

MISCIBILIDAD DE MEZCLAS POLIMÉRICAS DE POLIHIDROXIALCANOATOS

Chavati Rozsa¹, Danay Dupeyrón¹, Norma Galego¹, Viviana Cyras² y Analía Vázquez²

1) Laboratorio de Polímeros, IMRE, Universidad de La Habana (UH), Cuba. e-mail: norma@imre.oc.uh.cu

2) División Polímeros, IMTEMA, Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMDP), Argentina. e-mail: anvazque@fi.mdp.edu.ar

RESUMEN

La sustitución de los plásticos actuales por plásticos biodegradables es una vía por la cual el efecto contaminante de éstos en el medio ambiente se vería disminuido, pues los desechos plásticos podrían ser tratados como desechos orgánicos ó eliminarlos en los depósitos sanitarios, en períodos cortos de tiempo.

Los polihidroxicanoatos (PHA) constituyen una familia de polímeros biodegradables de origen microbiológico, por lo que contribuyen al desarrollo sostenible al ser originados por recursos renovables. Por su origen de fuentes renovables y por el hecho de ser biodegradables, se denominan “*polímeros doblemente verdes*”. El polihidroxicanoato, que es el primer miembro conocido de esta familia, tiene propiedades mecánicas semejantes a la del polipropileno con la ventaja agregada de su biodegradabilidad. Sin embargo, en la actualidad no es un material que pueda desplazar al polipropileno, debido a que su diferencia de precio es muy grande.

Por esta razón, en el presente trabajo se estudian diversas mezclas de polihidroxicanoatos con otros polímeros, con el propósito de abaratar el producto final. Las mezclas miscibles termodinámicamente presentan reproducibilidad en sus propiedades por lo que tienen mayor aplicación.

En este trabajo describimos los resultados obtenidos con diferentes mezclas de polihidroxicanoatos (polihidroxibutirato (PHB) y el copolímero (butirato-valerato) (poli(HB-co-11%HV)) con dos polímeros amorfos: el poliacetato de vinilo (PVAc) y el polietileno adipato (PEA), que resultan más baratos y que, por lo tanto, hacen el material final más económico. Se ha estudiado la miscibilidad de las mezclas obtenidas por evaporación del disolvente (*“casting”*) utilizando las técnicas de análisis térmico y algunos modelos descritos en la literatura que relacionan la temperatura de transición vítrea y la composición de las mezclas miscibles.

Con los resultados obtenidos se tiene que las mezclas de PHB/PVAc son miscibles en el intervalo de composiciones estudiadas y las características del material, determinadas por Tg, varían con la composición, siendo siempre menos flexibles a temperatura ambiente que el PHB sólo. En este caso se logra un nuevo material que es de naturaleza biodegradable también. Para las mezclas de poli(HB-co-11% HV)/PEA, los resultados fueron menos satisfactorios y prácticamente sólo para las composiciones más bajas de PEA se acepta miscibilidad. Dado el valor de Tg, estas mezclas son más flexibles a temperatura ambiente que el PHA sólo.

INTRODUCCIÓN

El desarrollo de la sociedad conlleva a un incremento exponencial de la población mundial, que está unido a un problema medioambiental reflejado en dos aspectos (1-4): a) el agotamiento de los recursos naturales y b) el aumento de los desechos contaminantes.

Los polímeros y los plásticos constituyen una parte de los desechos sólidos. Debido a su baja densidad no es apreciable el porcentaje en masa con el que contribuyen a los desechos totales, pero si el porcentaje en volumen es grande, además del consumo destacado de estos materiales en la sociedad moderna que se incrementa día a día. Por estas razones, la problemática de los plásticos en el medio ambiente es de gran importancia (1-4).

La sustitución de los plásticos actuales por plásticos biodegradables es una vía por la cual el efecto contaminante de los plásticos en el medio ambiente se vería disminuido, debido a que los desechos plásticos podrían ser tratados como desechos orgánicos ó eliminarlos en los depósitos sanitarios, en períodos de tiempo cortos (1, 3).

Los polihidroxicanoatos constituyen una familia de polímeros biodegradables de origen microbiológico, por lo que contribuyen al desarrollo sostenible al ser originados por recursos renovables. Por su origen de fuentes renovables y ser biodegradables, son llamados “*polímeros doblemente verdes*” (5, 6).

El polihidroxitirato es el primer miembro conocido de esta familia, tiene propiedades mecánicas semejantes al polipropileno con la ventaja agregada de la biodegradabilidad. Sin embargo, en la actualidad no es un material que pueda desplazar al polipropileno, pues su diferencia de precio es muy grande (7).

Por esta razón, en este trabajo se han estudiado mezclas de PHA: polihidroxitirato (PHB) y copolímero (butirato- valerato) (poli(HB-co-11% HV), con dos polímeros amorfos: poliacetato de vinilo (PVAc) y polietilenoadipato (PEA), que resultan más baratos y que por lo tanto hacen el material final más económico. Las mezclas miscibles termodinámicamente presentan reproducibilidad en sus propiedades por lo que tienen mayor aplicación(8).

En la literatura hay referencias de estudios de mezclas de PHB/PVAc (7, 9). En los trabajos señalados hay comportamientos variables dependiendo fundamentalmente de la composición del PVAc en la mezcla.

Xing (9) trabajó con tres composiciones de PVAc: 9, 15 y 22% de hidrólisis y encontró que las mezclas de PHB con PVAc analizadas por el primer barrido son miscibles, los resultados del segundo barrido muestran otro comportamiento. Sin embargo, en su trabajo discuten la miscibilidad de la mezcla basándose sólo en la presencia de un valor de la T_g , intermedio entre los de los componentes puros, si bien se conoce y se hace referencia en el trabajo de las dificultades de medir la T_g en sistemas con alta cristalinidad como son las mezclas estudiadas. Las mezclas de PHB/PVAc con un 9% de hidrólisis son miscibles en todas las composiciones; con PVAc con un 15% de hidrólisis a composición de 20% de PHB son parcialmente miscibles y al aumentar el porcentaje de PHB se hacen inmiscibles; y con PVAc con un 22% de hidrólisis son inmiscibles en todas las composiciones. En este trabajo se ha estudiado el comportamiento de la mezcla PHB/PVAc con un 14% de hidrólisis, con el objetivo de determinar el límite de miscibilidad reportado en otros trabajos y demostrar empleando algunos modelos teóricos la miscibilidad de estos sistemas.

Respecto a la mezcla poli(HB-co-11% HV)/PEA, en trabajos anteriores (10) Rozsa y colaboradores plantearon que esta mezcla presenta alguna miscibilidad a concentraciones menores de 30% PEA. En este trabajo se ha analizado ese límite de miscibilidad de la mezcla binaria.

Se ha estudiado la miscibilidad de las mezclas obtenidas por evaporación del disolvente (“*casting*”) utilizando las técnicas de análisis térmico y algunos modelos descritos en la literatura que relacionan la temperatura de transición vítrea con la composición de las mezclas binarias.

Se ha utilizado la técnica del análisis térmico con el objetivo de conocer la temperatura de transición vítrea (T_g) de las distintas mezclas binarias estudiadas. Las mezclas miscibles presentan un único valor de T_g , intermedio entre los valores de las temperaturas de transición vítrea de los dos componentes de la mezcla binaria y depende de la composición de la mezcla (8).

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales

Polihidroxibutirato (PHB). Las muestras de este polímero fueron suministradas por el Instituto de Investigaciones Tecnológicas, Sección de Biotecnología (Sao Paulo, Brasil) ($M_n = 155.000$ g/mol) y copolímero poli(HB-co-11% HV) de Aldrich ($M_n = 150.000$ g/mol). Ambos fueron purificados a partir de disoluciones de cloroformo y precipitados en metanol. Sus estructuras moleculares son:



Polietilenadipato (PEA). Poliéster basado en el ácido adípico con etilen y dietilen glicol. Este polímero es comercializado por Norenplast Company y ha sido caracterizado por Rozsa y colaboradores, siendo su peso molecular promedio en número $\bar{M}_n = 2.000$ g/mol (10).

Polivinilacetato (PVAc). La muestra utilizada contenía un 14% de hidrólisis, y ha sido suministrada por el Centro Nacional de Investigaciones Científicas (CNIC, Ciudad de La Habana, Cuba) ($M_n = 17.000$ g/mol).

Métodos

Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC). Se ha utilizado un calorímetro diferencial de TA Instruments Systems, modelo DSC-2910, calibrado con indio. Fueron

utilizadas muestras de Indio, cuyo peso oscilaban entre 8 y 10 mg, en cápsulas cerradas de aluminio. Las muestras se calentaron en el intervalo de temperatura -100 a 200°C, empleando una velocidad de calentamiento de 10 grado/min.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se han estudiado las siguientes mezclas:

PHB/PVAc (mezcla 1)

poli(HB-co-11% HV)/PEA (mezcla 2)

Las mezclas se obtuvieron a partir de las disoluciones de los componentes en cloroformo. La disolución del PVAc y del PEA, según el caso, fueron añadidas sobre la disolución del PHA, bajo agitación. La disolución obtenida se pasó a una piscina de aproximadamente 3 cm de radio y 1 cm de altura y se guardó a temperatura ambiente, aproximadamente 30 °C, libre de perturbaciones, hasta evaporación total del disolvente. En todos los casos, los experimentos se realizaron después de dos semanas de la evaporación total del disolvente, de manera de que el PHA presente tuviera su máxima cristalinidad.

En ambos casos las dos mezclas están formadas por un polímero semicristalino (PHB y poli(HB-co-11% HV) y uno amorfo (PEA y PVAc). Tienen alta cristalinidad, la que se hace fenomenológicamente evidente por la opacidad de estas mezclas con más del 50% de PHA en ellas. La cristalinidad de las membranas de PHA obtenidas de manera semejante a las mezclas del presente trabajo fue estudiada por estos autores y los valores obtenidos están próximos al 60 %, para la familia del PHB y algunos de sus copolímeros (11).

Las mezclas preparadas a diferentes composiciones fueron analizadas por calorimetría de barrido diferencial. Se utilizó el primer barrido para analizar la mezcla

obtenida por evaporación del disolvente. En todos los casos estudiados se obtuvo un solo valor de la temperatura de transición vítrea. En la Figura 1 se muestran algunos de los termogramas obtenidos.

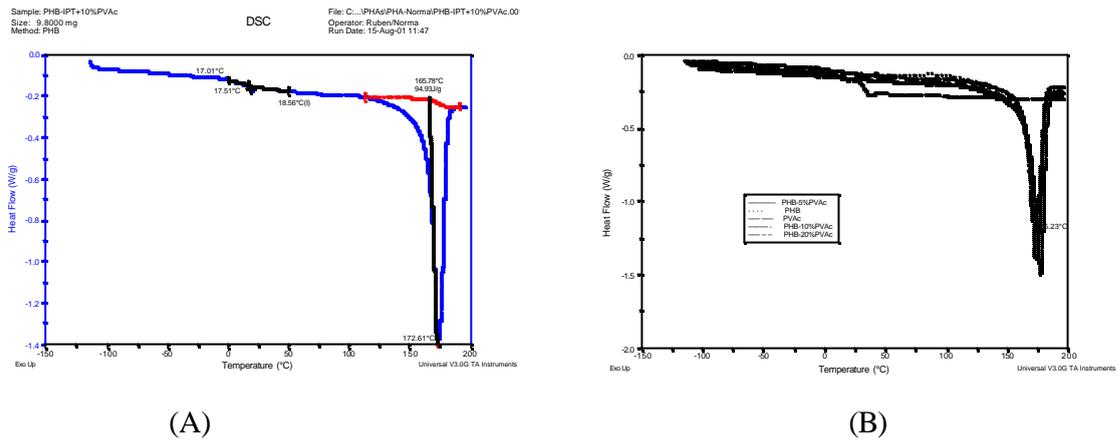


Figura 1. (A) Termograma de DSC para la mezcla de PHB/10% PVAc y (B) Termogramas de DSC para varias mezclas de PHB/PVAc.

Existen diferentes ecuaciones teóricas que predicen la relación entre la temperatura de transición vítrea y la composición de la mezcla, para mezclas miscibles.

En este trabajo se han analizado los resultados experimentales utilizando dos ecuaciones diferentes, que predicen la variación de la temperatura de transición vítrea con la composición de las mezclas. En particular la ecuación de Fox fue desarrollada para predecir la variación de la temperatura de transición vítrea con la composición del copolímero y se ha extendido al análisis de la miscibilidad en las mezclas poliméricas (8):

A) Ecuación de Fox:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{?_1}{T_{g1}} + \frac{?_2}{T_{g2}}$$

B) Ecuación de Gordon-Taylor (8):

$$T_g = \frac{\omega_1 T_{g1} + K \omega_2 T_{g2}}{\omega_1 + K \omega_2}$$

donde ω_1 y ω_2 representan la fracción en masa de los componentes en la fase amorfa, T_g , T_{g1} y T_{g2} son la temperatura de transición vítrea de la mezcla, del componente 1 y del componente 2 respectivamente, y K es un parámetro de interacción que se determina mediante ajuste.

Los valores ω_1 y ω_2 se han calculado a partir de los datos obtenidos del análisis calorimétrico. La fracción cristalina, X_c , del polímero que se calcula empleando la ecuación:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0}$$

donde ΔH_m se obtiene a partir de medidas calorimétricas (DSC) y ΔH_m^0 es $146,6 \text{ J.g}^{-1}$ para el PHB, como se indica en la referencia (9) y se tomó este mismo valor para el copolímero, lo cual da un valor cualitativo a los resultados con este polímero (mezcla 2), pero para el objetivo del trabajo, puede ser utilizado; X_a es la fracción amorfa de la mezcla, $X_a = 1 - X_c$; $X_a(\text{PEA})$ ó (PVAc) y $X_a(\text{poli}(\text{HB-co-11\% HV}))$ ó PHB son las contribuciones del PEA ó PVAc y el poli(HB-co-11% HV) ó PHB a la fracción amorfa de la mezcla y ω (PEA) ó (PVAc) y ω (poli(HB-co-11% HV)) ó (PHB) son ω_2 y ω_1 en la mezcla.

Mezcla 1:

En la Figura 1 se muestra el comportamiento experimental, aplicando la ecuación de Fox. Como se observa, los datos experimentales no se ajustan a esta ecuación, si bien muestran alguna tendencia. Por esta razón, se analizaron los resultados experimentales utilizando la ecuación de Gordon-Taylor. En la Tabla 1, se comparan los valores de T_g calculados según la referida ecuación con los valores experimentales. El valor de K se

optimizó aplicando el método de mínimos cuadrados para valores entre 0 y 2. El valor de K optimizado es de 0,96. Este resultado de $K < 1$, expresa que no hay una fuerte interacción entre los componentes de la mezcla. En la Tabla 1 se observa un acuerdo aceptable entre los valores experimentales y teóricos según Gordon-Taylor, lo cual es una evidencia de miscibilidad de la mezcla en todo el intervalo de composiciones.

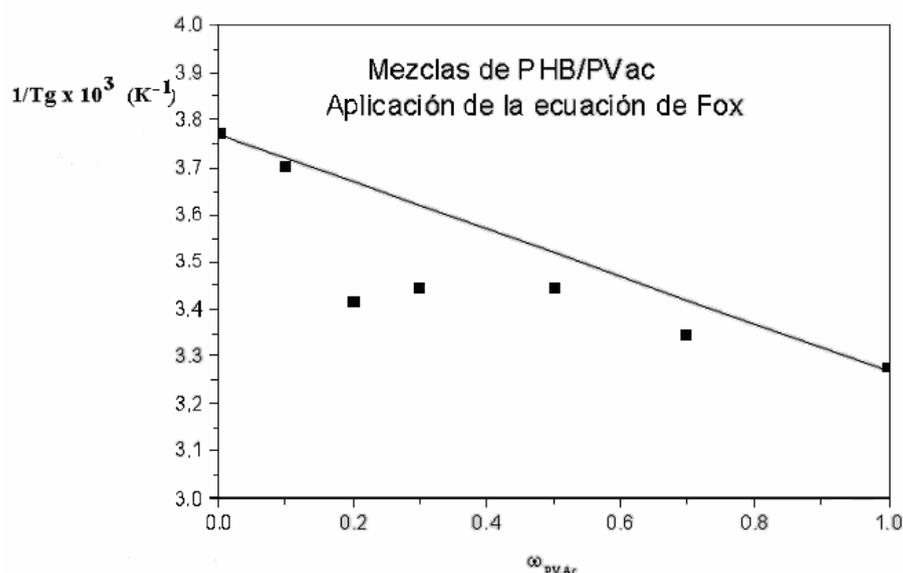


Figura 1. Aplicación de la ecuación de Fox a la mezcla 1.

Tabla 1. Aplicación de la ecuación de Gordon-Taylor a los resultados experimentales obtenidos para la mezcla PHB/PVAc (mezcla 1).

PVAc %	$T_{g(\text{exp})}$ K	$T_{g \text{ G-T}}$ K
0	265	265
5	270	272
10	290	278
20	293	282
40	290	292
60	299	300
100	305	305

Mezcla 2:

En la Tabla 2 se dan los valores de la temperatura de transición vítrea de las distintas mezclas binarias poli(HB-co-11% HV)/PEA. Como se muestra, los valores de T_g en todos los casos están próximos a la temperatura de transición vítrea del PHA. Siguiendo la misma metodología utilizada con la mezcla 1, se aplicó la ecuación de Fox a los datos experimentales.

Tabla 2. Resultados experimentales de la mezcla poli(HB-co-11% HV)/PEA (mezcla 2).

PEA	T_g (exper.) K
0	265
5	261
10	262
30	263
50	265
100	213

En la Figura 2 se muestra la aplicación de la ecuación de Fox a este sistema. Se observa una gran dispersión de los puntos experimentales, lo que nos lleva a pensar que la miscibilidad en esta mezcla solo se cumple en un intervalo muy estrecho de composición, próximo al 5% de PEA

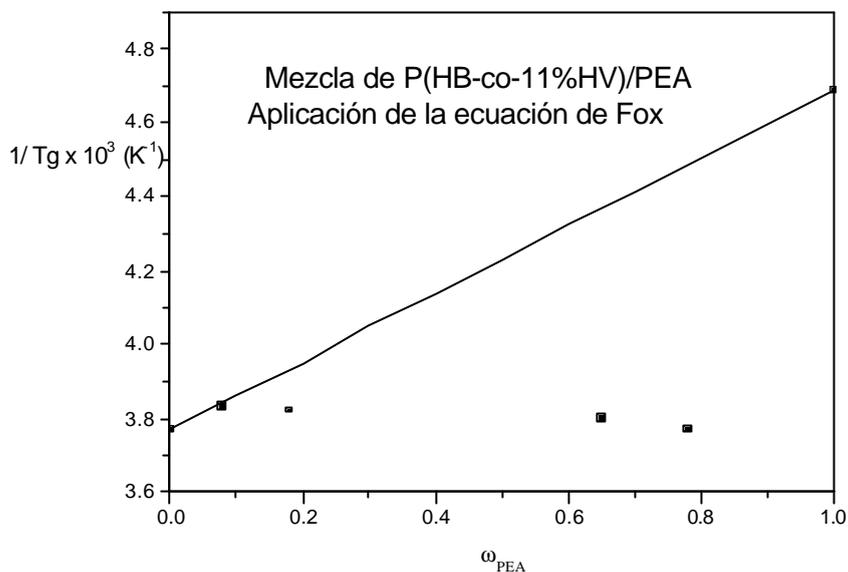


Figura 2. Aplicación de la ecuación de Fox a la mezcla 2.

CONCLUSIONES

En este trabajo, bajo el enfoque medio ambiental, se ha probado con dos miembros de la familia de los PHA, mezclándolos con otros polímeros también biodegradables, pero más económicos.

Se ha estudiado la miscibilidad de las mezclas obtenidas por evaporación del disolvente (“*casting*”) utilizando las técnicas de análisis térmico y modelos teóricos que relacionan la T_g y la composición de las mezclas binarias.

Con los criterios obtenidos se tiene que las mezclas de PHB/PVAc son miscibles en el intervalo de composiciones estudiadas y las características del material, determinadas por T_g , varían con la composición, siendo siempre menos flexibles a temperatura ambiente que el PHB sólo. En este caso se logra un nuevo material que es de naturaleza biodegradable también.

Para las mezclas de poli(HB-co-11% HV)/PEA, los resultados fueron menos satisfactorios y prácticamente sólo para las composiciones más bajas de PEA se acepta miscibilidad. Dado el valor de las temperaturas de transición vítrea, estas mezclas son más flexibles a temperatura ambiente que para el PHA sólo.

La diferencia de comportamiento de las dos mezclas estudiadas se puede explicar básicamente por la diferencia de las estructuras químicas del PEA y el PVAc. Ambos presentan grupos ésteres, pero en el caso del PVAc existen grupos hidroxilos, expresados en el grado de hidrólisis, los que facilitan la interacción PHA-PVAc por puente de hidrógeno, lográndose mayor afinidad entre los polímeros y de ahí la miscibilidad.

BIBLIOGRAFÍA

1. M. R. Gómez Antón y J. G. Becerro *“Los plásticos y el tratamiento de sus residuos”*, Madrid, 1998, Editorial UNED.
2. F. Cadena y F. Quiroz *“Manual de reciclaje de plásticos”*, Quito, 2000, Corporación OIKOS, Editorial Quito.
3. L. Otten *“Integrated Solid Waste Management”*, Guelph, 2003, Editorial Universidad de Guelph.
4. W. Schnabel *“Polymer Degradation. Principles and Practical Applications”*, Editorial Hanser International, New York, 1981.
5. G.F. Moore y S.M. Saunders, *Rapra Review Report*, **9(2)**, 1998
6. Y. Doi *“Microbial Polyesters”*, VCH Publishers, New York, 1990
7. H.Verhoogt, B.A. Ramsay y B.D. Favis, *Polymer*, **35(24)**, 5155 (1994)
8. E. A. Turi *“Thermal Characterization of Polymeric Materials”*, New York, 1997, Academic Press.
9. P. Xing, X. Ai, L. Dong y Z. Feng, *Macromolecules*, **31**, 6898 (1998)
10. Ch. Rozsa, P. Ortíz, V. P. Cyras, A.Vázquez y N. Galego, *Int. J. Polymeric Mater.*, **51(7)**, 619 (2002)
11. N. Galego, F. Miguens, R. Sánchez, *Polymer*, **43**, 3109 (2002)