RESUM

"Desenvolupament de formulacions derivades d'àcid polilàctic (PLA), mitjançant plastificació i incorporació d'additius d'origen natural"

L'objectiu principal d'aquesta tesi doctoral és l'estudi, desenvolupament i caracterització de materials biodegradables i biocompatibles d'àcid polilàctic (PLA) amb propietats millorades per a la seua aplicació en diversos sectors com ara l'envasat d'aliments, sector mèdic, etc. Per tal de modificar la ductilitat o rigidesa del PLA, i amb això, la seua aptitud en els esmentats camps, s'ha fet un estudi de la incorporació de diferents càrregues o additius, mitjançant mesclat per extrusió. S'han utilitzat plastificants derivats d'olis vegetals i àcids grassos; en particular, un plastificant epoxidat derivat de l'àcid esteàric (epoxi estearat d'octil – OES) i un derivat maleinitzat d'oli llinós – MLO. Una altra estratègia que s'ha seguit s'ha centrat en el desenvolupament de mescles binàries amb altres polímers amb major ductilitat com ara la policaprolactona (PCL) i el midó termoplàstic (TPS). Finalment, s'ha dut a terme la incorporació de càrregues biocompatibles de tipus ortofosfat càlcic ($Ca_3(PO_4)_2$) com ara el β-fosfat tricàlcic (β-TCP) i la hidroxiapatita (HA) per tal d'ampliar el potencial d'aquests materials basats en PLA al sector mèdic.

En primer lloc, es realitzen formulacions amb base PLA mitjançant mescles físiques o *blends* amb d'altres polímers biodegradables flexibles com la PCL i el TPS, amb un contingut màxim de fins el 30% en pes d'aquests, utilitzant processos d'extrusió/*compounding* seguits de moldeig per injecció. Els resultats obtinguts mostren lleugeres diferències sobre la ductilitat, ja que es tracta de sistemes amb una miscibilitat restringida. L'allargament a la ruptura és superior per al sistema PLA/PCL. Malgrat això, la cristal·linitat del PLA augmenta més quan s'incorporen petites quantitats de TPS. Cal destacar que l'absorció d'energia a impacte millora per a les mescles amb TPS i empitjora sensiblement amb la incorporació de PCL. Aquest fet està lligat a la baixa miscibilitat entre el PLA i la PCL. Si bé el midó pur és també immiscible amb el PLA, el grau comercial utilitzat conté plastificants així com un polièster alifàtic/aromàtic biodegradable que milloren lleugerament la interacció PLA/TPS. Com a conseqüència d'aquesta baixa miscibilitat entre els components de les mescles binàries PLA/PCL i PLA/TPS, les principals transicions tèrmiques no es veuen afectades en gran mesura.

Pel que fa a la utilització de plastificants derivats d'olis vegetals i àcids grassos, els resultats obtinguts demostren el gran potencial per a formulacions de PLA amb ductilitat millorada per a possibles aplicacions industrials. Amb la utilització d'un epoxi estearat d'octil (OES) s'aconsegueix una interessant reducció en la temperatura de transició vítria (T_g), temperatura de cristal·lització en gelat (T_{cc}) així com un notable augment de l'allargament a la ruptura ($\varepsilon_{\%}$) i la capacitat d'absorció d'energia d'impacte Charpy. A més a més, la cristal·linitat augmenta com a conseqüència d'una major mobilitat de les cadenes polimèriques. Aquests materials s'han processat en forma de pel·lícula i ofereixen una permeabilitat a l'oxigen reduïda així com una major hidrofobicidad. En relació a l'estabilitat tèrmica, no s'observen canvis significatius. Per altra banda, la utilització de petites quantitats d'un plastificant maleinitzat derivat de l'oli llinós (MLO) permet aconseguir nivells d'allargament a la ruptura superiors als obtinguts amb el plastificant OES, així com una millora en les propietats a impacte sense comprometre la rigidesa dels materials plastificats. L'increment de la mobilitat de les cadenes polimèriques que aporta el MLO permet reduir el valor de la T_g i el pic de temperatura corresponent a la cristal·lització en gelat i això condueix a una sèrie de materials amb ductilitat i rigidesa millorades. A més a més de les excel·lents propietats de plastificació que aporta el MLO, s'ha validat la seua funció com a compatibilitzador en el sistema PLA/TPS amb quantitats de MLO en el rang de 2-8 phr. Aquestes mescles compatibilitzades ofereixen una morfologia homogènia així com una absorció d'energia a l'impacte tant millor com més alt contingut en compatibilitzant. Tots aquests materials basats en PLA amb plastificants i mescles amb polímers més flexibles ofereixen propietats de flexibilitat millorada, la qual cosa amplia els seus potencials usos en el sector envàs/embalatge.

Finalment s'ha estudiat l'efecte que exerceixen diferents càrregues biocompatibles/bioabsorbibles de la família dels ortofosfats (β-TCP i HA) sobre les propietats mecàniques, tèrmiques i termomecàniques del PLA amb la finalitat d'establir el seu potencial al sector mèdic. Ambdós tipus de partícules mostren un clar efecte nucleant del procés de cristal·lització en gelat, la qual cosa aporta una major rigidesa als esmentats compòsits. Malgrat que a nivell de reforç es comporten de forma similar, mostren algunes diferències en algunes propietats. En termes d'estabilització tèrmica, la HA té un efecte positiu sobre el PLA, mentre que el β-TCP no sols no millora, sinó que en grans proporcions, fins i tot empitjora l'estabilitat tèrmica com a

conseqüència del seu caràcter higroscòpic. Des del punt de vista de les propietats mecàniques, s'aconsegueix una alta rigidesa amb composicions amb β-TCP i HA de fins un 30% en pes.

Amb aquesta tesi doctoral s'amplien les possibilitats tecnològiques de les formulacions de PLA per a aplicacions industrials en el sector de l'envàs-embalatge amb plastificants derivats d'olis vegetals i mescles binàries amb polímers biodegradables flexibles com ara la PCL i el TPS. D'altra banda, la incorporació de càrregues d'ortofosfats ofereix un grup de materials amb àmplies possibilitats al sector mèdic com a conseqüència de la seua biocompatibilitat i bioabsorció.