

Caracterización de Poli(ácido láctico) por viscosimetría capilar

Characterization of Poly(lactic acid) by Capillary Viscometry

Presentación: 13 y 14 de septiembre de 2023

María Celeste Porporatto

GPol, Departamento de Ingeniería Química, Facultad Regional San Francisco, Universidad Tecnológica Nacional – Argentina
Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) – Argentina
celesteporporatto@gmail.com

Valentina del Valle Alfonso Sereno

GPol, Departamento de Ingeniería Química, Facultad Regional San Francisco, Universidad Tecnológica Nacional – Argentina
alfonzovale28@gmail.com

Catalina Ana Giletta

GPol, Departamento de Ingeniería Química, Facultad Regional San Francisco, Universidad Tecnológica Nacional – Argentina
catag_2013@hotmail.com

Sol Candelaria Mercuri Carignano

GPol, Departamento de Ingeniería Química, Facultad Regional San Francisco, Universidad Tecnológica Nacional – Argentina
solmercuri4@gmail.com

Virginia Toranzo

GPol, Departamento de Ingeniería Química, Facultad Regional San Francisco, Universidad Tecnológica Nacional – Argentina
virginiatoranzo758@gmail.com

Veronica Viviana Nicolau

GPol, Departamento de Ingeniería Química, Facultad Regional San Francisco, Universidad Tecnológica Nacional – Argentina
Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) – Argentina
vnicolau@sanfrancisco.utn.edu.ar

Resumen

El poli(ácido láctico) – PLA – es un bioplástico con numerosas aplicaciones en el sector de los termoplásticos. Existen en el mercado numerosos grados comerciales de PLA siendo escasos los controles de calidad que se realizan en las industrias de procesamiento de termoplásticos. Una de las principales características que afecta las propiedades del polímero es su peso molecular.

En este trabajo se determinó el peso molecular medio M_v de dos muestras de PLA comercial por viscosimetría capilar empleando un viscosímetro Ubbelohde 1C a 25 y 30 °C y soluciones de concentración 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0 y 2,0 g/dl en cloroformo. Las constantes de Mark Houwink fueron tomadas de la literatura. El error relativo porcentual de los pesos moleculares incrementó con el grado de cristalinidad del PLA siendo 2,5% para aplicaciones convencionales de extrusión.

Palabras clave: bioplástico, peso molecular, masa molar media viscosa

Abstract

Poly(lactic acid) – PLA – is a bioplastic with numerous applications in the thermoplastics sector. There are many commercial grades of PLA on the market with few quality controls performed in thermoplastic processing industries. One of the main characteristics that affects the properties of the polymer is its molecular weight.

In this work the molecular weight M_v of two commercial PLA samples was determined by capillary viscometry using an Ubbelohde 1C viscometer at 25 and 30 °C and 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1.0 and 2.0 g/dl concentration solutions

in chloroform. Mark Houwink's constants were adopted from literature. The relative percent error increased with the degree of PLA crystallinity, being 2,5% for conventional extrusion applications.

Keywords: bioplastic, molecular weight, viscosity average molar mass

Introducción

El poli(ácido láctico) – PLA - es un bioplástico con propiedades similares a los plásticos sintéticos derivados del petróleo (poliolefinas y poliestireno) que además presenta características de biodegradabilidad y biocompatibilidad (Gieldowska et al., 2020). El PLA tiene una amplia gama de aplicaciones en los sectores médico, farmacéutico y biotecnológico principalmente por su capacidad de ser asimilado por el organismo. Una de las principales aplicaciones en el mercado de los commodities es en la producción de films, bolsas, botellas y productos de un solo uso por su reducción significativa en el impacto medioambiental (Campozano et al., 2022). Otras aplicaciones importantes son la producción de filamentos para impresión 3D, la producción de tejidos y alfombras en la industria textil e industria automotriz, y la plasticultura en el sector de la agricultura.

La versatilidad en cuanto a las aplicaciones queda determinada por un amplio rango de propiedades que están directamente relacionadas con las proporciones de L-ácido láctico y D-ácido láctico empleados durante la síntesis del polímero, las masas molares y el grado de cristalinidad (Ferri et al., 2017).

El peso molecular tiene un impacto significativo en propiedades tales como degradación, resistencia mecánica y solubilidad. Farah et al. (2016) reportaron que un incremento en el peso molecular de 50 a 100 kDa duplicó el módulo de tracción del poli-(L-ácido láctico) mientras que la resistencia a la tracción exhibió valores de 15,5, 80 y 150 MPa para pesos moleculares de 50, 150 y 200 kDa, respectivamente.

Dentro de los métodos más difundidos para la determinación de pesos moleculares de polímeros se encuentran el análisis de grupos terminales, ebulloscopía y crioscopia, osmometría, cromatografía de permeación por geles (GPC), dispersión de luz, ultracentrifugación, y viscosimetría (Saviour et al., 2016). Técnicas como GPC y dispersión de luz requieren equipamientos sofisticados y personal capacitado e idóneo para el análisis de resultados. Por otra parte, la viscosimetría capilar es una técnica simple, económica y de fácil aplicación en la industria que permite medir la viscosidad intrínseca (η) y estimar el peso molecular medio viscoso (M_v) de polímeros utilizando soluciones poliméricas diluidas de concentraciones conocidas (Meira et al., 2020), haciendo uso de la Ecuación de Mark Houwink (MH).

$$\eta = K (\overline{M}_v)^a \quad \text{Ec.(1)}$$

Son numerosos los autores que han reportado las constantes de MH (K y a) para PLA a diferentes temperaturas y solventes siendo el cloroformo el solvente más empleado (Tabla 1).

Literatura	Solvente	Temperatura (°C)	K (dl/g)	a
Gieldowska et al., 2020	Diclorometano	25	0,01124	0,52
Kaitan et al., 1996	Acetato de etilo	25	0,000158	0,78
Dorgan et al., 2005	Tetrahidrofurano	30	0,000174	0,736
Garlotta, 2002	Benceno	30	0,00057216	0,72
Garlotta, 2002	Cloroformo	25	0,000606	0,64
Liang et al., 2003	Cloroformo	25	0,000221	0,77
Dorgan et al., 2005	Cloroformo	30	0,000131	0,777
Kim et al., 2002	Cloroformo	30	0,000129	0,82
Kaur, 2018	Cloroformo	30	0,000598	0,72

Tabla 1: Viscosimetría Capilar: constantes de MH para PLA reportadas en la literatura.

Actualmente, debido a los elevados costos del PLA y su falta de producción en nuestro país, son pocas las industrias nacionales que procesan PLA y menos aún que cuenten con técnicas validadas para su caracterización. Por otra parte, las mayores exigencias de control de calidad de las industrias de procesamiento de termoplásticos, así como el desarrollo de nuevas mezclas de termoplásticos, hace necesario contar con técnicas sencillas y precisas que puedan ser empleadas en la industria.

En este trabajo se validó la técnica de viscosimetría capilar para la determinación del M_v de dos muestras de PLA comerciales empleando cloroformo como solvente y adoptando la constantes de MH de la literatura.

Desarrollo

Materiales

Se emplearon los siguientes insumos y materiales: PLA Natureworks Ingeo 2003D diseñado para aplicaciones convencionales de extrusión, PLA Natureworks Ingeo 2500HP diseñado para cristalizar durante el proceso de extrusión, cloroformo pro-análisis ACS (Cicarelli), viscosímetro Ubbelohde 1C, soporte para viscosímetro, termómetro, baño termostatzado y cronómetro.

Medición de la viscosidad intrínseca

La técnica se basa en la gran capacidad que exhiben los polímeros para aumentar la viscosidad de cualquier solvente, aún en concentraciones muy diluidas, debido a sus tamaños moleculares grandes (Meira et al., 2020). El peso molecular medio de un polímero se puede expresar de diferentes maneras, como peso molecular medio en número (M_n), peso molecular medio en peso (M_w), M_v , entre otros. Por medio de la viscosimetría capilar se determina el M_v que suele ser un valor intermedio entre M_n y M_w (Meira et al., 2020).

El uso del viscosímetro se hizo bajo los lineamientos de la norma ASTM D 446-04. Se emplearon dos PLA comerciales, cloroformo como solvente y temperaturas de trabajo de 25°C y 30°C. Se prepararon 7 soluciones de PLA de concentraciones (c_i) 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0 y 2,0 g/dl según lo recomendado por Peñaranda et al. (2016). Nótese que se observó dificultad en la disolución del PLA 2500 HP posiblemente debido a su mayor grado de cristalinidad. El viscosímetro y las soluciones se llevaron a la temperatura de trabajo durante al menos 30 minutos (Fig. 1) antes de efectuar las mediciones en orden creciente de concentración. El viscosímetro se cargó con la solución y se cronometró el tiempo de elución (t_i). Cada medición se realizó cinco veces y se calculó el valor promedio (\bar{t}_i).



Figura 1. Sistema para la medición de η : viscosímetro Ubbelohde 1C en baño de agua. Resultados

Los resultados de t_i y \bar{t}_i para cada temperatura y concentración se muestran en las Tablas 2 y 3.

i	c_i (g/dL)	Temperatura (°C)											
		25					30						
		t_i (s)					\bar{t}_i (s)						
0	0,00	15,40	15,34	15,46	15,5	15,58	15,46	15,25	15,45	15,37	15,17	15,32	15,31
1	0,09	17,39	17,56	17,34	17,42	17,57	17,46	17,33	17,19	17,02	17,05	17,12	17,14
2	0,30	22,35	22,58	22,47	22,73	22,51	22,53	21,60	21,96	22,32	21,89	22,29	22,01
3	0,49	27,8	27,92	27,84	27,8	27,9	27,85	26,49	26,59	26,44	26,98	26,67	26,63
4	0,70	38,27	38,27	38,03	38,54	38,3	38,28	35,40	35,87	35,74	35,42	35,37	35,56
5	0,98	53,09	52,69	51,12	53,44	51,17	52,3	46,86	46,64	47,71	47,44	47,09	47,15
6	1,92	137,4	136,4	133,0	134,9	133,7	136,0	112,3	115,3	113,8	114,7	112,9	114,0

Tabla 2. Mediciones de tiempos de elución de las soluciones de PLA 2003D.

i	c_i (g/dL)	Temperatura (°C)											
		25					30						
		t_i (s)					\bar{t}_i (s)	t_i (s)					\bar{t}_i (s)
0	0,00	15,65	15,73	15,64	15,94	15,94	15,78	15,38	15,09	15,55	15,54	15,28	15,37
1	0,13	19,11	18,40	18,85	18,79	18,11	18,65	17,38	17,51	17,33	17,20	17,39	17,36
2	0,31	22,43	22,91	21,85	22,23	21,78	22,24	20,82	21,17	21,58	21,02	20,87	21,09
3	0,50	26,61	26,02	26,89	26,76	26,50	26,56	25,12	25,01	25,79	25,13	25,44	25,30
4	0,78	37,69	37,31	36,98	37,75	37,81	37,51	34,84	34,29	34,30	34,96	34,15	34,51
5	1,01	45,37	45,76	45,33	45,30	45,29	45,41	42,78	44,09	43,41	43,72	42,63	43,33
6	2,03	113,8	112,8	114,2	115,9	114,8	114,3	107,1	108,9	107,2	106,6	106,8	107,3

Tabla 3. Mediciones de tiempos de elución de las soluciones de PLA 2500HP.

A partir de las mediciones de las Tablas 2 y 3 se calcularon la viscosidad reducida (η_{red}) y la viscosidad inherente (η_{inh}) según la Ec. (2) y Ec. (3), respectivamente:

$$\eta_{red_i} = \frac{\left(\frac{t_i}{t_0} - 1\right)}{c_i} \quad \text{Ec.(2)}$$

$$\eta_{inh_i} = \frac{\ln \frac{t_i}{t_0}}{c_i} \quad \text{Ec. (3)}$$

La viscosidad η se obtuvo a partir de los gráficos de η_{red} y η_{inh} en función de la concentración (Fig. 2 y Fig. 3) por extrapolación de ambas mediciones a $c_i \rightarrow 0$.

$$\eta = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{red} = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{inh} \quad \text{Ec.(4)}$$

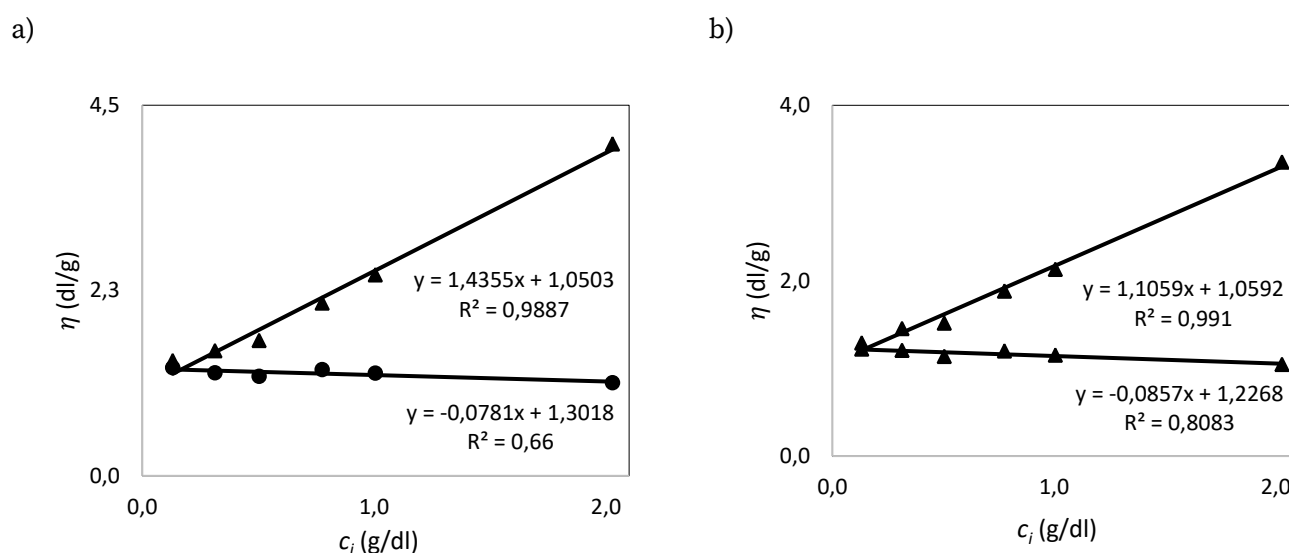


Figura 2. PLA 2003D: η_{red} (\blacktriangle) y η_{inh} (\bullet) a 25 °C (a), y 30 °C (b).

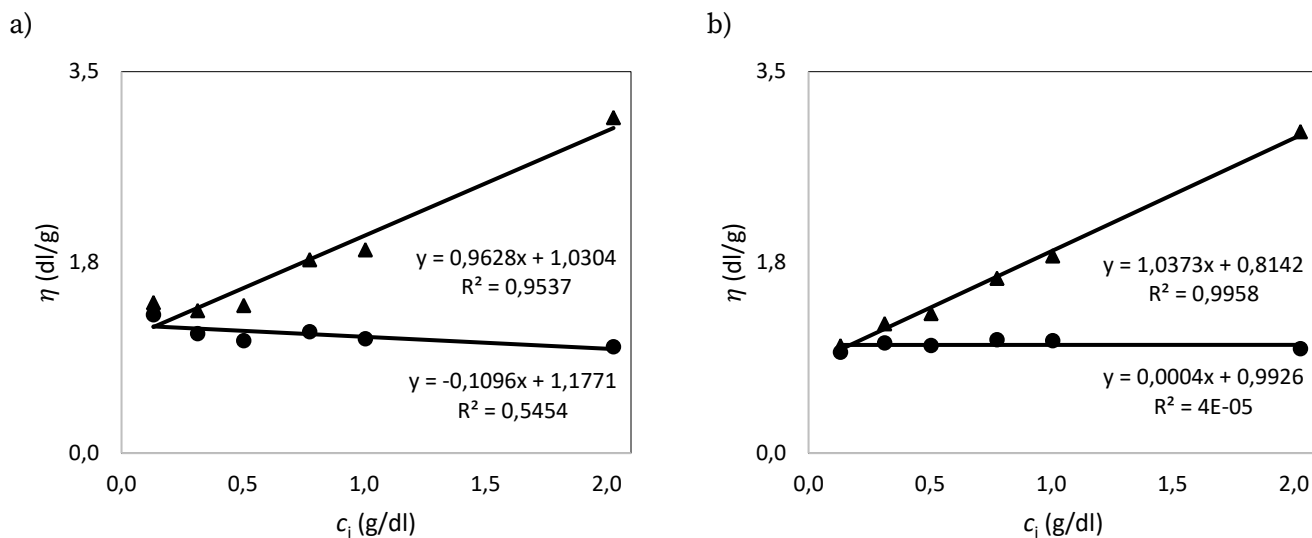


Figura 3. PLA 2500HP: η_{red} (\blacktriangle) y η_{inh} (\bullet) a 25 °C (a), y 30 °C (b).

El M_v se calculó a partir de la ecuación empírica de Mark-Houwink, Ec. (1). Las mediciones de M_v , los M_v promedio (\overline{M}_v), y el error relativo porcentual (Er) se muestran en la Tabla 4 y se comparan con mediciones reportadas en la literatura.

PLA	Literatura		Este trabajo		
	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_v (g/mol) (25°C)	M_v (g/mol) (30°C)	\overline{M}_v (g/mol)
2003D	100422 ^a	180477 ^a	139050 ^d	132283 ^e	135667 (2,5%) ^f
2500HP	138000 ^b	193250 ^c	124217 ^d	96650 ^e	110434 (12,5%) ^f

Tabla 4. Pesos moleculares medios para el PLA. ^a reportado por Kmetty, Litauszki (2020), ^b reportado por Gonçalves, Cruz, Coelho & Serra (2020), ^c reportado por Mysiukiewicz, Barczewski, Skorczewska & Matykiewicz (2020), ^d calculado adoptando Ec. (1) y constantes de MH reportadas por Garlotta (2002) (Tabla 1), ^e calculado adoptando Ec. (1) y constantes de MH reportadas por Dorgan, Janzen, Knauss, Hait, Limoges & Hutchinson (2005) (Tabla 1), y ^f Er entre paréntesis.

El PLA 2003D exhibió un valor de M_v intermedio a los valores reportados en la literatura mientras que el valor de M_v para el PLA 2500 HP resultó menor al correspondiente M_n . El mayor Er en la medición del PLA 2500 HP y las diferencias observadas con los valores reportados en la literatura posiblemente se deban a problemas de disolución en la preparación de las soluciones.

Conclusiones

Se validó la técnica de viscosimetría capilar para la determinación del M_v de dos muestras de PLA comerciales empleando cloroformo como solvente y adoptando la constantes de MH de la literatura. La viscosimetría capilar resultó una técnica rápida, sencilla, capaz de satisfacer los requisitos para su aplicación, con un error relativo porcentual del 2,5%, demostrando potencial aplicación en la industria para la determinación de pesos moleculares de PLA de uso convencional en extrusión.

El error de la técnica incrementó con el grado de cristalinidad del PLA.

Referencias

- Campozano Mendoza, I.R. Riera, M.A. (2022). "Ácido poliláctico: una revisión de los métodos de producción y sus aplicaciones", *Publicaciones en Ciencias y Tecnología*, 16(1), 42-53.
- Dorgan, J. R. Janzen, J. Knauss, D. M. Hait, S. B. Limoges, B. R. Hutchinson, M. H. (2005). "Fundamental solution and single chain properties of polylactides", *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 43, 3100-3111.
- Farah, S. Anderson, D. Langer, R. (2016). "Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications - A comprehensive review", *Advanced Drug Delivery Reviews*, 107, 367-392
- Ferri Azor, J. M. (2017). "Desarrollo de formulaciones derivadas de ácido poliláctico (PLA), mediante plastificación e incorporación de aditivos de origen natural", Tesis Doctoral (Ingeniería Metalúrgica), Universidad Politécnica de Valencia, Valencia.
- Garlotta, D. (2002). "A Literature Review of Poly(Lactic Acid)", *Journal of Polymers and the Environment*, 9(2), 63-84.
- Gieldowska, M. Puchalski, M. Szparaga, G. Krucinska, I. (2020). "Investigation of the Influence of PLA Molecular and Supramolecular Structure on the Kinetics of Thermal-Supported Hydrolytic Degradation of Wet Spinning Fibres", *Materials*, 13, 2111-2124.
- Gonçalves, F. Cruz, S. Coelho, J. Serra, A. (2020). "The Impact of the Addition of Compatibilizers on Poly (lactic acid) (PLA) Properties after Extrusion Process", *Polymers*, 12, 2688-2707.
- Kaitan, X. Kozluca, A. Denkbaz, E. Piskin, E. (1996). "Poly (D,L-Lactic Acid) Homopolymers: Synthesis and Characterization", *Tr. J. of Chemistry*, 20, 43-53.
- Kaur, P. (2018). "Determination of Mark-Houwink Parameters for Polylactide", *Journal of Emerging Technologies and Innovative Research*, 5(6), 52-57.
- Kim, K.W. Woo, S.I. (2002). "Synthesis of High-Molecular-Weight Poly(L-lactic acid) by Direct Polycondensation", *Macromolecular Chemistry Physics*, (203), 2245-2250.
- Kmetty, A. Litauszki K. (2020). "Development of Poly (Lactide Acid) Foams with Thermally Expandable Microspheres", *Polymers*, 12, 463-479.
- Liang, C. Kohn, R. D. Pan, Z. Sun, J. (2003). "Ring-opening Polymerization of D, L-Lactide with bis (trimethyltriazacyclohexane) praseodymium triflate", *Catalysis communication*, 4, 33-37.
- Mysiukiewicz, O. Barczewski, M. Skorczewska, K. Matykiewicz, D. (2020). "Correlation between Processing Parameters and Degradation of Different Polylactide Grades during Twin-Screw Extrusion", *Polymers*, 12, 1333-1352.
- Meira, G. Gugliotta, L. (2020). *Polímeros: Introducción a su caracterización y a la ingeniería de la polimerización*, Santa Fe, Editorial de la Universidad Nacional del Litoral.
- Peñaranda Armbrecht, J. Agudelo, C. Zuluaga, F. Valencia, C. (2016). "Synthesis of poly (lactic acid) and production of scaffolds by electrospinning", *MOJ Proteomics Bioinform*, 4(6), 334-338.
- Saviour A. Umoren, Moses M. Solomon. (2016). "Polymer Characterization: Polymer Molecular Weight Determination", *Materials Science*, 412-419.