



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE SUCRE
ESCUELA DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

ESTUDIO COMPARATIVO DEL POLÍMERO BIODEGRADABLE
POLI(HIDROXIBUTIRATO) Y EL POLIPROPILENO COMERCIAL
MODIFICADOS QUÍMICAMENTE
(Modalidad: Investigación)

ROSBERI LORENZO TORRES

TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA
OPTAR AL TÍTULO DE LICENCIADO EN QUÍMICA

CUMANÁ, 2008

ESTUDIO COMPARATIVO DEL POLÍMERO BIODEGRADABLE
POLI(HIDROXIBUTIRATO) Y EL POLIPROPILENO COMERCIAL
MODIFICADOS QUÍMICAMENTE

APROBADO POR:


Dra. Blanca Rojas de Gáscue
Asesora Académica


Nicolino Bracho M. Sc.
Asesor Externo


Dra. Maj Britt Mostue
Jurado Principal


Rita Teria M. Sc.
Jurado Principal

ÍNDICE

	Pág.
DEDICATORIA	i
AGRADECIMIENTO	ii
LISTA DE TABLAS	iii
LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE ABREVIATURAS	vi
RESUMEN.....	vii
INTRODUCCIÓN	1
1. Los polímeros y los plásticos	1
2. Aditivos	1
3. Polipropileno	6
4. Extrusión de películas	8
5. Poli(hidroxibutirato).....	9
6. El PHB y el PP	12
7. Mezclas de polímeros.....	14
METODOLOGÍA	16
1. Materiales.....	16
2. Extrusión del PHB con aditivos	16
3. Mezclas	18
4. Preparación de muestras para la caracterización en el IRTF y DSC.....	19
5. Caracterización de polímeros por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (IRTF).....	20
6. Caracterización mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	20
7. Análisis morfológico por microscopía óptica de luz polarizada (MOLP) ..	21
8. Preparación de probetas para evaluar propiedades mecánicas.....	22
6. Determinación del índice de fluidez (IF)	23
7. Determinación de isotacticidad por el método de fracción máxima soluble en xileno	24
8. Determinación de isotacticidad por el método de análisis por inyección de flujo (FIPA)	25
9. Determinación de la masa molar viscosimétrica (Mv)	25
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	27
1. Caracterización del PHB y el copolímero PHB-co-HV mediante IRTF ...	27
2. Caracterización del PHB y PHB-co-HV a través de DSC	28
3. Caracterización del PHB y PHB-co-HV por MOLP	30
4. Caracterización de los PPs mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (IRTF).....	30

5. Caracterización de los PPs mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	33
6. Caracterización de los PPs mediante microscopía óptica de luz polarizada (MOLP)	36
7. Determinación del índice de isotacticidad de los PPs.....	37
8. Determinación de la masa molar viscosimétrica e índice de fluidez de los PPs.....	38
9. Modificación química del PP mediante su funcionalización con AHM.....	38
10. Modificación del PHB a través de una reacción de hidrólisis y su caracterización.....	44
11. Caracterización mediante IRTF y DSC del PHB extruído con aditivos empleados en el PP	47
12. Caracterización mediante MOLP del PHB extruído con aditivos empleados en el PP	49
13. Caracterización mediante IRTF de las mezclas PP/PHB.....	51
14. Caracterización mediante DSC de las mezclas PP/PHB.....	53
15. Caracterización mediante MOLP de las mezclas PP/PHB	58
16. Evaluación de las propiedades mecánicas del PP, PHB, PHB-co-HV y de las mezclas PP/PHB	59
CONCLUSIONES	62
BIBLIOGRAFÍA	63

DEDICATORIA

Este trabajo se lo dedico en primer lugar a mi madre María Rosa Torres, quien ha sido padre y madre; el pilar fundamental durante mi formación, por ayudarme a levantar después de cada tropiezo y porque gracias a ella he culminado las metas que me he trazado hasta hoy.

A mi padre Jesús Lorenzo, que por su enfermedad, no ha podido acompañarme en los momentos mas importantes de mi vida, pero estoy segura que si hubiese gozado de plena salud todo hubiese sido diferente.

A mis hermanos Soulberto y Jerardin que me han acompañado en todo momento y que juntos hemos tenido que vencer muchos obstáculos para salir adelante.

A mi hermano y padrino José Torres, a quien el destino le puso muchas pruebas; recordándole que con amor, dedicación y constancia todo se puede y que nunca es tarde para lograr nuestras metas.

Quiero dedicar una parte de este trabajo de investigación a mi mejor amiga y casi hermana Yolimar Guzmán que por diferentes razones no ha podido culminar su carrera, pero al igual que yo lo logrará.

AGRADECIMIENTO

Quiero agradecer primeramente a dios por iluminar mi camino, por darme salud, paciencia, perseverancia y fuerzas para salir adelante.

A la Dra. Blanca Rojas de Gáscue y al M.Sc. Nicolino Bracho por su asesoría, ya que ellos fueron protagonistas en el desarrollo de esta investigación. Muy especialmente a la Dra. Blanca por su preocupación, por estar siempre dispuesta a responder mis preguntas y a compartir sus conocimientos.

Al personal del Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas (IIBCA-UDO) por su apoyo, en especial a la Sra. Elizabeth Marin.

Al personal del Laboratorio Técnico de PROPILVEN: Lic. Carlos Ruíz, Lic. William López, T.S.U. Harrinson Ferreira, T.S.U. Lesbia Guerrero y a los pasantes: Nathalí Bravo y Jenny Campos con quienes compartí durante mis pasantías las cuales aportaron su granito de arena para la realización de esta investigación.

Al personal del grupo de polímeros de la Universidad Simón Bolívar (USB): Dr. Alejandro Müller y la Ing. Verónica Castillo por su valiosa colaboración y asesoramiento en los análisis de microscopía óptica y propiedades mecánicas.

A mis compañeros de laboratorio de polímeros: Lic. William Figuera, Lic. Augusto García, T.S.U. José Luís Prin, Lic. Neudys González, Lic. Luís Bejarano, Alexander García, José Yañez y Johnny Ramos que me apoyaron en aquellos momentos que llegué a pensar que esto era una meta inalcanzable para mí. Además, a mis amigos y excompañeros de clase: Franmer Ramos, José Luís Rivero, Dubraska Yaguaratty, Tysbeth Roco, Marelys Cova, Darlys Blondell, Yolving Malavé, José Yañez, Iverys González, Johnny Ramos, Daylin Guzmán y Neudys González que me tendieron la mano cuando más los necesitaba.

Un agradecimiento muy especial a mis amigos: Dailyn Guzmán, Neudys González, José Otahola y Ernesto Otahola por su apoyo incondicional, por brindarme siempre su ayuda y por la colaboración prestada en el desarrollo de este trabajo.

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Propiedades del PHB y el PP.....	13
Tabla 2. Formulaciones empleadas en la extrusión del PHB.....	17
Tabla 3. Propiedades térmicas del PHB y PHB-co-HV.....	28
Tabla 4. Tamaños promedio de las esferulitas del PHB y del PHB-co-HV en el MOLP (T _c =25°C).....	30
Tabla 5. Áreas e intensidades promedios calculadas a partir de la referencia interna en los espectros IRTF.....	32
Tabla 6. Propiedades térmicas de los PPs estudiados.....	35
Tabla 7. Tamaños promedio de las esferulitas de PP en el MOLP (T _c = 140°C).....	37
Tabla 8. Índices de isotacticidad obtenidos para el PP.....	38
Tabla 9. Masa molar viscosimétrica e índice de fluidez de los PPs.....	38
Tabla 10. Grados de funcionalización para el polipropileno.....	42
Tabla 11. Propiedades térmicas del polipropileno y polipropileno funcionalizado con AHM.....	43
Tabla 12. Propiedades térmicas del PHB y PHB-OH.....	46
Tabla 13. Propiedades térmicas del PHB modificado con aditivos.....	48
Tabla 14. Tamaños promedio de las esferulitas del PHB y sus formulaciones en el MOLP (T _c = 140°C).....	51
Tabla 15. Propiedades térmicas de las mezclas PP/PHB.....	53
Tabla 16. Propiedades térmicas de las mezclas PP/PHB en presencia del agente compatibilizante.....	56
Tabla 17. Propiedades mecánicas del PP.....	60
Tabla 18. Propiedades mecánicas del PHB y PHB-co-HV.....	60
Tabla 19. Propiedades mecánicas de las mezclas.....	61

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Reacción de polimerización del propileno.	6
Figura 2. Estructuras tácticas del propileno.	7
Figura 3. Extrusora de películas planas.	8
Figura 4. Extrusora de películas BOPP.	9
Figura 5. Microfotografía de la bacteria <i>Azotobacter chroococcum</i> (9).	10
Figura 6. Estructura del poli(hidroxibutirato).	10
Figura 7. Extrusoras: a) monotornillo, b) miniextrusora de laboratorio (LME).	17
Figura 8. Probeta para determinación de propiedades mecánicas.	22
Figura 9. Curva de esfuerzo-deformación (σ - ϵ).	23
Figura 10. Espectros IRTF del PHB y PHB-co-HV.	27
Figura 11. Termogramas de fusión del PHB y PHB-co-HV.	28
Figura 12. Termogramas de cristalización del PHB y PHB-co-HV.	29
Figura 13. Fotografías obtenidas a 25°C en el microscopio óptico de luz polarizada: a) PHB y b) PHB-co-HV.	30
Figura 14. Espectros IRTF de los polipropilenos.	31
Figura 15. Bandas de absorción de las secuencias cristalizables de los PP.	32
Figura 16. Espectro IRTF para el PP biorientado.	33
Figura 17. Termogramas de fusión de los PPs.	34
Figura 18. Termogramas de cristalización de los PPs.	34
Figura 19. Fotografías de los PPs obtenidos a 25°C en el microscopio óptico de luz polarizada: a) pPP y b) BOPP.	36
Figura 20. Fotografías de los PPs obtenidos a 140°C en el microscopio óptico de luz polarizada: a) PP para películas planas (pPP) y b) PP para películas biorientadas (BOPP).	37
Figura 21. Mecanismo de reacción para la funcionalización del PP con anhídrido maleico.	39
Figura 22. Productos generados en la funcionalización del PP con anhídrido maleico.	39
Figura 23. Espectro IRTF del polipropileno funcionalizado con anhídrido maleico (AHM).	40
Figura 24. Espectro IRTF del PP-f-AHM (A).	40
Figura 25. Espectros IRTF obtenidos para el polipropileno funcionalizado con AHM (B).	41
Figura 26. Curva de calibrado empleada para la determinación del grado de funcionalización del polipropileno.	42
Figura 27. Representación del impedimento estérico en la reacción de funcionalización del polipropileno con anhídrido maleico.	43

Figura 28. Espectros IRTF obtenidos para el PHB-OH.....	44
Figura 29. Reacción de hidrólisis del PHB (35).	45
Figura 30. Espectro IRTF del polipropileno del PHB-OH.	45
Figura 31. Termogramas de fusión del PHB y PHB-OH.....	46
Figura 32. Termogramas de cristalización del PHB y PHB-OH.	47
Figura 33. Espectro IR del PHB modificado con aditivos.....	47
Figura 34. Termogramas de fusión del PHB/aditivos.....	48
Figura 35. Termogramas de cristalización del PHB/aditivos.....	49
Figura 36. Fotografías obtenidas a 25°C en el microscopio óptico de luz polarizada: a) PHB , b) PHB/aditivos F1 y c) PHB/aditivos F2.	50
Figura 37. Fotografías obtenidas a 140°C en el microscopio óptico de luz polarizada: a) PHB , b) PHB/aditivos F1 y c) PHB/aditivos F2.	50
Figura 38. Espectros infrarrojos del PHB y mezclas PP/PHB compatibilizadas y sin compatibilizar.....	51
Figura 39. Posibles interacciones entre las moléculas del PHB y el PP modificado (los números corresponden a los carbonilos descritos en la figura 21).....	52
Figura 40. Termogramas de fusión del PP/PHB (A).....	54
Figura 41. Termogramas de cristalización del PP/PHB (A).	54
Figura 42. Termogramas de fusión del PP/PHB (B).....	55
Figura 43. Termogramas de cristalización del PP/PHB (B).	55
Figura 44. Termogramas de fusión del PP/PHB/PP-f-AHM.	56
Figura 45. Termogramas de cristalización del PP/PHB/PP-f-AHM.....	57
Figura 46. Termogramas de fusión del PP/PHB/PP-f-AHM/PHB-OH.	57
Figura 47. Termogramas de cristalización del PP/PHB/PP-f-AHM/PHB-OH.....	58
Figura 48. Fotografías obtenidas a 130°C en el microscopio óptico de luz polarizada: a) PP/PHB, b) PP/PHB/PP-f-AHM, c) PP/PHB/PP-f- AHM/PHB-OH.	58
Figura 49. Curva esfuerzo-deformación para polipropilenos.	59
Figura 50. Curva esfuerzo-deformación para PHB y PHB-co-HV.....	60
Figura 51. Curva esfuerzo-deformación para mezclas PHB/PP en ausencia y en presencia de los agentes compatibilizant.....	61

LISTA DE ABREVIATURAS

PP: polipropileno.

BOPP: películas biorientadas (polipropileno grado comercial F-404).

pPP: películas planas (polipropileno grado comercial F-605).

PHB: poli(hidroxi-butirato).

PHB-co-HV: poli(hidroxi-butirato-co-hidroxi-valerato).

AHM: anhídrido maleico.

AC: agentes compatibilizantes.

PP/PHB: mezcla de polipropileno y poli(hidroxi-butirato) sin compatibilizar.

PP-f-AHM: polipropileno funcionalizado con anhídrido maleico.

PHB-OH: poli(hidroxi-butirato) hidrolizado.

PP/PHB/PP-f-AHM: mezcla de polipropileno y poli(hidroxi-butirato) compatibilizada con polipropileno funcionalizado con anhídrido maleico.

PP/PHB/PP-f-AHM/PHB-OH: mezcla de polipropileno y poli(hidroxi-butirato) compatibilizada con polipropileno funcionalizado con anhídrido maleico y poli(hidroxi-butirato) hidrolizado.

PHB/aditivos: poli(hidroxi-butirato) extruído con los aditivos empleados en el polipropileno.

IRTF: Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier.

DSC: Calorimetría Diferencial de Barrido.

MOLP: Microscopía Óptica de Luz Polarizada.

FMSX: fracción máxima soluble en xileno.

% I: porcentaje de isotacticidad.

FIPA: Análisis por inyección de flujo.

Mv: Masa molar viscosimétrica.

GF: grado de funcionalización.

%C: porcentaje de cristalinidad.

RESUMEN

El biopolímero poli(hidroxitirato) se extruyó con los aditivos empleados en la síntesis del polipropileno comercial empleado en la fabricación de películas de empaque, obteniéndose un efecto plastificante de los aditivos y un nuevo material polimérico formulado con mejores propiedades de flujo que el PHB. Se realizó la funcionalización del polipropileno con anhídrido maleico y la hidrólisis del PHB para ser empleados como agentes compatibilizantes en mezclas binarias PP/PHB. Los análisis IRTF y DSC para las mezclas binarias PP/PHB en ausencia de compatibilizantes reflejaron la presencia de interacciones secundarias entre el PP y el PHB que aunque no afectaron las temperaturas de cristalización si influyeron en el proceso de cristalización. La incorporación de poli(hidroxitirato) hidrolizado como agente compatibilizante en las mezclas originó un aumento en las entalpías de cristalización favoreciendo el proceso de cristalización de la mezcla. Las mezclas compatibilizadas generaron un pequeño aumento en el módulo de Young, en la elongación y el esfuerzo requerido para la ruptura del frágil biopolímero PHB, indicando que la tensión interfacial entre las fases se redujo mejorando las propiedades mecánicas respecto a las mezclas binarias no compatibilizadas. Estos resultados representan un logro importante en la búsqueda de nuevos materiales biodegradables con aplicaciones en el área de empaques.

INTRODUCCIÓN

1. Los polímeros y los plásticos

Hasta finales del siglo XIX el hombre aprovechaba los materiales que se encontraban disponibles en la naturaleza y buscaba diversas aplicaciones de los mismos. De esta manera, la mayoría de las necesidades humanas fueron cubiertas con materiales de origen natural como pieles, algodones, lana, seda, entre otros (1). Con la creación y desarrollo de la industria petroquímica se producen nuevos materiales denominados, comúnmente, plásticos. Los plásticos se obtienen cuando los polímeros se mezclan con aditivos, ya que éstos, por lo general, no satisfacen las demandas tecnológicas para las cuales son requeridos (2).

La palabra “polímero” significa muchas partes. Los polímeros pueden definirse como macromoléculas cuyo elevado tamaño se alcanza por la unión repetida de pequeñas moléculas denominadas monómeros (2). Por su parte, el término plástico deriva del griego *plastikos* que significa "capaz de ser moldeado" (1).

En este sentido, es necesario añadir aditivos a los polímeros para obtener diferentes piezas plásticas moldeadas: zapatos, vasos y mangueras, entre otros.

2. Aditivos

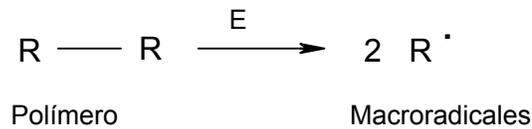
Los aditivos son compuestos químicos que se agregan en pequeñas proporciones a la matriz polimérica, con la finalidad de mejorar sus propiedades físicas y/o químicas, mejorar su procesabilidad y/o mejorar su apariencia. Desde el punto de vista de la función a desempeñar, el número de grupos de aditivos es muy grande, sin embargo, algunos de estos grupos son los siguientes:

2.1. Antioxidantes

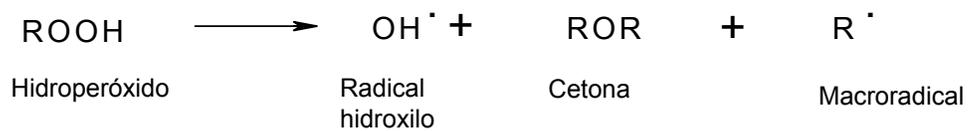
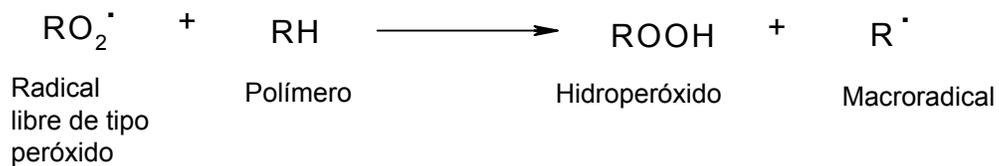
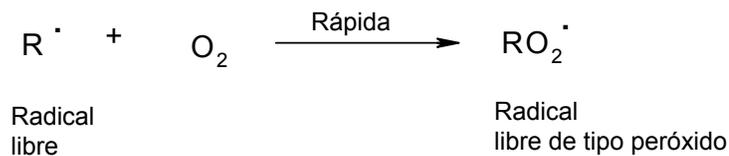
La oxidación de los polímeros hidrocarbonados tienen lugar por reacciones en cadenas de naturaleza radical, como consecuencia de un cizallamiento mecánico, de exposición a la radiación ultravioleta, de ataque de iones metálicos como los de cobre

y manganeso, o bien por otros mecanismos posibles (3). Algunas de las reacciones oxidativas que pueden sufrir los polímeros son las siguientes:

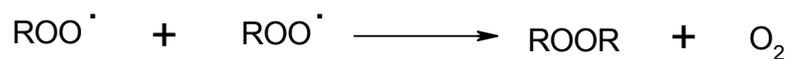
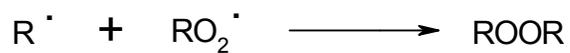
Iniciación:



Propagación:

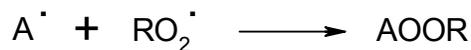
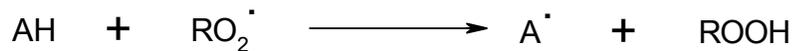


Terminación:



Los antioxidantes se comportan como un agente de transferencia de cadena para producir un polímero muerto y un radical libre estable que no inicia reacción de degradación de las cadenas (2).

Cualquier compuesto que actúe impidiendo estos procesos de formación de radicales libres puede ser considerado como un antioxidante. Los antioxidantes (AH) pueden actuar por alguna de las siguientes vías:



Los antioxidantes empleados con frecuencia en polímeros son los fenoles porque ocasionan menos problemas en cuanto a la aparición de manchas o coloreamiento; igualmente son menos propicios a la exudación (3).

Actualmente, es muy corriente el uso de combinaciones de antioxidantes. Ello se debe a que ciertas combinaciones pueden ofrecer en un polímero un efecto similar al encontrado con otros aditivos. En estas circunstancias, dos antioxidantes pueden dar lugar a una reacción cooperativa que, a veces, es superior a la que se obtiene con uno solo de los antioxidantes, aunque la concentración del antioxidante sea la misma (3).

2.2. Agentes antiestáticos

La mayoría de los polímeros, excepto los ionómeros o materiales compuestos con metales son aislantes eléctricos que se cargan electrostáticamente con facilidad

durante su procesado o manejo posterior. Esta carga eléctrica resulta de un exceso o déficit de electrones que puede contrarrestarse utilizando barras de ionización del aire durante el procesado o mediante la adición de agentes antiestáticos (3).

Los agentes antiestáticos pueden reducir la carga actuando como lubricantes o proporcionando un camino conductor para la disipación de cargas. La mayor parte de los agentes antiestáticos son higroscópicos y hacen que se forme una película fina de agua sobre la superficie del polímero. Como ejemplo de agentes antiestáticos pueden citarse los compuestos de amonio cuaternarios, hidroxialquilaminas, los fosfatos orgánicos, los derivados de los alcoholes polihídricos como el sorbitol y los ésteres de glicol de ácidos grasos (3).

2.3. Lubricantes y agentes de flujo

El término lubricante o agente de lubricación se emplea para designar ciertos aditivos incorporados a los materiales plásticos. Sin embargo, existen diferentes tipos de lubricantes con funciones muy diversas:

Lubricantes externos

Son materiales que durante la operación de moldeo emigran desde la mezcla de moldeo a la interfase entre el polímero fundido y las superficies metálicas de las máquinas. La capa muy fina o “*filme*” que se forma entre el polímero y la superficie metálica facilita el proceso evitando que la mezcla de moldeo se pegue a la máquina. Generalmente, este tipo de lubricantes poseen grupos polares para aumentar su afinidad a los metales (3).

La elección del lubricante depende no sólo del tipo de polímero, sino también de las temperaturas de transformación. Los lubricantes externos empleados con frecuencia son el ácido esteárico y sus sales de calcio, plomo, cadmio y bario; hidrocarburos, como ceras parafínicas y polietileno de baja masa molecular; y determinados ésteres como el palmitato de cetilo (3).

Lubricantes internos

Este tipo de lubricantes comprende materiales de baja masa molecular que facilitan el flujo del polímero en la mezcla fundida, pero que a diferencia de los plastificantes, afectan muy poco a las propiedades del polímero en estado sólido. Determinados lubricantes externos pueden actuar también como internos. Entre los lubricantes internos empleados con frecuencia, se encuentran las ceras aminadas, los ésteres glicéricos, como el monoestearato de glicerilo, y ésteres de cadena larga, como el palmitato de cetilo (3).

2.4. Plastificantes y agentes de reblandecimiento

Un plastificante es un material que se incorpora a un plástico para facilitar su procesado y mejorar su flexibilidad (2). En un principio, la función de los plastificantes fue espaciar las moléculas del polímero. Como consecuencia, la energía requerida para la rotación de los enlaces moleculares es menor y los polímeros pueden fluir a temperaturas inferiores a las de su composición pura. Después, se encontró que los plastificantes podían satisfacer dos propósitos más: el de bajar la viscosidad del fundido y el de influir en ciertas propiedades físicas del producto, como por ejemplo, disminuir la dureza (3).

2.5. Cargas

El término carga se aplica a los aditivos sólidos que se incorporan al polímero para modificar sus propiedades físicas, especialmente las mecánicas. Entre las cargas inertes están: el carbonato de calcio, el caolín, el talco y el sulfato de bario, entre otras (3).

El papel que están jugando los aditivos es muy importante, debido a que ofrecen la oportunidad de hacer sustituciones de resinas costosas o poco disponibles por otras modificadas con aditivos. Por lo tanto, ofrecen la oportunidad de reducir costos y poder contar con materiales alternativos (4).

3. Polipropileno

El polipropileno (PP) se caracteriza por ser una poliolefina versátil con un excelente balance de propiedades mecánicas y facilidades de procesamiento. Además, gracias a los aditivos presenta una amplia gama de propiedades que le hacen muy atractivo en la fabricación de productos manufacturados (5).

El PP es un polímero sintético que se obtiene de la polimerización del propileno, monómero derivado del proceso de refinación de petróleo, en presencia de un sistema catalítico y bajo condiciones controladas de presión y temperatura. Durante este proceso, el catalizador reacciona con las moléculas de propileno, las cuales se unen secuencialmente para formar una larga cadena de polipropileno (figura 1). Este material ocupa el tercer lugar en aplicaciones comerciales a nivel mundial y es, también, uno de los más baratos, ya que se puede sintetizar a partir de materiales petroquímicos de bajo costo (6).

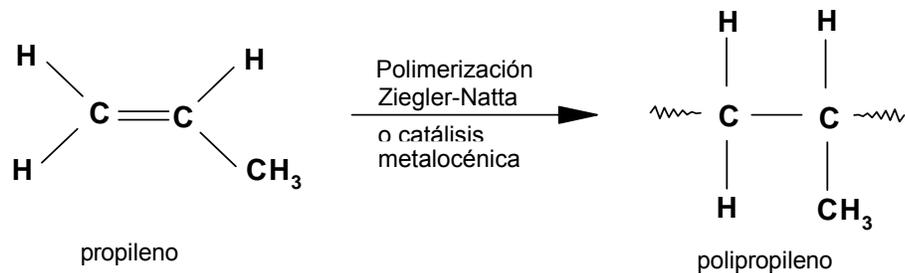


Figura 1. Reacción de polimerización del propileno.

Debido a la distribución asimétrica de los átomos de carbono en las unidades repetitivas de la cadena, el polipropileno presenta tres configuraciones estereoespecíficas: isotáctica, sindiotáctica y atáctica (figura 2) (7). Sin embargo, el de mayor interés comercial es el polipropileno isotáctico; en el cual todos los grupos metilos se ubican en el mismo lado del plano de la cadena principal (5).

Entre las propiedades físicas y químicas del polipropileno se encuentran: densidad comprendida entre 0,90 y 0,93 g/cm³, es incoloro, translúcido, no es tóxico,

no absorbe agua. Debido a su naturaleza apolar, presenta una excelente resistencia química (a ácidos, bases y sales).

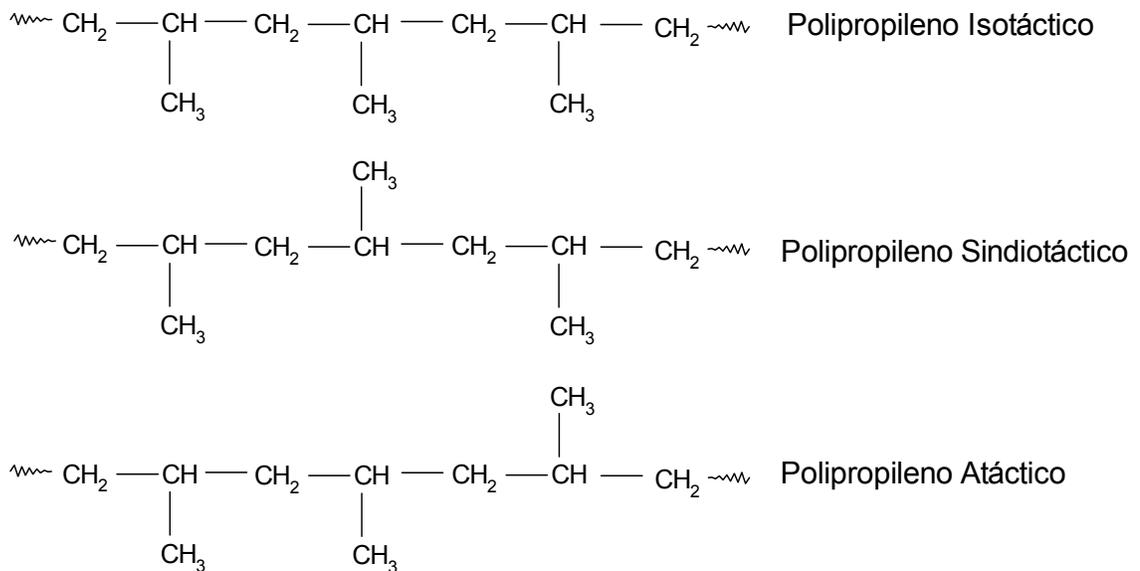


Figura 2. Estructuras tácticas del propileno.

Además, presenta una buena estabilidad térmica, alta temperatura de fusión, elevado calor específico, pero es susceptible a la oxidación en presencia de oxígeno. El polipropileno posee una elevada rigidez y tenacidad, alta dureza, buena resistencia a la tensión, a la flexión y al impacto.

La versatilidad del PP permite la fabricación de una amplia gama de aplicaciones finales: películas, láminas, rafia para sacos, fibras, multifilamentos, hilos, artículos del hogar, contenedores de grandes capacidades, piezas de pared delgada, partes industriales y automotrices. No obstante, una de las aplicaciones más importantes del PP es su uso como películas plásticas de protección en el transporte de mercancías (3). En este campo, el sector de mayor demanda lo constituye la

extrusión de películas planas y biorientadas, para bolsas o envolturas, debido a su brillo, satinado y buena tenacidad (4).

4. Extrusión de películas

Durante el proceso de extrusión, la materia prima sólida es convertida al estado fundido bajo condiciones de temperatura y presión y, luego, es forzada a pasar a través de una boquilla para formar perfiles de sección transversal constante.

4.1. Películas planas (*cast film*)

El proceso de película plana comprende la extrusión del polímero a través de una boquilla plana para formar una película o lámina fundida delgada (figura 3). Esta película es pasada por un rodillo frío (generalmente, enfriado por agua) orientándose la película en dirección longitudinal, con lo cual se logra una organización de las moléculas en ese sentido. El resultado es una película con una gran tenacidad y resistencia en sentido longitudinal. Las películas obtenidas por este proceso son utilizadas, principalmente, para empaques de alimentos, granos, harinas y envoltura para flores (4).



Figura 3. Extrusora de películas planas.

4.2. Películas biorientadas (BOPP)

A diferencia de las películas planas, en las películas biorientadas (BOPP) las moléculas son mecánicamente orientadas en dos direcciones perpendiculares y, de esta manera, la película es estirada en sentido longitudinal y transversal (figura 4). El resultado es una película que presenta una gran resistencia mecánica y gran impermeabilidad a gases. La película biorientada de polipropileno se usa para cajas de video cassettes, cintas adhesivas, así como también, para empaques que requieren mantener frescos los alimentos y aromas: de galletas, caramelos, confites, condimentos, café, pastas, cigarrillos, entre otros (4).

No obstante, uno de los principales problemas de las películas plásticas es su carácter no degradable. Por tal razón, desde hace aproximadamente tres décadas se ha venido estudiando un polímero natural que posee propiedades térmicas y una estructura cristalina muy parecida al PP: el poli(hidroxibutirato) (PHB).



Figura 4. Extrusora de películas BOPP.

5. Poli(hidroxibutirato)

El poli(hidroxibutirato) (PHB) es un polímero de reserva encontrado en forma de gránulos en el interior de muchos tipos de bacterias (figura 5) cuando se les hace

crecer bajo condiciones controladas de nutrientes y con una variedad de fuentes de carbono como: azúcar, etanol, alcoholes, entre otros. Este biopolímero constituye una reserva de energía, similar a la reserva de grasa presente en los mamíferos.

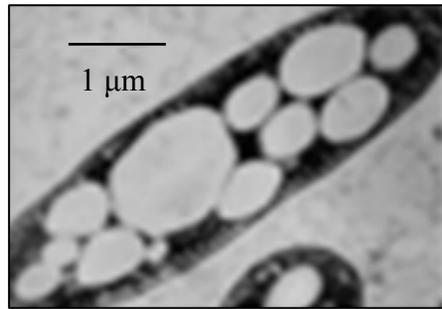


Figura 5. Microfotografía de la bacteria *Azotobacter chroococcum* (9).

El poli(hidroxibutirato) es un biopolíéster (figura 6) aislado por primera vez por Maurice Lemoigne, mientras estudiaba la causa de acidificación de la bacteria *Bacilum megaterium* en una atmósfera libre de oxígeno.

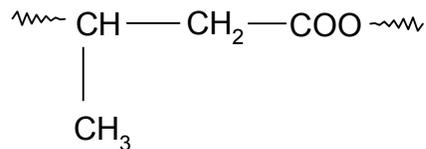


Figura 6. Estructura del poli(hidroxibutirato).

El PHB se encuentra presente en bacterias del suelo, en la microflora, en algas, aunque su porcentaje es relativamente bajo entre el 1 y el 30%. Sin embargo, desde hace más de dos décadas su producción y comercialización ha venido investigándose, ya que, bajo condiciones de fermentación controlada y con exceso de carbono y nitrógeno, puede obtenerse una producción hasta del 70%.

Las bacterias productoras de PHB pueden crecer en una amplia variedad de ambientes naturales (9,10).

Algunos microorganismos que pueden sintetizar poli(hidroxibutirato) son: Acinetobacter, Actinoprycetes, Alcalígenes, Aquaspirillum, Azospirillum, Azotobacter, Bacillus, Beijerinckia, Caulobacter, Chlorogloea, Clostridium, Dexia, Ectothiorhodospira, Gamphosphaeria, Haemophilus, Halobacterium, Lamprocystis, Leptothrix, Methylobacterium, Methylosinus, Microcoleus, Moraxella, Nitrobacter, Nitrococcus, Nocardia, Phothobacterium, Pseudomonas, Rhizobium, Sphaerotilu, Spirillum, Spirulina, Streptomyces, Thiobacillus, Thiocapsa, Thiodictyon, Thiosphaera, Vibrio y Xanthobacter (10).

El proceso de producción del PHB comienza con el cultivo de las bacterias en biorreactores, utilizando azúcares (sacarosa, glucosa,...) como materia prima. Los microorganismos se alimentan de esos azúcares y los transforman en gránulos intracelulares (poliésteres). La etapa siguiente del proceso productivo es la extracción y purificación del PHB acumulado dentro de las bacterias. Con un solvente orgánico (que no provoca daños al medio ambiente cuando es descartado), se provoca la ruptura de la pared celular de los microorganismos y la natural liberación de los gránulos del biopolímero. Los cálculos efectuados en laboratorio apuntan que para obtener 1 kg de plástico se necesitan 3 kg de azúcar (11).

En Brasil, la empresa COPERSUCAR ha desarrollado un proceso de producción de PHB conjuntamente con el Instituto de Investigaciones Tecnológicas de Sao Paulo (ITP) y el Instituto Biomédico de la Universidad de Sao Paulo (ICB), el cual consiste de una fermentación por pasos, en el cual las bacterias *Ralstonia eutropha* o *Bhurkolderia Sp* crecen anaeróticamente en un medio balanceado de caña de azúcar y nutrientes inorgánicos hasta obtener una alta densidad celular. Una vez crecidas las células para la síntesis de PHB, es cambiada la fuente de carbono, las cuales son continuamente alimentadas con altas concentraciones de jarabe de caña de azúcar. Luego de 45-50 h, el proceso de fermentación es detenido, obteniéndose una masa de células secas de 125-150 kg/m³, que contiene de un 65-70% de PHB. La fermentación es térmicamente desactivada por intercambio de calor, diluyendo con agua y floculantes. Las células contienen 25-30% de sólidos, los cuales son sometidos

a múltiples etapas de extracción en tanques reactores con alcoholes de cadena molecular media. La extracción es purificada retirándolo y dejando enfriar para recuperar el gel de PHB. El solvente del gel es removido por concentración mecánica y térmica, resultando una pasta de PHB que es mezclada con agua y destilada para remover el solvente remanente. Los gránulos de PHB son recogidos en un tamiz, secados al vacío y extruídos como pellets (11).

Estudios reportan una producción aproximada de 10 000 toneladas anuales de PHB en Brasil, los cuales pueden emplearse para la fabricación de variadas piezas mediante procesos de moldeo por inyección y extrusión. Sin embargo, la producción de este biopolímero genera grandes costos así como también requiere mayor energía que la empleada en la industria petroquímica para la producción de resinas termoplásticas (11).

6. El PHB y el PP

El poli(hidroxi-butilato) posee propiedades similares al polipropileno, como punto de fusión, resistencia a la tensión y cristalinidad (tabla 1), lo que representa una ventaja, ya que podría utilizarse como materia prima en una amplia gama de aplicaciones, principalmente, en aquellos sectores donde características como la pureza y la biodegradabilidad son necesarias. Podría usarse en la fabricación de envases para productos de limpieza, higiene, cosméticos, productos farmacéuticos, para la producción de bolsas, envases para fertilizantes, macetas, productos inyectados, tales como juguetes y material escolar. Por ser un material biocompatible y fácilmente absorbido por el organismo humano, puede emplearse en el área médico-farmacéutica, prestándose para la fabricación de hilos de sutura, prótesis óseas y cápsulas que liberan gradualmente medicamentos en el torrente sanguíneo.

Sin embargo, la formación de grandes agregados cristalinos (esferulitas) limita alguna de sus propiedades mecánicas como resistencia al impacto y extensión a la ruptura (12).

De la misma manera que el poli(hidroxibutirato) puede ser sintetizado por las bacterias, bajo condiciones limitadas de nutrientes, puede ser degradado dejando residuos de dióxido de carbono y agua (13).

Las bacterias que sintetizan este biopolímero segregan enzimas extracelulares que logran degradar el polímero en su monómero de partida (ácido 3-hidroxibutírico) o en compuestos que pueden ser utilizados como fuentes de nutrientes (o carbono) (13).

Tabla 1. Propiedades del PHB y el PP.

Propiedades	PHB	PP
Punto de fusión (°C)	175	176
Cristalinidad (%)	80	70
Masa molar ($\times 10^5$ g mol ⁻¹)	5	2
Transición vítrea (°C)	5 – 10	-10
Densidad (g cm ⁻³)	1,25	0,905
Extensión a la ruptura (%)	6	400
Resist. a la tensión (MPa)	40	38

Algunas investigaciones reportan que durante el proceso de degradación del PHB interviene la enzima extracelular depolimerasa catalizando la hidrólisis primeramente en las zonas amorfas de las cadenas poliméricas para, posteriormente, erosionar las cadenas en estado cristalino (13).

A pesar de su semejanza con el PP y la ventaja agregada de biodegradabilidad, actualmente, el PHB no ha podido competir con el PP, debido a su gran carácter quebradizo y a su alto costo (12). Sin embargo, un hecho bien conocido es la posibilidad de emplear aditivos y mezclas para crear nuevas resinas o mejorar las propiedades ya existentes (14).

Recientes estudios demuestran que la adición de pequeñas proporciones de nitruro de boro en polímeros como la poli(dioxanona), la cual posee una estructura cristalina y propiedades térmicas similares al PHB, proporciona un efecto nucleante que actúa disminuyendo el tamaño de las esferulitas y, por consiguiente, mejorando las propiedades mecánicas del biopolímero (15).

Por otro lado, se han empleado finas partículas de poli(vinilalcohol) (PVA), encontrándose un efecto nucleante comparable con el talco. El carácter de biodegradabilidad y biocompatibilidad presente en el PVA proporciona ventajas marcadas sobre los aditivos actualmente empleados (no biodegradables) como el talco y el nitruro de boro (16).

En las dos últimas décadas, las necesidades del mercado por encontrar materiales poliméricos con nuevas aplicaciones, mayor grado de utilidad y especificación, con mínimos de costes de desarrollo y tecnologías de procesados más productivas, han impulsado al mezclado de polímeros hasta convertirlo en la actualidad, en uno de los principales sectores de la investigación académica e industrial sobre este tipo de materiales (17).

7. Mezclas de polímeros

Una mezcla de polímeros es una mezcla física de dos o más polímeros o copolímeros. Pueden ser preparadas por diferentes métodos: mezclado en extrusora, en solución o polimerización con un monómero en presencia de otro polímero (17). Cuando se desean obtener mezclas poliméricas, hay que tener presente que muchas son incompatibles, obteniéndose un sistema bifásico. Además, una buena adhesión entre las fases de la mezcla es esencial para obtener un material con buenas propiedades (18).

Las propiedades apolares de las poliolefinas hacen que sea muy difícil combinarlas con otros polímeros y fibras. Por ello, antes de ser mezcladas con polímeros polares, se requiere modificarlas mediante una funcionalización (18). Esta modificación química consiste en la introducción de grupos polares a las poliolefinas

con la finalidad de obtener un agente compatibilizante que mejore la adhesión entre las fases de la mezcla. Todo esto se hace con la finalidad de obtener un material con propiedades mejoradas a partir del mezclado de polímeros (19).

El monómero a ser injertado en una poliolefina debe escogerse de acuerdo con los siguientes criterios: debe ser polar, insaturado, soluble en el medio de reacción y estable a la temperatura de funcionalización (20). Uno de los monómeros polares comúnmente empleados en la funcionalización de poliolefinas es el anhídrido maleico (AHM), ya que posee una alta reactividad del grupo anhídrido en reacciones sucesivas y genera productos térmicamente estables (21).

Estudios referentes a mezclas de policarbonato (PC) y polipropileno (PP) con un agente compatibilizante obtenido de funcionalizar el PP con anhídrido maleico (PP-f-AHM) determinaron que las mezclas en las cuales se encuentra presente el agente compatibilizante (PC/PP/PP-f-AHM) presentan mejor compatibilidad en comparación con las mezclas en las cuales no está presente (PC/PP), debido a que la modificación química del PP con AHM aumenta las interacciones entre las fases de la mezcla (22-25).

En el presente trabajo de investigación, se estudiaron diferentes modificaciones físicas y químicas del PP y del PHB: se incorporaron aditivos al PHB en diferentes formulaciones, también se hidrolizó y se mezcló con PP. Por su parte, el PP se funcionalizó con anhídrido maleico y se obtuvieron mezclas PP/PHB. Todo ello con el objetivo de lograr mejorar la fragilidad del PHB y potenciar su carácter biodegradable en las numerosas aplicaciones del PP, especialmente en el sector de mayor demanda como es el de las películas.

METODOLOGÍA

1. Materiales

Se emplearon muestras de polipropileno (PP) producidas por la Empresa PROPILVEN (ubicada en el Complejo Petroquímico El Tablazo), en dos grados comerciales: para la extrusión de películas planas, pPP (grado F-605) y para películas biorientadas, BOPP (grado F-404). También, se utilizaron muestras de poli(hidroxibutirato) (PHB) y poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) (PHB-co-HV), ambas suministradas por la central azucarera brasileña COPERSUCAR.

2. Extrusión del PHB con aditivos

La extrusión es una técnica ampliamente empleada para reforzar polímeros mediante la incorporación de aditivos. Generalmente, cuando se trata de la incorporación de aditivos sólidos a la matriz polimérica se obtiene una mezcla homogénea de todos los aditivos (*masterbatch*) que, posteriormente, se incorporará a la extrusora donde ocurrirá el proceso de mezclado y homogenización.

Existen diversos tipos de extrusoras, pero hoy en día la más usada es la mono tornillo, debido a la simplicidad mecánica del diseño del tornillo y, por tanto, a su menor costo. Estas extrusoras consisten de un tornillo (figura 7a) que funciona como bomba para desplazar al polímero desde la tolva hasta la zona de dosificación a lo largo del barril caliente. Durante esta operación, el calor producido por las paredes del barril caliente y el trabajo mecánico realizado por el tornillo, producen la fusión o plastificación del material y el paso del mismo a través de la boquilla, la cual otorga la forma final del producto (26).

Para extruir el PHB con los aditivos empleados en la producción de PP comercial utilizado para la fabricación de películas de empaque, se dispuso de una mini extrusora monotornillo marca Atlas, modelo LME (figura 7b) y a una velocidad de giro de 40 rpm. Se mezclaron 10,0 g de PHB con diferentes proporciones de

aditivos. El tipo y la cantidad de aditivo de cada formulación se describen en la tabla 2.

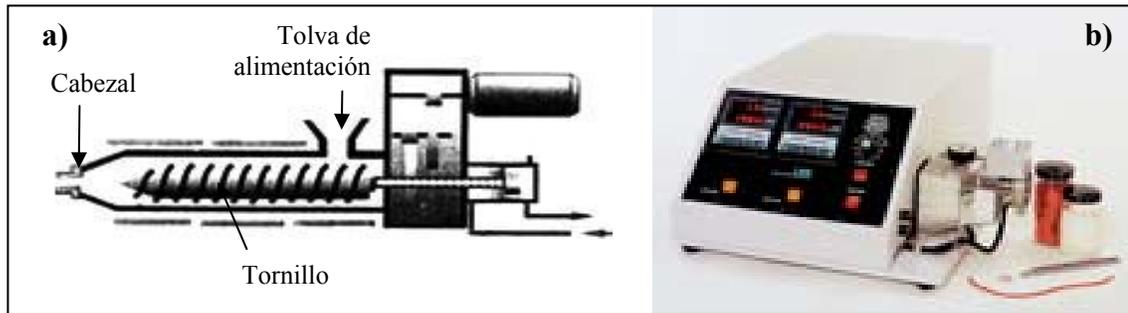


Figura 7. Extrusoras: a) monotornillo, b) miniextrusora de laboratorio (LME).

Tabla 2. Formulaciones empleadas en la extrusión del PHB.

Aditivos	Formulación 1(F1) (mg)	Formulación 2 (F2) (mg)
Antioxidantes	15	15
Carga	4	4
Lubricante externo	7,5	15
Lubricante interno	15	15
Agente antiestático	8	8

Debido a la alta polaridad del poli(hidroxibutirato) se origina la adhesión del polímero al equipo, por lo que se procedió a aumentar la proporción del lubricante externo para minimizar la fricción de las moléculas poliméricas con las superficies metálicas del equipo y de esta manera obtener una buena fluidez del material en la extrusora, a temperaturas previamente optimizadas: 161°C en el tornillo y 166°C en el cabezal.

Los aditivos incorporados en el PHB fueron los siguientes: hidrotalcita sintética (carga), erucamida que es la amida del ácido erúcico (lubricante externo), monoestearato de glicerilo (lubricante interno), 2,2-(octadecilimino) bis etanol y

sílica (agente antiestático), una mezcla 1:1 de Irganox 1010 e Irgafos 168 (antioxidantes).

3. Mezclas

Se prepararon 1,5 g de las mezclas PP/PHB en proporción 75/25 en ausencia de agente compatibilizante y en presencia de los siguientes agentes compatibilizantes (AC): polipropileno funcionalizado con anhídrido maleico (PP-f-AHM) y poli(hidroxibutirato) hidrolizado (PHB-OH), en proporciones PP/PHB/AC de 68/23/9.

3.1. Hidrólisis del PHB

En un sistema de reflujo bajo atmósfera de nitrógeno y dispuesto de un balón de tres bocas, se disolvió 0,5 g de PHB en 20 ml de cloroformo a una temperatura de 60°C. Una vez disuelto el polímero se añadieron 20 ml de HCl 19% V/V y se realizó la hidrólisis durante 2 h y 30 min. La reacción fue detenida por precipitación con la adición de 60 ml de metanol y el precipitado (PHB-OH) se colectó en un embudo Büchner y fue lavado tres veces con 20 ml de metanol (19).

3.2. Funcionalización del PP

El polipropileno fue funcionalizado empleando como monómero anhídrido maleico (AHM), en un sistema de reflujo bajo atmósfera de nitrógeno y provisto de un balón de tres bocas, de acuerdo con la siguiente metodología: se agregaron 3,0 g de PP y 67 ml de *o*-diclorobenceno en el balón, se dejó disolver el polímero en constante agitación a una temperatura de 150°C. Una vez disuelto el PP, se añadió el iniciador peróxido de benzoilo y el monómero funcionalizante (AHM). Transcurrida una hora de reacción, el producto se precipitó en acetona fría y fue filtrado al vacío, lavándose varias veces.

Para purificar el agente compatibilizante (PP-f-AHM), se colocó el producto en un sistema de extracción Soxhlet durante 9 h con acetona. Posteriormente, el producto fue secado al vacío a 60°C por 12 h (27).

3.3. Preparación de mezclas

Se prepararon las siguientes mezclas: PP/PHB (75/25), PP/PHB/PP-f-AHM (68/23/9) y PP/PHB/PP-f-AHM/PHB-OH (68/23/6/3). Para ello, se colocaron 82 ml de *o*-diclorobenceno y los componentes de la mezcla en un balón de tres bocas provisto de un sistema de reflujo y un agitador. El sistema se calentó en un baño de aceite de silicona a 120°C bajo atmósfera de nitrógeno. Una vez completada la disolución, la temperatura se aumentó a 160°C y se dejó en reflujo por dos horas. Transcurrido este tiempo, la mezcla polimérica se precipitó en 200 ml de metanol frío bajo fuerte agitación y se colectó en un embudo Büchner, donde se lavó con metanol.

Para la purificación de los productos, se utilizó un equipo de extracción Soxhlet donde se depositó la mezcla polimérica en un dedal poroso que se sometió a extracción con 120 ml de metanol por 5 h. Finalmente, el producto fue secado al vacío a 60°C por 12 h (28).

4. Preparación de muestras para la caracterización en el IRTF y DSC

4.1. Preparación de películas y láminas en fundido

Para preparar las películas, se colocó aproximadamente 0,02 g del polímero en láminas para moldeo por compresión y se llevó a una prensa hidráulica marca Carver, a una presión de $1,03 \times 10^7$ Pa y 170°C durante 3 min, en el caso de muestras de PP y 0,2 g durante 45 s para muestras de PHB y PHB-co-HV. Luego, se enfriaron bruscamente en agua helada para su cristalización. Una vez obtenidas las películas se analizaron por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (IRTF).

Se obtuvieron láminas de PP a través de la misma metodología, pero a partir de 0,02 g. Posteriormente, se troquelaron aproximadamente 10 mg y se introdujeron en

cápsulas de aluminio para ser analizadas por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

4.2. Películas de PHB en solución

En un beaker, se disolvió 0,05 g de PHB en 50 ml de cloroformo a una temperatura de 60°C. Una vez disuelta la muestra, se dejó evaporar el solvente en la campana de extracción a temperatura ambiente en una cápsula de Petri y, posteriormente, se retiró la película para su análisis en el IRTF (29).

5. Caracterización de polímeros por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (IRTF)

Por medio de un espectrofotómetro marca Perkin Elmer, modelo PC 16, se obtuvieron espectros a una resolución de 2 cm^{-1} , después de acumular 24 barridos en un rango de 400 a 4000 cm^{-1} . De estos espectros, se analizaron las bandas de absorción características de las flexiones y estiramientos de los enlaces C-H y grupos funcionales presentes en los polímeros. De igual forma, se hizo un seguimiento de los grupos funcionales que se esperaba que participaran en las reacciones de funcionalización. El grado de funcionalización (GF) se midió a partir de las bandas de absorción del grupo carbonilo y metilo, ubicadas aproximadamente a 1742 cm^{-1} y 1156 cm^{-1} , respectivamente (23). También, se analizaron las áreas e intensidades de las bandas asociadas a la cristalinidad en el polipropileno.

6. Caracterización mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La técnica calorimetría diferencial de barrido (*Differential Scanning Calorimetry* DSC) es ampliamente usada para el análisis de polímeros. Consiste en calentar la muestra y una referencia inerte a la misma velocidad en celdas idénticas y la diferencia de potencia suministrada al sistema para mantener las muestra y la referencia a la misma temperatura programada se registra con una termocupla (30,31).

En el estudio de las propiedades térmicas de los polímeros, se empleó un calorímetro diferencial de barrido marca Perkin Elmer, modelo DSC-7, el cual fue calibrado previamente con indio (entalpía de fusión: 28 J/g y temperatura de fusión: 156,6°C). Para el análisis de las muestras de PP, se realizó un primer calentamiento desde 25 a 190°C a una rapidez de 10°C/min manteniendo la temperatura final por 3 min para borrar la historia térmica. La muestra fue sometida a un segundo calentamiento a la misma rapidez donde se registró la temperatura y entalpía de fusión. Para obtener la temperatura de cristalización, se enfrió la muestra desde 190 a 25°C a la misma rapidez de barrido.

En el caso de PHB y PHB-co-HV no se prepararon láminas, ya que estos polímeros son muy vulnerables a la degradación térmica, por consiguiente, se introdujeron aproximadamente 10,0 mg de las muestras, tal como se recibieron de COPERSUCAR en cápsulas de aluminio y fueron llevadas al DSC. Las láminas se calentaron desde 25 a 185°C y durante el primer calentamiento se dejó 2 min a la temperatura final. Luego, se registró la cristalización enfriando la muestra desde 185 a 25°C y, finalmente, se obtuvo la fusión en el segundo calentamiento (32).

7. Análisis morfológico por microscopía óptica de luz polarizada (MOLP)

La morfología de los polímeros fue estudiada a través de dos microscopios ópticos de luz polarizada (MOLP): uno ubicado en el IIBCA-UDO, marca Olympus, modelo BX50, a través del cual se observaron los agregados esferulíticos formados a temperatura ambiente (33) y otro ubicado en el laboratorio del grupo de Polímeros de la USB, marca Zeiss, modelo Axioplan acoplado a un controlador de temperatura marca Linkan, modelo TP 91 y a una cámara Leica, modelo BFC280, en el cual se observaron las esferulitas a diferentes temperaturas de cristalización controlada. Para ello, fueron fundidos los polímeros calentando de 25 a 190°C el PP y de 25 a 185°C el PHB y sus mezclas para, luego, ser enfriados a 90°C/min y lograr su cristalización. Posteriormente, se midieron los tamaños esferulíticos.

8. Preparación de probetas para evaluar propiedades mecánicas

Siguiendo la misma metodología empleada en la preparación de láminas para DSC (apdo. 4.1) y manteniendo los parámetros de tiempo y temperatura para cada material, se obtuvieron láminas de 0,15 a 0,16 mm de espesor que, posteriormente, se troquelaron en probetas de 6,5 cm de largo con cuello de 3mm (figura 8) según la norma ASTM D638.

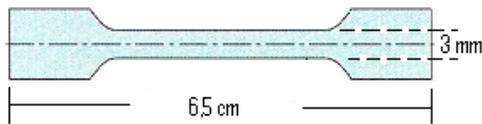


Figura 8. Probeta para determinación de propiedades mecánicas.

8.1. Evaluación de las propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas se definen como fuerzas externas a la cual es sometido un material, tales como la tensión, compresión, torsión, flexión o la cizalladura (7). Uno de los ensayos más empleados para determinar propiedades mecánicas son los de tensión, los cuales tienen como finalidad medir la resistencia que presenta un material cuando es sometido a una fuerza estática o gradualmente aplicada para ser representada a través de una curva esfuerzo-deformación (figura 9) (7).

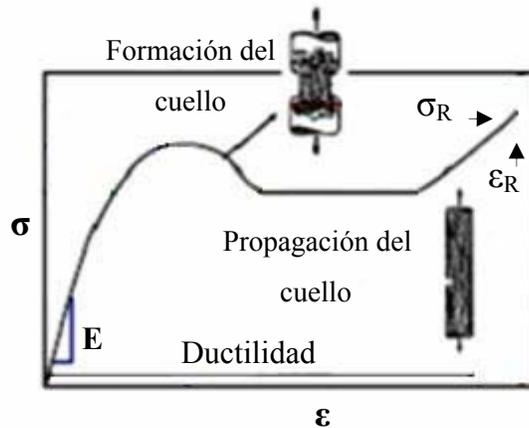


Figura 9. Curva de esfuerzo-deformación (σ - ϵ).

Para las pruebas de tensión de los polímeros se empleó una máquina de ensayos universales, marca J.J. Instruments, modelo T5003, en la cual se evaluó la capacidad que tiene cada material de deformarse antes de ser fracturado, cuando se le aplica una tensión de 1000 N a una velocidad de 5 mm/min. A través de las curvas de esfuerzo-deformación obtenidas se determinaron: el módulo de Young (E), el esfuerzo a la ruptura (σ_R) y la deformación a la ruptura (ϵ_R).

6. Determinación del índice de fluidez (IF)

El índice de fluidez se define como la cantidad de material (medido en gramos) que fluye a través de una boquilla o capilar en 10 minutos, manteniendo constantes la presión y la temperatura (5).

Para determinar el índice de fluidez, se colocaron 5,0 g de PP en un plastómetro de extrusión marca CEAST, a una temperatura de 230°C, en el cual se determinó la masa del polímero que fluye transcurridos 10 min mientras se le aplica una carga de 2,16 kg, de acuerdo con la norma ASTM D1238.

7. Determinación de isotacticidad por el método de fracción máxima soluble en xileno

Como consecuencia de las diferencia de solubilidades existentes entre las fracciones atácticas e isotácticas presentes en el polipropileno, la isotacticidad puede determinarse mediante un método basado en estas diferencias conocido como fracción máxima soluble en xileno (FMSX), de acuerdo con la norma COVENIN 3313-97.

Para determinar el índice de isotacticidad se preparó una solución disolviendo 0,02 g de antioxidante (Irganox 1010) en 1000 ml de xileno. Posteriormente, se disolvió 1,5 g de PP en 100 ml de la solución de antioxidante en un baño de silicón a 120°C por 20 min, con agitación constante. Una vez disuelto el polímero, se dejó enfriar la solución durante 1 h para ser filtrado, primero, por gravedad y, luego, al vacío. El filtrado se añadió a un beaker de 250 ml y se redujo su volumen a 25 ml por evaporación bajo atmósfera de nitrógeno. Luego, fue trasvasado a un plato de aluminio previamente pesado donde se evaporó manteniendo la atmósfera de nitrógeno y el residuo se dejó enfriar para ser pesado. Se determinó la FMSX a través de la siguiente ecuación:

$$\text{FMSX} = \frac{\text{masa de residuo(g)}}{\text{masa inicial del PP(g)}} \times 100, \quad (1)$$

donde la masa del residuo se obtiene de la diferencia entre la masa del plato de aluminio más el residuo y la masa inicial del plato de aluminio. El porcentaje de isotacticidad (%II) resultó de la ecuación:

$$\% \text{II} = 100 - \text{FMSX} \quad (2)$$

8. Determinación de isotacticidad por el método de análisis por inyección de flujo (FIPA)

El sistema FIPA es un método cromatográfico que busca la separación de los componentes de una muestra. En este caso de polímeros, se logra la separación de los constituyentes de baja masa molar (diluyente, aditivos, monómeros y oligómeros). Este sistema consta de una bomba de inyección, un inyector automático de la muestra, una columna de separación y tres detectores en serie.

Para determinar la isotacticidad por este método, se prepararon soluciones de PP en xileno a una concentración de 20,4 mg/ml y se inyectaron 100 ml de la misma. Las medidas se realizaron empleando una columna viscoGEL-100H y un detector TDA-301 de Viscotek que combina tres detectores en serie: de dispersión, viscosimétrico y refractómetro. El tiempo de corrida fue de 15 min para cada muestra, manteniendo la temperatura de la columna y el detector a 45°C. De esta manera, los porcentajes de isotacticidad fueron registrados a través de un computador acoplado al equipo.

9. Determinación de la masa molar viscosimétrica (M_v)

La viscosimetría es uno de los métodos más ampliamente utilizados para la determinación de la masa molecular, ya que proporciona uno de los medios más rápidos y eficaces para obtener datos sobre la masa molar (2).

En la determinación de la masa molar viscosimétrica (M_v) de los PPs se empleó un viscosímetro automático marca LAUDA con agitación mecánica, modelo D15 KP, acoplado a un dosificador automático marca METROHM, modelo Dosimat-665. La viscosidad intrínseca (η) se obtuvo al disolver 33 mg del polímero en decahidronaftaleno destilado (decalina) y estabilizado con 0,1% m/m de 2,6-diterbutil-4-metilfenol a 135°C durante 1 h; para prevenir la degradación termoxidativa de la muestra. La M_v se obtuvo por medio de la ecuación de Mark-Houwink:

$$\eta = KM_v^a, \quad (3)$$

donde a y K son constantes que dependen del sistema polímero-solvente a una temperatura determinada. Para el PP y la decalina a 135°C , a y K son $0,6$ y 11×10^5 dl/g, respectivamente (2).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. Caracterización del PHB y el copolímero PHB-co-HV mediante IRTF

En polímeros, los grupos funcionales pueden considerarse como independientes en sus vibraciones del resto de la molécula y producen secuencias vibracionales características de fácil reconocimiento. Los espectros del PHB y del PHB-co-HV (figura 10) presentaron todas las bandas características de su estructura: a 1459 cm^{-1} las deformaciones asimétricas del CH_3 , a 1732 cm^{-1} el estiramiento $\text{C}=\text{O}$ en grupos carbonilos y una serie de bandas de absorción entre 1000 y 1300 cm^{-1} originadas por los estiramientos $\text{C}-\text{O}$ presentes en grupos ésteres (8).

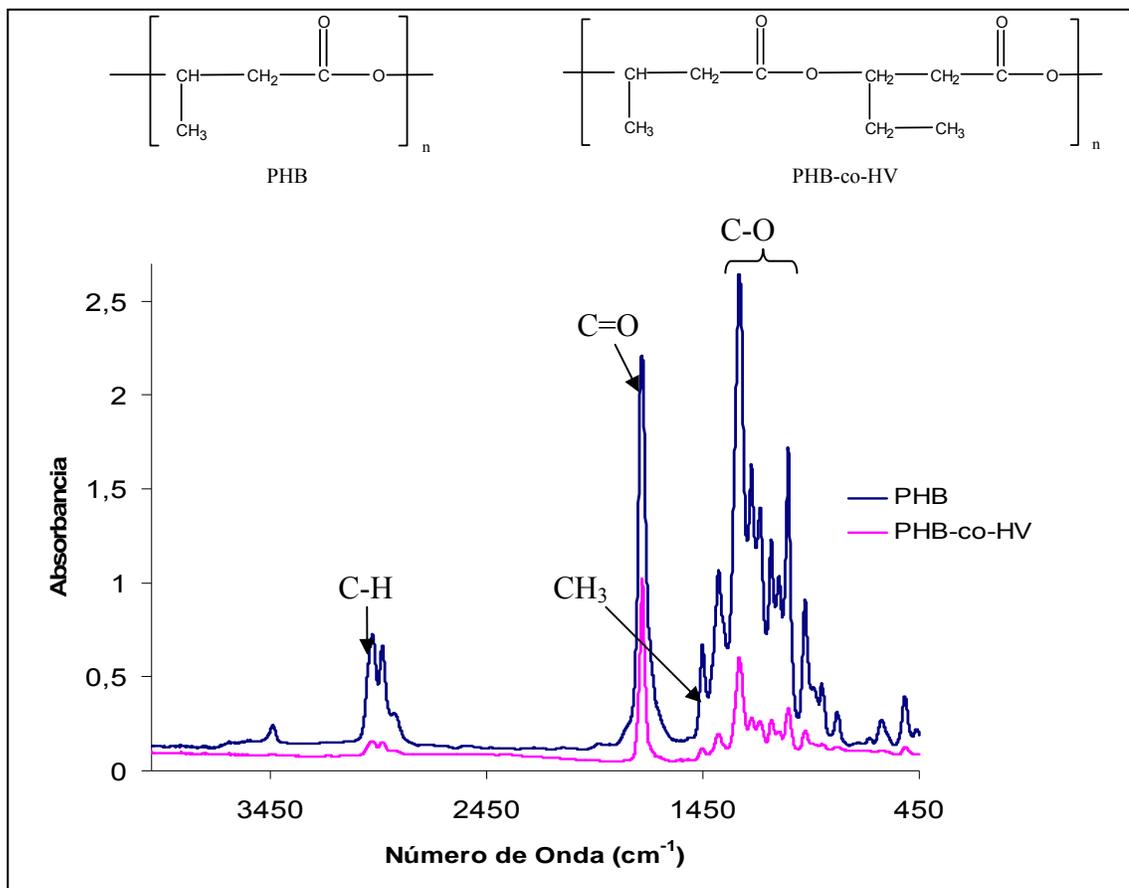


Figura 10. Espectros IRTF del PHB y PHB-co-HV.

2. Caracterización del PHB y PHB-co-HV a través de DSC

Los termogramas de fusión del PHB y PHB-co-HV se presentan en la figura 11, los cuales reflejaron menores temperaturas de fusión en el copolímero PHB-co-HV que en el homopolímero PHB (tabla 3). Además, se detectó en el termograma del copolímero la existencia de un hombro previo al pico de fusión, que es debido a la presencia de cristales de menor tamaño generadas por las secuencias del comonomero hidroxivalerato (HV).

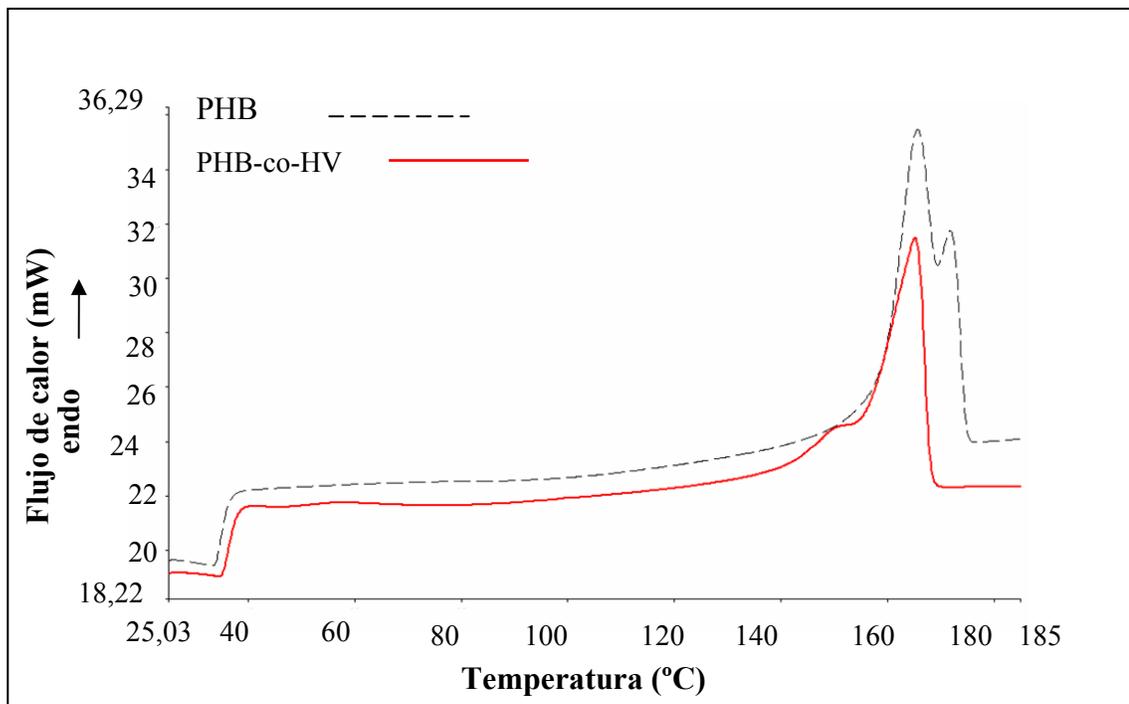


Figura 11. Termogramas de fusión del PHB y PHB-co-HV.

Tabla 3. Propiedades térmicas del PHB y PHB-co-HV.

Grado	T _f (°C)	ΔH _f (J/g)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	% C	
PHB	165,7	172,2	92	92,4	-76	63,0
PHB-co-HV	165,2	152,0	76	52,3	-32	52,1

Por su parte los dos picos de fusión presentes en el PHB se han atribuido por varios autores (32) en la literatura al proceso de fusión-recristalización que ocurre en algunos polímeros durante el barrido de calentamiento. En otras palabras, al calentar el PHB a 10°C/min se recoció (reordenándose) una población distinta de cristales a los que estaban originalmente en el biopolímero, es por eso que se manifiestan dos endotermas.

Por otro lado, los termogramas de enfriamiento (figura 12) reportaron menores temperaturas de cristalización en el copolímero PHB-co-HV en comparación con el PHB, lo que indica que la presencia de las unidades de hidroxivalerato en la cadena del PHB originó dificultades en la cristalización formando cristales más pequeños que requieren menores temperaturas para formarse.

La temperatura de fusión reportada para el PHB-co-HV evidencia a través de trabajos previos realizados (33) la presencia de alrededor de un 10% de unidades hidroxivalerato (HV) en el copolímero.

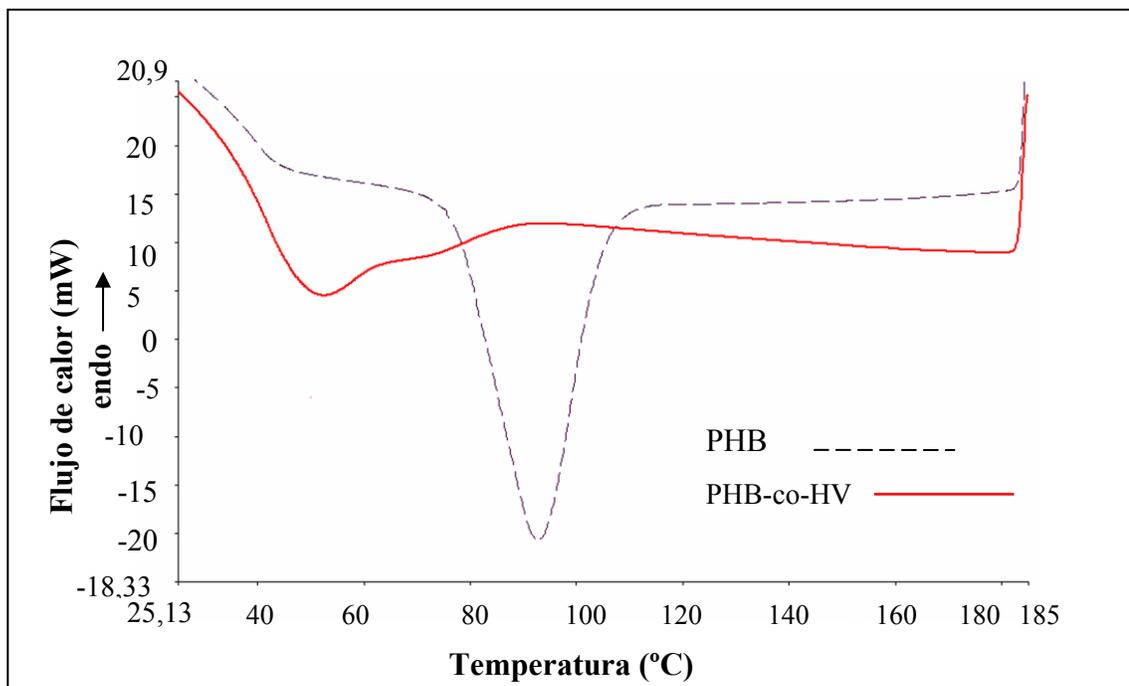


Figura 12. Termogramas de cristalización del PHB y PHB-co-HV.

3. Caracterización del PHB y PHB-co-HV por MOLP

La figura 13 muestra las fotografías MOLP del PHB y PHB-co-HV. Éstas arrojaron claramente esferulitas de mayor tamaño para el PHB (tabla 4), indicando que la presencia de las unidades de hidroxivalerato (HV) originó cristales de menor tamaño en el copolímero.

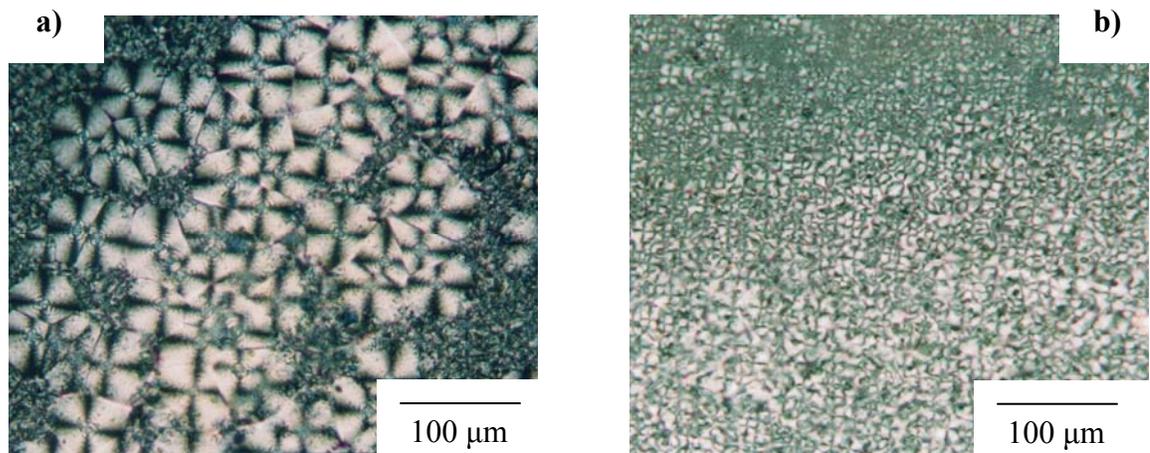


Figura 13. Fotografías obtenidas a 25°C en el microscopio óptico de luz polarizada: a) PHB y b) PHB-co-HV.

Tabla 4. Tamaños promedio de las esferulitas del PHB y del PHB-co-HV en el MOLP ($T_c=25^\circ\text{C}$).

Grado	Diámetro de las esferulitas (μm)
PHB	120
PHB-co-HV	54

4. Caracterización de los PPs mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (IRTF)

La figura 14 presenta los espectros infrarrojos de los dos polipropilenos comerciales, el de grado películas biorientadas (BOPP) y el de grado película plana (pPP) los cuales muestran bandas de absorción características reportadas en la bibliografía: a 2800 y 2900 cm^{-1} correspondientes a los estiramientos simétricos del

enlace C–H, a 1380 cm^{-1} bandas correspondientes a deformaciones simétricas en el plano del grupo metilo (CH_3), a 1460 cm^{-1} señales correspondientes a la deformación o flexión tipo tijera del CH_2 , además de una serie de bandas entre 800 y 1200 correspondientes a las secuencias cristalizables del PP (34).

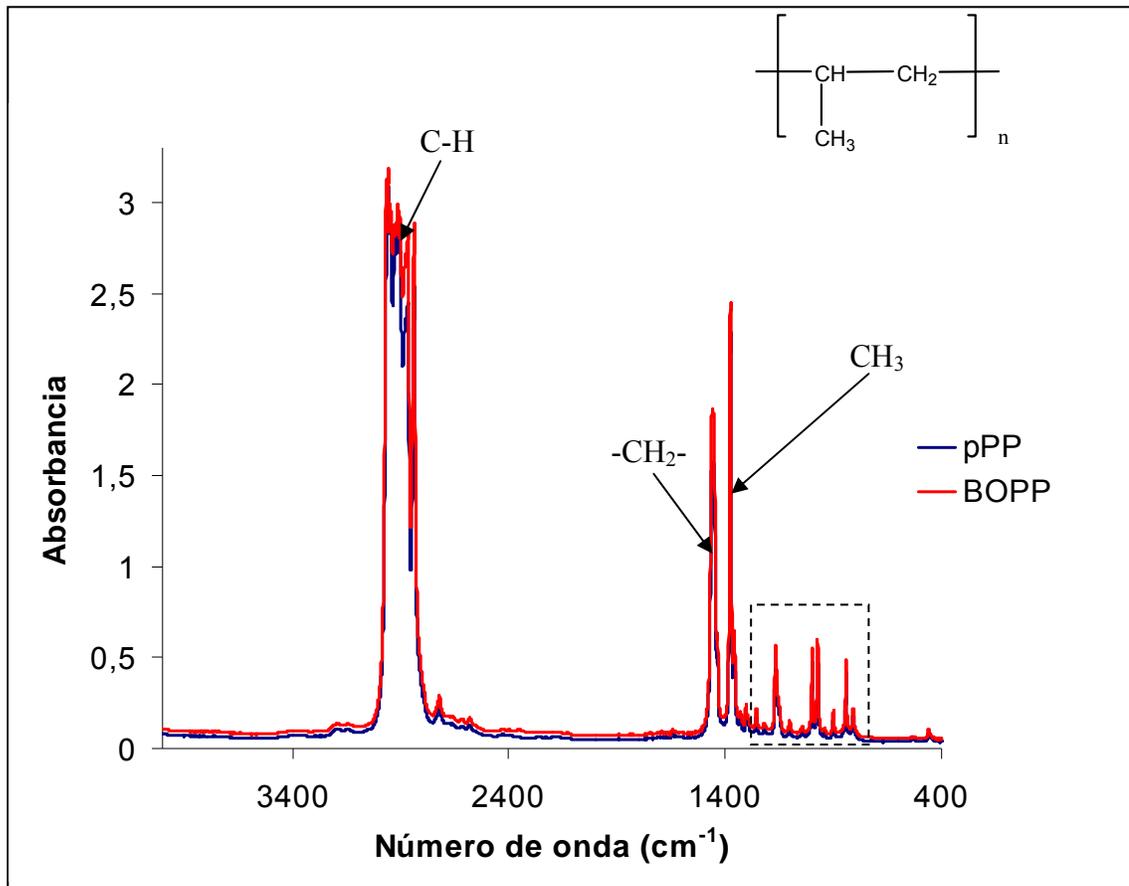


Figura 14. Espectros IRTF de los polipropilenos.

Las bandas a 1166 , 998 y 841 cm^{-1} (correspondientes a las secuencias cristalizables) (figura 15) son características del polipropileno isotáctico y describen su estructura helicoidal isotáctica. La banda de absorción a 970 cm^{-1} se presenta en el polímero isotáctico y describe la estructura cabeza-cola de unidades monoméricas; y, por lo tanto, es tomada como referencia interna para la determinación de la

configuración isotáctica, la cual es de gran importancia en el polipropileno, ya que de ella dependen sus propiedades mecánicas y posteriores aplicaciones (35).

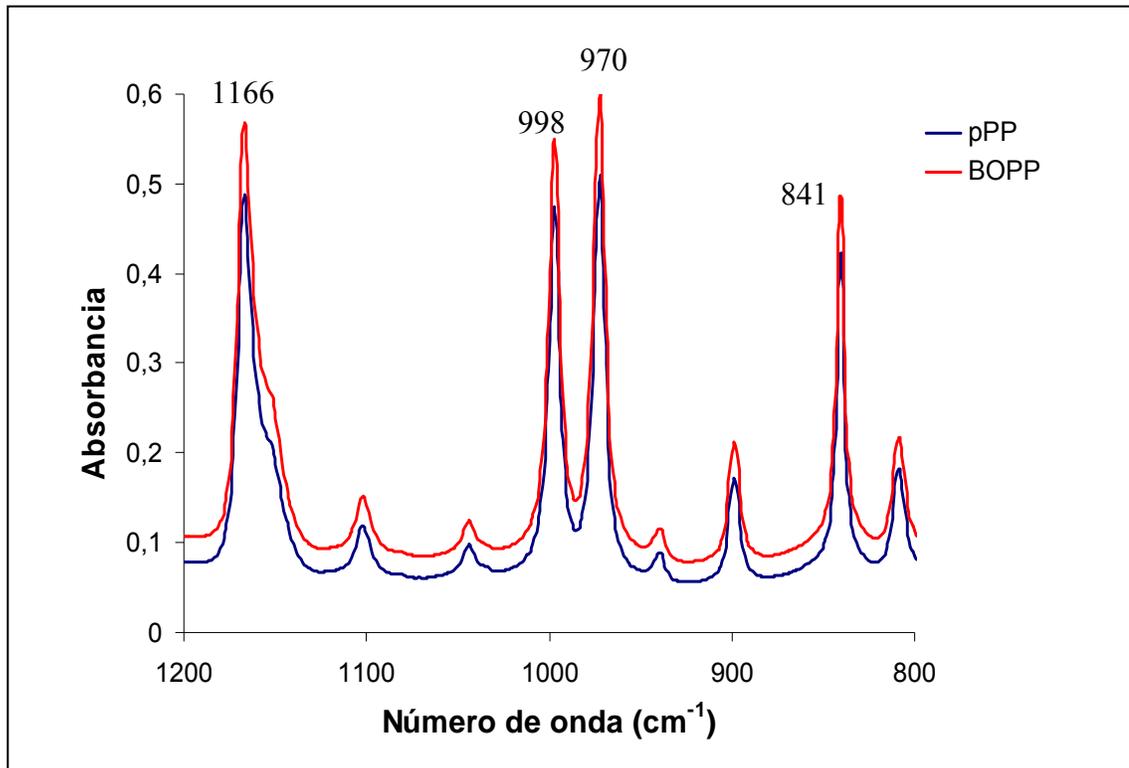


Figura 15. Bandas de absorción de las secuencias cristalizables de los PP.

En la tabla 5, se muestran los valores promedios de absorción e intensidad calculados dividiendo las áreas e intensidades de las bandas de absorción 1166, 998 y 841 cm^{-1} entre la banda de 970 cm^{-1} (referencia interna).

Tabla 5. Áreas e intensidades promedios calculadas a partir de la referencia interna en los espectros IRTF.

Muestra	$A_{1166/970}$	$I_{1166/970}$	$A_{998/970}$	$I_{998/970}$	$A_{841/970}$	$I_{841/970}$
PP (BOPP)	1,7667	0,9274	0,9807	0,8922	1,0444	0,8485
PP (pPP)	1,7620	0,9655	0,9942	0,9406	1,0351	0,8966

El análisis de las áreas e intensidades de la banda de absorción a 841 cm^{-1} refleja que el polipropileno empleado en la extrusión de películas biorientadas (BOPP) es ligeramente menos cristalino que el empleado en la extrusión de películas planas (pPP). Esto, posiblemente, es debido a la presencia de pequeñas proporciones de otro monómero como el etileno (0,5%), lo cual se comprobó al realizar la determinación del porcentaje de etileno a través del cálculo del área de la banda de absorción ubicada alrededor de 730 cm^{-1} correspondiente a la vibración del metileno (figura 16). Es importante destacar que la frecuencia de dicha banda varía dependiendo de la longitud de las secuencias etilénicas (CH_2).

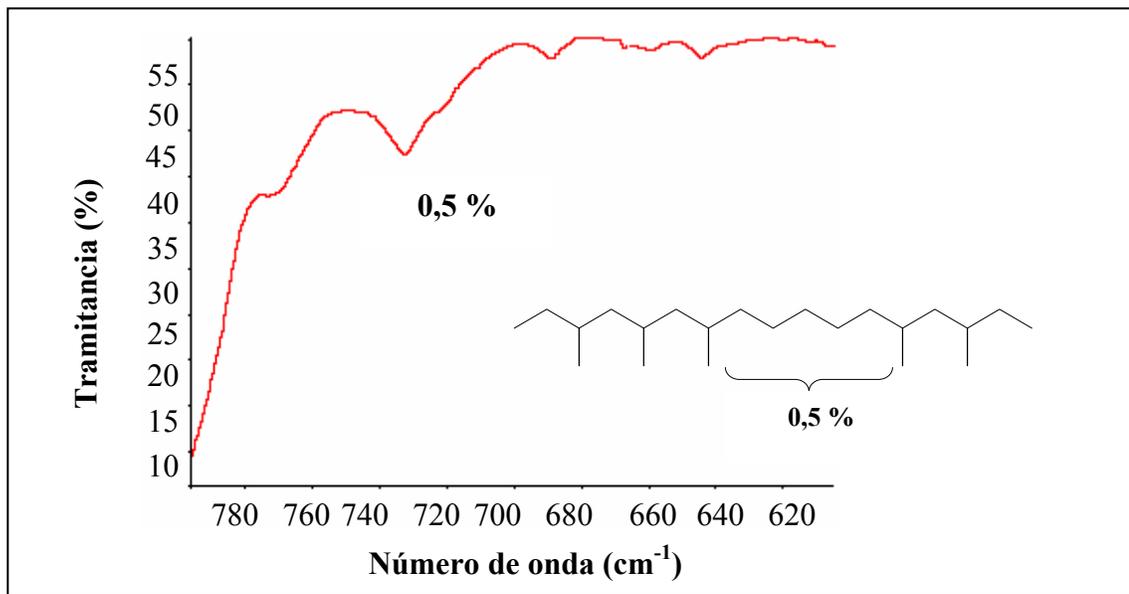


Figura 16. Espectro IRTF para el PP biorientado.

5. Caracterización de los PPs mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La figura 17 presenta los termogramas de fusión para los polipropilenos empleados en la extrusión de películas de empaque, para la extrusión de películas biorientadas (BOPP) y películas planas (pPP). Ambos termogramas muestran un pico

que representa la temperatura de fusión y el área bajo la curva la entalpía de fusión del polímero (31,32).

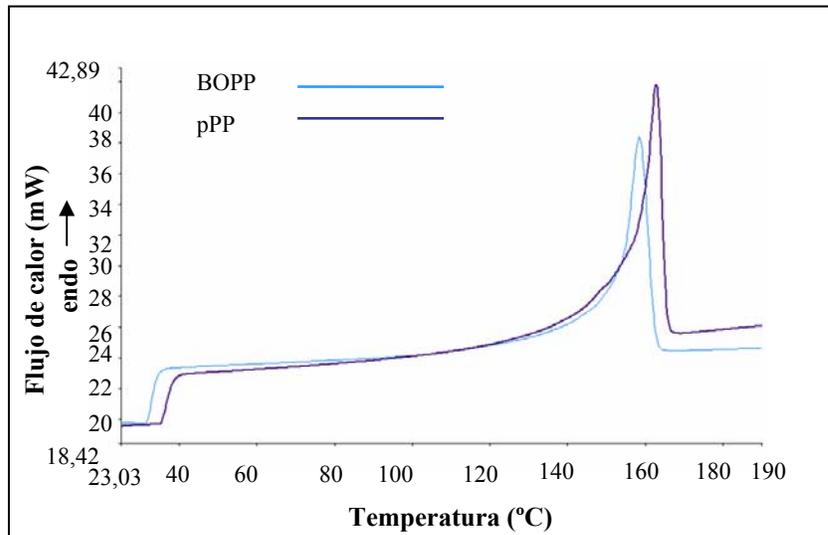


Figura 17. Termogramas de fusión de los PPs.

Por otro lado, la figura 18 muestra los termogramas de cristalización de los polipropilenos, los cuales muestran una señal exotérmica que representa la temperatura de cristalización, de manera análoga a los termogramas de fusión, el área de la señal representa la entalpía de cristalización.

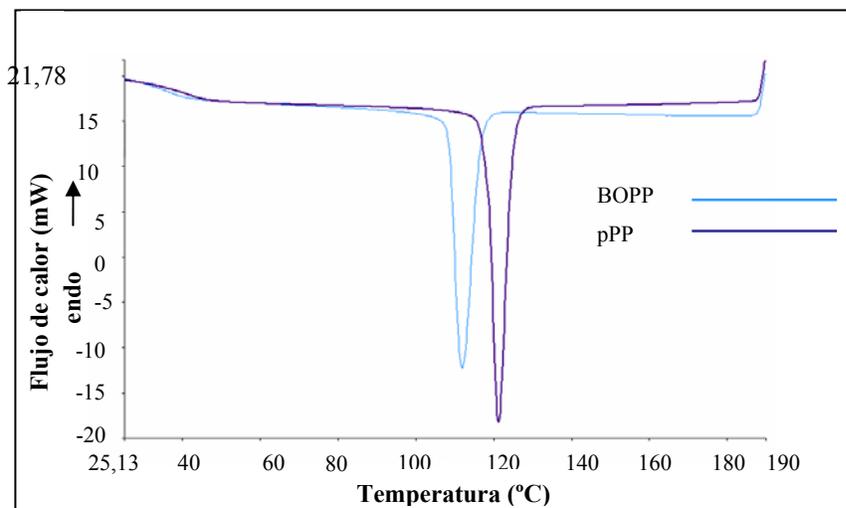


Figura 18. Termogramas de cristalización de los PPs.

En la tabla 6, se recogen las propiedades térmicas de los PPs estudiados, obtenidas a partir de los termogramas: temperatura de fusión (Tf), entalpía de fusión (ΔH_f), temperatura de cristalización (Tc), entalpía de cristalización (ΔH_c), y además, los porcentajes de cristalinidad (%C), calculados a partir de la ecuación:

$$\% C = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f_{100\%}}} \times 100\% , \quad (4)$$

donde $\Delta H_{f_{100\%}} = 207 \text{ J/g}$; es la entalpía de fusión reportada en la bibliografía (36) para el polipropileno 100% cristalino.

Tabla 6. Propiedades térmicas de los PPs estudiados.

Grado	Tf (°C)	ΔH_f (J/g)	Tc (°C)	ΔH_c (J/g)	% C
PP (pPP)	162,9	100	121,3	-115	48,3
PP (BOPP)	158,5	98	112,0	-103	47,3

Las propiedades reportadas en la tabla 6 indican que los termogramas de fusión arrojaron temperaturas y entalpías inferiores para el polipropileno empleado en la extrusión de películas biorientadas (BOPP). A partir de los resultados de la tabla 6, se puede concluir que, posiblemente, durante la síntesis del PP grado extrusión de películas biorientadas se generan secuencias cristalizables más cortas que crean cristales de menor tamaño, y una cristalinidad ligeramente menor que en el PP grado película plana (pPP), debido a la presencia de muy pequeñas proporciones (0,5%) de etileno. En cuanto a las temperaturas de cristalización, la Tc del BOPP se presentó a menores valores, indicando la mayor facilidad de las cadenas del pPP para ordenarse desde el estado fundido.

6. Caracterización de los PPs mediante microscopía óptica de luz polarizada (MOLP)

Cuando la mayoría de los polímeros son cristalizados a partir del fundido, los cristalitas se organizan en diferentes niveles de morfologías o superestructuras cristalinas que en la mayoría de los casos, corresponden a esferulitas, cuyo tamaño depende de la masa molar y del subenfriamiento. Estas estructuras pueden observarse a través de un microscopio óptico de luz polarizada (5).

A continuación, se presentan las fotografías obtenidas para los PPs comerciales en el microscopio óptico de luz polarizada cuando es cristalizado. En ellas, se puede observar la formación de esferulitas, así como también, diferencias en el radio esferulítico en los polipropilenos estudiados (figura 19 y figura 20).

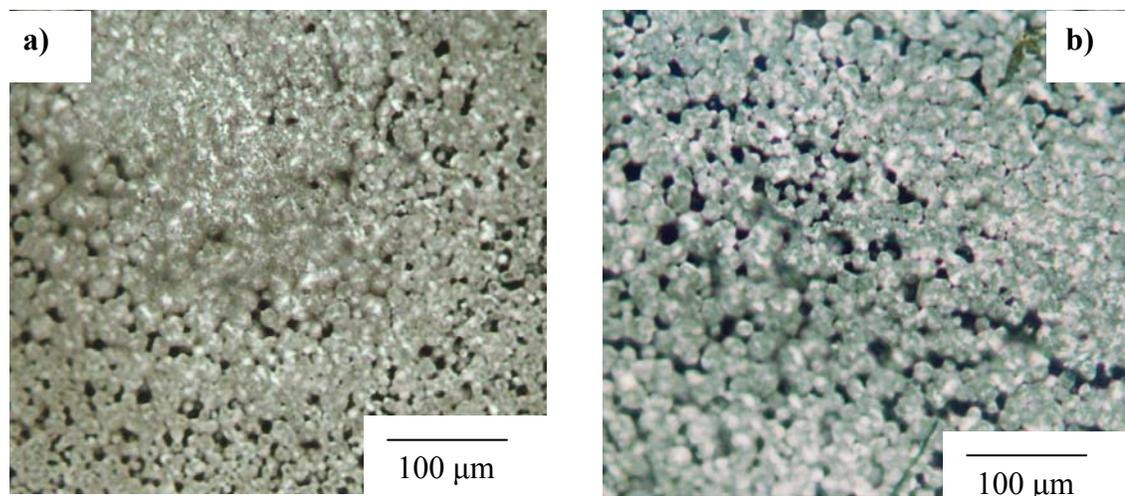


Figura 19. Fotografías de los PPs obtenidos a 25°C en el microscopio óptico de luz polarizada: a) pPP y b) BOPP.

A 25°C, el PP cristaliza muy rápidamente debido al gran subenfriamiento, generando esferulitas muy pequeñas (figura 19). Por tanto, se estudió la cristalización del PP a 140°C, y se pudo apreciar que el grado pPP presentó un mayor número de núcleos que originó la formación de un gran número de esferulitas, las cuales chocan unas con otras limitando su crecimiento en comparación con el BOPP (tabla 7). Este

resultado es importante, ya que indica que un tamaño menor de los agregados cristalinos debe generar una mayor transparencia en las películas finales del empaque.

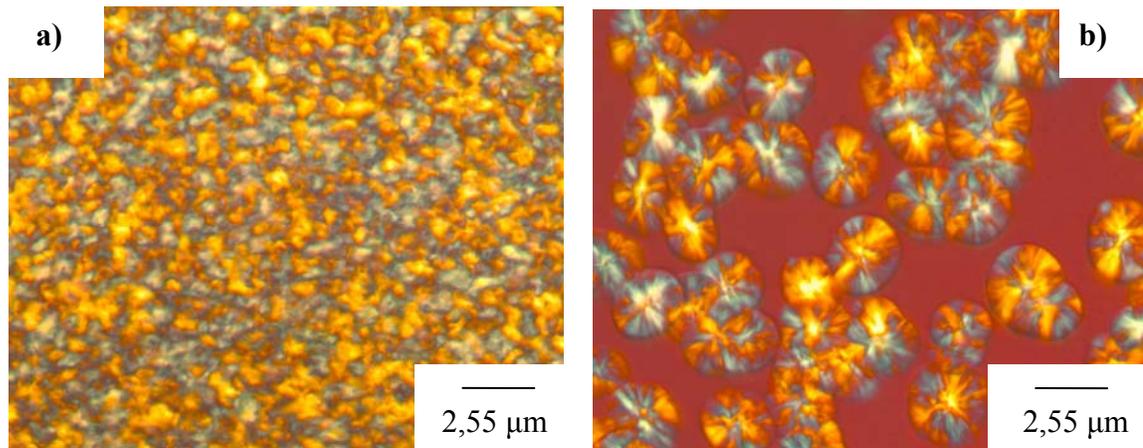


Figura 20. Fotografías de los PPs obtenidos a 140°C en el microscopio óptico de luz polarizada: a) PP para películas planas (pPP) y b) PP para películas biorientadas (BOPP).

Tabla 7. Tamaños promedio de las esferulitas de PP en el MOLP ($T_c = 140^\circ\text{C}$).

Grado comercial	Diámetro de las esferulitas (μm)
pPP	0,76
BOPP	2,55

7. Determinación del índice de isotacticidad de los PPs

Los índices de isotacticidad determinados por el método de fracción máxima soluble en xileno (FMSX) por vía húmeda y a través del método de análisis por inyección de flujo (FIPA) se muestran en la tabla 8. Se puede observar que el polipropileno formulado para la extrusión de películas planas (pPP) exhibió una mayor isotacticidad que el empleado para la extrusión de las películas biorientadas (BOPP). Esto se puede explicar debido a que estos métodos están fundamentados en la diferencia de solubilidades entre las fracciones atácticas e isotácticas del PP, donde la fracción atáctica es soluble en el disolvente mientras que la fracción isotáctica es

insoluble, de tal manera que la presencia de la pequeña proporción de etileno (0,5%) en el grado BOPP forma parte de la fracción atáctica del PP, generando estos valores.

Tabla 8. Índices de isotacticidad obtenidos para el PP.

MÉTODO	BOPP	pPP
Vía húmeda	96,34	97,37
FIPA	97,04	97,40

8. Determinación de la masa molar viscosimétrica e índice de fluidez de los PPs

En la tabla 9, se muestran los valores de viscosidad e índice de fluidez determinados para los diferentes grados comerciales del polipropileno estudiado. En estos resultados, se observa que el índice de fluidez es inversamente proporcional a la masa molar del polímero, ya que cadenas más cortas fluyen más rápidamente en el plastómetro de extrusión. No obstante, las diferencias en M_v no son tan pronunciadas como las que se reflejan en el IF, lo que indica que el grado pPP debe tener una mayor cantidad de lubricantes en su formulación comercial.

Tabla 9. Masa molar viscosimétrica e índice de fluidez de los PPs.

GRADO COMERCIAL	($M_v \pm 0,01$)$\times 10^5$ g.mol⁻¹	(IF $\pm 0,07$) g/10 min.
BOPP	3,99	3,32
pPP	3,44	9,70

9. Modificación química del PP mediante su funcionalización con AHM

Los resultados arrojados a través de la determinación de masa molar viscosimétrica e índice de fluidez fueron tomados como criterio para seleccionar la funcionalización del polipropileno F-605 (pPP), ya que la presencia de macromoléculas más pequeñas en este polímero facilitarían la inserción del agente funcionalizante (AHM) en la cadena polimérica.

La modificación química del PP sigue el mecanismo de reacción propuesto en la figura 21.

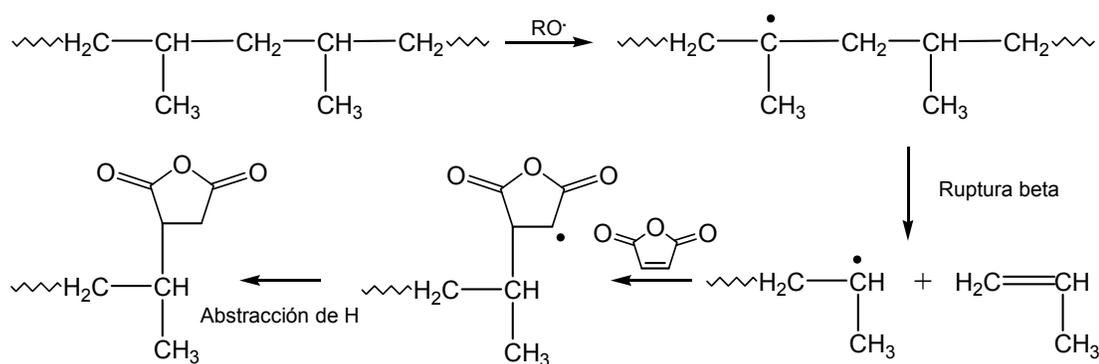


Figura 21. Mecanismo de reacción para la funcionalización del PP con anhídrido maleico.

Las figuras 23, 24 y 25 presentan los espectros IR para el PP funcionalizado. En el cual se observaron bandas de absorción entre 1600 y 1800 cm^{-1} correspondientes a los grupos carbonilos presentes. A 1652 cm^{-1} (figura 25) corresponde al anhídrido maleico (1), no obstante, cuando se sigue el mecanismo propuesto en la figura 21, se genera el anhídrido succínico (2) cuya banda se manifiesta a 1689 cm^{-1} , el cual se ha reportado previamente (19) que sufre modificaciones, de tal forma que coexiste en equilibrio con el éster (3) y el ácido (4) (figura 22):

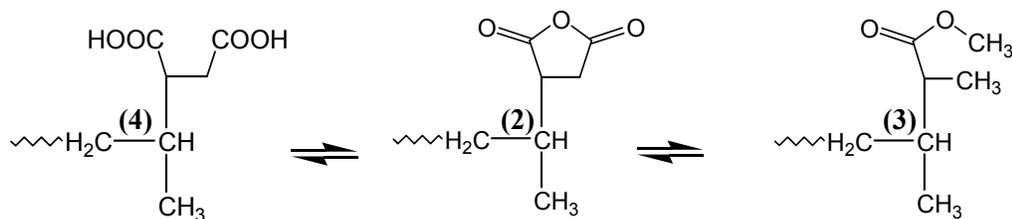


Figura 22. Productos generados en la funcionalización del PP con anhídrido maleico.

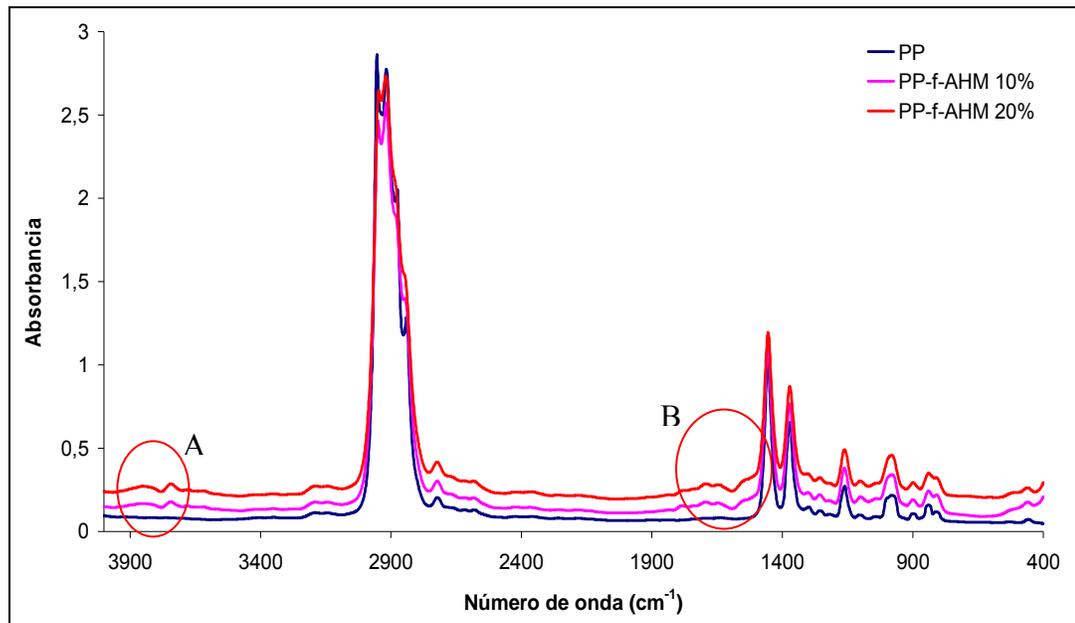


Figura 23. Espectro IRTF del polipropileno funcionalizado con anhídrido maleico (AHM).

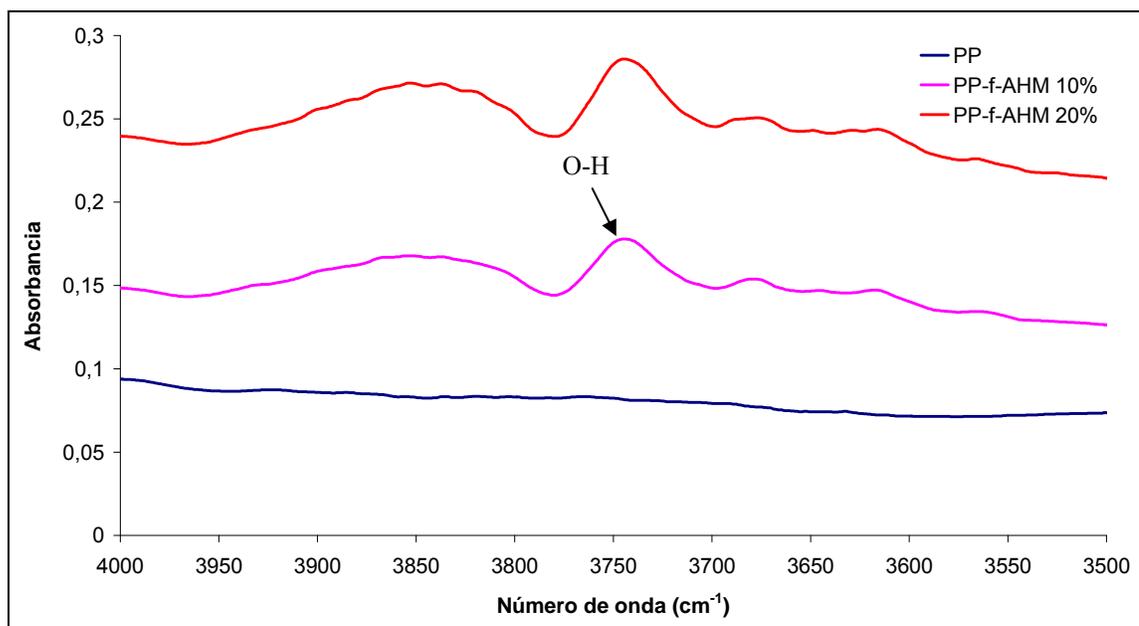


Figura 24. Espectro IRTF del PP-f-AHM (A).

En los espectros del polipropileno funcionalizado (figura 23) se presentó una banda de absorción a 3750 cm^{-1} correspondiente al estiramiento O-H presente en los grupos ácidos (figura 24).

Las vibraciones del éster se manifestaron a 1737 cm^{-1} y las del ácido a 1784 cm^{-1} (figura 25). La presencia de todas estas bandas evidencian que la modificación química del PP había seguido un mecanismo de reacción análogo al reportado en la bibliografía (23).

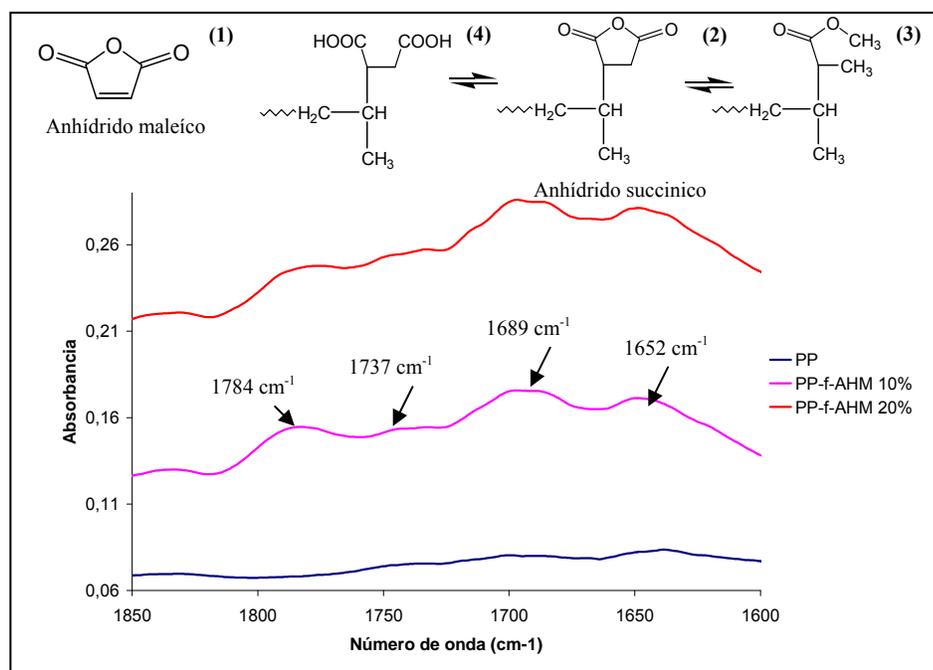


Figura 25. Espectros IRTF obtenidos para el polipropileno funcionalizado con AHM (B).

La determinación de las áreas de las bandas de absorción del grupo carbonilo y del grupo metilo del PP (1156 cm^{-1}) en el espectro infrarrojo permitieron calcular el grado de funcionalización (GF) del polipropileno (tabla 10), tomando como referencia la curva de calibrado (figura 26) reportada en la bibliografía (33) para PP funcionalizado, la cual se ajusta a la siguiente ecuación:

$$GF (\% \text{ en masa}) = 1,6898(A_{C=O}/A_{1156 \text{ cm}^{-1}}) - 0,0069 \quad (9)$$

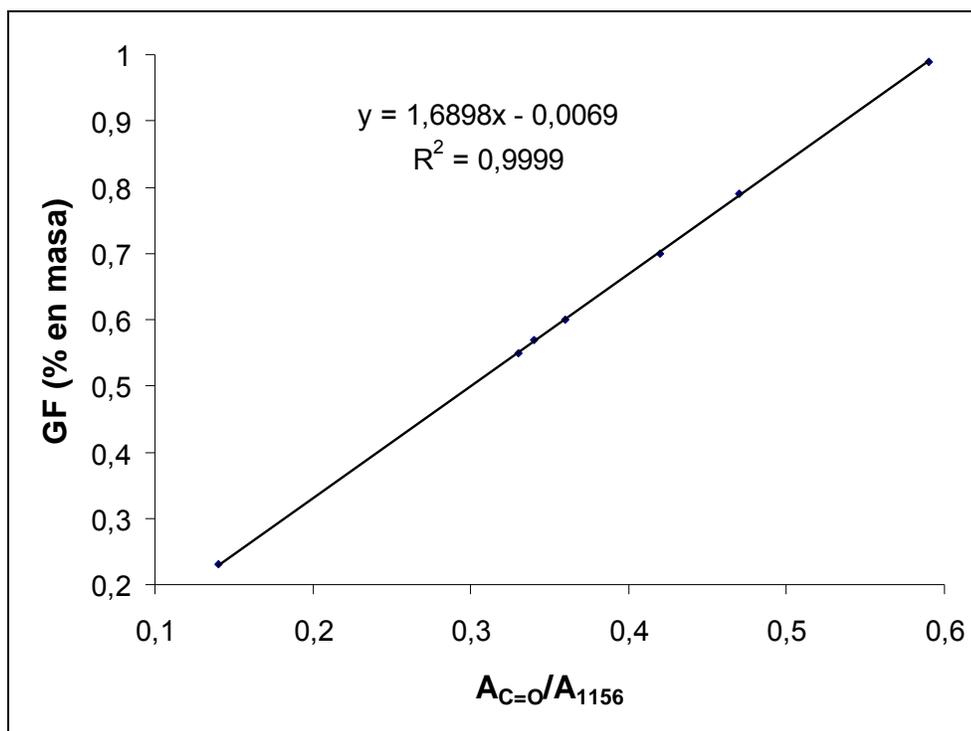


Figura 26. Curva de calibrado empleada para la determinación del grado de funcionalización del polipropileno.

Tabla 10. Grados de funcionalización para el polipropileno.

AHM (%)	$A_{C=O}/A_{1156}$	GF (% en masa)
10	0,3587	0,60
20	0,3691	0,66

Debido al bajo nivel de inserción obtenido al funcionalizar el polipropileno con un 10% de anhídrido maleico, se aumentó la proporción de alimentación del AHM a un 20%, sin embargo, los grados de funcionalización obtenidos continuaron bajos,

por lo que se postula que los sustituyentes metilos en el polipropileno dificultan la inserción de grupos voluminosos como el anhídrido maleico (figura 27).

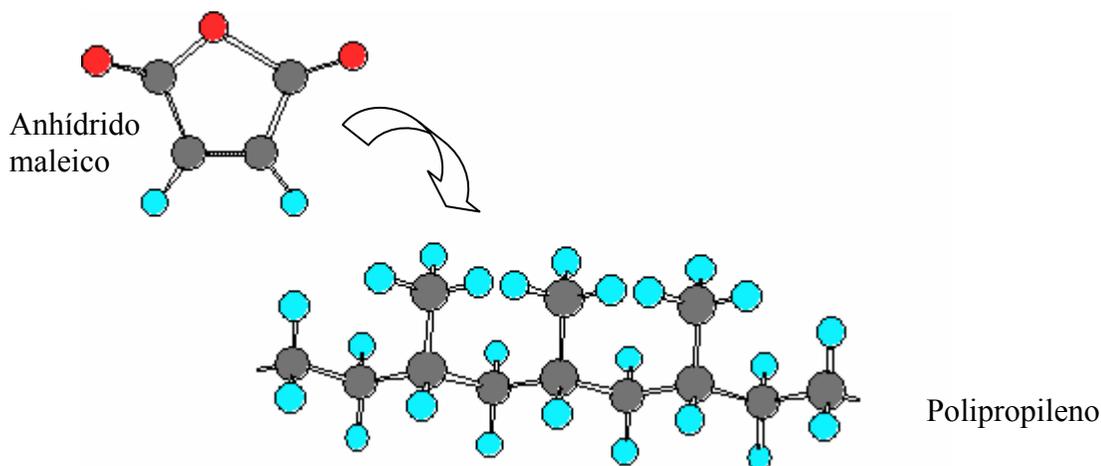


Figura 27. Representación del impedimento estérico en la reacción de funcionalización del polipropileno con anhídrido maleico.

No obstante, la modificación del PP fue efectiva tal como lo reflejaron los termogramas de fusión, donde se evidenció la reducción en las medidas de las temperaturas de fusión, debido a la inserción del AHM. También, se observó una disminución en la temperatura de cristalización de 7°C en el PP modificado con AHM (tabla 11). Estos resultados indican que la presencia del anhídrido maleico dificulta el ordenamiento de las cadenas poliméricas (34).

Tabla 11. Propiedades térmicas del polipropileno y polipropileno funcionalizado con AHM.

Polímero	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	% C
PP	162,9	100	121,3	-115	48,3
PP-f-AHM 10%	164,2	103	114,8	-111	49,8
PP-f-AHM 20%	159,9	97	114,3	-109	46,9

10. Modificación del PHB a través de una reacción de hidrólisis y su caracterización

El espectro infrarrojo del PHB hidrolizado (PHB-OH) presentó las bandas características del PHB, pero, adicionalmente, se pudo observar entre 3300 y 3600 cm^{-1} (figura 28) la presencia de una banda en la región de 3539 cm^{-1} correspondiente al estiramiento O-H presente en alcoholes, además de una banda a 3440 cm^{-1} que puede ser atribuida al estiramiento O-H presente en ácidos carboxílicos.

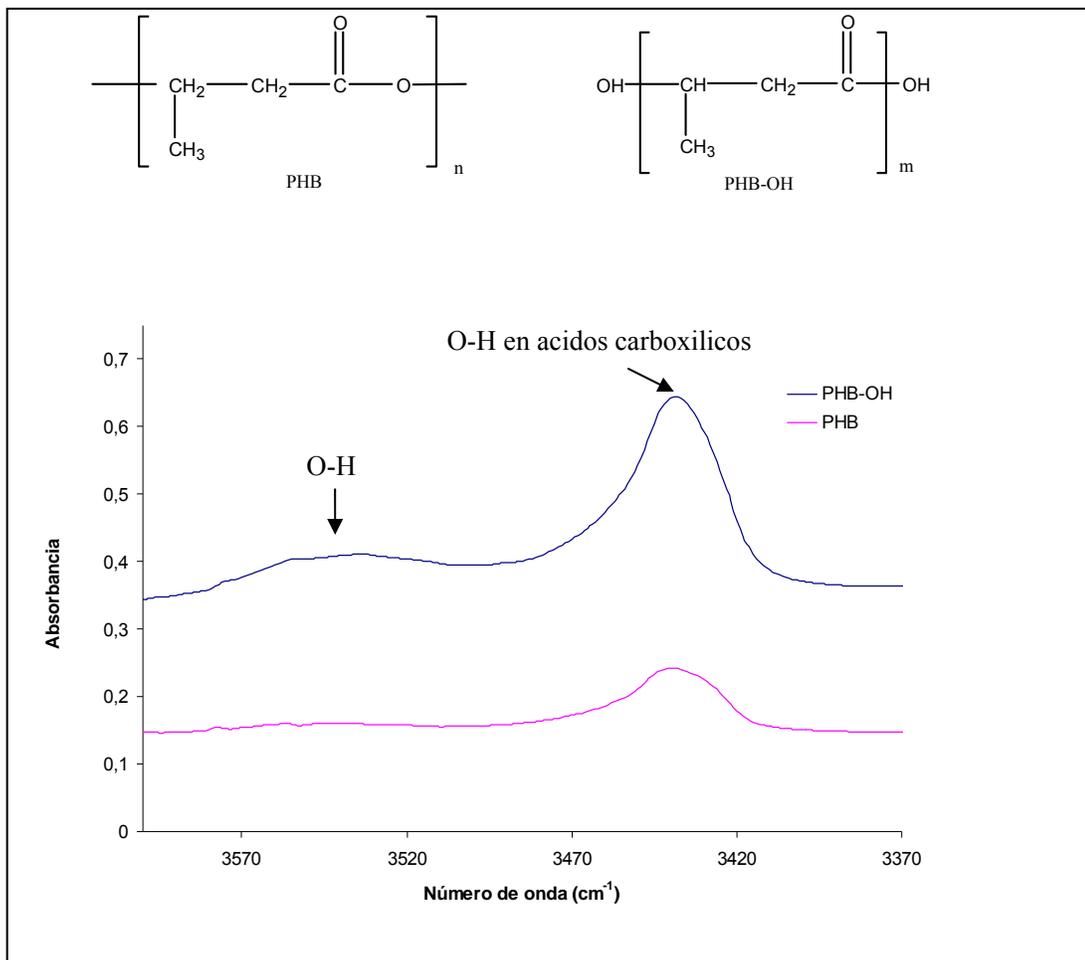


Figura 28. Espectros IRTF obtenidos para el PHB-OH.

Estos resultados ponen de manifiesto que la hidrólisis del PHB fue efectiva y que ocurrió de acuerdo con la siguiente reacción:

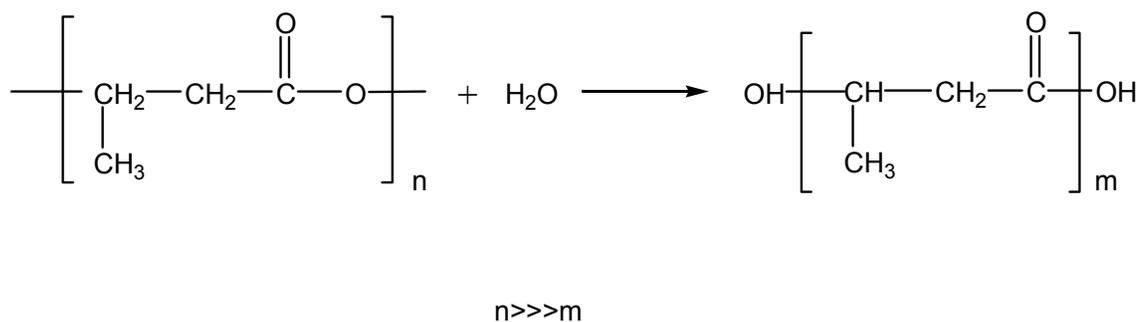


Figura 29. Reacción de hidrólisis del PHB (35).

El ensanchamiento de la banda de grupo carbonilo presente en el PHB-OH (figura 30) fue otro resultado obtenido que indica que la hidrólisis del PHB fue efectiva.

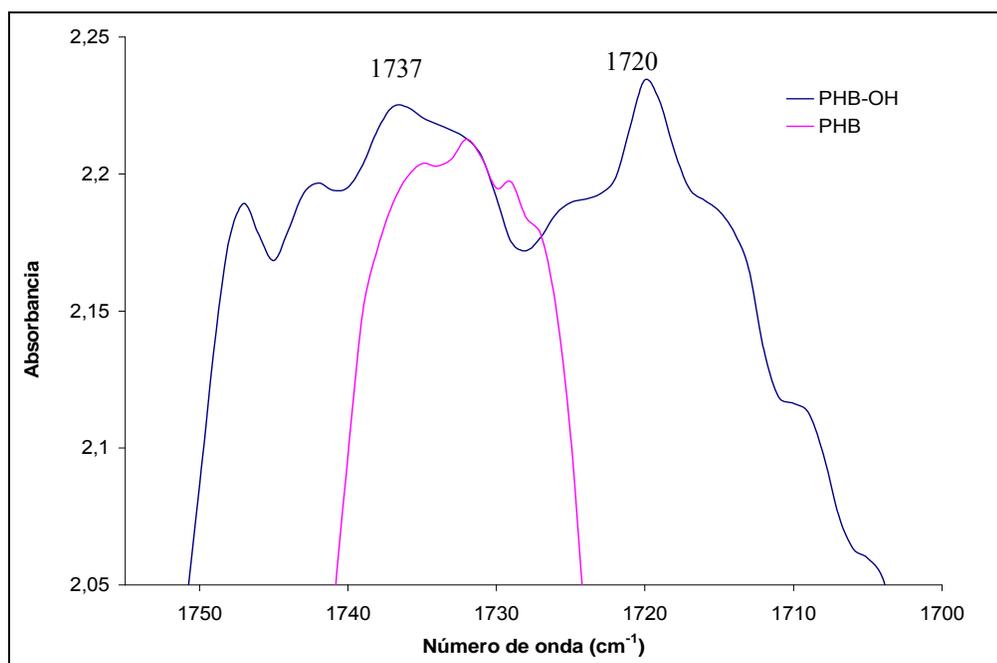


Figura 30. Espectro IRTF del polipropileno del PHB-OH.

Por otro lado, los termogramas de fusión del PHB-OH (figura 31) reflejaron la disminución de las temperaturas de fusión (tabla 12). Esta reducción tiene su origen en la ruptura de las cadenas y la incorporación de los grupos O-H durante el proceso de hidrólisis. También, se observó una disminución en las temperaturas de cristalización (figura 32), debido a que la presencia de los grupos O-H en la estructura del PHB origina dificultades para el ordenamiento de las cadenas durante el enfriamiento desde el estado fundido.

Tabla 12. Propiedades térmicas del PHB y PHB-OH.

Biopolímero	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	%C
PHB	165,7	172,2	92,4	-76	63,0
PHB-OH	158,8	168,2	90,0	-67	52,7

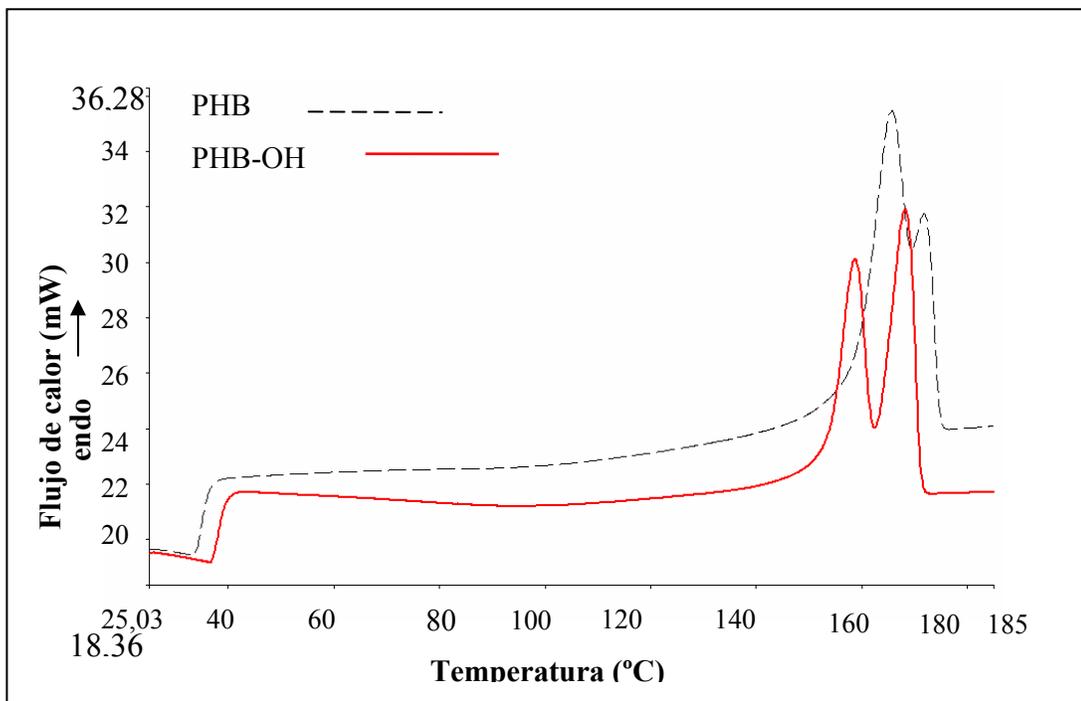


Figura 31. Termogramas de fusión del PHB y PHB-OH.

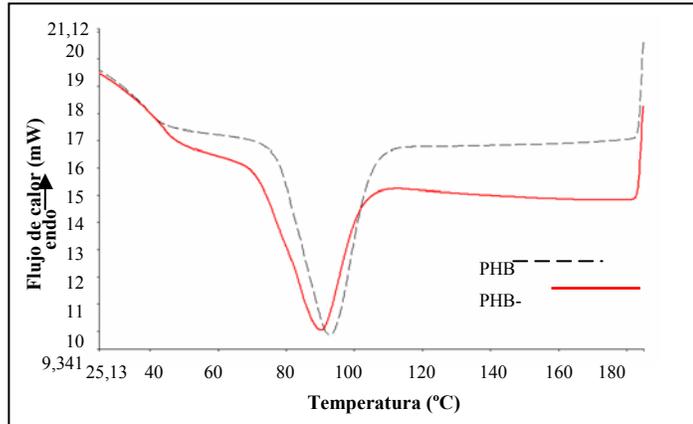


Figura 32. Termogramas de cristalización del PHB y PHB-OH.

11. Caracterización mediante IRTF y DSC del PHB extruído con aditivos empleados en el PP 185

El espectro infrarrojo correspondiente a las formulaciones del PHB/aditivos (figura 33) presentó las bandas características del PHB. Sin embargo, se pudo observar una disminución en las absorbancias al incorporar aditivos debido a que la presencia de lubricante externo afecta considerablemente la transparencia del material (14).

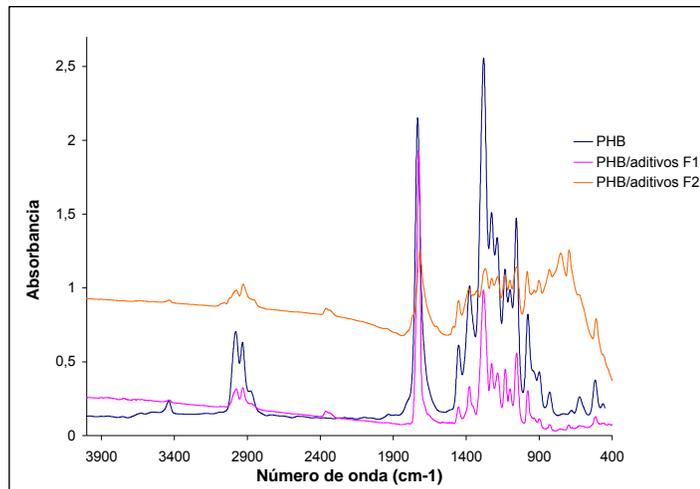


Figura 33. Espectro IR del PHB modificado con aditivos.

La tabla 13 muestra las propiedades térmicas del PHB y PHB modificado al añadir aditivos. Se observa que la formulación F1 presentó una disminución de las temperaturas y entalpías de cristalización, reflejando un efecto plastificante de sus aditivos. Estos resultados son importantes, porque permitieron obtener una formulación con mejores propiedades de flujo que el PHB.

Tabla 13. Propiedades térmicas del PHB modificado con aditivos.

Polímero	T_f (°C)		ΔH_f (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)
PHB	165,7	172,2	92	92,4	-76
PHB/aditivos F1	165,0	172,9	93	88,7	-70
PHB/aditivos F2	164,9	172,2	74	90,7	-70

Los termogramas de fusión (figura 34) demostraron que, a pesar de que la formulación F1 arrojó mejores propiedades de flujo, las propiedades térmicas no variaron, aunque, en la formulación F2 el porcentaje de cristalinidad se redujo considerablemente (un 20%).

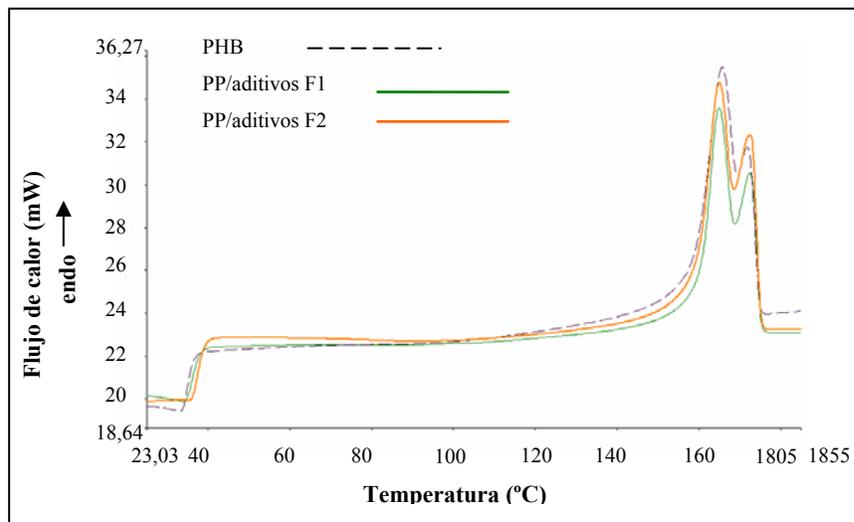


Figura 34. Termogramas de fusión del PHB/aditivos.

Los termogramas de cristalización (figura 35) presentaron una sola señal, donde sólo la F1 se desplazó 4°C respecto al PHB puro, lo que indicó que los aditivos agregados estaban dificultando la cristalización desde el estado fundido, aún cuando plastificaron el PHB.

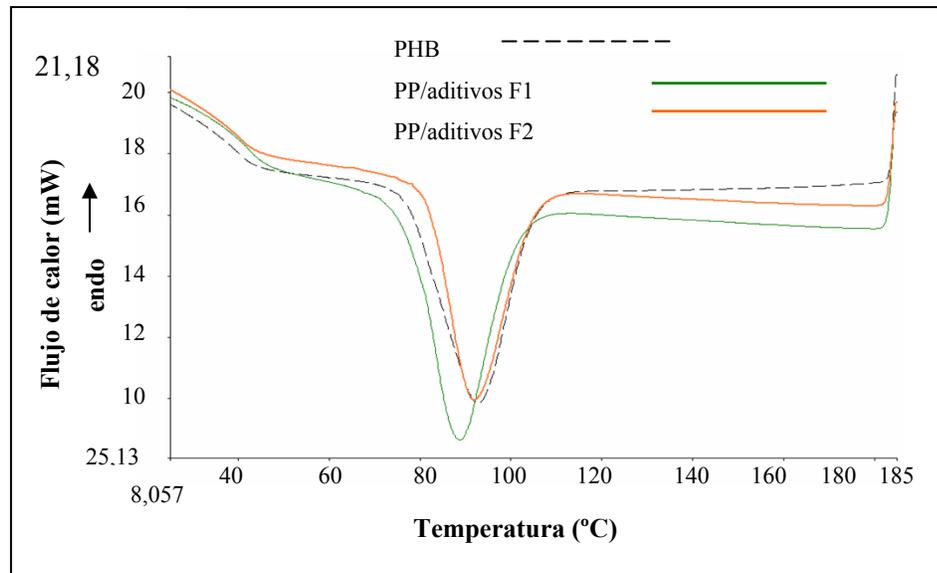


Figura 35. Termogramas de cristalización del PHB/aditivos.

12. Caracterización mediante MOLP del PHB extruído con aditivos empleados en el PP

Las figuras que se presenta a continuación muestran las esferulitas observadas a través del microscopio óptico de luz polarizada a 25°C. Estas reflejaron que la incorporación de aditivos al PHB originó cambios significativos en su morfología.

El PHB es un polímero altamente cristalino, por lo que su cristalización a 25°C produjo la formación de esferulitas muy pequeñas (figura 36) que dificultaron un estudio detallado de las mismas. Por tal razón, se llevó cabo la cristalización a 140°C. Las fotografías tomadas a $T_c = 140^\circ\text{C}$ se muestran en la figura 37 y sus diámetros esferulíticos en la tabla 14.

Las fotografías MOLP que resultaron para el PHB aditivado de acuerdo con las figuras 37(b) y 37(c); demuestran que la incorporación de los aditivos a la matriz

polimérica del PHB disminuyó su cristalinidad, ya que la formulación F1 (figura 36(b) y 37(b)) reflejó una menor definición de la típica cruz de Malta y un mayor número de límites interesferulíticos que constituyen una mayor cantidad de zonas amorfas y que pueden generar mejores propiedades mecánicas.

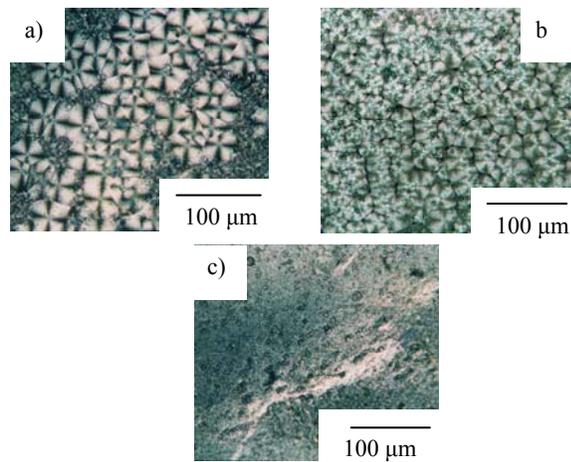


Figura 36. Fotografías obtenidas a 25°C en el microscopio óptico de luz polarizada: a) PHB , b) PHB/aditivos F1 y c) PHB/aditivos F2.

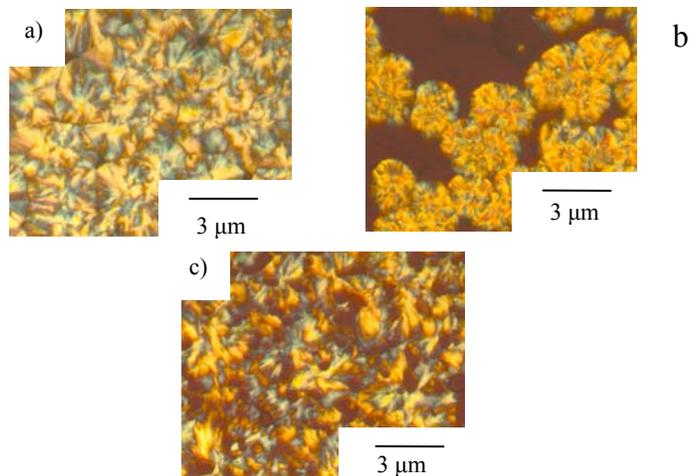


Figura 37. Fotografías obtenidas a 140°C en el microscopio óptico de luz polarizada: a) PHB , b) PHB/aditivos F1 y c) PHB/aditivos F2.

Tabla 14. Tamaños promedio de las esferulitas del PHB y sus formulaciones en el MOLP ($T_c = 140^\circ\text{C}$).

Polímero	Diámetro de las esferulitas (μm)
PHB	2,97
PHB/aditivos F1	3,00
PHB/aditivos F2	3,33

Además, pudo observarse para la formulación F2, figura 37(c), un gran número de intersticios en la estructura cristalina del PHB. Estas diferencias morfológicas pueden explicarse, ya que el lubricante externo actúa formando una interfase polímero-maquina durante su procesamiento para evitar que el polímero se adhiera a la extrusora, de esta manera, la alta proporción utilizada de este tipo de lubricante pudo originar el deslizamiento del polímero y, por tanto, dificultades para que fuera expulsado por la boquilla, aumentando el tiempo de residencia en la máquina y generando la degradación térmica del material.

13. Caracterización mediante IRTF de las mezclas PP/PHB

El espectro infrarrojo de las mezclas PP/PHB en presencia y ausencia de los agentes compatibilizantes se muestran en la figura 38.

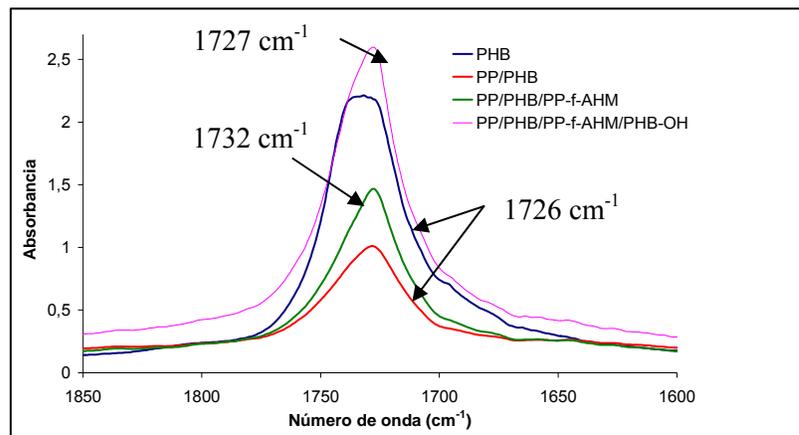


Figura 38. Espectros infrarrojos del PHB y mezclas PP/PHB compatibilizadas y sin compatibilizar.

El espectro de la figura 38 reflejó un desplazamiento aproximado de 6 cm^{-1} respecto al PHB puro hacia frecuencias menores, tendencia que es reflejada en la literatura como evidencia de interacciones moleculares en mezclas (36).

Algunas de las interacciones que deseaban promoverse entre las cadenas del PHB y el polipropileno modificado se muestran en la figura 39.

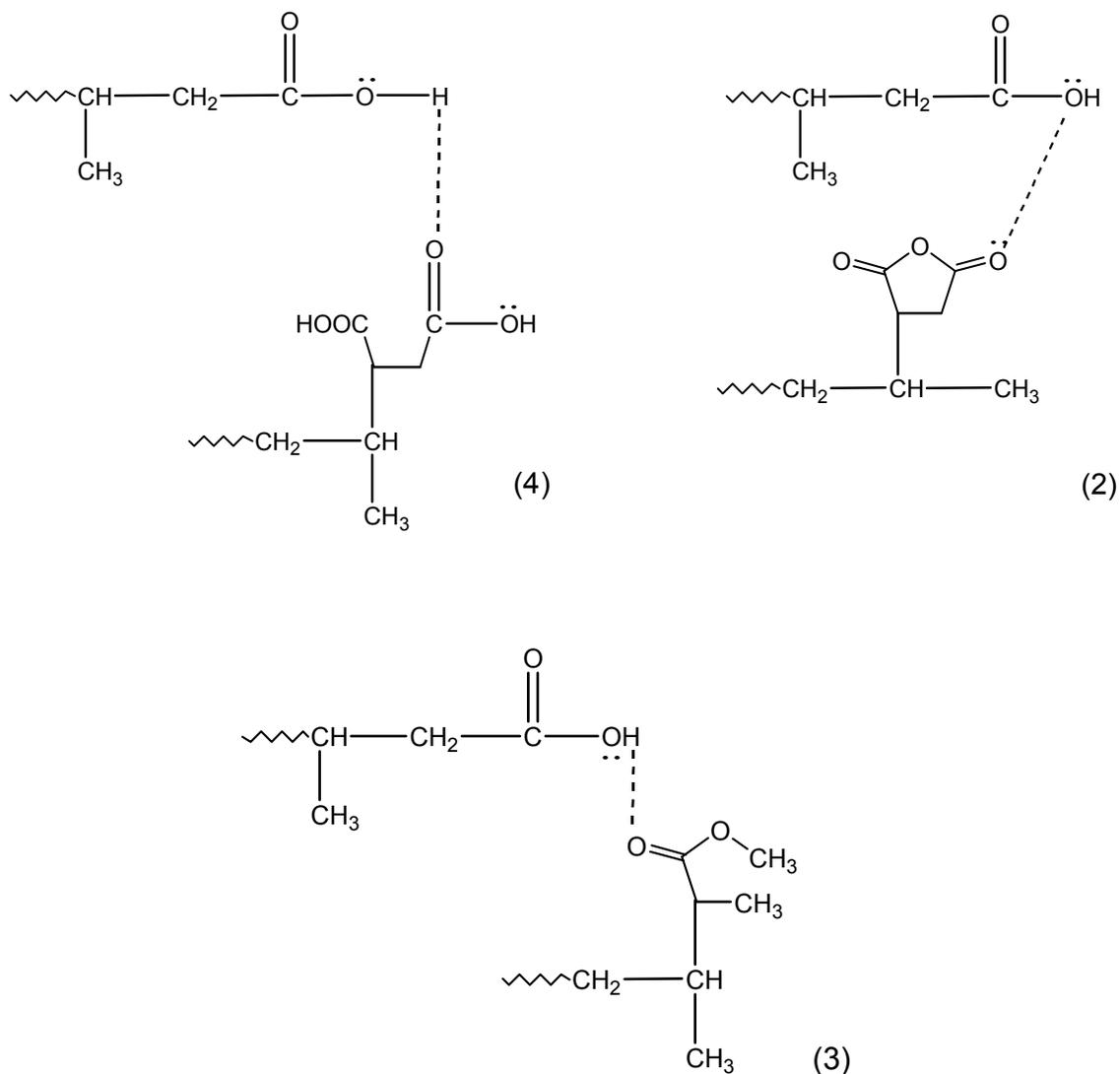


Figura 39. Posibles interacciones entre las moléculas del PHB y el PP modificado (los números corresponden a los carbonilos descritos en la figura 21).

No obstante, los espectros IR reflejan la presencia de interacciones también en las mezclas entre el PHB y el PP sin modificar, lo que, posiblemente, indique la presencia de interacciones de tipo dipolo-dipolo en la mezcla PP/PHB.

14. Caracterización mediante DSC de las mezclas PP/PHB

En la tabla 15, se presentan las propiedades térmicas de las mezclas realizadas. En ella, se puede apreciar que la mezcla binaria PP/PHB (A) presentó dos endotermas de fusión (figura 40) ubicadas entre las temperaturas del PHB y PP, y la temperatura de cristalización presentó dos exotermas (figura 41). Estos resultados, también, sugieren la presencia de interacciones entre ambos polímeros. Para comprobar estas interacciones, se analizó una muestra con la misma proporción de los componentes puros de la mezcla separados por una lámina de aluminio y se le denotó PP/PHB (B). Al analizar la muestra, se registraron las temperaturas de fusión (figura 42) y cristalización (figura 43) de los componentes puros. Estos resultados demuestran la presencia de interacciones moleculares entre el PHB y el PP en la mezcla, que, aunque no afectaron la T_f , sí afectan el proceso de cristalización.

Tabla 15. Propiedades térmicas de las mezclas PP/PHB.

Polímero	T_f (°C)		ΔH_f (J/g)	T_c (°C)		ΔH_c (J/g)
PP	162,9		100	121,3		-115
PHB	165,7	172,2	92	92,4		-76
PP/PHB (A)	162,8	173,2	93	46,7	114,6	-75
PP/PHB (B)	164,9	172,9	101	85,8	120,6	-110

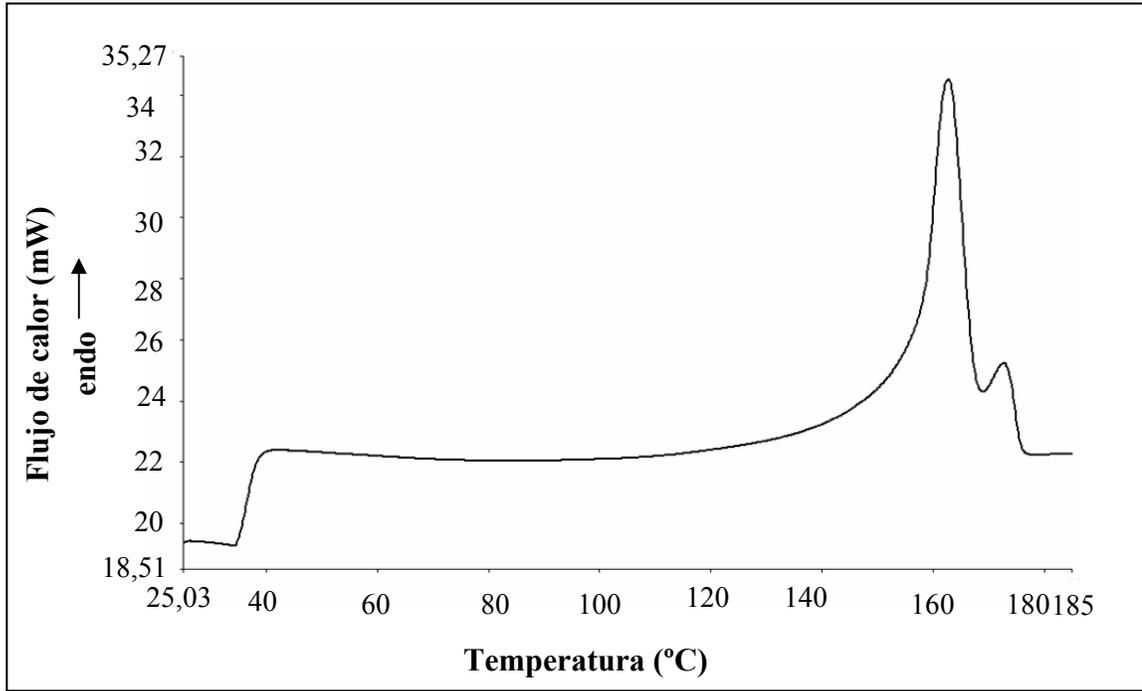


Figura 40. Termogramas de fusión del PP/PHB (A).

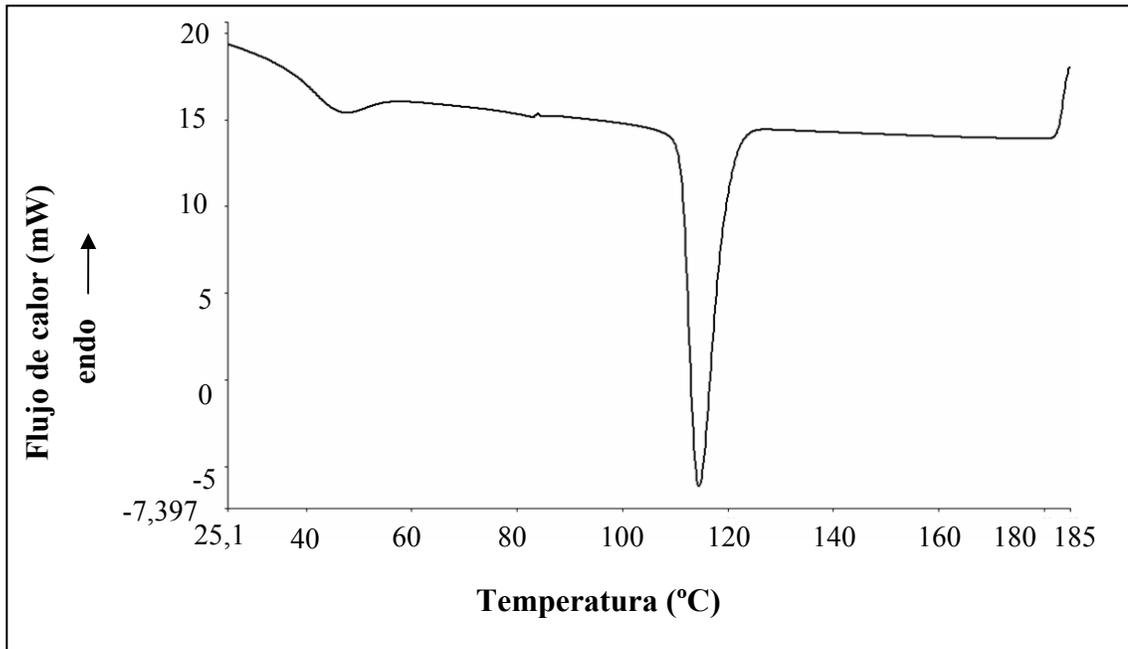


Figura 41. Termogramas de cristalización del PP/PHB (A).

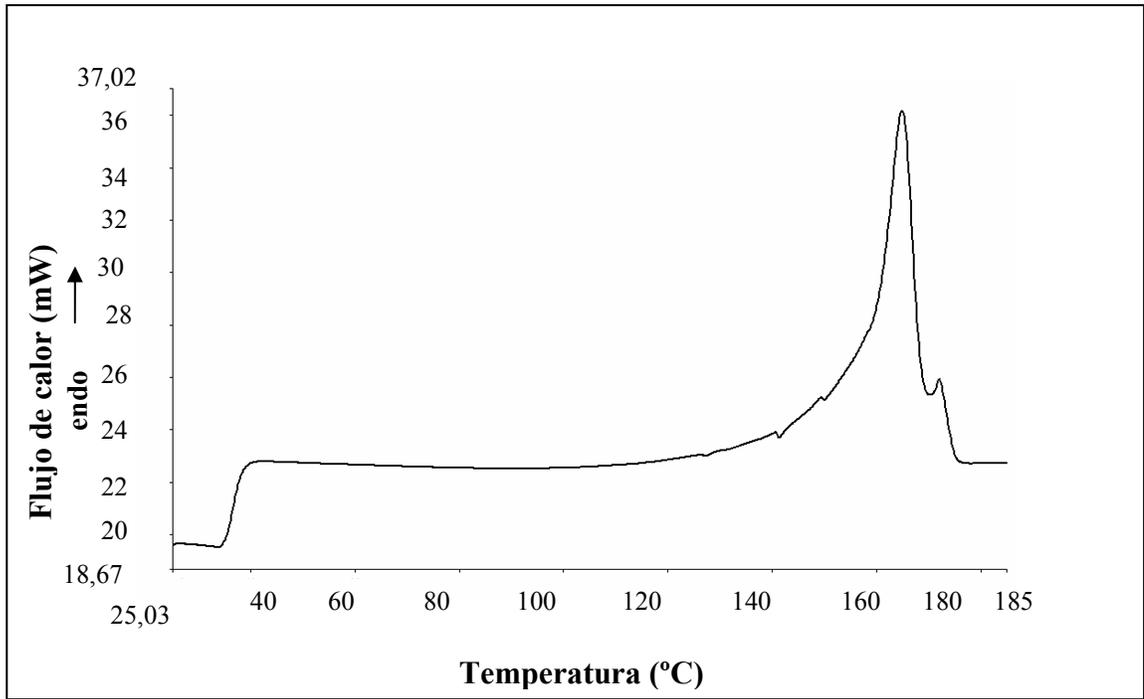


Figura 42. Termogramas de fusión del PP/PHB (B).

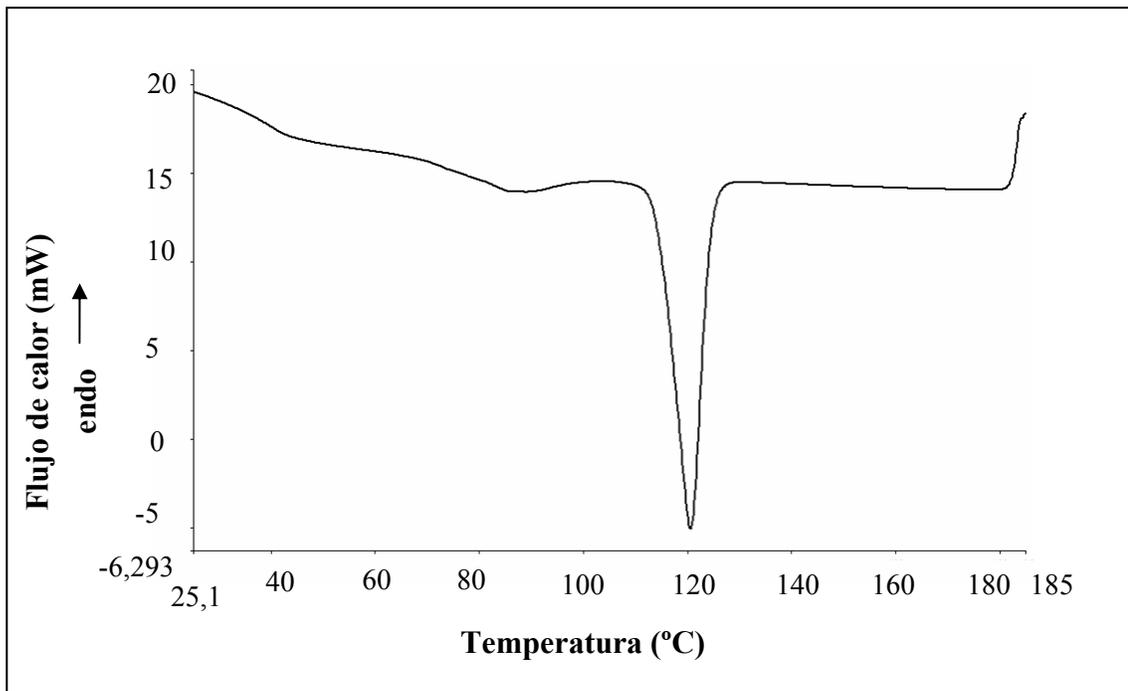


Figura 43. Termogramas de cristalización del PP/PHB (B).

En la tabla 16, se presentan las propiedades térmicas de las mezclas realizadas en presencia de los agentes compatibilizantes, en la cual se pudo observar que las temperaturas de fusión (figura 44) y cristalización (figura 45) no variaron al incorporar el compatibilizante PHB-OH (figura 46). Sin embargo, las entalpías de cristalización aumentaron considerablemente, estos resultados demuestran que la incorporación de este agente compatibilizante favoreció el proceso de cristalización de la mezcla (figura 47), posiblemente, debido a la reducción que se promueve en el largo de las macromoléculas.

Tabla 16. Propiedades térmicas de las mezclas PP/PHB en presencia del agente compatibilizante.

Polímero	T_f (°C)		ΔH_f (J/g)	T_c (°C)		ΔH_c (J/g)
PP/PHB/PP-f-AHM	161,0	172,5	97	47,0	114,7	-98
PP/PHB/PP-f-AHM/PHB-OH	161,4	172,6	95	48,4	114,6	-150

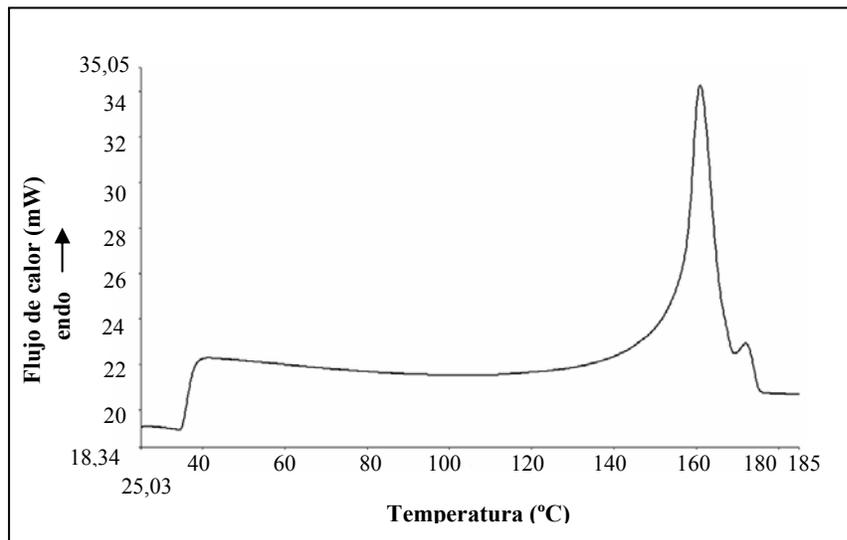


Figura 44. Termogramas de fusión del PP/PHB/PP-f-AHM.

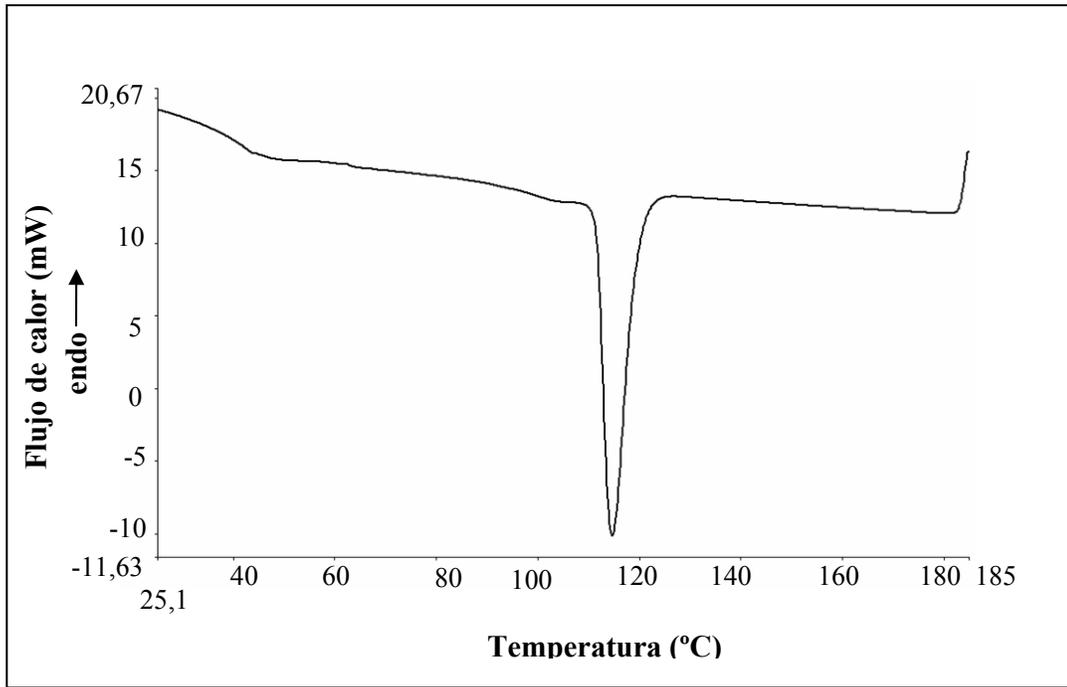


Figura 45. Termogramas de cristalización del PP/PHB/PP-f-AHM.

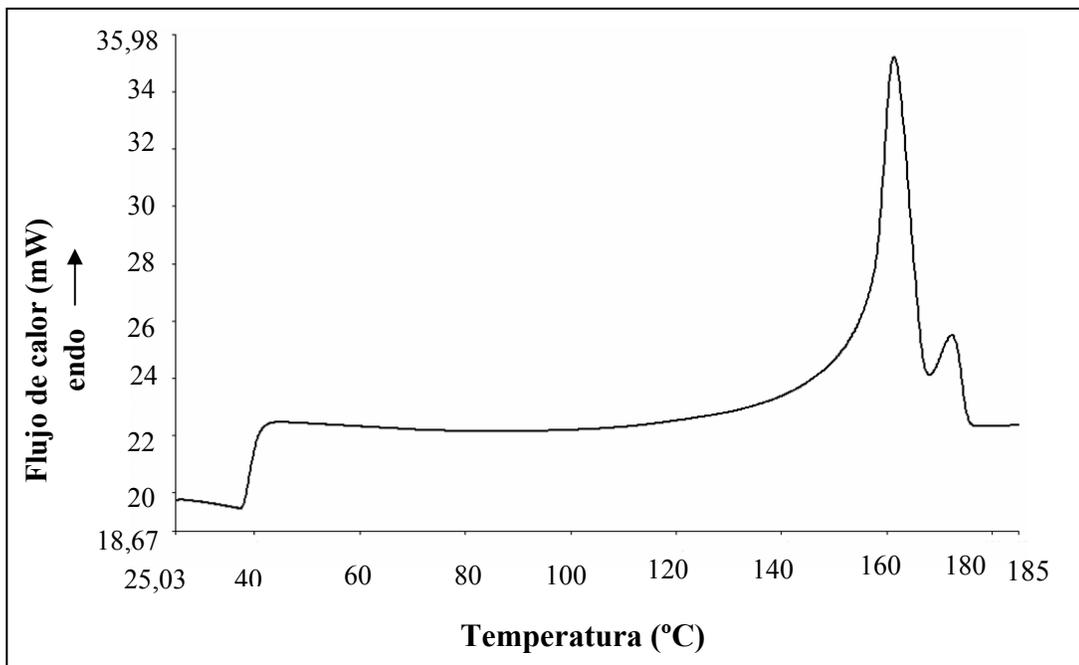


Figura 46. Termogramas de fusión del PP/PHB/PP-f-AHM/PHB-OH.

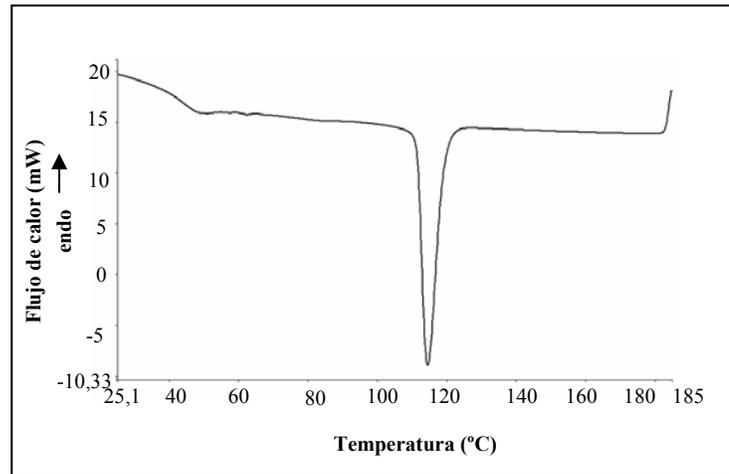


Figura 47. Termogramas de cristalización del PP/PHB/PP-f-AHM/PHB-OH.

15. Caracterización mediante MOLP de las mezclas PP/PHB

En la figura 48, se muestran las fotografías observadas en el MOLP para las mezclas PP/PHB.

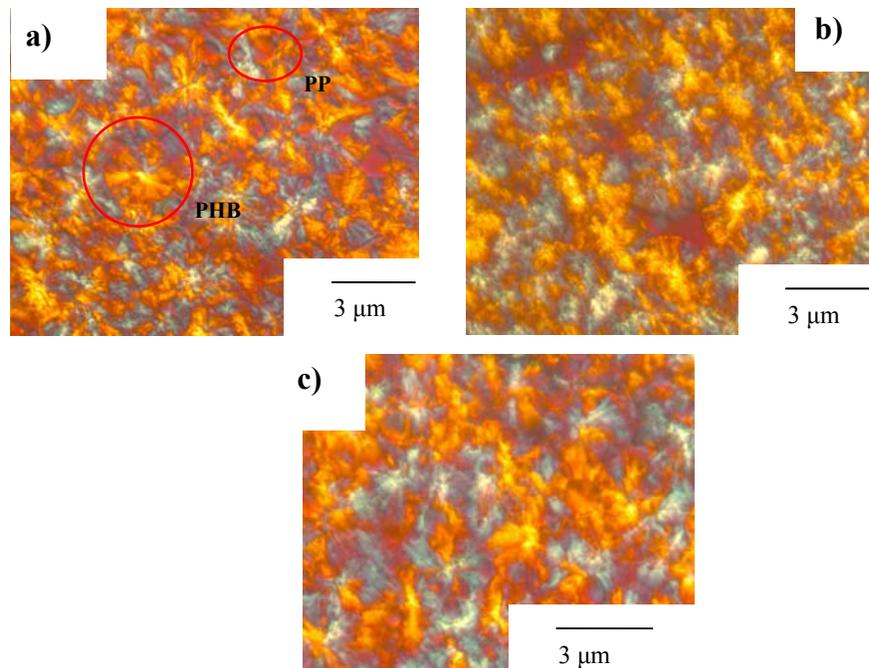


Figura 48. Fotografías obtenidas a 130°C en el microscopio óptico de luz polarizada: a) PP/PHB, b) PP/PHB/PP-f-AHM, c) PP/PHB/PP-f-AHM/PHB-OH.

Estas fotografías reflejaron la formación de esferulitas de dos tamaños que parecen corresponder a la cristalización independiente de los componentes de las mezclas.

16. Evaluación de las propiedades mecánicas del PP, PHB, PHB-co-HV y de las mezclas PP/PHB

El módulo de Young (E) (figura 9) es una medida de la rigidez del material y viene dado por la pendiente en la región elástica de la curva. Una pendiente muy acentuada requiere grandes fuerzas para separar los átomos y hacer que el material se deforme elásticamente. Los ensayos de tensión permiten obtener información relacionada con la resistencia, rigidez y ductilidad de un material (7). La figura 49 presenta las curvas esfuerzo deformación para los polipropilenos estudiados en la cual se puede observar claramente un mayor valor de E en el polipropileno pPP que en el grado BOPP (tabla 17). Estos resultados indican que el pPP requiere un mayor esfuerzo para deformarse y, una vez que alcanzan su esfuerzo máximo, ambos polipropilenos presentan un comportamiento elástico antes de su fractura.

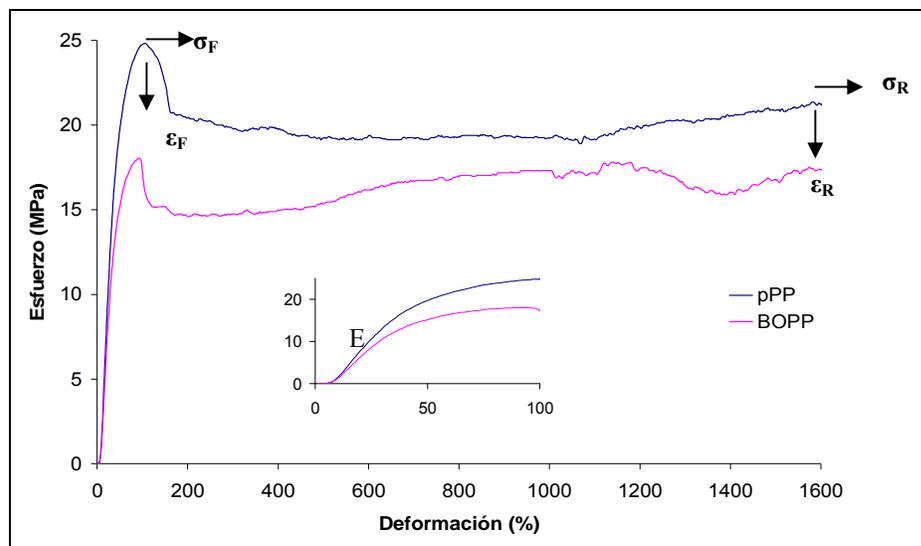


Figura 49. Curva esfuerzo-deformación para polipropilenos.

Tabla 17. Propiedades mecánicas del PP.

PP	σ_R (MPa)	ϵ_R (%)	σ_F (MPa)	ϵ_F (%)	E(MPa)
pPP	19,3	132,3	22,0	7,2	757,5
BOPP	29,1	450,5	20,3	15,7	354,6

Por otro lado, la figura 50 presenta las curvas esfuerzo-deformación del PHB y del PHB-co-HV en la cual se observó un mayor módulo de Young (tabla 18) en el PHB que en el PHB-co-HV como consecuencia de la menor cristalinidad que produce en el copolímero la presencia de las unidades de hidroxivalerato.

Tabla 18. Propiedades mecánicas del PHB y PHB-co-HV.

Biopolímero	σ_R (MPa)	ϵ_R (%)	σ_F (MPa)	ϵ_F (%)	E(MPa)
PHB	6,1	0,7	-	-	1612,6
PHB-co-HV	3,1	0,9	-	-	668,6

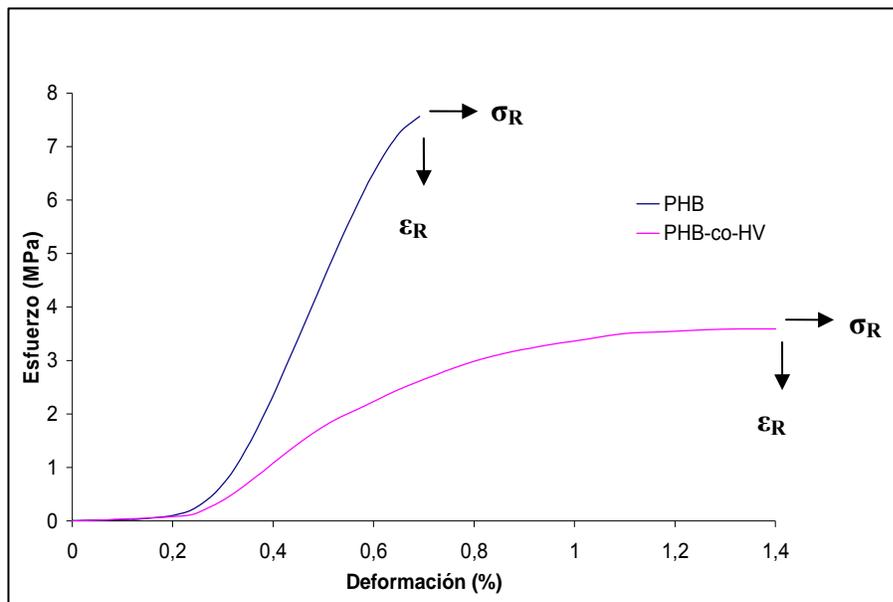


Figura 50. Curva esfuerzo-deformación para PHB y PHB-co-HV.

Las mezclas binarias PP/PHB (figura 51) presentaron un comportamiento mecánico que se ubica entre los valores reflejados por estos polímeros independientemente. Sin embargo, algunas probetas manifestaron un comportamiento elástico o quebradizo, ya que corresponden a mezclas binarias incompatibles. En las curvas esfuerzo-deformación para las mezclas, se reflejó un aumento en el módulo cuando se encontraban presentes los agentes compatibilizantes (tabla 19). Este incremento de E indica que la tensión interfacial entre las fases se ha reducido, lo que genera mejoras en las propiedades mecánicas respecto a mezclas binarias no compatibilizadas (37).

Tabla 19. Propiedades mecánicas de las mezclas.

Mezclas	σ_R (MPa)	ϵ_R (%)	σ_F (MPa)	ϵ_F (%)	E(MPa)
PP/PHB	9,2	3,4	9,2	1,8	1204,4
PP/PHB/PP-f-AHM	11,2	4,0	11,7	1,8	1459,0
PP/PHB/PP-f-AHM/PHB-OH	11,1	2,8	11,4	1,7	1437,3

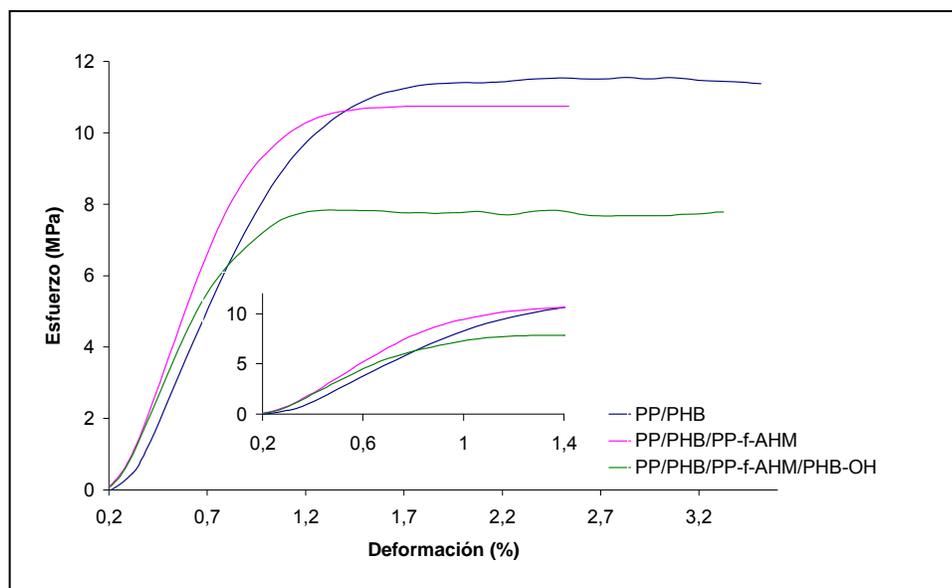


Figura 51. Curva esfuerzo-deformación para mezclas PHB/PP en ausencia y en presencia de los agentes compatibilizant

CONCLUSIONES

En el PHB se logro analizar el proceso fusión-recristalización que ocurrió durante el barrido de calentamiento. Por otra parte, las propiedades térmicas del copolímero PHB-co-HV en comparación con el PHB indicaron que la presencia de las unidades de hidroxivalerato en la cadena del PHB afectan el proceso de cristalización. A través de MOLP se demostró que la presencia de estas mismas unidades (HV) en el copolímero origina agregados cristalinos irregulares y de menor tamaño.

Los análisis IR reflejaron que el polipropileno para película biorientada (BOPP) es ligeramente menos cristalino que el grado película plana (pPP). Además, los análisis térmicos de los polipropilenos arrojaron temperaturas y entalpías de fusión inferiores para el BOPP y menores temperaturas de cristalización en comparación con el pPP.

Debido al bajo nivel de inserción obtenido al funcionalizar el polipropileno, se postula que los sustituyentes metilos en el polipropileno dificultan la inserción de grupos voluminosos como el anhídrido maleico. No obstante, la disminución de las temperaturas de fusión y el espectro IR para el PP funcionalizado debido a la inserción de AHM demostraron que la modificación del PP fue efectiva.

El PHB modificado con aditivos reflejó un efecto plastificante que permitió obtener una formulación con mejores propiedades de flujo que el PHB.

Finalmente, las curvas esfuerzo-deformación para las mezclas reflejaron un aumento en el módulo, en las propiedades de esfuerzo y elongación a la ruptura cuando se encontraban presentes los agentes compatibilizantes.

BIBLIOGRAFÍA

- Madruga, E. 1995. ¿Que es un polímero?. *Revista de Plásticos Modernos*, 466: 319-324.
- Seymour, R.; Charles, E. y Carraher, J. 2002. *Introducción a la química de los polímeros*. Segunda edición. Editorial Reverté, S. A. España.
3. Bracho, N. 2006. Producción y Aplicaciones del polipropileno. *Polímeros y otros materiales: conceptos básicos y aplicaciones*. Escuela Internacional de Polímeros.
4. Bello, A. 1995. Polipropileno. *Revista de Plásticos Modernos*, 2: 319–324.
- Rocha, M. 1995. Características intrínsecas de los polímeros. *Revista de Plásticos Modernos*, 470: 123-171.
- Kissel, W.; Han, J. y Meyer, J. 1999. Polypropylene: structure, properties, manufacturing processes and aplicaciones. Handbook of polypropylene and polypropylene composites. Editorial Marcel Dekker.
- Smith, W.; Martin, J. y Larema, A. 1993. *Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales*. Segunda edición. Editorial Prentice-Hall.
8. Rojas, B.; Manosalva, J.; Liendo, G.; Nonato, R. y Roussell, C. 2000. Caracterización a partir de la microscopía óptica de luz polarizada, las propiedades térmicas y la espectroscopía del termoplástico biodegradable poli(hidroxibutirato). *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 20(2): 47-53.
9. Lenz, R. y Marchessault, R. 2005. Bacterial polyesters: biosynthesis, biodegradable plastics and biotechnology. *Biomacromolecules*, 6(1): 1-8.
10. Ha, C. y Cho, W. 2002. Miscibility, properties, and biodegradability of microbial polyester containing blends. *Progress in Polymer Science*, 27: 759-809.
11. Nonatto, R.; Mantelatto, P. y Rossell, V. Integrated production of biodegradable plastic, sugar and ethanol. *Applied Microbiology Biotechnology*, 57: 1-5.
12. Bruce, R. 1998. Possibilities for inexpensive biodegradable plastics: polyhydroxyalkanoates (PHAS). WEDPLA.
13. Tadahisa, Y. 1999. Crystal structure and biodegradation of aliphatic polyester crystals. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 200: 2429-2442.
14. Brydson, J. 1977. *Materiales Plásticos*. Editado por el Instituto de Plásticos y Caucho. Tercera Edición. Madrid.
15. Sabino, M.; Ronca, A y Müller, J. 2000. Heterogeneous nucleation and self-nucleation of poly(p-dioxanona). *Journal of Materials Science*, 35: 5071-5084.
16. Alata, H. y Hexig, Y. 2006. Effect of poly(vinyl alcohol) fine particles as a novel biodegradable nucleating agent on the crystallization of poly(3-hydroxybutyrate). *Journal of Polymer Science*, 44:1813-1820.
17. Rocha, M. 1993. Mezclas binarias de polímeros: consideraciones generales. *Revista de Plásticos Modernos*, 440: 149-159.
18. Rocha, M. 1993. Mezcla binarias de polímeros: propiedades térmicas. *Revista de Plásticos Modernos*, 442: 353-360.

19. Graebing, D. y Bataille, P. 1994. Polypropylene/Polyhydroxybutyrate blends: preparation of the grafted copolymer and its use as surface-active agent. *Polymer plastics technology engineering*, 33(3): 341-356.
20. Tze-Man, K. y Ping N. 2000. Peroxide catalyzed swell grafting of maleic anhydride onto polypropylene. *Polymer engineering and science*, 40(7): 1589-1595.
21. Xantos, M. y Dagli, S. 1991. Compatibilization de polymer blends by reactive processing. *Polymer engineering and science*, 31(13): 929-935.
22. Rojas, B. y Gómez, J. 1996. Grado de funcionalización en poliolefinas. *Revista de plásticos modernos*, 477: 261-270.
23. Nachtigall, S.; Baumhardt, R. y Mauler, R. 1999. A factorial desing applied to polypropylene funtionalization with maleic anhydride. *Polymer engineering and science*, 39(4): 360-637.
24. Byung, K. y Sang, Y. 1991. Polycarbonate blends with maleic anhydride-g-polypropylene. *Journal of polymer engineering*, 10(4): 289-312.
25. Sclavons, M.; Laurent, M.; Devaux, J. y Carlier, V. 2005. Maleic anhydride-grafted polypropylene: FTIR study of a model polymer grafted by ene-reaction. *Polymer*, 46: 8062-8067.
26. Tadmor, Z. y Klein, I. 1979. Engineering Principles of Plasticating Extrusion. Editorial Van Nostrand Reinhold. New York.
27. Aglietto, M.; Bertani, R.; Ruggeri, G. y Segre, A. 1990. Functionalization of polyolefins. Determination of the structure of functional groups attached to polyethylene by radical reactions. *Macromolecules*, 23: 1928-1933.
28. Ciardelli, F.; Aglietto, M.; Ruggeri, G.; Bertani, M.; Benedetti, E.; D'Alessio, A. y Vergamini, P. 1991. Functionalization of polyolefins and their molecular interactions in blends with polar polymers. *Journal of the serbian chemicals society*, 56(4): 191-204.
29. Rojas, B.; Manosalva, J.; Liendo, G.; Nonato, R. y Rossell, C. 2000. Caracterización a partir de la microscopía óptica de luz polarizada, las propiedades térmicas y la espectroscopia del termoplástico biodegradable poli(hidroxibutirato). *Revista latinoamericana de metalurgia y materiales*; 20(2): 47-53.
30. Turi, E. 1987. Thermal Characterizacion of Polymer Materials. Academic Press. Segunda Edición. New York.
31. Wunderlich, B. 1990. Thermal Analysis. Academic Press. New York.
32. Dos Santos, D.; Franco, D. y Regina, M. Thermal properties and biodegradability of PCL and PHB submitted in fungi pool. *Revista de ciencia y tecnología*; 15: 75-80.
33. Mitomo, H., Barham, P. y Keller A. Crystallization and morphology of poly(β -hydroxybutyrate) and its copolymer. *Polymer Journal*; 19(11): 1241-1253.
34. Rajmankina, T. 2004. Aplicación de la espectroscopia infrarroja en polímeros. Escuela Internacional de Polímeros. Universidad de Oriente. Isla de Margarita.

35. Giornes, A., Dias, M. y Mendes, L. 2001. Conference proceedings: morphology and mechanical behavior of poly(3-hydroxybutyrate/functionalized ethylene copolymers blends. *ANTEC*; 3: 3600-3603.
36. Pastor, J. 2002. Taller de aplicación en polímeros. Universidad de Oriente. Cumaná.
37. Matos, M., Sanchez, J., Jiménez, M. Salas, L., Santana, O., Gordillo, A., MasPOCH, M. y Müller, A. Propiedades mecánicas y comportamiento a fractura de un polipropileno homopolímero comparado con un copolímero de impacto grado comercial. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y materiales*; 25(2): 31-45.

Hoja de Metadatos

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 2/5

Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Subárea
Ciencias	Química

Resumen (abstract):

El biopolímero poli(hidroxibutirato) se extruyó con los aditivos empleados en la síntesis del polipropileno comercial empleado en la fabricación de películas de empaque, obteniéndose un efecto plastificante de los aditivos y un nuevo material polimérico formulado con mejores propiedades de flujo que el PHB. Se realizó la funcionalización del polipropileno con anhídrido maleíco y la hidrólisis del PHB para ser empleados como agentes compatibilizantes en mezclas binarias PP/PHB. Los análisis IRTF y DSC para las mezclas binarias PP/PHB en ausencia de compatibilizantes reflejaron la presencia de interacciones secundarias entre el PP y el PHB que aunque no afectaron las temperaturas de cristalización si influyeron en el proceso de cristalización. La incorporación de poli(hidroxibutirato) hidrolizado como agente compatibilizante en las mezclas originó un aumento en las entalpías de cristalización favoreciendo el proceso de cristalización de la mezcla. Las mezclas compatibilizadas generaron un pequeño aumento en el módulo de Young, en la elongación y el esfuerzo requerido para la ruptura del frágil biopolímero PHB, indicando que la tensión interfacial entre las fases se redujo mejorando las propiedades mecánicas respecto a las mezclas binarias no compatibilizadas. Estos resultados representan un logro importante en la búsqueda de nuevos materiales biodegradables con aplicaciones en el área de empaques.

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 3/5

Contribuidores:

Apellidos y Nombres	ROL / Código CVLAC / e-mail	
Rojas de Gáscue, Blanca	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input checked="" type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	6524681
	e-mail	blanca_gascue@yahoo.com
	e-mail	
Bracho, Nicolino	ROL	CA <input checked="" type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	9764575
	e-mail	nbracho@propilven.com
	e-mail	nbracho@cantv.net
Mostue, Maj Britt	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	11681275
	e-mail	mbmostue@yahoo.no
	e-mail	
Tenia, Rita	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	rtenia@hotmail.com
	e-mail	12530554

Fecha de discusión y aprobación:

Año	Mes	Día
2008	07	31

Lenguaje: spa

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 4/5

Archivo(s):

Nombre de archivo	Tipo MIME
TESIS-rosberilorenzo.doc	Word

Alcance:

Espacial : Universal (Opcional)

Temporal: Intemporal (Opcional)

Título o Grado asociado con el trabajo: Licenciatura en Química

Nivel Asociado con el Trabajo: Licenciatura

Área de Estudio: Química

Institución(es) que garantiza(n) el Título o grado:

Universidad de Oriente

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 5/5

Derechos:

Los autores garantizamos en forma permanente a la UDO el derecho de archivar y difundir para cualquier medio el contenido de esta investigación. Esta difusión será con fines estrictamente científico y educativo, pudiendo cobrar la UDO una suma destinada a recuperar parcialmente los costos involucrados. Los autores nos reservamos los derechos de propiedad intelectual así como todos los derechos que pudieran derivarse de patentes industriales y comerciales.

ROSBERI LORENZO
AUTOR

Dra. BLANCA ROJAS
ASESOR ACADÉMICO

Dra. MAJ BRITT MOSTUE
JURADO PRINCIPAL

RITA TENIA M.Sc.
JURADO PRINCIPAL

POR LA SUBCOMISIÓN DE TESIS:

