

## Mejora de las propiedades adhesivas de PLA/PLA mediante adhesivos biodegradables

A. Jordá-Vilaplana <sup>(1)</sup>, V. Fombuena <sup>(2)</sup>, D. García-García <sup>(2)</sup>,  
L. Sánchez-Nácher<sup>(2)</sup>, D. García-Sanoguera <sup>(2)</sup>

(1) Departamento de Ingeniería Gráfica (DIG) Teléfono:+34966528451 amjorvi@upv.es  
Universitat Politècnica de València (UPV), 03801, Alcoy (Spain)

(2) Instituto de Tecnología de Materiales (ITM)  
Universitat Politècnica de València (UPV), 03801, Alcoy (Spain)

### RESUMEN

En el campo del envase y el embalaje, donde se produce alto volumen de residuos, hay una gran demanda de materiales biodegradables, que no dañen el medio ambiente, y que además se puedan degradar de forma natural con el tiempo. Este sector produce un gran volumen de residuos que acaban depositados en el medio ambiente, con la consecuente contaminación que esto conlleva. Además la tendencia actual, sobretodo en grandes superficies, de envasar la mayoría de productos y la utilización de productos denominados de “usar y tirar” incrementa este volumen de residuos. Por tanto, es necesaria la sustitución de estos residuos por materiales biodegradables que no dañen el medio ambiente. Además de esto, este sector industrial requiere buenas propiedades adhesivas en los sustratos que utiliza para fabricar los envases en función del diseño del mismo. Como novedad se pretende tratar el biopolímero elegido, en este caso el PLA, con tratamiento superficial con plasma atmosférico, para mejorar sus propiedades de humectabilidad y por lo tanto de adhesión, utilizando un adhesivo biodegradable.

### INTRODUCCIÓN

En el caso que nos ocupa de adhesión de un material polimérico, hay que tener en cuenta que esta familia de materiales se caracteriza por tener valores muy bajos de energía superficial comparándolos con otros materiales, y por este motivo presentan baja mojabilidad. Para mejorar las propiedades de adhesión hay que incrementar estas propiedades ya que se aumentará la tendencia a ser mojados por el adhesivo y optimizar la calidad de la unión. Este comportamiento intrínseco de las superficies poliméricas ha requerido la modificación de las mismas para facilitar los procesos de adhesión. En los últimos años se han ido desarrollando diversas técnicas, de tipo físico y químico, para conseguir esta finalidad: mejorar la humectabilidad haciendo más rugosa la superficie y/o activándola químicamente al aumentar su energía superficial.[1-3] Las modificaciones de las superficies de los plásticos se emplean generalmente para mejorar las propiedades físicas y mecánicas de las mismas para ciertas aplicaciones. Esto es posible por medio de tratamientos mecánicos y físicos sobre los polímeros. Los tratamientos superficiales modifican la morfología cristalina y la topografía en la superficie, incrementando la energía superficial y elimina los contaminantes. Los tratamientos superficiales se han ido desarrollando en los últimos tiempos debido al gran interés tecnológico que adquieren al tratarse de una solución novedosa, ya que modifica sólo las propiedades superficiales del polímero sin cambiar las intrínsecas del resto del material. Esto lleva a obtener nuevas propiedades en materiales poliméricos, lo que se traduce en nuevas posibilidades de aplicabilidad que resuelven problemas de producción y diseño, o incluso la posibilidad de desarrollar

aplicaciones completamente nuevas. De las posibles tecnologías a aplicar en el campo concreto de los materiales poliméricos, la modificación superficial con la tecnología de plasma es una alternativa donde, de un modo respetuoso con el medioambiente y eficiente a nivel de coste, sin operaciones manuales ni uso de productos químicos, se modifica la superficie del polímero a nivel microscópico, para hacerlos más receptivos a la sustancia que se vaya a aplicar: líquidos, resinas, adhesivos, etc.. Con este tipo de tratamiento la modificación se produce únicamente sobre una delgada capa superficial del polímero, quedando inalteradas las propiedades en el resto del material.

## EXPERIMENTAL

El Ácido poliláctico PLA es el material utilizado como sustrato comercial en el presente estudio ha sido suministrado en forma de granza por la empresa Nature Works LLC, situada en Minnetonka, (Minnesota, EEUU), concretamente el polímero PLA 6201D. Se han inyectado en forma de planchas rectangulares de dimensiones (160x60x2,2) mm, en un molde de acabado espejo mediante una inyectora industrial suministrada por Mateu-Sole, Mod.270/5 (Barcelona, España). Para determinar la energía superficial de las muestras a través de la medida del ángulo de contacto se han utilizado los siguientes líquidos: diiodometano estabilizado de pureza 99% y proporcionado por Acros Organics (Acros Organics, Geel, Bélgica), agua de doble destilación, formamida y glicerol 99%, (reagent grade) ACS de Scharlau Chemie S.A. (Scharlab S.L. Barcelona, España). El adhesivo utilizado es un adhesivo biodegradable compuesto por una poliamida modificada, (etilen-amina, bisfenol, alcohol bencilo), el EcoPoxy Fast Hardener, proporcionado por la empresa Ecopoxy Systems, (Providence, EEUU).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Optimización del tiempo de curado

Para obtener el tiempo óptimo de curado se ha realizado un estudio previo, de la influencia del tiempo de curado sobre la resistencia mecánica de la unión adhesiva. Se ensayan las muestras antes y después de aplicar el tratamiento de plasma atmosférico, en este segundo caso a una distancia sustrato/tobera de 6 mm y una velocidad de pasada de 100 mm/s, simplemente como ejemplo para comparar datos. Se unen las probetas con el adhesivo con 2 partes de resina por 1 de endurecedor, (según fabricante). Se realiza el ensayo de cizalla a distintos tiempos, en un intervalo entre [15,180] min, obteniendo el tiempo óptimo de curado como el que mayor resistencia adhesiva alcanza. Según los valores obtenidos en el ensayo de cizalla, se deduce claramente que las mejores prestaciones del adhesivo se consiguen cuando el tiempo de curado esta cercano a los 90 minutos. En el caso de la superficie no tratada, se observa un aumento progresivo de la fuerza máxima de la unión adhesiva hasta alcanzar un máximo de 150, 51N para 90 minutos de curado. Para tiempos superiores, los valores de la resistencia permanecen prácticamente constantes. En el caso de las probetas tratadas con plasma atmosférico el efecto observado es similar. Los valores máximos de resistencia 450,10 N se obtienen para tiempos de curado de 90 minutos. Mayores tiempos de curado no aportan mejores resistencias en la unión adhesiva, ya que se mantienen en rangos entre [450-447] N con tiempos de hasta 180 minutos. Por lo que se determina un tiempo de curado óptimo de 90 minutos para ensayos posteriores.

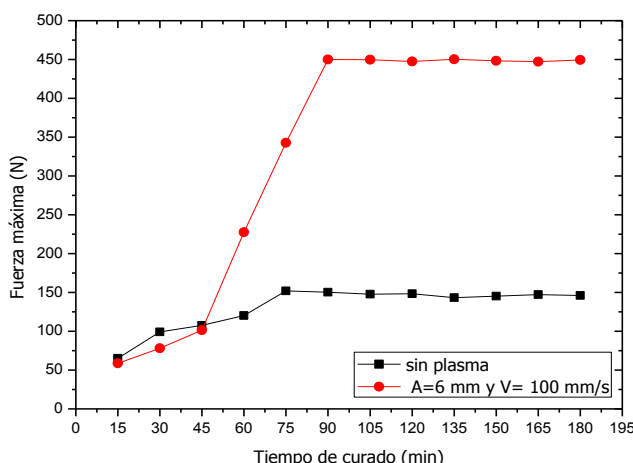


Figura 1. Variación de la fuerza máxima de los ensayos de cizalla en bloque en función del tiempo de curado del adhesivo.

**Influencia de las condiciones del tratamiento de plasma atmosférico sobre las propiedades de adhesión del PLA**

Para poder observar la efectividad del tratamiento de modificación superficial por plasma atmosférico y la influencia de la variación de los parámetros de procesado, sobre láminas de PLA en aplicaciones tecnológicas que requieren buenas características de adhesión, se ha realizado el ensayo de cizalla en bloque de muestras tratadas a distintas velocidades y diferentes distancias boquillas/sustrato. En dicho ensayo se cuantifica la respuesta mecánica de las uniones adhesivas PLA-PLA.

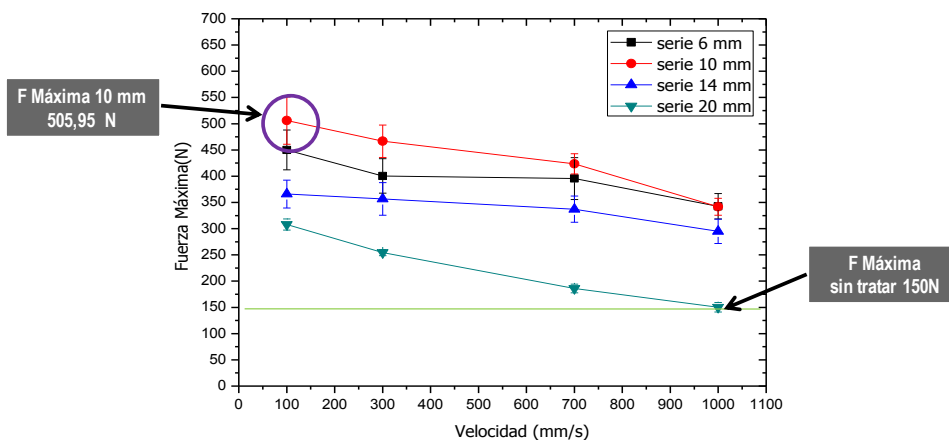


Figura 2. Gráfico comparativo de la fuerza máxima, en la unión PLA/PLA previamente tratado con plasma atmosférico a distintas distancias boquilla/sustrato y velocidades.

En la Figura 2, se observa como las mejores respuestas de adhesión se consiguen para bajas velocidades y/o bajas distancias de aplicación del tratamiento de plasma atmosférico [4] [5] [6]. Los máximos valores de adhesión se consiguen para distancias tobera-sustrato de PLA de 10 mm, y para velocidades de pasada entre 100 y 300 mm/s. Para velocidades mayores el efecto del plasma atmosférico no es tan efectivo, y se pierden características de adhesión. Estos resultados de mejora de adhesión, se corresponden con los resultados obtenidos en la cuantificación de la humectabilidad superficial, ángulos de contacto, y con el aumento de la energía superficial del PLA, para exactamente las mismas condiciones de aplicación del tratamiento de plasma atmosférico: 10 mm y 100-300 mm/s. Para estas condiciones óptimas de procesado, la efectividad del tratamiento de modificación superficial es máxima.

### Caracterización de las morfologías de la rotura

En el estudio macroscópico de las superficies de rotura de las uniones adhesivas PLA-PLA tras el ensayo de cizalla ha permitido identificar dos tipos de morfologías características: una primera de aspecto liso, homogéneo y uniforme, característica de muestras no tratadas o tratadas en condiciones poco efectivas. Bajas propiedades adhesivas y rotura adhesiva; una segunda más irregular y con aspecto rugoso, Formación de crestas en la capa de adhesivo. Características de muestras tratadas en condiciones de baja velocidad y/o distancia. Propiedades adhesivas óptimas y Rotura cohesiva. Mediante la técnica experimental de microscopía electrónica se pretende resolver con mayor detalle estos tipos de morfologías, su aspecto y sus características topográficas. Por último aparece una tercera morfología mixta con dos tipos de formaciones superficiales: Zonas lisas de baja adhesión y Zonas rugosa de mejora de la adhesión.

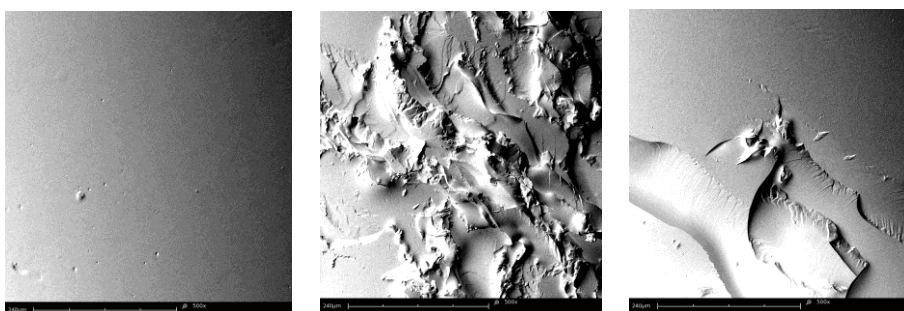


Figura 3. Micrografías con morfología lisa, rugosa y mixta.

### CONCLUSIONES

Como conclusiones derivadas del estudio, el tratamiento con plasma atmosférico aumenta considerablemente las propiedades adhesivas de uniones PLA/PLA, cabe destacar la distancia de 10 mm y velocidades de paso de 100-300 mm/s consigue fuerzas máximas superiores a 505 N en cizalla. La calidad de la unión adhesiva puede ser evaluada visualmente mediante un estudio morfológico de la superficie del adhesivo. Y los mecanismos de actuación del plasma, microarranque junto con la inserción de grupos polares, presentan una interesante sinergia, que da lugar al aumento de las propiedades adhesivas.

### REFERENCIAS

- [1] Caro JC, Lappan U, Simon F, Pleul D, Lunchwitz K. On the low-pressure plasma treatment of PTFE (polytetrafluoroethylene) with SO<sub>2</sub> as process gas. *Eur Polym J.* 1999;35:1149-52.
- [2] Mittal KL. "Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion"2007.
- [3] Mittal KL. "Polymer surface modification: Relevance to Adhesion". VSP/Brill. 2004;4.
- [4] Noeske M, Degenhardt J, Strudthoff S, Lommatzsch U. Plasma jet treatment of five polymers at atmospheric pressure: surface modifications and the relevance for adhesion. *Int J Adhes Adhes.* 2004;24:171-7.
- [5] Sanchis R, Fenollar O, Garcia D, Sanchez L, Balart R. Improved adhesion of LDPE films to polyolefin foams for automotive industry using low-pressure plasma. *Int J Adhes Adhes.* 2008;28:445-51.
- [6] Balart J, Fombuena V, Espana JM, Sanchez-Nacher L, Balart R. Improvement of adhesion properties of polypropylene substrates by methyl methacrylate UV photografting surface treatment. *Mater Des.* 2012;33:1-10.