

Tesista: Magdalena Iglesias Montes

Título al que aspira: Doctora en Ciencia de Materiales, UNMdP

Tema: "Desarrollo de mezclas de poliésteres derivados de recursos renovables como estrategia para obtener un nuevo material completamente biodegradable apto para envases"

Directora de tesis: Dra. Viviana Cyras

Co-directora: Dra. Liliana Manfredi

Lugar de Trabajo: Facultad de Ingeniería, UNMdP

Fecha de Defensa: 23 de abril de 2020

Jurados:

Dra. Analía Vázquez (UBA)

Dra. Cecilia Álvarez Igarzábal (IPQA, UNC-CONICET)

Dra. Norma Marcovich (CDS, INTEMA, UNMdP-CONICET)

Resumen

El principal objetivo del presente trabajo de Tesis fue la obtención y caracterización metódica de materiales y nanocompuestos basados en poli (ácido láctico) (PLA) y poli (3-hidroxibutirato) (PHB), con la adición de tributirin (TB) como plastificante y nanopartículas de quitina (NPQ) como refuerzo. Los materiales desarrollados dieron lugar a películas 100% biodegradables y derivadas de recursos renovables, con potencial aplicación como envases y/o embalaje. Todos los materiales se obtuvieron por técnicas de mezclado en fundido y posterior moldeo por compresión.

En primer lugar, se evaluó la plastificación de PLA y PHB con el tributirin, incorporado en tres concentraciones diferentes (10, 15, 20% p/p). Se estudiaron las propiedades estructurales, térmicas y mecánicas de los materiales obtenidos. El plastificante resultó miscible y efectivo hasta al menos un contenido del 20% en peso, provocando la disminución de las temperaturas de transición vítrea y rigidez de los materiales. Se obtuvieron películas homogéneas y traslúcidas basadas en PLA o PHB con reducida ductilidad.

En segundo lugar, se desarrollaron mezclas de los dos polímeros, PLA y PHB, plastificadas con un 20% en peso de TB. Se estudió el efecto de la variación de la relación másica PLA/PHB en las propiedades finales de los materiales, mediante caracterizaciones de tipo estructural, morfológico, térmico, mecánico y de barrera al vapor de agua. La proporción mezcla de polímeros / plastificante se mantuvo en 80/20% en peso en las diferentes mezclas de relaciones másicas PLA/PHB: 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70. A pesar de que los polímeros resultaron ser prácticamente inmiscibles entre sí generando materiales bifásicos, se lograron obtener películas delgadas y homogéneas, con propiedades modificadas respecto de los materiales basados en los homopolímeros. Las mezclas plastificadas presentaron mayor ductilidad debido a la reducción en las temperaturas de transición vítrea y a los

procesos de deformación plástica ocasionados por el despegue entre las fases continua y dispersa. El aumento de la movilidad de las cadenas poliméricas promovido por la plastificación, generó un aumento en la permeabilidad al vapor de agua. De todas las formulaciones estudiadas, aquellas con mayor contenido de PLA fueron las que presentaron las propiedades más prometedoras para la preparación de películas flexibles.

Seguidamente, se estudió el efecto de la variación del contenido de plastificante TB (10, 15, 20% p/p) en los materiales de mezclas PLA/PHB con mayor contenido de PLA. La adición de un 15% en peso de TB redujo la permeabilidad al vapor de agua respecto de los materiales evaluados en la etapa previa, conservando la ductilidad de las películas. Además, los materiales PLA/PHB-15TB fueron evaluados mecánicamente en condiciones severas de carga. Presentaron un comportamiento dúctil frente a ensayos uniaxiales de fractura mecánica con presencia de entalla aguda y un comportamiento semi-dúctil frente a experimentos de impacto biaxial con caída libre de dardo instrumentado.

En cuarto lugar, se propuso la obtención de nanocompuestos incorporando nanopartículas de quitina para intentar contrarrestar el detrimento en las propiedades de barrera de los materiales por el agregado del plastificante. Las formulaciones de base que dieron lugar a los nanocompuestos fueron las mezclas PLA/PHB-15TB con alto contenido de PLA. Las nanopartículas fueron sintetizadas por medio de hidrólisis ácida a partir de quitina purificada. Las películas obtenidas con un contenido de 2% en peso de nanocarga no presentaron cambios significativos en las propiedades térmicas y de barrera. Se identificaron aglomeraciones de nanopartículas evidenciando una pobre dispersión de las mismas dentro de la matriz polimérica, posiblemente debido a diferencias de hidrofobicidad. Esto provocó que los nanocompuestos presenten un comportamiento mecánico semi-frágil.

Finalmente, se evaluó el potencial uso de las mezclas y nanocompuestos a base de PLA/PHB-15TB y nanoquitina, para su aplicación como envases, realizando diferentes ensayos específicos. Se estudiaron los parámetros de color y propiedades de barrera a la luz, propiedades de barrera a gases y vapor de agua, hidrofobicidad, migración global en simulantes alimentarios, conservación cualitativa de distintos tipos de alimentos y biodegradación en compostaje. Se analizó el efecto del agregado de plastificante y de nanopartículas en cada uno de los ensayos. Se estimó que todas las películas se desintegrarían en un porcentaje superior al 90% de su masa inicial en menos de 90 días de tratamiento biológico en compostaje, indicando que son materiales 100% biodegradables y compostables. La adición de plastificante y NPQ aceleró el proceso de degradación.

En conclusión, fue posible obtener materiales totalmente biodegradables con mejor desempeño para su uso en envases y/o embalaje flexibles que los materiales que los conforman, aprovechando las buenas propiedades de cada uno de los componentes. Además, resultaron ser materiales compostables y amigables con el medioambiente, al estar constituidos por compuestos derivados de fuentes renovables. Esto los convierte en alternativas sostenibles a los polímeros convencionales de alto impacto medioambiental utilizados habitualmente en la fabricación de envases.

Abstract

The main goal of this Thesis was the development and characterization of blends and nanocomposites based on poly (lactic acid) (PLA) and poly (3-hydroxybutyrate) (PHB), which were plasticized and reinforced with chitin nanoparticles. Fully bio-based and biodegradable films were obtained by melt mixing and compression molding, with potential application in packaging.

Firstly, plasticization of PLA and PHB with tributyrin (TB) at three different concentrations (10, 15 and 20 wt%) was evaluated. Structural, thermal and mechanical properties of these materials were studied. The miscibility between the plasticizer and each polymer was confirmed. Glass transition temperatures and material's stiffness decreased with TB content. Homogeneous films based on PLA or PHB with low ductility were obtained.

Secondly, PLA/PHB blends plasticized with 20 wt% of TB were developed. Crystal structure, percent crystallinity, miscibility, thermal and mechanical properties and water permeation of fully biodegradable PLA/PHB blends were investigated. The proportion polymer blend/plasticizer was remained at 80/20wt% in the different blends of PLA/PHB ratios: 70/30, 60/40, 50/50, 40/60 and 30/70. PLA and PHB were found to be practically immiscible in all studied materials. Macroscopically homogeneous biphasic films were obtained. Tensile tests showed an increase in the elongation at break with the PLA content. This may have occurred due to the reduction in glass transition temperatures and the matrix plastic deformation caused by interfacial debonding between PLA and PHB phases. Water vapor permeation values for plasticized blends were slightly higher than that of pure polymers because of the increment in polymer chain mobility induced by the plasticizer. The plasticized polymer blends, and in particular PLA-rich formulations, showed valuable properties to extend the applications of PLA and PHB as flexible films for package material.

Then, the effect of the plasticizer content on PLA/PHB blends was studied by varying the amount of plasticizer (10, 15 and 20 wt%). PLA-rich formulations were chosen for the investigation. PLA/PHB-TB formulations plasticized with 15 wt% of TB, presented the best combination of properties suitable for the intended use in films manufacturing, showing toughness and ductility and good water barrier properties. Furthermore, these materials were characterized by fracture experiments under quasi-static and biaxial impact loading and they exhibited higher ductility level than PLA under both severe fracture conditions.

In order to counteract the detriment of barrier properties of PLA/PHB-15TB materials caused by the addition of plasticizer, nanocomposites were developed incorporating 2 wt% of chitin nanoparticles, obtained by acid hydrolysis. The addition of nanoparticles did not significantly affect the thermal and barrier properties of nanocomposites. The fracture surfaces of nanocomposites showed some chitin nanoparticles agglomerations, possibly due to differences in hydrophobicity between polymer matrix and nanochitin. Accordingly, nanocomposites presented a semi-fragile mechanical behavior.

Finally, the potential use of blends and nanocomposites based on PLA/PHB-15TB and chitin nanoparticles for applications in the packaging field was evaluated. Color parameters and UV-light protection, barrier properties, wettability, global migration in food simulants, qualitative preservation of different types of food and biodegradation in composting were studied. All studied

formulations were considered to be fully disintegrable and biodegradable within 90 days of analysis under composting conditions, according to the IRAM standard. The addition of plasticizer and chitin nanoparticles accelerated the degradation process.

Concluding, it was possible to obtain fully biodegradable materials with better performance for packaging than the initial materials, taking advantage of the good properties of each component. In addition, compostable and environmentally-friendly composites were produced, deriving from renewable sources.