

RESUMEN

“Desarrollo y optimización de formulaciones industriales basadas en poli(3-hidroxiбутirato) (PHB) mediante sistemas de mezclado y plastificación”

El principal objetivo de la presente tesis ha sido el desarrollo y caracterización de diferentes formulaciones a partir de poli(3-hidroxiбутirato) (PHB) con el fin de mejorar sus propiedades.

El PHB es un polímero sintetizado mediante fermentación bacteriana por diferentes tipos de bacterias, que se caracteriza por ser biodegradable, biocompatible y por presentar unas propiedades mecánicas que lo hacen un polímero interesante como sustituto de los polímeros de uso común obtenidos a partir del petróleo. Sin embargo, a día de hoy, el PHB presenta una serie de inconvenientes que hacen que no sea competitivo con los polímeros de uso común y, por tanto, dificultan su introducción a nivel industrial. Entre dichos inconvenientes se encuentra su elevado coste, su elevada fragilidad debida a su alta cristalinidad y su estrecha ventana de procesado, ya que su degradación térmica se inicia a temperaturas cercanas a la de su fusión. Por ello, en la presente tesis se han llevado a cabo diferentes tecnologías de modificación del PHB, todas ellas encaminadas a reducir sus inconvenientes con el objetivo de mejorar su funcionalidad y ampliar su uso a nivel industrial. Una de dichas estrategias de mejora ha consistido en la plastificación del polímero biodegradable mediante el empleo de plastificantes derivados de aceites vegetales, como son el aceite de linaza epoxidado (ELO), el aceite de soja epoxidado (ESBO), el aceite de linaza maleinizado (MLO) y los ésteres de ácidos grasos epoxidados (EFAE). La segunda de las estrategias empleadas ha sido el desarrollo de formulaciones mediante la mezcla física o “*blending*” del PHB con otro polímero biodegradable como es la poli(ϵ -caprolactona) (PCL), así como la mejora de la miscibilidad entre ambos polímeros mediante el empleo de un agente compatibilizante, el peróxido de dicumilo (DCP). La última de las estrategias seguidas ha consistido en la incorporación de pequeñas cantidades de nanocargas en la mezcla de PHB/PCL sin compatibilizar y compatibilizada con DCP. Concretamente, se ha estudiado el efecto de la incorporación de nanotubos de halosita sin tratar y tratados superficialmente con silano (3-glicidoxipropiltrimetoxisilano) y con ácido cafeico en la mezcla de PHB/PCL compatibilizada con DCP. Además, también se ha analizado el efecto de diferentes cantidades de nanocristales de celulosa obtenidos y optimizados a

partir de un residuo forestal, como son las piñas de los pinos, en la mezcla de PHB/PCL sin compatibilizar.

La incorporación de pequeñas cantidades (5-10 phr) de derivados de aceites vegetales en el PHB dio lugar a un aumento de la ductilidad y una reducción de la fragilidad del PHB como consecuencia de una menor cristalinidad. Además, los plastificantes proporcionaron una mejora en la estabilidad térmica del polímero, disminuyendo su temperatura de fusión y aumentando considerablemente su temperatura de inicio de degradación, reduciendo así el riesgo de degradación térmica y aumentando su ventana de procesado. Los mejores resultados fueron obtenidos tras la incorporación de 5 phr de EFAE. Por tanto, el empleo de plastificantes de origen natural representa una alternativa sostenible, económica y efectiva para la mejora de las propiedades mecánicas y térmicas del PHB.

La mezcla física de PHB con un 25 % en peso de PCL redujo la rigidez del PHB puro aumentando su flexibilidad y su ductilidad, obteniendo un material con una mayor capacidad de absorción de energía a impacto y un mayor alargamiento a la rotura. También se observó un importante aumento de la temperatura de inicio de degradación tras la incorporación de la PCL, aumentando el rango de temperaturas de procesado. Sin embargo, la falta de miscibilidad existente entre ambos polímeros restringe su posibilidad de mejora. La incorporación de un 1 phr de DCP a la mezcla de PHB/PCL mejoró significativamente su miscibilidad, dando lugar a un notable aumento de las propiedades dúctiles, como el alargamiento a la rotura y la absorción de energía a impacto, sin afectar significativamente a las propiedades resistentes ni a las propiedades térmicas. Por tanto, la mezcla física de PHB con PCL y el empleo de un compatibilizante, permite obtener formulaciones con mejores propiedades dúctiles y térmicas que el PHB puro de una forma sencilla, económica y eficaz.

La incorporación de un 3% en peso de nanocristales de celulosa, previamente sintetizados y optimizados, en la mezcla de PHB/PCL mejoró la miscibilidad entre ambos polímeros, dando lugar a un aumento de la transparencia y de la humectabilidad de los films, además, aceleró considerablemente el proceso de degradación en condiciones de compost de la mezcla. Por otro lado, el aumento de la hidrofobicidad y la mejor dispersión de los nanotubos de haloisita en la mezcla de PHB/PCL compatibilizada con DCP tras el tratamiento con ácido cafeico dio lugar a un aumento de la compatibilidad entre el refuerzo y la matriz, que se reflejó en un aumento de las propiedades dúctiles y resistentes de la mezcla con respecto a la mezcla reforzada con HNTs sin tratar y tratados con silano. Además, los HNTs redujeron la temperatura de fusión de la mezcla y aumentaron

ligeramente su temperatura de inicio de degradación, permitiendo ampliar su ventana de procesado. Por tanto, la incorporación de nanocargas es otra alternativa eficaz y sostenible que permite moldear las propiedades de la mezcla de PHB/PCL con el fin de adaptarlas a diferentes aplicaciones.

De forma general, la presente tesis muestra diferentes alternativas para la mejora de las propiedades del PHB. Estas alternativas permiten obtener formulaciones más económicas y con propiedades mejoradas, aumentando así su competitividad a nivel industrial. Además, dichas modificaciones amplían el rango de aplicaciones del polímero biodegradable en sectores como el del envase y el embalaje o el sector médico.