

ESTUDIO DE LA CRISTALIZACIÓN ISOTÉRMICA DE MEZCLAS MISCIBLES DE POLIHIDROXIBUTIRATO

Chavati Rozsa^{1*}, Rubén Sánchez², Norma Galego¹

- 1) Laboratorio de Polímeros, IMRE, Universidad de La Habana, Cuba. Correo electrónico: chavati@fq.uh.cu, norma@fq.uh.cu
2) Laboratorio de Materiales de Avanzada, Sección Polímeros, Universidad Estatal del Norte Fluminense. (UENF) Brasil. Correo electrónico: sanchez@uenf.br

Recibido: Marzo de 2008; Aceptado: Febrero de 2009

RESUMEN

El polihidroxibutirato es el primer miembro de la familia de polímeros de los polihidroxialcanoatos. Estos tienen un importante impacto ecológico pues su origen es de fuentes renovables, y a su vez tienen la propiedad de ser biodegradables. Sin embargo, su uso se ve limitado en la industria de procesamiento de los plásticos por su relativa baja resistencia al impacto, alta cristalinidad y lento proceso de cristalización. Se estudió la miscibilidad de las mezclas de polihidroxibutirato/poli(adipato de etileno) y polihidroxibutirato/poli(acetato de vinilo), por análisis térmico. Resultaron miscibles las mezclas con polihidroxibutirato/5% poli(acetato de vinilo) and polihidroxibutirato/5% poli(adipato de etileno). Se llevó a cabo la cinética de cristalización isotérmica de estas mezclas a 40°C por calorimetría diferencial de barrido. Esta fue analizada por la ecuación de *Avrami*. En todos los casos, el parámetro n fue cercano a 2, lo que indica que ni el mecanismo de nucleación ni la geometría del crecimiento de los cristales en la fase cristalina son afectados por la presencia del otro polímero. La mezcla polihidroxibutirato/5% poli(adipato de etileno), tiene menor tiempo de inducción, menor tiempo medio de cristalización y mayor k que los demás sistemas, pudiéndose pensar que el PEA que actúa como plastificante al disminuir la temperatura de transición vítrea de la mezcla con respecto al polihidroxibutirato puro, facilite el movimiento de las cadenas del polihidroxibutirato en la etapa de crecimiento del proceso de cristalización de éste. El porcentaje de cristalinidad se calculó de los difractogramas de rayos-X de las muestras y se determinó que el poli(adipato de etileno) solo acelera el proceso de cristalización, no afecta el porcentaje de cristalinidad alcanzado por el polihidroxibutirato, después de 15 días de preparadas las muestras.

Palabras claves: Polihidroxialcanoato, polihidroxibutirato, Mezclas de polímeros, ecuación de *Avrami*, miscibilidad, cristalización

ABSTRACT

The first member of polyhydroxyalcanoate family is polyhydroxybutyrate. The origin of renewable sources and the property of being biodegradable, it's conferring an important ecological impact. However, these materials have a very narrow processing window, relatively low impact resistance by the high crystallinity and slow crystallization process. The miscibility of polyhydroxybutyrate/polyethelenadipate, and polyhydroxybutyrate/poly(vinyl acetate) blends were studied using thermal analysis. Polyhydroxybutyrate/5% poly(vinyl acetate) and polyhydroxybutyrate/5% polyethelenadipate blends results miscibility. Isothermal crystallization of this blend was carried out at 40°C in the differential scanning calorimetry (DSC). Isothermal crystallization kinetic of these materials was analyzed by the *Avrami* equation. In all cases, n parameter is almost 2. This result shows that the nucleation mechanism and the geometric of polyhydroxybutyrate crystalline phase are not affected by the other polymer. polyhydroxybutyrate/5% polyethelenadipate blend, has smaller induction time, smaller crystallization halftime and the highest k value than the others systems. polyethelenadipate, that is plasticizer because the blend Tg is lowered, then, polyhydroxybutyrate chains may move more easily in the crystal growth step, during crystallization process. Crystallinity percents were calculated by samples X-ray diffractograms, polyethelenadipate only increases the crystallization rate, it not affects the crystallinity percents of PHB. Samples are 15 days old.

Keywords: Polyhydroxyalkanoate, polyhydroxybutyrate, polymer blend, *Avrami* equation, miscibility, crystallization.

1. INTRODUCCIÓN

Los polihidroxialcanoatos, son poliésteres termoplásticos de gran interés ecológico, pues son biodegradables y de origen microbiológico [1, 2]. El polihidroxibutirato, primer miembro de esta familia, tiene propiedades mecánicas semejantes a las del polipropileno, termoplástico convencional muy utilizado en la industria de envases [3]. Por otra parte por sus características biodegradables también son usados en la agricultura como matrices biodegradables en sistemas de liberación sostenida de reguladores del crecimiento de plantas o pesticidas y en la medicina, como matrices liberadoras de fármacos, en suturas quirúrgicas y en implantes óseos[4]..

Todas estas propiedades del polihidroxibutirato se ven limitadas en la industria de procesamiento de los plásticos por su alta cristalinidad y lento proceso de cristalización. Esto sumado a las tendencias actuales de trabajar con mezclas de polihidroxibutirato y otros materiales que abaraten el material final [3, 5], hacen que el objetivo de este trabajo se centre en el estudio de la influencia en la cristalización del polihidroxibutirato de la incorporación de dos poliésteres amorfos, uno con el grupo éster en la cadena principal, el poli(adipato de etileno), y otro con el grupo éster como sustituyente en la cadena del polímero, el poli(acetato de vinilo). Específicamente en mezclas miscibles con polihidroxibutirato como componente principal.

Para que una mezcla posea reproducibilidad en sus propiedades es necesario que sean miscibles termodinámicamente, lo que hace que presenten mayor aplicación y buenas propiedades finales [6]. Uno de los objetivos que se propone este trabajo es el estudio de la miscibilidad de las mezclas, utilizando la técnica de calorimetría diferencial de barrido, para determinar la temperatura de transición vítrea, T_g , de las mismas. Estudio semejante fue realizado para mezclas de polihidroxibutirato/poli(acetato de vinilo) por Rozsa et al. [7]. En el presente trabajo se comparan los resultados de las mezclas polihidroxibutirato/poli(adipato de etileno) y polihidroxibutirato/poli(acetato de vinilo).

Por otra parte, el estudio de la cinética de cristalización de los materiales poliméricos, desde un punto de vista macro cinético tiene gran importancia para el diseño del procesamiento industrial de los mismos [8, 9]. En este trabajo, se estudia la cinética de cristalización isotérmica a 40°C, temperatura cercana a la temperatura de transición vítrea, donde la etapa limitante del proceso de cristalización es el crecimiento de los cristales. Se aplica el modelo de Avrami característico para estos estudios en los materiales poliméricos. [6, 9, 10]. El estudio se realiza mediante medidas calorimétricas.

Finalmente se determinó el porcentaje de cristalinidad alcanzado por las mezclas estudiadas, utilizando los difractogramas de rayos-X correspondientes.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Materiales

Polihidroxibutirato (PHB). Suministrado por el Instituto de Investigaciones Tecnológicas, Sección de Biotecnología (*São Paulo, Brasil*), donde es sintetizado con un peso molecular promedio en número de $\overline{M}_n = 155.000$ g/mol (purificado a partir de disoluciones de cloroformo y precipitado en metanol).

Poli(adipato de etileno) (PEA). Poliéster basado en el ácido adípico con etilen y dietilen glicol. Este polímero es comercializado por *Norenplast Company (Argentina)* y ha sido caracterizado por *Rozsa et al. [9]*, siendo su peso molecular promedio en número $\overline{M}_n = 2.000$ g/mol.

Poli(acetato de vinilo) (PVAc). Con 14% de hidrólisis; ha sido suministrado por el Centro Nacional de Investigaciones Científicas (*CNIC, La Habana, Cuba*), donde fue sintetizado con un peso molecular promedio en número de $\overline{M}_n = 17.000$ g/mol.

Métodos

Calorimetría diferencial de barrido (DSC). Se ha utilizado un calorímetro diferencial de *TA Instruments Systems*, modelo CDB-2910 calibrado, empleando como estándar, indio.

Se realizaron corridas dinámicas de las mezclas preparadas.

a) Calentamiento desde la temperatura ambiente (25°C) hasta 200°C a una velocidad de 10 grados/min.

b) Enfriamiento rápido hasta -100°C

c) Calentamiento desde -100 hasta 200°C empleando una velocidad de calentamiento de 10 grados/min. Los resultados de este análisis dinámico fueron los tomados para el análisis de las mezclas, correspondiendo a la mezcla obtenida a partir del fundido.

Experimentos isotérmicos.

Las muestras se calientan desde 25 hasta 180°C a una velocidad de 10 grados/min y se mantiene durante 10 minutos a esta temperatura. Luego se enfrián en baño de N₂ (L) y se realiza el experimento isotérmico a 40°C.

Estudio de la cristalinidad por difracción de rayos-X. Se hicieron los análisis de rayos-X

de las muestras de: polihidroxibutirato, polihidroxibutirato/5% poli(adipato de etileno) y polihidroxibutirato/5% poli(acetato de vinilo), envejecidas por más de 15 días. Se utilizó la técnica de ángulo ancho (WAXS), en sólido, en un equipo modelo *Enraf Norius*, generador de rayos-X, con filtro de Ni, para proveer una radiación CuK α ($\lambda = 0,1542$ nm). Cada análisis fue realizado en el intervalo de $2\theta = 6 - 60^\circ$ y a una velocidad de $0,1^\circ/3$ s.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se prepararon las mezclas de polihidroxibutirato/poli(adipato de etileno) por disolución de los componentes en cloroformo y posterior evaporación del disolvente, de forma similar a la descrita por Rozsa et al [7] para las mezclas de polihidroxibutirato/poli(acetato de vinilo). Después de esperar 15 días con el fin de obtener la máxima cristalinidad del polihidroxibutirato presente y se pasa al estudio por DSC de las mezclas obtenidas. Los resultados del segundo análisis de calentamiento dinámico del DSC, para las mezclas con 5, 10, 20% de poli(adipato de etileno) se muestran en la Tabla 1. La miscibilidad de las mezclas de polihidroxibutirato con 5% de poli(acetato de vinilo), fueron estudiadas por Rozsa et al. [7] previamente.

Para las mezclas polihidroxibutirato/poli(adipato de etileno) solo con 5% de poli(adipato de etileno) se observa un único valor de la temperatura de transición vítrea intermedio entre el de los dos componentes puros, que indica miscibilidad de la misma [3,7,12]. Para el resto de las composiciones (90/10, 80/20) aparecen dos valores de la temperatura de transición vítrea intermedios entre los de los polímeros puros, lo que indica que hay miscibilidad parcial [3].

Tabla 1. Resultados calorimétricos para las mezclas estudiadas.

PHB/PVAc*				PHB/PEA			
porcentaje PVAc	T _g °C	T _f °C	ΔH _f J/g	porcentaje PEA	T _g (°C) PHB PEA T _g (°C)	T _f °C	ΔH _f J/g
0	6	174	80	0	6	174	80
5	7	177	95	5	0,47	176	97
10	16	173	93	10	-0,56 -49	174	87
20	14	172	69	20	-0,53 -53	172	77
100	32		-	100	-59	-	-

* Los resultados del PHB/PVAc fueron reportados por Rozsa et al. [7].

Se escogen para ambos sistemas, el polihidroxibutirato/poli(adipato de etileno) y polihydroxibutirato/poli(acetato de vinilo), las mezclas con 5% del componente amorfó, por ser en ambos casos la mezcla miscible.

Se trabaja a 40°C, que es la temperatura más cercana a la temperatura de transición vítrea, T_g , que a la temperatura de fusión, T_f , de dichas mezclas, lo que indica que la etapa lenta en el proceso de cristalización será el crecimiento de los cristales [11].

Las curvas de cristalización isotérmica obtenidas por DSC para las mezclas de polihidroxibutirato/5% poli(acetato de vinilo) y del polihidroxibutirato/5% poli(adipato de etileno) se muestran en la Figura 1, donde se puede observar que la mezcla polihidroxibutirato/5% poli(adipato de etileno) cristaliza más rápido que el polihidroxibutirato puro y la mezcla polihidroxibutirato/5% poli(acetato de vinilo).

El tiempo de inducción se determina por extrapolación de la curva, y se considera como tiempo cero el tiempo de inducción del polihidroxibutirato/5% poli(adipato de etileno). Los resultados se reportan en la Tabla 2. En dicha tabla se puede ver que el poli(adipato de etileno) reduce el tiempo medio de cristalización.

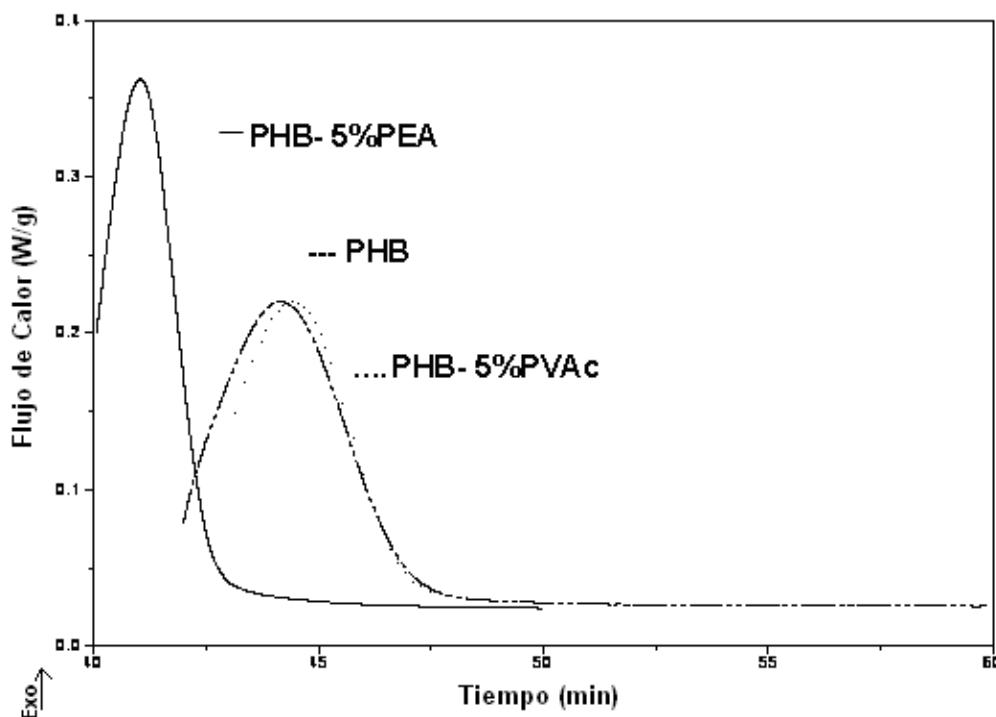


Figura 1. Curva calorimétrica (DSC) para el polihidroxibutirato, y sus mezclas con poli(adipato de etileno) y poli(acetato de vinilo), a 40°C. Los tiempos de la abscisa son valores relativos, corresponden a todo el programa de calentamiento que conlleva: -Método dinámico a 10 grados/min hasta 180°C; permanecer 10 minutos a 180°C, enfriamiento brusco de la muestra en baño de nitrógeno líquido, fuera del horno, en lo que el equipo baja a 40°C, y finalmente método isotérmico de la muestra a 40°C.

Tabla 2. Tiempos de inducción y tiempos medios de cristalización.

Material	$V_0 (\text{min}^{-1})$	$t_{\text{ind}} (\text{min})$	$t_{1/2} (\text{min})$
Polihidroxibutirato	0,18	3	2,61
PHB/5% PVAc	0,17	4	2,29
PHB/5% polietilenadipato	0,20	0	1,65

* t_{ind} , determinados por extrapolación, considerando tiempo cero el tiempo de inducción del polihidroxibutirato/5% poli(adipato de etileno).

En las curvas calorimétricas, los picos exotérmicos se asocian a procesos de cristalización, estos se pueden integrar con un programa de cómputo y la fracción en masa del proceso de cristalización, X_t , puede ser obtenida asumiendo que existe proporcionalidad entre la velocidad de cristalización y el flujo de calor medido por DSC [9,13], por la ecuación:

$$X_t = \frac{\Delta H_{(t)}}{\Delta H_{(\text{total})}} \quad (1)$$

donde X_t es la fracción relativa de cristalinidad referida a la cantidad final desarrollada en iguales condiciones a lo largo del tiempo. La Figura 2 muestra la representación de X_t en función de t , obtenido para el proceso de cristalización de estos materiales, donde se observa que el polihidroxibutirato/5% poli(adipato de etileno) alcanza el máximo valor de X_t , más rápido que los demás.

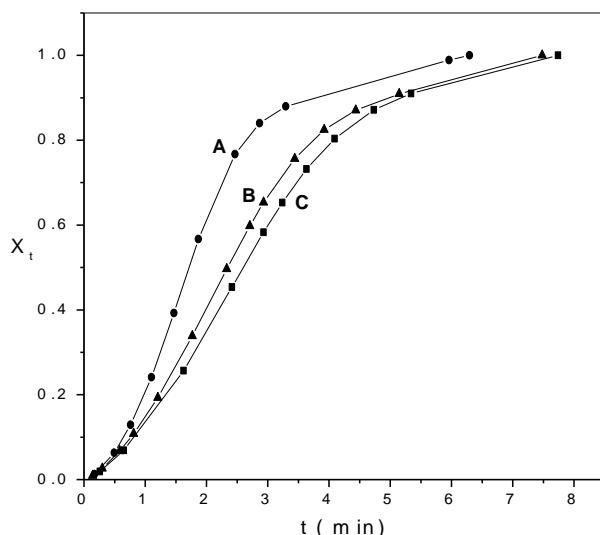


Figura 2. Fracción en masa del proceso de cristalización, X_t , en el tiempo para el polihidroxibutirato y sus mezclas. A) ● polihidroxibutirato/5% poli(adipato de etileno), B) ▲ polihidroxibutirato/5% PVAc, C) ■ polihidroxibutirato.

Si se toma la velocidad inicial de cristalización, V_0 , como la pendiente de la sección recta al inicio de la curva de la Figura 2 y el tiempo medio de cristalización, $t_{1/2}$, como el tiempo requerido para alcanzar 50% de conversión, o sea $X_t = 0,5$, cuyos valores se reportan en la Tabla 2, se tiene que la mezcla con poli(adipato de etileno) es la que tiene mayor V_0 y menor $t_{1/2}$ que los demás sistemas.

La cinética de cristalización isotérmica de estos materiales se sigue por análisis del modelo de *Avrami* [6, 9, 10, 13] que plantea:

$$1 - X_t = \exp(-kt^n) \quad (2)$$

donde k es la constante de velocidad del proceso de cristalización, n es el exponente de *Avrami* que da idea de la naturaleza del proceso de nucleación-crecimiento.

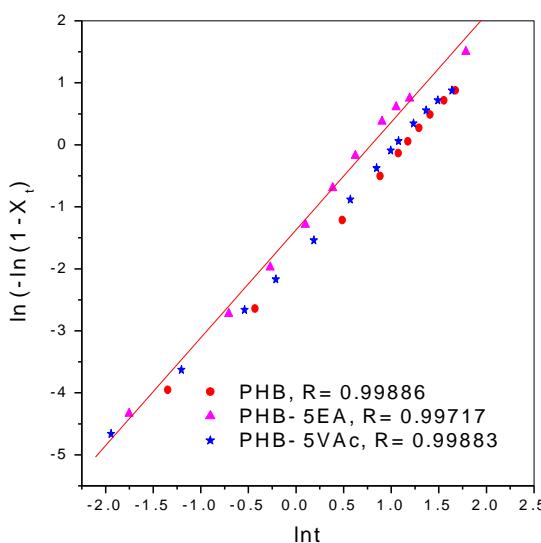


Figura 3. Representación de la forma logarítmica de la ecuación de *Avrami*.

Si se escribe la ecuación de *Avrami*, aplicando dos veces logaritmo a la expresión se obtiene:

$$\ln[-\ln(1 - X_t)] = \ln k + n \ln t \quad (3)$$

Esta es la forma lineal de la ecuación de *Avrami* cuyo representación de $\ln[-\ln(1 - X_t)]$ en función del $\ln t$ se muestra en la Figura 3.

En la tabla se reportan los valores de la constante de velocidad, k , y del exponente n , obtenidos de la pendiente y la ordenada en el origen de una representación típica de *Avrami* así como del tiempo medio de cristalización obtenido de la ecuación $t_{1/2} = (\ln 2 / k)^{1/n}$. Los resultados del $t_{1/2}$ están de acuerdo con los reportados en la Tabla 2. En los tres casos el parámetro n es

cercano a 2, este valor se ha reportado en otros trabajos para esta familia de polímeros [8, 9, 14].

Tabla 3. Resultados del trabajo con el modelo de *Avrami*.

Material	n	k /min ⁻¹	t _{1/2} /min
Polihidroxibutirato	1,63	0,15	2,12
Polihidroxibutirato/5% poli(acetato de vinilo)	1,60	0,18	1,95
Polihidroxibutirato/5% poli(adipato de etileno)	1,74	0,25	1,65

Para el caso de n = 2, como el de los materiales estudiados, se dice que la cristalización no sigue un mecanismo único y en este caso no se puede predecir ni la forma geométrica ni las unidades morfológicas por los valores de n calculados de la data experimental [9,10]. Se hace necesario información adicional del proceso de nucleación, morfología e incluso del tipo de mecanismo para poder interpretar el exponente n.

Esto sucede para muchos polímeros, donde el estado primario (tendencia lineal en la representación de *Avrami*), es seguido de un proceso secundario que generalmente conlleva a un incremento continuo de la cristalinidad a lo largo del tiempo [6], como se observa en la Figura 3. Este proceso de cristalización secundaria conlleva una lenta reorganización de las regiones cristalinas para producir formas cristalinas más perfectas [10].

Que el valor de n sea semejante para el polihidroxibutirato puro y sus mezclas dice que ni el mecanismo de nucleación ni la geometría del crecimiento de los cristales en la fase cristalina del polihidroxibutirato, son afectados por la presencia del otro polímero en las mezclas.

Los valores de k, para el polihidroxibutirato y su mezcla con 5% de poli(acetato de vinilo) son muy cercanos, mientras que para la mezcla con 5% poli(adipato de etileno), el valor de k es mayor y el tiempo medio de cristalización (t_{1/2}) menor, lo que lleva a proponer que el poli(adipato de etileno), que actúa como plastificante al disminuir el valor de la Tg de la mezcla con respecto al polihidroxibutirato puro (Tabla 1), actúe también facilitando el movimiento de las cadenas del polihidroxibutirato en la etapa de crecimiento del proceso de cristalización de éste. Evidenciándose en un aumento de la velocidad global de cristalización.

Finalmente se realizó el análisis por difracción de rayos-X para comparar los porcentajes de cristalinidad alcanzado en las mezclas. En la Figura 4 se muestran los difractogramas obtenidos para las muestras estudiadas. Los difractogramas muestran el mismo patrón de difracción, característico del polihidroxibutirato, lo que indica que el polímero no varía su forma cristalina.

Los porcentajes de cristalinidad fueron calculados por la relación entre el área correspondiente a los picos característicos del estado cristalino y el área total del difractograma de rayos-X. Todos los difractogramas fueron normalizados con respecto a la masa del polihidroxibutirato. Los valores calculados se reportan en la Tabla 4, e indican que el poli(adipato de etileno) no aumenta el porcentaje de cristalinidad que alcanza el polihidroxibutirato, solo aumenta la velocidad con que lo alcanzará, de acuerdo a los resultados cinéticos antes discutidos.

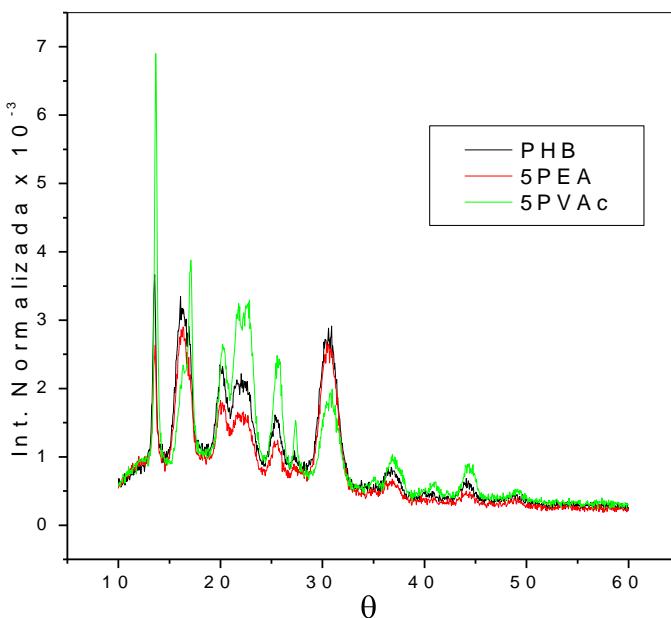


Figura 4. Difractogramas de las muestras: polihidroxibutirato, polihidroxibutirato/5% poli(adipato de etileno) y polihidroxibutirato/5% poli(acetato de vinilo).

Tabla 4. Porcentaje de cristalinidad para las muestras estudiadas determinados por análisis de difracción de rayos-X.

Muestra	Porcentaje de cristalinidad
Polihidroxibutirato	58
Polihidroxibutirato/5% poli(adipato de etileno)	58
Polihidroxibutirato/5% poli(acetato de vinilo)	52

4. CONCLUSIONES

De las mezclas de polihidroxibutirato/poli(adipato de etileno) estudiadas solo es miscible la de 5% de poli(adipato de etileno). Tanto de los resultados experimentales, como del estudio cinético a los tres materiales se concluye que la mezcla polihidroxibutirato/5% poli(adipato de etileno), es la

que cristaliza más rápidamente, pues la mezcla polihidroxibutirato/5% poli(acetato de vinilo) mantiene las características semejantes al polihidroxibutirato puro.

El poli(adipato de etileno) actúa como plastificante del polihidroxibutirato y puede considerarse que facilita el movimiento de las cadenas del polihidroxibutirato en la etapa de crecimiento del proceso de cristalización de éste.

El poli(adipato de etileno) solo acelera el proceso de cristalización, sin aumentar el porcentaje de cristalinidad del material ni cambiar la forma cristalina.

BIBLIOGRAFÍA

1. Moore GF y Saunders SM, *Rapra Review Report*, **9(2)**, (1998)
2. Doi Y “*Microbial Polyesters*”, VCH Publishers, New York, 1990
3. Verhoogt H, Ramsay BA y Favis BD, *Polymer*, **35(24)**, 5155 (1994); Katime I, Cesteros C “*Química Física Macromolecular: Disoluciones y estado sólido*”. Servicio editorial de la Universidad del País Vasco, Bilbao 2003
4. Galego N, Rozsa Ch, Sánchez R, Fung J, Vázquez A, Santo Tomás J, *Polymer Testing*, **19**, 485 (2000)
5. Chan-Sik Ha, Won -Jei Cho, *Prog. Polym. Sci.*, **27**, 759 (2002)
6. Turi EA “*Thermal Characterization of Polymeric Materials*”, Academic Press, Nueva York 1997
7. Rozsa CH, Dupeyrón D, Galego N, Cyras V y Vázquez A, *Revista Iberoamericana de Polímeros*, **5(1)**, 55 (2004)
8. Hay JN, Sharma L, *Polymer*, **41**, 5749 (2000)
9. Rozsa Ch, Ortíz P, Cyras VP, Vázquez A, Galego N, *Int. J. Polymeric Mater.*, **51(7)**, 619 (2002)
10. Katime I, Cesteros C “*Química Física Macromolecular. II. Disoluciones y estado sólido*”. Editorial de la Universidad del País Vasco, Bilbao 2003;
11. Cowie JMG “*Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*”, Brackie Academic & Professional, USA (1993)
12. Rabello M “*AditivaHvo de Polímeros*”, Capítulo 9, Editorial Artliber (ABPol), Brasil, 159 (2000)
13. P. Xing X, Ai L, Dong y Feng Z, *Macromolecules*, **31 (20)**, 6898 (1998)
14. Kenny JM, Maffezzoli A, Nicolais L, *Thermochim. Acta*, **227**, 83 (1993)
15. An Y, Dong L, Li L, Mo Z, Feng Z, *Eur. Polym. J.*, **35**, 365 (1999)