

Mejora de la termoconformabilidad del PHBV mediante mezclas biodegradables con poliuretano

J. González-Ausejo, E. Sánchez-Safont, J. Gámez-Pérez, L. Cabedo

Grup de Polímers i Materials Avançats (PIMA), ESTCE - Universitat Jaume I, Avda. Vicent Sos Baynat s/n, Castelló de la Plana (Castellón)
e-mail: ausejo@uji.es

RESUMEN

Mezclas de poli (3-hidroxitirato-co-3-hidroxitirato) (PHBV) y poliuretano termoplástico (TPU) se obtuvieron mediante extrusión con el objetivo de mejorar la procesabilidad del PHBV. La morfología, las propiedades mecánicas y la termoconformabilidad del PHBV se han evaluado observándose un aumento en la elongación a rotura y una mejora en el termoconformado del PHBV.

INTRODUCCIÓN

El poli(hidroxitirato-co-hidroxitirato) (PHBV) ha atraído recientemente la atención de los investigadores y la industria debido a su potencial aplicación en el campo del envasado alimentario [1]. A pesar de las buenas propiedades barrera al oxígeno, inactividad química y la rápida biodegradabilidad que posee este todavía presenta algunos inconvenientes como el bajo alargamiento a la rotura y la pobre termoformabilidad (deficiente estabilidad térmica y estrecha ventana de proceso) en comparación con los polímeros convencionales. En este sentido, se han realizado diferentes estrategias con el fin de mejorar su rendimiento en aplicaciones de envasado de alimentos, como por ejemplo, adicionar nanopartículas [2] o mezclarlo con otro polímeros [3].

La mezcla de un polímero quebradizo con un elastómero ha demostrado ser un enfoque conveniente para la mejora de las propiedades mecánicas y la procesabilidad de polímeros rígidos [4]. Entre todos los elastómeros, los poliuretanos termoplásticos (TPU) presentan elevadas propiedades mecánicas, además de ser potencialmente biocompatibles y biodegradables [5].

En el presente trabajo se han realizado mezclas de PHBV con TPU mediante mezclado en estado fundido con el objetivo de mejorar la termoconformabilidad del PHBV sin repercutir sobre la biodegradabilidad del sistema final.

MATERIALES

Para este estudio se ha empleado un PHBV con un contenido del 3% molar de hidroxitirato (HV) suministrado por Tianan Biologic Material Co. (Ningbo, República Popular de China) en forma de granza (ENMATTM Y1000P). El TPU empleado es el grado Elastollan® 880^a 13N000 de BASF. Ambos materiales se utilizaron tal y como se recibieron.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

Las mezclas de PHBV/TPU se prepararon en una extrusora mono-husillo (Haake Rheomex 252p) con un husillo Maddock con relación L/D de 25 y L de 2.5 cm. El perfil de temperatura se fijó en 120/160/175 °C con una temperatura de boquilla de 175 °C. El tiempo de residencia estimado fue de 3 minutos con una velocidad de giro de husillo de 40 rpm.

Las mezclas de PHBV/TPU se obtuvieron con contenidos que van desde 15 al 25% en peso de TPU. Se utilizó una boquilla plana acoplada a un sistema de calandrado para obtener películas de aproximadamente 200 micras de espesor y 10 cm de ancho.

La morfología de la superficie obtenida por criofractura de las mezclas obtenidas se evaluó por microscopía electrónica de barrido (SEM) usando un JEOL 7001F. Las muestras se fracturaron en nitrógeno líquido y posteriormente se recubrieron por pulverización catódica con una capa delgada de Pt.

El comportamiento mecánicos a tracción se obtuvo a partir de probetas obtenidas por troquelado de los filmes en la dirección de extrusión (MD) y en la dirección transversal (TD), en una máquina universal de ensayos (Shimadzu, Japón) a una velocidad de 10 mm/min y a temperatura ambiente.

El termoconformado a vacío de las películas extruidas se realizó en una máquina HEK Maxiformer haciendo uso de un molde hembra en forma de bandeja con una relación de estirado máxima de 260%. Las láminas se calentaron a 140°C antes del termoformado, ajustando los parámetros de velocidad y presión de succión. La temperatura del molde se mantuvo constante en todos los experimentos a 35 °C.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra las micrografías SEM de las mezclas de PHBV/TPU en la sección transversal (TD) y en la longitudinal (MD) con redirección del flujo de fundido en extrusión.

Todas las mezclas muestran una morfología de dos fases diferenciadas, identificando al TPU como la fase dispersa en la matriz de PHBV. La clara diferenciación de las fases así como la presencia de fenómeno de pull out en las muestras indica que ambas fases son inmiscibles y no completamente compatibles. La morfología que presenta el TPU es de tipo fibrilar orientada en la dirección MD (mostrados en las Figuras 1b y 1d). Estos hilos pueden actuar como puentes, traduciendo el estrés de un dominio a otro cuando son sometidos a una fuerza externa y actuando como relajadores de tensiones debido al carácter elastomérico del TPU.

Las curvas de esfuerzo-deformación del PHBV puro y las mezclas PHBV/TPU en la dirección del flujo y en la dirección transversal al flujo se muestran en la Figura 2.

Se puede apreciar que la adición de TPU cambia notoriamente el comportamiento a tracción del PHBV. Mientras que el PHBV puro muestra un comportamiento de fractura frágil, las mezclas PHBV/TPU exhiben un comportamiento de fractura dúctil, mostrando cedencia localizada en las mezclas con más de 20% en peso de TPU.

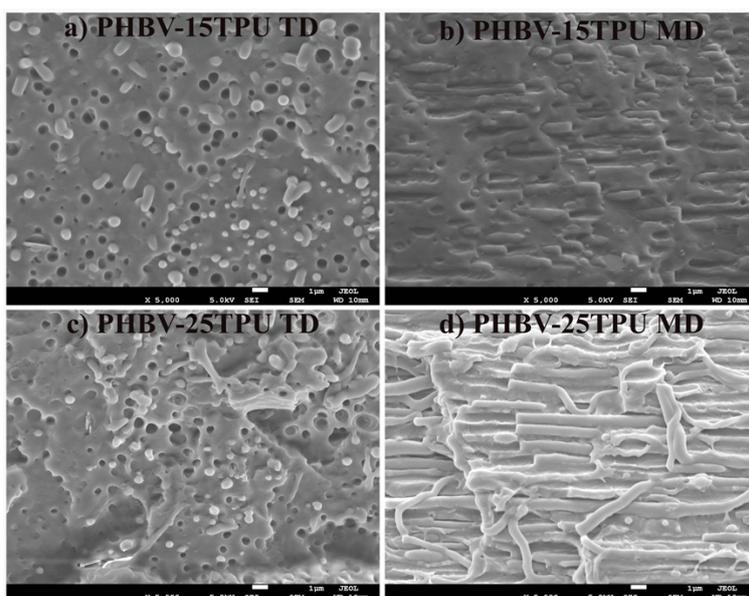


Figura 1: Micrografía SEM de las mezclas PHBV / TPU: con 15 y 25% en peso de TPU en la dirección transversal (a y c respectivamente) y dirección de la máquina, (b y d, respectivamente).

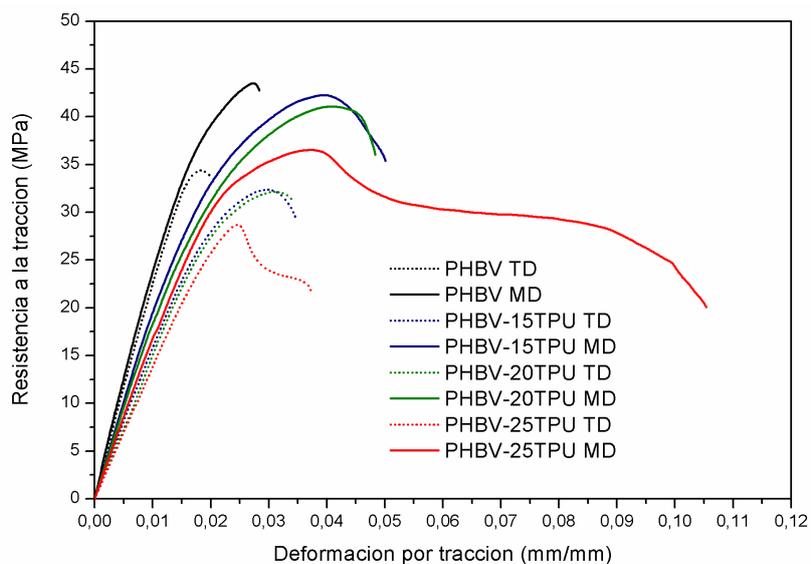


Figura 2: Curvas de esfuerzo-deformación del PHBV puro y las mezclas PHBV / TPU en MD y en TD.

Las mezclas de PHBV/TPU mostraron un aumento en el alargamiento a la rotura con el incremento del contenido en TPU sin someterse a una drástica reducción en la resistencia a la rotura. Se mejoró la elongación a la rotura en la dirección del flujo en el 200% y el 350% en mezclas con 20% y 25% de TPU en peso, respectivamente.

Con el fin de evaluar la relación de estirado local de la película durante el procesado se estampó una rejilla antes del termoconformado (ver Figura 3). La Figura 3 muestra que la adición de 25% en peso de TPU para el PHBV resultó en una mejor

termoconformabilidad, como se deriva de la forma final y la distribución del espesor de la bandeja.

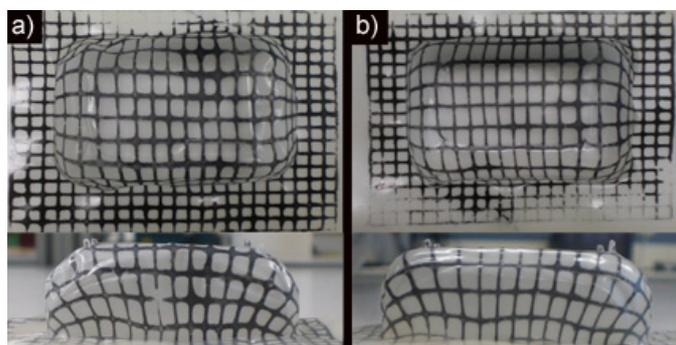


Figura 3: Muestras termoconformadas de a) PHBV puro and b) PHBV-25%TPU

CONCLUSIONES

Se obtuvieron películas de mezclas de PHBV/TPU mediante extrusión mono-husillo mejorando el comportamiento frágil del PHBV y su procesabilidad por termoconformado. La morfología de las mezclas con diferentes contenidos de TPU muestra dos fases, con largos hilos de TPU en la matriz de PHBV. El comportamiento mecánico de las mezclas mostró un aumento del alargamiento a la rotura máximo de 350% para la mezcla con un 25% en peso de contenido de TPU, produciéndose una ligera disminución en la resistencia a la tracción.

AGRADECIMIENTOS

Agradecer el apoyo financiero del Ministerio de Economía y Competitividad (proyecto MAT2012-38947-C02-01), Generalitat Valenciana (GV/2014/123) y Pla de Promoció de la Investigació de la Universitat Jaume I (PREDOC/2012/32) para llevar a cabo esta investigación.

REFERENCIAS

- [1] Bugnicourt, E. *Express Polym. Lett.* 8, 791-808 (2014).
- [2] Lagaron, J. M.; Lopez-Rubio, A. *Trends Food Sci. Technol.* 22, 611-617 (2011).
- [3] Ma, Y.; Zheng, Y.; Wei, G.; Song, W.; Hu, T.; Yang, H.; Xue, R. *J. Appl. Polym. Sci.*, 125, E620-E629 (2012).
- [4] Dogan, S. K.; Reyes, E. A.; Rastogi, S.; Ozkoc, G. *J. Appl. Polym. Sci.* 131, n/a – n/a (2014).
- [5] Tatai, L.; Moore, T. G.; Adhikari, R.; Malherbe, F.; Jayasekara, R.; Griffiths, I.; Gunatillake, P. A. *Biomaterials*, 28, 5407-5417 (2007).
- [6] UNE-EN ISO 20200 Determinación del grado de desintegración de materiales plásticos bajo condiciones de compostaje simuladas en un laboratorio.