RESUMEN

"Desarrollo de formulaciones derivadas de ácido poliláctico (PLA), mediante plastificación e incorporación de aditivos de origen natural"

El objetivo principal de esta tesis doctoral es el estudio, desarrollo y caracterización de materiales biodegradables o biocompatibles de ácido poliláctico (PLA) con propiedades mejoradas para su aplicación en diversos sectores como el envasado de alimentos, sector médico, etc. Para modificar la ductilidad o rigidez del PLA y con ello su aptitud en los distintos campos, se lleva a cabo un estudio de la incorporación de diferentes cargas o aditivos, mediante mezclado por extrusión. Se han utilizado plastificantes derivados de aceites vegetales y ácidos grasos; en particular, un plastificante epoxidado derivado del ácido esteárico (epoxi estearato de octilo – OES) y un derivado maleinizado de aceite de linaza – MLO. Otra de las estrategias que se han abordado se ha centrado en el desarrollo de mezclas binarias con otros biopolímeros con mayor ductilidad como la policaprolactona (PCL) y el almidón termoplástico (TPS). Finalmente, se ha llevado a cabo la incorporación de cargas biocompatibles tipo ortofosfato cálcico ($Ca_3(PO_4)_2$) como el β-fosfato tricálcico (β-TCP) y la hidroxiapatita (HA) para ampliar el potencial de estos materiales basados en PLA en el sector médico.

En primer lugar, se realizan formulaciones base PLA mediante mezclas físicas o *blends* con polímeros biodegradables flexibles como la PCL y el TPS, con un contenido máximo de hasta un 30 wt% de éstos, mediante procesos de extrusión/compounding, seguidos de inyección. Los resultados obtenidos muestran ligeras diferencias sobre la ductilidad, ya que se trata de sistemas con una miscibilidad restringida. El alargamiento a la rotura es superior para el sistema de mezclas PLA/PCL. Sin embargo, la cristalinidad del PLA aumenta más cuando se incorporan pequeñas cantidades de TPS. Cabe destacar que la absorción de energía a impacto mejora para las mezclas con TPS y empeora sensiblemente con la incorporación de PCL. Este hecho se debe a la baja miscibilidad entre el PLA y la PCL. Si bien el almidón puro también es inmiscible con el PLA, el grado comercial empleado contiene plastificantes y un poliéster alifático/aromático biodegradable que mejora ligeramente la interacción PLA/TPS. Debido a esta relativamente baja miscibilidad entre los componentes de las mezclas binarias PLA/PCL y PLA/TPS, las principales transiciones térmicas no se ven afectadas en gran medida.

En relación al empleo de plastificantes derivados de aceites vegetales y ácidos grasos, los resultados obtenidos muestran gran potencial para formulaciones de PLA con ductilidad mejorada para aplicaciones industriales. Con el empleo de un epoxi estearato de octilo (OES) se consigue una interesante reducción en la temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de cristalización fría (T_{cc}) así como un notable aumento del alargamiento a la rotura ($\varepsilon_{\%}$) y la capacidad de absorción de energía al impacto Charpy. Además, la cristalinidad aumenta como consecuencia de una mayor movilidad de las cadenas poliméricas. Estos materiales se han procesado en forma de film y ofrecen una menor permeabilidad al oxígeno y una mayor hidrofobicidad. Sobre la estabilidad térmica no se observaron cambios significativos. Por otro lado, el empleo de pequeñas cantidades de un plastificante maleinizado derivado del aceite de linaza (MLO) permite alcanzar niveles de alargamiento a la rotura superiores a los obtenidos con el plastificante OES, así como una mejora en las propiedades a impacto sin comprometer la rigidez de los materiales plastificados. El incremento de movilidad de las cadenas poliméricas que aporta el MLO permite reducir el valor de la T_g y el pico de la cristalización en frío y ello repercute en un incremento de la cristalinidad dando lugar a una serie de materiales con ductilidad y rigidez mejorada. Además de las excelentes propiedades de plastificación que aporta el MLO, se ha corroborado su función de compatibilización en el sistema PLA/TPS con cantidades de MLO comprendidas entre 2-8 phr. Estas mezclas compatibilizadas muestran una morfología homogénea y ofrecen una mejor absorción al impacto con el contenido en compatibilizante. En cuanto a las propiedades resistentes, se mantienen en niveles similares a los correspondientes a las mezclas sin compatibilizar. Todos los materiales basados en PLA con plastificantes y mezclas con polímeros más flexibles ofrecen propiedades de flexibilidad mejorada, lo cual amplía sus usos en el sector envase/embalaje.

Finalmente, se ha estudiado el efecto que ejercen varias cargas biocompatibles/bioabsorbibles de la familia de los ortofosfatos (β-TCP y HA) sobre las propiedades mecánicas, térmicas y termomecánicas del PLA con el fin de establecer su potencial en el sector médico. Ambos tipos de partículas muestran un efecto nucleante del proceso de cristalización en frío, lo que aporta una mayor rigidez a dichos composites. Aunque como refuerzo se comporten de forma similar, muestran diferencias sobre otras propiedades. En términos de estabilización térmica, la HA tiene

un efecto positivo sobre el PLA, mientras que el β-TCP no solo no mejora, sino que en grandes proporciones empeora la estabilidad debido al carácter higroscópico que tienen estas últimas. Desde el punto de vista de las propiedades mecánicas, se consigue alta rigidez con composiciones en β-TCP y HA de hasta un 30% en peso.

Con esta tesis doctoral se amplían las posibilidades tecnológicas de las formulaciones de PLA para aplicaciones industriales en el sector envase-embalaje con plastificantes derivados de aceites vegetales y mezclas binarias con polímeros biodegradables flexibles como PCL y TPS. Por otro lado, la incorporación de cargas de ortofosfatos ofrece un grupo de materiales con amplias posibilidades en el sector médico debido a su bicompatibilidad y bioabsorción.