanto, la adición de aditivo otorga mayor fragilidad a las muestras en cuanto a rotura y al mismo tiempo mayor dureza.

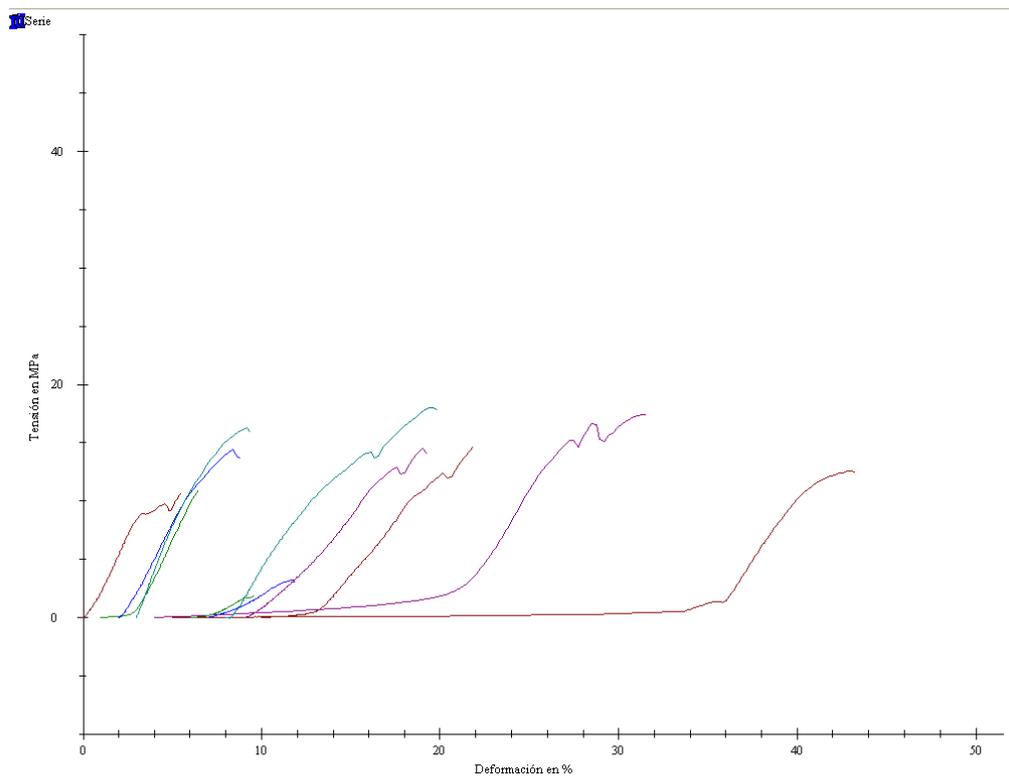


Figura 37- Curvas de las pruebas de esfuerzo mecánico.

5.4. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

En la mayoría de los casos que se añade un aditivo al PLA, se han conseguido mejoras en las propiedades físicas o mecánicas del polímero pero al mismo tiempo se veían afectadas las propiedades térmicas. Usualmente, la adición de una molécula que le diera estas propiedades hacía disminuir la T_g y la T_m en cierta manera, aunque esta segunda temperatura no tuviese tanto impacto para los fines que se le pueda dar a estos tipos de plásticos. Como se ha visto en la experiencias realizadas durante este PFC, existen aditivos tales como el *ácido 5-tert-butylisoftálico*, capaces de mantener o incluso aumentar muy ligeramente estas propiedades térmicas. De todos los aditivos probados, el 5tBIF es el único que ha conseguido unos resultados mejores sin afectar al peso molecular del polímero decisivamente, manteniendo valores altos tanto en su M_n como en su M_w . Este aditivo le aporta impedimentos estéricos suficientes a la cadena principal del PLA para conseguir no empeorar sus propiedades térmicas. De los otros aditivos probados, el *dietil fumarato* es el que mayormente se acercó a los resultados obtenidos con el 5tBIF, manteniendo el peso molecular del polímero en valores altos y propiedades térmicas decentes en su estado de mezcla, pero una vez sometido a altas temperaturas para su copolimerización, tendía a perder todas estas buenas cualidades. En el caso del *ácido 2,2-dimetil-3-hidroxipropionico*, se observó que el descenso de las propiedades térmicas no era del todo malo tras la copolimerización, pero en este caso tras la reacción a temperatura, los pesos moleculares del copolímero cayeron en picado obteniéndose una especie de bajo peso molecular, valores no interesantes comparado con los de un plástico de uso común. En cuanto a los otros aditivos, los resultados obtenidos no muestran una mejora en las propiedades térmicas y en los pesos moleculares del copolímero final.

Por otro lado, las pruebas hechas variando la cantidad de aditivo dan a entender que una gran cantidad de aditivo puede resultar contraproducente para el peso molecular del polímero y no mejoran excesivamente las propiedades térmicas. Entre el 20 y 30% de aditivo dan los resultados más correctos de T_g , obteniéndose un entre los 60-62°C, con el 5tBIF como aditivo. Las temperaturas de cristalización y de fusión, decrecen ligeramente con la adición de más cantidad de aditivo. Los resultados obtenidos mediante el análisis de las propiedades mecánicas tras el ensayo de tensión-deformación también nos muestran como afecta la cantidad del aditivo a las propiedades del copolímero final obtenido. Así, si se añade una cantidad grande de aditivo (40%) la muestra se vuelve dura y frágil, aumentando su E y su deformación a la rotura. Entre cantidades entre el 10% y 20% de aditivo este cambio resulta ser menos significativo. Se puede decir que a estas cantidades se consigue mantener o aumentar muy ligeramente las propiedades térmicas afectando mínimamente a las propiedades mecánicas.

6. ESTUDIO ECONÓMICO

El desarrollo de un proyecto siempre va ligado a un coste económico, tanto material como humano. El primero incluye todo los gastos relacionados con la compra de material, aparatos utilizados y el coste energético que provocan. El segundo se centra en las horas de trabajo y la cantidad de personas necesarias para realizar el proyecto. Para la realización de este PFC se ha realizado el siguiente presupuesto:

6.1. COSTE MATERIAL:

En el coste del material se incluyen el coste generado por las materias primas utilizadas para las pruebas con PLA, el coste del material de laboratorio y el coste de los equipos utilizados para el análisis final del producto. El primero se representa en la tabla 22, y en él se ha tenido en cuenta los reactivos y disolventes de mayor uso. Los reactivos minoritarios se han englobado en un solo grupo ya que la cantidad que representan no afectará excesivamente el resultado final.

MATERIAS PRIMAS			
Reactivos	Consumo (kg)	Precio (€/kg)	Coste (€)
THF	1,5	3,7	5,55
Etanol (limpieza)	0,5	0,12	0,06
PLA	0,15	25	3,75
Ácido 5-tert-butilisoftálico	0,013	40	0,52
Resta aditivos	0,0245	30	0,735
Catalizador TBT	0,0001	100	0,01
Nitrógeno	0,05	2,52	0,126
TOTAL			10,751

Tabla 22- Costes de las materias primas.

En la tabla 23 se reflejan los coste del material de laboratorio y se indica si son de un solo uso o si se pueden reutilizar para otros fines.

MATERIAL LABORATORIO				
Material	Consumo (unidad)	Precio (€/unidad)	Coste (€)	Vida útil
Viales muestreo	50	0,04	2	Reutilizable
Viales plástico tapón amarillo	70	0,033	2,31	Residuo
Pipetas Pasteur 2 ml	40	0,18	7,2	Residuo
Guantes	12	0,3	3,6	Residuo
Parafilm P7543-1EA	1	3,8	3,8	Reutilizable
Papel de aluminio	1	3,6	3,6	Reutilizable
Vial Eppendorf	6	0,01	0,06	Residuo
Tubos ensayo PYREX	20	0,252	5,04	Reutilizable
Otros materiales	(Gasto aproximado)		20	Reutilizable
TOTAL			47,61	

Tabla 23- Costes del material de laboratorio.

Por último, en la tabla 24 se reflejan los gastos producidos por el análisis con las diferentes técnicas de las muestras tratadas. En este gasto se incluye el trabajo del laborante del aparato, el gasto energético y de material en hacer estos ensayos y las horas de trabajo que conlleve.

TÉCNICAS DE ANÁLISIS			
Ensayo	Nº Pruebas	Precio (€/prueba)	Coste (€)
Cromatografía GPC	56	100	5600
RMN	6	30	180
DSC	17	30	510
Ensayos mecánicos	4	15	60
TOTAL			6350

Tabla 24- Costes de las técnicas de análisis.

6.2. COSTE HUMANO:

Este tipo de coste engloba el coste que generan las horas dedicadas por las personas que trabajan en el proyecto. En este caso un Ingeniero Químico que realiza el proyecto y un Doctor que hace el seguimiento del PFC y colabora en él. En la tabla 25 se representan las horas dedicadas por cada uno y el coste basándose en el sueldo actual que perciben cada uno de los integrante según el nivel de estudios.

PERSONAL			
Trabajador	Nº Horas	Precio (€/hora)	Coste (€)
Ingeniero químico	800	10	8000
Doctor	150	15	2250
TOTAL			10250

Tabla 25- Costes del personal.

En las horas del proyecto se incluye las horas dedicadas al estudio previo y documentación, las horas experimentales en laboratorio, las dedicadas al redactado de la memoria y anexos, y las horas utilizadas en el análisis de resultados.

6.3. COSTE TOTAL DEL PFC

Para la obtención del coste total del proyecto se han de sumar todos los costes anteriormente obtenidos junto con el coste de *Overhead* de la UPC. Este tipo de coste incluye los gastos indirectos de haber realizado el proyecto en la universidad como son el mantenimiento de los laboratorios, el suministro energético y de agua de red, el alquiler del edificio, etc. Se estima como el 14,7% del subtotal del proyecto. En la tabla 26 se muestra los resultados obtenidos para este PFC.

TOTAL PFC	
Coste	Coste (€)
Material laboratorio	47,61
Materias primas	10,75
Técnicas de análisis	6350,00
Personal	10250,00
Overhead UPC	1790,22
TOTAL	18448,58

Tabla 26- Coste total del PFC.

7. ESTUDIO AMBIENTAL

El PLA se puede considerar un polímero *biodegradable* porque se obtiene de productos naturales fabricados por la propia naturaleza. Además, es un producto *compostable* y de fácil eliminación por los medios naturales en comparación a otros plásticos con propiedades similares que se obtienen del petróleo. Estas propiedades le dan una gran importancia para su desarrollo, en miras de la actual tendencia a buscar productos sostenibles y que perjudiquen el medio natural.

Partiendo de este principio, este PFC se ha focalizado en estudiar como mejorar las propiedades de este tipo de polímero para que en un futuro pueda ser utilizado como sustituto de otros polímeros provenientes del petróleo. En la realización de los ensayos para el proyecto se han utilizado pequeñas cantidades de aditivos que en baja medida, han creado residuos suficientes para afectar decisivamente al medio ambiente. Las cantidades mayores de productos que se han hecho servir son el del polímero inicial (PLA) y de los disolventes utilizados que son el *tetrahidrofurano* (THF), el *1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol* utilizado en la cromatografía GPC y etanol para la limpieza del material. Por otro lado, también se generaron los residuos sólidos urbanos (RSU) comunes en trabajos un laboratorio.

El PLA en sí no generó residuos destacables ya que el polímero formado se utilizó para las pruebas de sus propiedades y el resto se guardó para futuras pruebas. En cuanto a los disolventes, el *1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol* prácticamente se recuperó en su totalidad para nuevos ensayos en la columna GPC. La cantidad de etanol utilizada para limpieza de material también resulta casi insignificante para dañar el medio, por lo que no se tiene en cuenta. Por otro lado, el THF se utiliza como medio solvente del PLA para formar los films. En este proceso casi el 100% de disolvente se evapora, siempre en una campana extractora reglamentada para no afectar a las personas que trabajen en el laboratorio, por lo que la cantidad de THF que puede salir a la atmósfera en forma de compuestos volátiles (COV) se puede calcular de la siguiente forma:

$$1,5l_{THF} \cdot \frac{890g_{THF}}{1l_{THF}} \cdot \frac{1mol_{THF}}{72g_{THF}} \cdot \frac{25455ml_{vapor}}{1mol_{THF}} = 471978ml_{vapor}$$

Suponiendo que los vapores de THF se reparten uniformemente por el aire de Barcelona y a una altura máxima de 500 metros en un área de $101,4 \cdot 10^6 \text{ m}^2$, podemos calcular los ppm de COV's emitidos:

$$\frac{471978 \text{ ml vapor}}{(500 \text{ m} \cdot 101,4 \cdot 10^6 \text{ m}^2)} = 9,31 \cdot 10^{-6} \frac{\text{ml}}{\text{m}^3} (\text{ppm})$$

Como se ve la cantidad de COV's emitidos es insignificante para la cantidad que se emite en cualquier tipo de industria e muy inferior a los valores establecidos por el estado por el *Real Decreto 117/2003* [46].

En cuanto a los RSU, en el desarrollo de este PFC apenas se generaron residuos. Entre los RSU formados podemos encontrar restos de plástico (restos de films), vidrio (material desechable de laboratorio), papel y otros residuos propios del trabajo de laboratorio, que no superan los límites que puedan afectar al medio ambiente.

Conclusiones

El PLA es un polímero que en la actualidad se encuentra en auge. Como se ha visto a lo largo de este proyecto de final de carrera, este polímero tiene grandes cualidades que lo hacen un foco actual de estudio y desarrollo. Su capacidad de resultar *biodegradable* y compostable, unido a sus propiedades parecidas a las de otros polímeros como los poliésteres lo hacen ser un importante candidato como sustituto de estos en el próximo futuro cercano. En este PFC, se han realizado una serie de ensayos con el PLA para ver la influencia de una serie de aditivos, que probablemente pudieran mejorar las propiedades térmicas de este polímero. Con los resultados obtenidos mediante el uso de técnicas como el GPC, el RMN, el DSC y el ensayo de propiedades mecánicas se obtuvieron las siguientes conclusiones.

En primer lugar, la adición de compuestos que otorguen impedimentos estéricos a la cadena principal del polímero, no en todos los casos hace mejorar las propiedades térmicas. De todos los compuestos elegidos, se puede decir que el *ácido 5-tert-butilisoftálico* es el que mejor resultados da. En la mayoría de estudios se ve que la adición de aditivos en los polímeros como el PLA, da lugar a una mejora de propiedades mecánicas pero al mismo tiempo se consigue una disminución de las propiedades térmicas. En nuestro caso, como se pudo comprobar, la adición de compuestos como *diétil fumarato*, *el ácido 2,2-dimetil-3-hidroxipropionico*, *el diétil-L(+)-Tartrato*, *el ácido S-mandélico*, *el ácido R-mandélico*, una mezcla de *dicloruro de ácido tereftálico* y *1,4-butanodiol* y otra de *dicloruro de ácido isoftálico* y *1,4-butanodiol*, en una proporción de entre el 5-20% provoca esta disminución de tanto la temperatura de transición vítrea como de la temperatura de fusión. Y en los casos que esta disminución no es tan evidente, la distribución de pesos moleculares se ve afectada, consiguiéndose un polímero de menor peso molecular. Pero existe la excepción del aditivo antes comentado, el *ácido 5-tert-butilisoftálico*, como se demostró en los resultados obtenidos, es capaz de mantener un alto peso molecular del copolímero final, en forma de mezcla directa como después de un proceso a alta temperatura, como de mantener y mejorar muy ligeramente las temperaturas T_g y T_m . Es importante, que la copolimerización a alta temperatura no afecte las propiedades térmicas finales, ya que sino cuando el plástico se utilizase en técnicas como la inyección o la extrusión, donde se sufren estas altas temperaturas, pudiese dar un polímero con malas propiedades o menores a las esperadas.

Por otro lado, para ser que la cantidad ideal de aditivo a añadir, donde se obtuvieron los mejores resultados, ronda el 20%. En las pruebas realizadas con diversas cantidades de *ácido 5-tert-butilisoftálico*, se pudo observar que al añadir una cantidad mayor al 20%, se empeoraban las propiedades mecánicas del copolímero final y las propiedades térmicas no

sufrían una gran mejora, sino que también tenían una tendencia a empeorar. En cambio, el aumento de un 10% a un 20%, si que daba una leve mejora de los resultados de T_g y el empeoramiento de las propiedades mecánicas no era tan plausible.

Así, la conclusión final de este proyecto nos hace ver, que el aumento de las propiedades térmicas del PLA con este tipo de aditivos no es del todo posible, pero que al menos existe un tipo de compuesto que hace que se mantengan a valores aceptables no inquiriendo en los valores finales de otras propiedades del polímero.

Actividades futuras

Se proponen los siguientes trabajos a realizar en base a esta línea, para mejorar los resultados obtenidos:

1. Preparación de nuevos compuestos en base *ácido terbutilisoftálico*, como oligómeros poliésteres, derivados de este compuesto y luego copolimerizar con el PLA.
2. Evaluar el comportamiento del PLA con el *ácido naftalendicarboxílico* y derivados, que no se ha llevado a cabo en este proyecto.
3. Evaluar la biodegradabilidad de los compuestos obtenidos, ya que si se pierde esta característica, los compuestos dejan de tener interés.
4. Mejorar la caracterización molecular por RMN y otras técnicas espectroscópicas, que no ha podido realizarse en el marco de este proyecto.
5. Ensayar la capacidad de que los compuestos sean transformados en una máquina de moldeo tradicional (extrusora o inyectora)

Bibliografía

Referencias bibliográficas

- [1] REN, J. *Biodegradable Poly(Lactic Acid). Synthesis, modification, processing and applications*. Shangai, Springer 2010.
- [2] CARRILLO, J.C., SANCHEZ-YAÑES, J.M. *Ácido Poliláctico, polímero biodegradable base de materiales sintéticos*. Morelia. Microbiología ambiental, Universidad Michoacana.
- [<http://www.monografias.com/trabajos66/acido-polilactico/acido-polilactico2.shtml>, 5 de septiembre 2012]
- [3] CATEDRA DE ECOEMBES DE MEDIO AMBIENTE. *Proyecto de análisis de bioplásticos*.
- [<http://www.ecoembes.com/es/documentos-e-informacion/estudios-idi/Documents/PI%C3%A1sticos/Informe%20Preliminar.pdf>, 5 de septiembre 2012]
- [4] GRUBER, P. *Polyactides "Nature Works™ PLA"*, Minnesota.
- [http://www.wiley-vch.de/books/biopoly/pdf_v04/bpol4008_235_239.pdf, 05 de septiembre 2012].
- [5] POHL, H. *U.S. Patent 1,095,205*, 1914.
- [6] AURAS R, LIM LT, SELKE S, TSUJI H. *Poly(lactic acid) Synthesis, structures, properties, processing and application*. New Jersey, Wiley 2010.
- [7] CHABOT, F. VERT, M. CHAPELLE, S.. GRANGER, P. *Configurational structure of Lactic acid stereocopolymers as determined by C-13-labeled (H-1)-NMR*. *Polymer* 1983, 24,53–59.
- [8] KARST, D. YANG, Y. *Molecular modelling study of the resistance of PLA to hydrolysis based on the blending of PLLA and PDLA*. *Polymer* 2006, 47(13), 4845–4850.
- [9] AOU, K. HSU, L. *Trichroic vibrational analysis on the alfa-form of poly lactic acid crystals using highly oriented fibers and spherulites*. *Macromolecules* 2006, 39(9), 3337–3344.

- [10] ARNOULT, M. DARGENT, E. MANO, J.F. *Mobile amorphous phase fragility in semi-crystalline polymers: Comparison of PET and PLLA*, Polymer 2007, 48(4)1012–1019.
- [11] ANDROSCH, R. WUNDERLICH, B. *The link between rigid amorphous fraction and crystal perfection in cold-crystallized poly(ethylene terephthalate)*, Polymer 2005, 46(26), 12556–12566.
- [12] PYDA, M. WUNDERLICH B. *Reversing and nonreversing heat capacity of poly(lactic acid) in the glass transition region by TMDSC*, Macromolecules 2005, 38 (25), 10472–10479.
- [13] MAGON, A. NOWAK-PYDA, BOPP, R.C. PYDA, M. *Glass transition of the rigid amorphous phase of biodegradable poly(lactic acid)*, in: Proceedings of the 35th NATAS Annual Conference on Thermal Analysis and Applications, 2007.
- [14] PICCIOCHI, R. WANG, Y. ALVES, N.M. MANO, J.F. COLLOYD. *Glass transition of semi-crystalline PLLA with different morphologies as studied by dynamic mechanical analysis*, Polym. Sci. 2007, 285(5), 575–580.
- [15] WANG, Y. RIBELLES, J.G.L. SANCHEZ M. S. MANO, J.F. *Morphological contributions to glass transition in poly(L-lactic acid)*, Macromolecules 2005, 38(11), 4712–4718.
- [16] REIGNIER, J. TATIBOUET, J. GENDRON, R. *Effect of Dissolved Carbon Dioxide on the Glass Transition and Crystallization of Poly(lactic acid) as Probed by Ultrasonic Measurements*, Journal Appl. Polym. Sci. 2009, 112(3), 1345–1355.
- [17] BRAS, A. R. VICIOSA, M. T. DIONISIO, M. MANO, J.F. *Water effect in the thermal and molecular dynamics behavior of poly(L-lactic acid)*, Journal Therm. Anal. Calorim. 2007, 88(2), 425–429.
- [18] WONG, Y.S. STACHURSKI, Z.H. VENKATRAMAN, S.S. *Orientation and structure development in poly(lactide) under uniaxial deformation*, Acta Mater. 2008, 56(18), 5083–5090.
- [19] ZHANG, J. TASHIRO, K. TSUII, H. DOMB, A.J. *Investigation of phase transitional behavior of poly(L-lactide)/poly(D-lactide) blend used to prepare the highly-oriented stereocomplex*, Macromolecules 2007, 40(4), 1049–1054.
- [20] PUIGGALÍ, J. IKADA, Y. TSUJI, H. CARTIER, L. OKIHARA, T. LOTZ, B. *The frustrated structure of poly(L-lactide)*, Polymer 2000, 41(25), 8921–8930.

- [21] SAWAI, D. TAKAHASHI, K. SASASHIGE, A. KANAMOTO, T. HYON, S.H. *Preparation of oriented beta-form poly(L-lactic acid) by solid-state coextrusion: Effect of extrusion variables*, *Macromolecules* 2003, 36(10), 3601–3605.
- [22] CARTIER, L. OKIHARA, T. IKADA Y. TSUJI, H. PUIGGALÍ, J. LOTZ, B. *Epitaxial crystallization and crystalline polymorphism of polylactides*, *Polymer* 2000, 41(25), 8909–8919.
- [23] NUMATA, K. FINNE-WISTRAND, A. ALBERTSSON, A.C. DOI, Y. ABE, H. *Enzymatic degradation of monolayer for poly(lactide) revealed by real-time atomic force microscopy: Effects of stereochemical structure, molecular weight, and molecular branches on hydrolysis rates*, *Biomacromolecules* 2008, 9(8), 2180–2185.
- [24] AURAS, R. Investigation of polylactide as packaging material, *Ph.D. thesis*, Michigan State University, East, 2004, LANSING (MI), p. 268.
- [25] HUTCHINSON, M. H. DORGAN, J.R. KNAUSS, D.M. HAIT, S. B.J. *Optical properties of polylactides*, *Polym. Environ.* 2006, 14, 119–124.
- [26] KISTER, G. CASSANAS, G. VERT, M. *Structure and morphology of solid lactide-glycolide copolymers from C-13 nmr, infra-red and Raman spectroscopy*, *Polymer* 1998. 39, 267–273.
- [27] THAKUR, K.A.M. KEAN, R.T. HALL, E.S. KOLSTAD, J.J. LINDGREN, T.A. DOSCOTCH, M.A. SIEPMANN, J.I. MUNSON, E.J. *High-resolution C-13 and H-1 solution NMR study of poly(lactide)*, *Macromolecules* 1997, 30, 2422–2428.
- [28] CELLI, A. SCANDOLA, M. *Thermal-Propierties and physical aging of Poly(L-Lactid Acid)*, *Polymer* 1992, 33, 2699–2703.
- [29] MIGLIARESI, C. DE LOLLIS, A. FAMBRI, L. COHN, D. *The effect of thermal history on the crystallinity of different molecular weight PLLA biodegradable polymer*, *Clin. Mater.* 1991, 8, 111–118.
- [30] MIGLIARESI, C. FAMBRI, L. COHN, D. *A study on the in vitro degradation of poly(lactic acid)*, *Biomater. Sci. Polym. Ed.* 1994, 5(6), 591–606.
- [31] GRIJPMA, D.W. ALTPETER, H. BEVIS, M.J. FEIJEN, J. *Improvement of the mechanical properties of poly(D,L-lactide) by orientation*, *Polym. Int.* 2002, 51, 845–851.

- [32] LABRECQUE, L.V. KUMAR, R.A. DAVE, V. GROSS, R.A. McCARTHY, S.P. *Citrate esters as plasticizers for poly(lactic acid)*, Journal Appl. Polym. Sci. 1997, 66, 1507–1513.
- [33] LJUNBERG, N. ANDERSSON, T. WESSLEN, B. *Film extrusion and film weldability of poly(lactic acid) plasticized with triacetine and tributyl citrate*, Journal Appl. Polym. Sci. 2003, 88, 3239–3247.
- [34] MARTÍN, O. AVEROUS, L. *Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase Systems*, Polymer 2001, 42, 6209–6219.
- [35] KOWALCZYK, M. PLUTA, M. PIORKOWSKA, L. KRASNIKOVA, N. *Plasticization of polylactide with block copolymers of ethylene glycol and propylene glycol*, Journal App Polym Sci 2012, 125, 4292-4301.
- [36] JAFFAR, E.A. MD. ZIN WAN YUNUS, W. IBRAHIM, N.A RAHMAN, M.Z.A. *Properties of epoxidized palm oil plasticized polytlactic acid*, Journal Mater Sci 2010, 45, 1942-1946.
- [37] ALEKSANDROVIC, V. POLETI, D. DJONLAGIC, J. *Poly(ether-ester)s modified with different amounts of fumaric moieties*, Polymer, Vol.43 (2002) 3199-3208.
- [38] KARAYANNIDIS, G.P. PAPACHRISTOS, N. BIKIARIS, D.N. PAPAGEORGIU, G.Z. *Synthesis, crystallization and tensile properties of poly(ethylene terephthalate-co-2,6-naphthalate)s with low naphthalate units content*, Polymer, Vol.44 2003, 7801-7808.
- [39] FUKUZAKI, H. YOSHIDA, M. ASANO, M. KUMAKURA, M. *Synthesis of Copoly(D,L-Lactic Acid) with relatively low-molecular weight and invitro degradation*, Eur. Polym. J. 1989, 25, 1019–1026.
- [40] DARWIN, P. KINT, R. MARTINEZ DE ILARDUYA, A. MUÑOZ-GUERRA, S. *Poly(ethylene terephthalate) copolymers containing 5-tert-butyl isophthalic units*, Polym Chem 2001, 39, 1994-2004.
- [41] NOGALES, A. SANZ, A. EZQUERRA, T.A. QUINTANA, R. MUÑOZ-GUERRA, S. *Molecular dynamics of poly(butylene tert-butyl isophthalate) and its copolymers with poly(butylene terephthalate) as revealed by broadband dielectric spectroscopy*, Polymer 47 (2006) 7078-7084
- [42] McCRUM, N.G. READ, B. WILLIAMS, G. *Anelastic and dielectric effects in polymer solids*. New York: Wiley; 1967.

- [43] LI, B. YU, J. LEE, S. REE, M. *Poly(ethylene terephthalate co ethylene isophthalate) - relationship between physical properties and chemical structures*, Eur Polym J 1999, 35, 1607-1610.
- [44] KINT, P.R.D. MARTÍNEZ DE ILARDUYA, A. MUÑOZ-GUERRA, S. *Poly(ethylene terephthalate) copolymers containing 5-nitroisophthalic units. I. Synthesis and characterization*, Polymer Sci Part A: Polym Chem 2000, 38, 1934-1942.
- [45] FENOGLIO, J. FOSTER, J. *The effect of the tert-butyl substituent on polymer properties in homopolymer systems*, Journal Polym Sci Part A: Poly Chem 1990, 28, 2753-2764.
- [46] FENOGLIO, J. PASCHKE, E. STEPHENS, J. R. *U.S. Patent 4, 895, 928*, 1990
- [47] [BOE-A-2003-2515, 02 de febrero 2013.