

Treball de Fi de Grau  
Grau en Enginyeria Química

Preparació de mesclures racèmiques de poli(àcid làctic) a  
temperatures diferents

MEMÒRIA

Autor: Marc Viñas Vilaró  
Director: Jordi Bou Serra  
Convocatòria: Juny 2017



Escola Tècnica Superior  
d'Enginyeria Industrial de Barcelona



## Resum

El poli(àcid làctic) o PLA, és un polièster termoplàstic alifàtic que ha experimentat un fort creixement de mercat durant la última dècada. L'especial interès sobre aquest polímer és per les seves bones propietats mecàniques, la seva naturalesa biològica i la capacitat de ser biodegradable. Malgrat tot, la baixa resistència tèrmica i un punt baix de fusió són algunes de les principals deficiències del PLA que han limitat el seu ús en algunes aplicacions.

L'àcid làctic com a monòmer del PLA té dos estereoisòmers (L i D) i la seva mescla pot portar a la formació d'un estereocomplex, el qual presenta una estructura cristal·lina diferent dels homopolímers originaris. Aquesta nova forma té un punt de fusió 50°C major que les formes cristal·lines L-PLA i D-PLA, atribuint-li d'aquesta manera un especial interès en termes de resistència tèrmica.

L'objectiu principal d'aquest treball és obtenir un estereocomplex de PLA d'alt pes molecular per precipitació en dissolució a partir de mesclar L-PLA i D-PLA amb dioxà i realitzar el procediment a diferents temperatures sense observar separació de fase cristal·lina. La hipòtesi de partida es construeix sobre la idea que a l'augmentar la temperatura, la mobilitat de les cadenes polimèriques augmenta i això permet obtenir cristalls d'estereocomplex d'una puresa superior.

Tant la forma L com D del PLA utilitzades a l'experiment són d'alt pes molecular (145 i 120 kg·mol<sup>-1</sup>, respectivament). Inicialment es van mesclar les dues formes prèviament dissoltes en dioxà a la concentració de 10 g/dL i a la proporció 1:1 a diferents temperatures (25, 40, 60 i 80°C) durant vint-i-un dies. Diàriament es va prendre una alíquota de 2 mL de cada temperatura i es va centrifugar durant una hora per separar la fase insoluble, en la qual es suposava que hi hauria l'estereocomplex format, per poder caracteritzar-la.

L'estructura química s'ha avaluat per espectroscòpia IR, s'ha seguit l'evolució de la terbolesa del sistema amb un colorímetre i finalment s'ha estudiat la formació d'estereocomplex per calorimetria diferencial d'escombrat (DSC) i per la realització d'un Vicat-B. També s'han realitzat fotografies amb un microscopi electrònic de rastreig (SEM) per estudiar una possible tendència morfològica de les partícules de la fase insoluble.

Els resultats obtinguts mostren que la mescla esdevé més tèrbola augmentant la temperatura de síntesi però retarda l'aparició de precipitat. Això pot indicar que la formació d'estereocomplex és més favorable a altes temperatures però passa per un període d'inducció que limita la formació de precipitat. Per altra banda, s'ha observat que a l'augmentar la temperatura de mescla, els cristalls són més homogenis i d'una qualitat superior.

## Sumari

<b>RESUM</b>	<b>0</b>
<b>SUMARI</b>	<b>1</b>
<b>1. PREFACI</b>	<b>3</b>
1.1. Motivació i abast.....	3
1.2. Objectius.....	4
<b>2. FONAMENT TEÒRIC</b>	<b>5</b>
2.1. Àcid làctic .....	6
2.1.1. Enantiòmers L i D.....	6
2.1.2. Obtenció.....	7
2.1.3. Aplicacions.....	8
2.2. Poli(àcid làctic) .....	9
2.2.1. Producció .....	10
2.2.2. Aplicacions.....	11
2.2.3. Propietats i prestacions. Limitació .....	13
2.3. Estereocomplex.....	15
2.3.1. Concepte.....	15
2.3.2. Traçabilitat .....	16
<b>3. ESTAT DE L'ART</b>	<b>26</b>
3.1. En estat sòlid o <i>bulk</i> .....	26
3.1.1. Cristal·lització des de la fusió .....	26
3.1.2. Durant polimerització .....	27
3.1.3. A partir de degradació hidrolítica.....	27
3.2. Amb dissolvent .....	27
<b>4. MATERIALS I MÈTODES</b>	<b>30</b>
4.1. Reactius.....	30
4.2. Equipament .....	30
4.2.1. Material de laboratori .....	30
4.2.2. Tècniques de caracterització.....	31
4.3. Procediment experimental.....	35
<b>5. RESULTATS I DISCUSSIONS</b>	<b>37</b>
5.1. Percentatge fase insoluble .....	37
5.2. Percentatge fase soluble .....	40

5.3. Evolució de la terbolesa.....	42
5.4. Espectroscòpia IR.....	44
5.5. Calorimetria diferencial d'escombrat (DSC).....	51
5.6. Fotografies amb microscopi electrònic de rastreig (SEM) .....	56
5.7. Vicat-B .....	64
<b>6. PLANIFICACIÓ</b> .....	<b>66</b>
<b>7. AVALUACIÓ ECONÒMICA</b> .....	<b>68</b>
<b>8. AVALUACIÓ D'IMPACTE AMBIENTAL</b> .....	<b>69</b>
<b>9. CONCLUSIONS</b> .....	<b>71</b>
<b>10. AGRAÏMENTS</b> .....	<b>73</b>
<b>11. REFERÈNCIES</b> .....	<b>74</b>

# 1. Prefaci

Aquest apartat inclou la motivació que ha portat a la realització del treball, l'abast científic que implica la seva confecció i els principals objectius plantejats.

## 1.1. Motivació i abast

Gran interès en la indústria de producció de polímers, un sector que presenta una gran aplicació en el dia a dia de les persones i la seva versatilitat li aporta una extraordinària implicació en l'evolució tecnològica.

Per una banda, el PLA té un origen natural en sucres com la glucosa, reduint d'aquesta manera costos d'explotació de recursos no renovables i no compromesos amb el medi ambient.

Per altra banda, el poli(àcid làctic) és un polímer biodegradable que a causa de les seves bones propietats mecàniques, pot constituir una bon recurs en camps com la medicina o l'alimentació, desplaçant altres materials que convé establir una eliminació molt específica quan finalitza el seu cicle de vida útil.

Lligant aquests dos aspectes anteriorment mencionats, la preocupació per la sostenibilitat motiven l'ús del PLA com material del futur, i presenta un potencial de substitució elevat de molts materials indispensables avui en dia, com pot ser el polipropilè (PP) o poliestirè (PS).

A més a més com a al·licient addicional, aquest és un treball de caire científic-tècnic d'elevada especificitat, que motiva per l'elevada complexitat d'alguns conceptes i promou la millora del coneixement personal.

## 1.2. Objectius

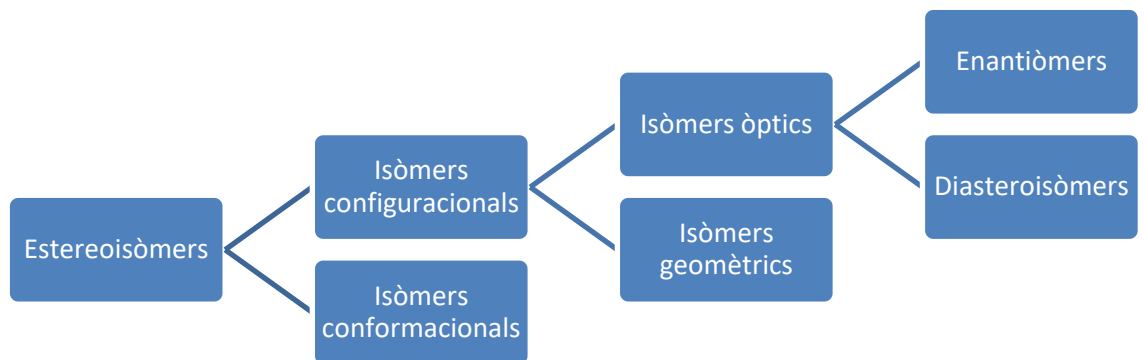
L'objectiu principal d'aquest treball és obtenir un estereocomplex de PLA d'alt pes molecular per precipitació en dissolució a partir de mesclar en proporció 1:1 L-PLA i D-PLA amb dioxà i realitzar el procediment a diferents temperatures sense observar separació de fase cristal·lina entre L-PLA i D-PLA. Els objectius que recullen aquesta idea són els següents:

- Sintetitzar l'estereocomplex a partir dels dos enantiòmers del poli(àcid làctic) en condicions controlades.
- Caracterització per IR i altres tècniques analítiques de les fases soluble i insoluble per a cada temperatura.
- Analitzar el procés de formació d'estereocomplex per seguiment calorimètric amb DSC i Vicat.
- Determinar la influència de la temperatura en la formació d'estereocomplex a partir de la mescla dels dos enantiòmers del poli(àcid làctic) per una concentració de 10 g/dL.
- Comprovar la millora en les propietats termomecàniques de l'estereocomplex en relació al PLA.

## 2. Fonament teòric

Els polímers són macromolècules constituïdes per la unió, mitjançant enllaços covalents, d'unitats més petites anomenades monòmers. Aquestes unions generen una gran quantitat de cadenes de longitud variable que presenten relacions d'unió entre elles molt diverses.

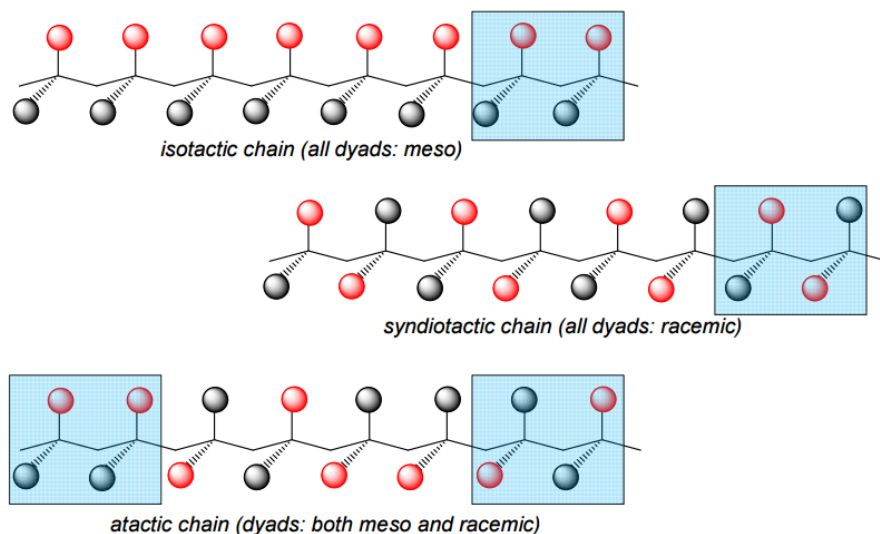
Una molècula és isòmera d'una altra quan presenta la mateixa forma molecular i mateixa proporció relativa d'àtoms però organitzats en una o més estructures químiques diferents, generant unes propietats respectives per a cada una que poden ser molt diverses. Atenyent a una diferència en la posició espacial dels àtoms, els isòmers s'anomenen estereoisòmers i es poden classificar de la següent manera:



*Figura 1. Classificació espacial dels isòmers*

En particular, quan a la cadena principal, formada per àtoms de carboni en molècules orgàniques, n'hi ha un que està unit a quatre grups diferents, es parla d'un centre quirals. La presència d'aquests centres permet que el compost pugui adoptar diferents posicions a l'espai, i la formació d'una configuració o altra dependrà de la naturalesa d'aquest.

Com a compostos orgànics, els polímers presenten les mateixes propietats d'isomeria que les molècules petites. Com que la unitat repetitiva del polímer es multiplica al llarg de la cadena, la estereoisomeria també es va repetint. A major regularitat, que implica tenir a la mateixa banda el mateix grup radical per a cada carboni, s'incrementa l'ordre en l'estructura del polímer i per tant influeix de manera directa en el seu grau de cristal·linitat. El coneixement de la tacticitat, conjuntament amb el pes molecular, permet estimar la temperatura de fusió del polímer ( $T_m$ ), el grau de cristal·linitat i les propietats mecàniques d'aquest. Segons la figura 2, les diferents tacticitats en funció de l'ordre dels radicals entorn els carbonis quirals són:



**Figura 2. Diferents tacticitats segons la posició dels radicals [1]**

Els àtoms que defineixen la tacticitat dels polímers sovint presenten isomeria òptica o quiralitat. Alguns polímers es poden preparar o obtenir sota una configuració tàctica (isotàctica o sindiotàctica) determinada, per exemple tots ells amb configuració R o S. La mescla de dos polímers amb configuracions canviades donarà lloc a una mescla racèmica, la qual presentarà activitat òptica nul·la, és a dir, no desviarà la llum que hi incideixi.

## 2.1. Àcid làctic

L'àcid 2-hidroxi-propanoic, conegut industrialment amb el nom d'àcid làctic, té la forma molecular  $C_3H_6O_3$  i és el monòmer que constituirà la unitat repetitiva del polímer objecte d'estudi d'aquest treball.

### 2.1.1. Enantiòmers L i D

L'àcid làctic presenta un centre quiral al carboni 2, de manera que en funció de la posició espacial dels grups funcionals, es generen dues formes especulars. Aquestes dues imatges mirall s'anomenen enantiòmers, i s'anomenen segons la configuració L i D. Aquest tipus de configuració, anomenada configuració relativa, està basada en la projecció de Fischer sobre el pla del paper de les molècules, i s'aplica principalment als sucres i aminoàcids. Aplicant aquesta regla, l'isòmer D és el que presenta el grup funcional a la dreta des del punt de vista de l'observador, i l'isòmer L és el que té aquest grup a l'esquerra [1].

Per altra banda, també es pot adoptar la nomenclatura R/S. Aquesta regla és la forma d'anomenar la configuració dels centres quirals de manera absoluta, seguint les indicacions de Cahn-Ingold-Prelog. Es comprova que l'equivalència amb la nomenclatura utilitzada per anomenar els estereoisòmers és l'enantiòmer D correspon a la configuració R i l'enantiòmer L a la S.



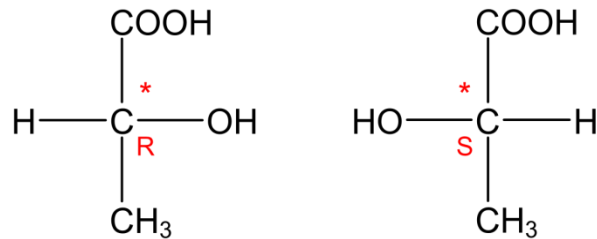


Figura 3. Diferències entre la posició dels radicals per la configuració R i S de l'àcid làctic

### 2.1.2. Obtenció

L'àcid làctic és un compost químic de naturalesa biològica, ja que encara que pugui ser produït de forma sintètica al laboratori a partir d'etanol, cianur de sodi i àcid sulfúric, una de les principals vies d'obtenció de l'àcid és a partir de la fermentació làctica. Aquest procés anaeròbic utilitza substrats de carboni naturals com ara hexoses (sucres amb 6 carbonis, sent la D-glucosa el principal exemple) juntament amb un gran nombre de components que poden ser fàcilment transformats a hexoses, tals com el midó de la patata hidrolitzat, la canya de sucre, la remolatxa i el blat de moro, entre d'altres. Per al futur, s'espera que la hidròlisi de cel·lulosa, component bàsic de la fusta, pugui suposar una nova via de producció d'àcid làctic a partir de nous processos tecnològics, com ara enzimàtics.

El primer pas en el procés productiu és l'extracció dels sucres o del midó. Aquest és típicament assolit en un molí de sucre, de blat de moro o tapioca. Pel cas del midó, aquest cal passar per un procés d'hidròlisi enzimàtica o àcida per tal ser convertit a sucre. El producte resultant és fermentat per microorganismes del gènere *Lactobacillus* (figura 4), donant majoritàriament l'estereoisòmer L i, en menor proporció, el D.

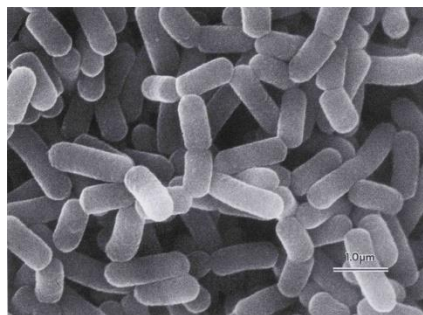
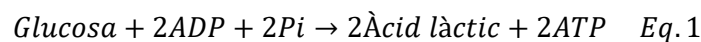


Figura 4. Bactèria del gènere *Lactobacillus* [2]

Per altra banda, l'àcid làctic té una gran importància biològica, ja que és metabolitzat de forma continua a l'organisme i sobretot durant l'exercici físic per tal d'evitar la disminució de la producció d'ATP, molècula orgànica essencial per obtenir l'energia cel·lular. A partir de la glucosa, l'àcid làctic és produït sota condicions limitades d'oxigen a partir de l'enzim *lactat*

*deshidrogenasa*. La reacció de fermentació està descrita segons l'Equació 1 (Chahal % Starr, 2006):



On Pi és un fosfat inorgànic i ADP i ATP corresponen a les molècules energètiques Adenosina difosfat i trifosfat, respectivament.

A la pràctica, el rendiment de conversió de glucosa a àcid làctic és típicament superior al 95% respecte el substrat carbohidrat (Datta *et al.*, 1995). A causa que els microorganismes no poden estar sota condicions àcides, la fermentació és habitualment neutralitzada amb òxid de calci (CaO). L'etapa d'acidificació involucra tractar el lactat càlcic amb àcid sulfúric per tal de generar l'àcid, a més a més d'una gran quantitat de guix ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (aproximadament 1 t/t d'àcid làctic) com a subproducte. L'àcid obtingut és, llavors, purificat mitjançant la combinació d'esterificació, destil·lació, subseqüent hidròlisi de l'èster i recuperació de l'alcohol per evaporació (Wilke, 1999).

Des del començament dels anys 80 diverses companyies han treballat en noves tecnologies capaces de produir àcid làctic pur, estalviant energia, recursos i eliminant residus, com per exemple el guix. Exemples d'aquestes tecnologies poden ser electrodiàlisi, adsorció amb resines d'intercanvi iònic, extracció de solvents, separació per membranes, etc.

L'àcid làctic també pot ser produït químicament a partir de recursos fòssils com l'acetilè o l'etilè. En aquest cas dona com a resultat la mescla racèmica, donant finalment un polímer totalment amorf que pot tenir aplicacions en adhesius biodegradables.

### 2.1.3. Aplicacions

L'àcid làctic produït de forma natural presenta aplicació en els següents sectors:

#### Farmàcia i cosmètica

Utilitzat per produir èsters lactats solubles en aigua a partir d'altres ingredients actius insolubles. Malgrat això, pren especial importància en l'àmbit de la cosmètica en preparacions tòpiques i cosmètics per ajustar l'acidesa de la capa més superficial gràcies a les seves propietats desinfectants.

#### Alimentació

L'àcid làctic es produeix comercialment a partir de la fermentació de carbohidrats (sucres) com ara la glucosa i la lactosa o bé a partir de la síntesi química. Amb això, l'àcid làctic es pot trobar en ingredients processats, com ara productes amargs derivats de la llet, per exemple en iogurts, formatges o quefir actuant com a agent coagulant. A més a més, l'àcid

làctic també és utilitzat com a conservant d'aliments, agent curant i generador d'aromes.

Per altra banda, l'àcid làctic pot ser utilitzat com a agent descontaminant durant el processament de certs tipus de carn [4].

### Detergents

L'àcid làctic ha guanyat importància en la indústria dels detergents al llarg de la última dècada. És un bon agent descalcificant, eliminador d'espuma i s'han determinat propietats com a bactericida.

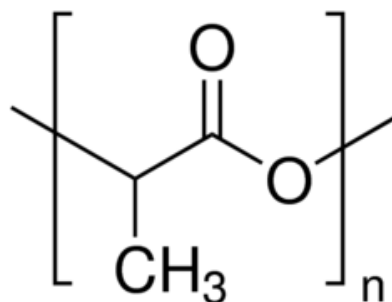
A part d'aquests factors anteriorment mencionats, l'àcid làctic és econòmicament apte i forma part d'una tendència d'ús segura i respectuosa amb el medi ambient [5].

## 2.2. Poli(àcid làctic)

El poli(àcid làctic) (PLA) és una alternativa prometedora a molts dels polímers provinents del petroli utilitzats per fer plàstics, fibres i recobriments. S'obté de recursos naturals com ara el blat de moro o la remolatxa sucrera, i juntament amb la seva capacitat de biodegradar-se fan del PLA un material ideal per l'ús industrial.

El PLA prové de l'àcid làctic, el qual el forma a partir d'un procés de policondensació. Malgrat això, aquesta és una reacció d'equilibri i dificulta l'extracció d'aigua en el procés, limitant d'aquesta manera el pes molecular màxim assolible per les cadenes del polímer format. Una solució al problema és utilitzar el dímer cíclic lactida.

El poli(àcid làctic) és un polímer termoplàstic alifàtic semicristal·lí que presenta una configuració de cabdell estadístic i la seva part cristal·lina té una estructura de cel·la unitària pseudorròmbica. La seva unitat repetitiva es representa de la forma següent:



*Figura 5. Unitat repetitiva que constitueix el poli(àcid làctic)*

És tracta d'un material pseudoplàstic, presentant un comportament no Newtonià quan aquest es dissol ja que la viscositat disminueix amb l'esforç de cisalla aplicat. Aquesta

propietat és comunament observada en solucions polimèriques i fluids formats per dues fases.

La posició dels radicals entorn el centre quiral dependrà del tipus d'enantiòmer que sigui l'àcid làctic inicial, de manera que es generarà un polímer basat en la configuració L, anomenat L-PLA o bé en la configuració D, anomenat D-PLA. Malgrat això, les cadenes d'una configuració poden presentar impureses de l'altra, causant canvis significatius en les propietats del polímer quan aquestes estan en una proporció superior al 10%.

### 2.2.1. Producció

Dues molècules d'àcid làctic poden deshidratar-se formant una lactida (dièster cíclic). En presència de catalitzadors, la lactida polimeritza formant PLA sindiotàctic o atàctic.

Hi ha principalment dues vies d'obtenció del polímer:

- Obertura d'anell de la lactida (*ring opening process, ROP*) (figura 6): és la principal via d'obtenció del PLA. Durant el procés de condensació, la formació de dímers d'àcid làctic atura la polimerització i genera cadenes de baix pes molecular, ja que s'afavoreix a la formació de lactides (dièsters cíclics). Per poder formar el polímer d'elevat pes molecular, cal realitzar una obertura d'anell.

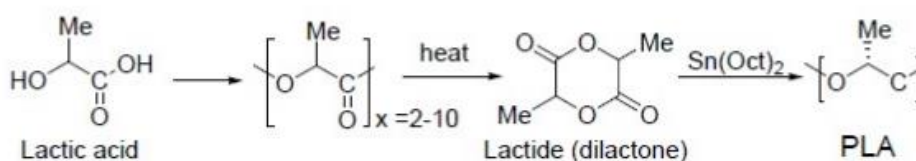
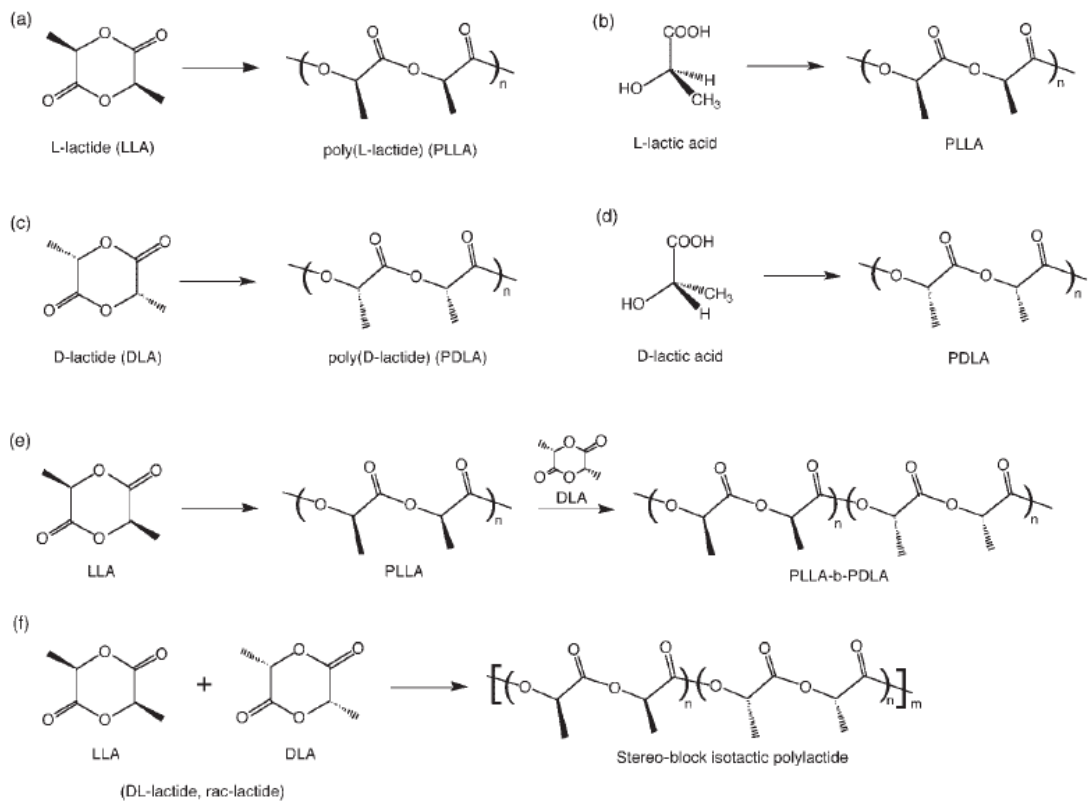


Figura 6. Procés ROP per formar PLA [1]

Aquesta via, utilitzada per NatureWorks® (USA) i PURAC (Holanda), principals productors poli(àcid làctic), és un procés continu fent ús del ROP de la lactida. La condensació d'àcid làctic, inicialment, produeix un prepolímer de PLA de baix pes molecular (<5000 g·mol<sup>-1</sup>). El prepolímer és, consegüentment, despolimeritzat incrementant la temperatura de policondensació i reduint la pressió del sistema, donant lloc a la lactida. La mescla de lactida fosa és llavors purificada via destil·lació al buit. En el pas final, un PLA d'alt pes molecular (> 100.000 g·mol<sup>-1</sup>) és produït a partir del ROP catalític de la lactida. Controlant la química de la polimerització per obertura d'anell és possible obtenir un PLA òpticament quasi pur, característica molt important per obtenir bones propietats finals del polímer. Habitualment, L,L-lactida pura és l'element desitjat per a produir finalment L-PLA [7].

- Condensació directa dels monòmers d'àcid làctic: En aquest altre cas, l'àcid làctic és polimeritzat directament a PLA d'alt pes molecular basat en l'eliminació d'aigua a partir de la destil·lació de l'azeòtrop aigua-solvent orgànic (Gross & Kalra, 2002). Actualment aquesta forma d'obtenció del poli(àcid làctic) ha caigut en desús.

La figura 7 de continuació, es mostren els processos sintètics d'obtenció de L-PLA, D-PLA i en forma d'estereo-bloc per obertura d'anell.



**Figura 7. Síntesi i estructura molecular de L-PLA (a) i (b), D-PLA (c) i (d) i PLA isotàctic en estereo-bloc (e) i (f) [5]**

## 2.2.2. Aplicacions

A causa de la seva biodegradabilitat, propietats de barrera i biocompatibilitat, presenta un elevat ventall d'aplicacions a nivell industrial. A més a més, bona part de les propietats que ofereix poden regular-se variant les proporcions dels enantiòmers que el formen, el pes molecular o les condicions de processat. A la taula 1 es mostren algunes de les seves aplicacions per diferents sectors [8][9]:

*Taula 1. Principals sectors d'ús i aplicacions del poli(àcid làctic)*

<b>Sector</b>	<b>Aplicacions</b>
	Material de sutura reabsorbible
<b>Farmacèutica</b>	Cirurgia ortopèdica
	Microencapsulació de fàrmacs
<b>Construcció</b>	Aïllants tèrmics (espumes de PLA)
<b>Agricultura</b>	Alliberament controlat de fertilitzants
<b>Transport</b>	Parts d'automòbil
<b>Tèxtil</b>	Fibres resistents a flama y llum UV
	Ampolles llet/aigua/suc
<b>Empaquetatge</b>	Films alimentaris
	Nou PLA: empaquetatge per menjar y beguda calenta
<b>Electrònica</b>	Material per implementar hardware i perifèrics

A més a més de les aplicacions mencionades, el PLA és utilitzat com a matèria primera en impressió 3D. Això dona lloc a una gran versatilitat a aquest material en el camp industrial, ja que els usos donats a aquesta aplicació són molt variats, des d'àmbit mèdic en la generació de pròtesis a l'elaboració de peces individuals destinades a la construcció.

Per altra banda, el PLA té un elevat potencial de substitució de polímers convencionals en termes de propietats mecàniques i tèrmiques. Entre d'altres, es destaca:

#### Polietilè tereftalat (PET)

El PLA té baixes propietats barrera al vapor en comparació al PET. Això el fa menys òptim que aquest en termes d'envasament d'aliments, no obstant però poden ser mesclats.

### Polipropilè (PP)

Es creu que films de PLA poden substituir, parcialment i segons quines aplicacions, els components basats en polipropilè.

### Policlorur de vinil (PVC)

El policlorur de vinil ha perdut pes i importància en l'empaquetatge. De tota manera, el PLA presenta un potencial de substitució quasi nul en altres aplicacions com ara el sector de la construcció o l'electrònica, on el PVC és àmpliament utilitzat.

### Polietilè (PE)

El PLA presenta unes característiques de barrera a aromes i resistència a greixos i olis superiors al LDPE i al HDPE. També ofereix una major rigidesa al presentar un mòdul de Young més elevat. Malgrat tot, és econòmicament més car i les propietats de barrera al vapor d'aigua són desfavorables en comparació al polietilè.

### Poliestirè (PS)

El poli(àcid làctic) presenta una resistència a l'elongació i a la ruptura molt comparables al poliestirè. Per altra banda, el PS és força més transparent que el PLA, donant un major ús en algunes aplicacions en comparació al PLA.

### Polimetil metacrilat (PMMA)

Aquest plàstic presenta una elevada transparència i bona resistència a la degradació, fent que el PLA presenti un potencial de substitució baix.

## **2.2.3. Propietats i prestacions. Limitació**

Malgrat està augmentat el seu ús en un gran ventall d'aplicacions, el PLA presenta certes deficiències en alguns aspectes, i les seves propietats són en molts casos similars a les propietats dels termoplàstics convencionals:

### Propietats químiques

Segons la història tèrmica per la qual ha passat el polímer en instants anteriors, el polímer mostrarà o no temperatura de fusió ( $T_m$ ) i una temperatura de transició vítria concreta ( $T_g$ ), causant que el PLA pugui ser tan amorf com semicristal·lí (entre un 40-50%) a temperatura ambient. Per altra banda, la  $T_g$  del PLA pot ser influenciada per l'arquitectura de la cadena. Pitet *et al.* va observar un decreixement en la  $T_g$  si s'utilitza un PLA ramificat, a causa de

l'increment de volum lliure.

El pes molecular té una gran influència en les propietats químiques del polímer. Principalment, afecta a la cristal·linitat, causant que com més gran sigui aquest, menys extrems amorfs de cadena i per tant major percentatge d'estructura ordenada presentarà. La cristal·linitat també dependrà del contingut d'enantiòmer L o D en la cadena principal.

Un altra factor lligat a la cristal·linitat del PLA és la capacitat de degradació hidrolítica que pateix sota certes condicions d'humitat i temperatura. A major contingut amorf en el polímer, més es degradarà (Auras et al.).

Pel que respecte a la biodegradació per microorganismes, el PLA presenta una resistència força elevada quan aquesta es produeix a temperatura ambient. El polímer ha de ser prèviament hidrolitzat a elevades temperatures ( $>58^{\circ}\text{C}$ ) per tal de reduir el pes molecular abans que la biodegradació comenci.

El PLA ofereix bona resistència química a molècules alifàtiques com ara els olis minerals. Per altra banda, aquest paràmetre es força menor per dissolvents polars, àcids i bases.

### Propietats físiques

El PLA té la capacitat de generar un aspecte d'uns nivells de terbolesa molt baixos quan no conté càrregues minerals ni nucleants.

El PLA presenta elevada permeabilitat a gasos comuns com ara l'oxigen, el diòxid de carboni i el vapor d'aigua. De tota manera, és dels polímers de midó com a base que presenta una major capacitat de barrera a la humitat (Petersen *et al.*, 1999).

El polímer presentarà diferents valors de capacitat òptica segons el seu grau de cristal·linitat. Si el PLA presenta un elevada proporció de fase amorfa, les propietats òptiques augmenten, mentre que si presenta elevada cristal·linitat, el polímer té menys transparència i adquireix unes pobres propietats òptiques.

Per altra banda, com que el poli(àcid làctic) presenta una estructura alifàtica, té una elevada resistència a la llum ultraviolada. Aquest fet contrasta als polímers aromàtics com el PET, altament utilitzat.

### Propietats mecàniques

El PLA presenta bones propietats mecàniques. La duresa, rigidesa, tenacitat i elasticitat del PLA, importants per aplicacions, per exemple l'envasatge, són similars als valor de les del PET.



El PLA semicristal·lí té una resistència de ruptura de tracció d'aproximadament 50-70 MPa, un mòdul de Young de 3000-4000 MPa i una elongació de ruptura entre el 2 i el 10% (Wiley, 2010).

### Propietats tèrmiques

El PLA amorf presenta males propietats tèrmiques, de manera que no s'utilitza com a envàs contenidor de líquids o sòlids a elevada temperatura. Aquesta propietat millora notablement si s'empra el polímer amb un grau de cristal·linitat major.

## 2.3. Estereocomplex

Arrel d'algunes deficiències comentades anteriorment en relació al PLA per ser utilitzat de forma industrial, neix la idea de generar un nou material de base PLA que pugui millorar les característiques. Algunes d'aquestes millores poden obtenir-se copolimeritzant-lo amb altres polímers o bé mesclant-lo amb biopolímers o fibres naturals.

### 2.3.1. Concepte

Per unes condicions específiques intrínseques del polímer i de l'entorn, la mescla de dos enantiòmers d'un mateix polímer pot induir a la formació d'un complex basat en la unió de cadenes dels polímers orígens a partir d'enllaços per pont d'hidrogen. Aquesta interacció entre diferents tacticitats o configuracions pot donar una associació estereoselectiva del parell polimèric. Aquest fenomen s'anomena estereocomplexació.

El primer exemple d'associació estereoselectiva de polímers enantiomèrics entre les configuracions R i S va ser d'una cadena polipeptídica (Pauling i Corey, 1953). Recentment, Tsuji i Ikada (1999) han observat la formació d'un nou compost constituït únicament per PLA mesclant les dues formes enantiomèriques L i D. El fenomen d'estereocomplexació es dona també, a tall d'exemple, entre l'isotàctic i sindiotàctic polimetil metacrilat (PMMA) (Fox et al. 1958), entre d'altres.

El PLA estereocomplexat millora de forma notable la resistència a la biodegradació (Brandrup et al. 1999) i les propietats a tensió de films de PLA, preparats per dissolució. A més a més, també augmenta la temperatura de transició vítria del poli(àcid làctic), millorant d'aquesta manera les propietats mecàniques, termo-resistents i hidròlisi-resistents. Globalment, aquestes millores fan del compost basat en PLA una alternativa renovable a moltes aplicacions industrials en plàstics d'enginyeria i en el camp de la medicina [10].

A continuació s'adjunta una taula amb els diferents valors de temperatura de transició vítria, fusió i la temperatura de desviació del calor (HDT) per les diferents fases cristal·lines del PLA en comparació amb l'estereocomplex.

*Taula 2. Comparativa entre la  $T_g$ ,  $T_m$  i HDT en funció de la fase polimèrica*

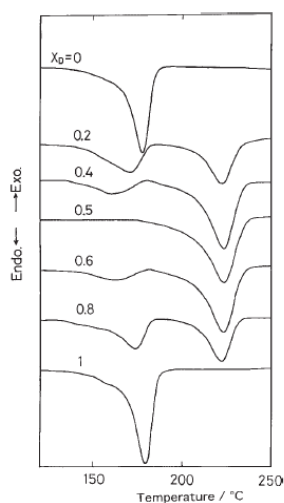
	Amorf	Cristal·lí	Estereocomplex
$T_g$ (°C)	55-60	55-60	60-70
$T_m$ (°C)	-	160-180	200-240
HDT (0,45 MPa, °C)	55-60	100-150	160-200

### 2.3.2. Traçabilitat

S'han realitzat nombroses tècniques per determinar quina és l'estructura molecular de l'estereocomplex, quins enllaços estableixen les cadenes dels enantiòmers quan s'uneixen per formar l'estructura i quines són les propietats mecàniques i reològiques del nou compost.

#### Calorimetria diferencial d'escombrat (DSC):

És un dels mètodes més simples i efectius per monitoritzar la formació d'estereocomplexes de PLA. El seu mètode d'actuació consisteix en comparar l'energia absorbida/emesa per una mostra de referència amb la preparació problema a determinar. D'aquesta manera, enregistra en forma de pic aquells punts on hi ha una diferència calorimètrica entre ambdues substàncies. La figura 8 mostra el termograma de la tècnica per diferents proporcions de D-PLA en relació al total de polímers mesclats (D-PLA + L-PLA),  $X_D$ .



*Figura 8. Termograma obtingut per DSC de diferents barreges de L-PLA i D-PLA [5]*

El pic proper a 180°C pel L-PLA ( $X_D=0$ ) o pel D-PLA ( $X_D=1$ ) s'atribueix al punt de fusió dels respectius homocristalls, mentre que un nou pic entorn els 230°C apareix en la barreja d'ambdós espècies. Aquest nou punt correspon al punt de fusió dels cristalls d'estereocomplex. Un increment similar en la temperatura de fusió després de l'estereocomplexació va ser observat per Grenier i Prud'homme per mesclades entre R i S-PMEPL [11].

L'entalpia de fusió ( $\Delta H_m$ ) dels cristalls d'estereocomplex presenta un valor màxim per una proporció  $X_D$  de 0,5, reflectint que la barreja equimolar dels dos enantiòmers afavoreix a la generació dels cristalls.

Tsuji i Ikada han estimat l'equilibri de la temperatura de fusió ( $T_m^o$ ) dels cristalls d'estereocomplex a partir d'extrapolar el valor per diferents pureses òptiques, el qual ha sigut obtingut pel procediment de Hoffman-Weeks utilitzant els valors experimentals de  $T_m$  per un valor de puresa òptica del 100%.

#### Difracció de raigs X d'angle ample (WAXS) i d'angle petit (SAXS)

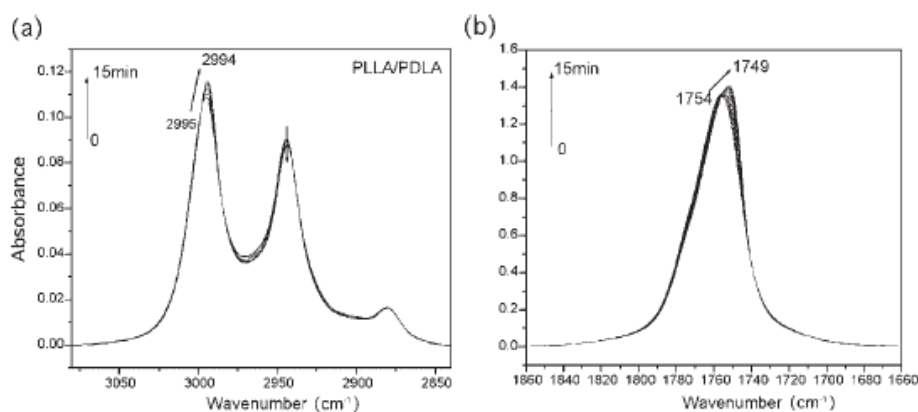
Aquesta tècnica de traçat consisteix en observar la intensitat dispersada d'un raig X quan colpeja una mostra. Això permet obtenir informació sobre l'estructura cristal·lina, la composició química i les propietats físiques de materials i pel·lícules fines.

Els principals pics que apareixen al diagrama resultant d'analitzar per raigs X una mostra de L-PLA són comparables amb els resultats de la forma  $\alpha$  de l'L-PLA [12] cristal·litzat a una cel·la unitària ortoròmbica de dimensions  $a = 1,07$  nm,  $b = 0,595$  nm i  $c = 2,78$  nm, i contenint dues hèlixs. Per altra banda, per mesclades amb diferents valors de  $X_D$ , els pics del diagrama corresponen als cristalls de PLA estereocomplexat en una cel·la unitària triclínic de dimensions  $a = 0,916$  nm,  $b = 0,916$  nm,  $c = 0,870$  nm,  $\alpha = 109,2^\circ$ ,  $\beta = 109,2^\circ$  i  $\gamma = 109,8^\circ$ , on les lactides estan replegades paral·lelament adoptant forma d'hèlixs [13]. Diversos estudis han proposat el mecanisme de creixement dels cristalls equilaterals de forma triangular de l'estereocomplex. Utilitzant el valor de la proporció cristal·lina ( $X_C$ ) obtingut per WAXS, s'ha estimat que els gruixos dels cristalls d'estereocomplex i fase amorfa són, respectivament, 8,4 i 3,6 nm [14]. El valor del gruix corresponent a la fase cristal·lina és força inferior als 12-13 nm determinats per pel·lícules de L-PLA a 120-160°C [15]. Aquestes diferències han sigut parcialment atribuïdes a la diferència en la preparació de les diferents espècies, al mètode i a les condicions emprades.

## Infraroig (IR)

També anomenada espectroscòpia vibracional, aquest mètode d'anàlisi implica la interacció d'una radiació infraroja amb la matèria a partir la capacitat d'absorció d'aquesta. L'espectroscòpia infraroja aprofita el fet que les molècules absorbeixen freqüències que són característiques de la seva estructura. Aquestes absorpcions esdevenen per freqüències ressonants, és a dir, quan la radiació emesa es correspon a la de vibració de la mostra.

S'han observat diferències en la forma dels pics un cop s'ha produït l'estereocomplexació del PLA (Kister et al.) [16]. Més endavant, a partir de l'infraroig per transformada de Fourier s'ha observat una lleugera diferència en la freqüència (de l'ordre d' $1\text{ cm}^{-1}$ ) del grup metil ( $\text{CH}_3$ ) i una diferència superior (de l'ordre de  $5\text{ cm}^{-1}$ ) del grup carbonil ( $\text{C}=\text{O}$ ) durant l'estereocomplexació des de la fusió (figura 9).



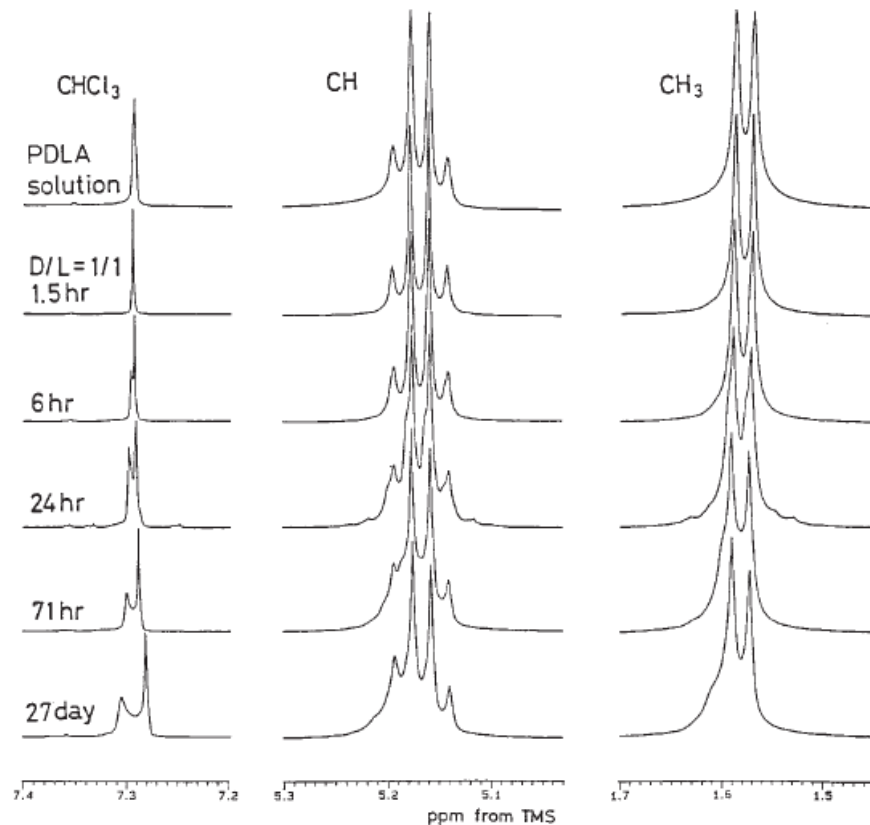
**Figura 9. Diferències freqüencials observades a per al grup metil (a), i pel grup carbonil (b) [17]**

Aquests canvis freqüencials dels modes de vibració de l'enllaç del grup del metil (de  $2995$  a  $2994\text{ cm}^{-1}$ ) i del grup carbonil (de  $1754$  a  $1749\text{ cm}^{-1}$ ) van confirmar que la interacció entre les cadenes de L-PLA i D-PLA per formar l'estereocomplex és a causa de l'enllaç per pont d'hidrogen  $\text{CH}_3\cdots\text{O}=\text{C}$ .

S'ha vist també que la diferència entre la freqüència observada pel pic del carbonil també es produeix durant el període d'inducció, indicatiu que l'enllaç per pont d'hidrogen entre els grups mencionats és la principal força que condueix a la nucleació racèmica del complex de PLA. A més a més, anàlisis de correlació en 2D indiquen que l'ajust estructural del grup metil succeeix abans que la nucleació durant el procés d'estereocomplexació. Malgrat la interacció per Van der Waals entre l'hidrogen del grup metil i l'oxigen del carbonil ha sigut suggerida per Brizzolara et al. [18], Zhang et al. han indicat que el pont d'hidrogen és el principal impulsor de la nucleació dels cristalls d'estereocomplex basats en PLA [17].

Ressonància magnètica nuclear (H-NMR i C-NMR)

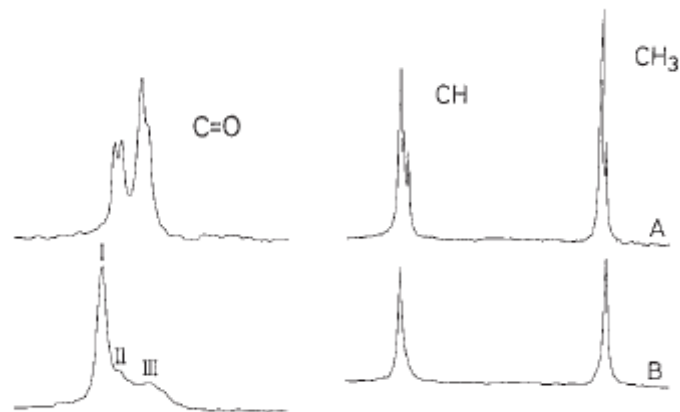
És un fenomen físic basat en les propietats mecànico-quàntiques dels nuclis atòmics. La ressonància aprofita que els nuclis atòmics d'una molècula ressonen a una freqüència directament proporcional a la força exercida per un camp magnètic. A partir d'aquesta tècnica, Tsuji et al. ha estimat el grau d'estereocomplexació en una dissolució concentrada equimolar de L-PLA i D-PLA [19].



*Figura 10. Evolució temporal d'una mescla equimolar de L-PLA i D-PLA en cloroform[19]*

L'augment de l'amplitud dels pics en les línies de ressonància del carboni del metilidè (=CH-) i del metil (-CH<sub>3</sub>) s'atribueix al replegament de les cadenes de PLA adjacents als cristalls d'estereocomplex, i això comporta una disminució de l'àrea total perquè les cadenes de PLA no generen pics. Aquest fenomen reflecteix la formació dels cristalls d'estereocomplex en dissolucions concentrades i l'increment en nombre i/o gruix de les regions cristal·lines.

A la figura 11 s'observen les diferències de l'espectre generat per una dissolució de precipitat de D-PLA i de PLA estereocomplexat.



*Figura 11. Diferències entre els espectres de PLA a 40°C. PDLA (A) i estereocomplex (B) [14]*

Un cop estereocomplexat, un nou pic apareix a 173,3 ppm (pic I) per grup carbonil, i no es genera cap altre pel carboni del metilidè i pel metil.

#### Espectroscòpia de dispersió de la llum (LS)

Aquest mètode pot generar-se per la deflació d'un raig de llum quan aquesta incideix sobre un cos i es desvia per irregularitats en el medi de propagació o bé per efecte de la interfase entre dos medis.

Malgrat aquesta tècnica no s'ha utilitzat per l'estereocomplexació d'homopolímers de PLA, Portinha et al. han observat comportament d'agregació en dissolucions de poli(L-lactida) i Policaprolactona (PCL).

#### Viscosimetria

En solucions concentrades, els cristalls d'estereocomplex actuen com a nodes d'unió de les cadenes d'homopolímer. Aquestes unions incrementen la viscositat i acaben per formar gel [19]. La figura 12 mostra la variació relativa de viscositat en funció del temps en una dissolució equimolar de L i D-PLA de cloroform a diferents concentracions.

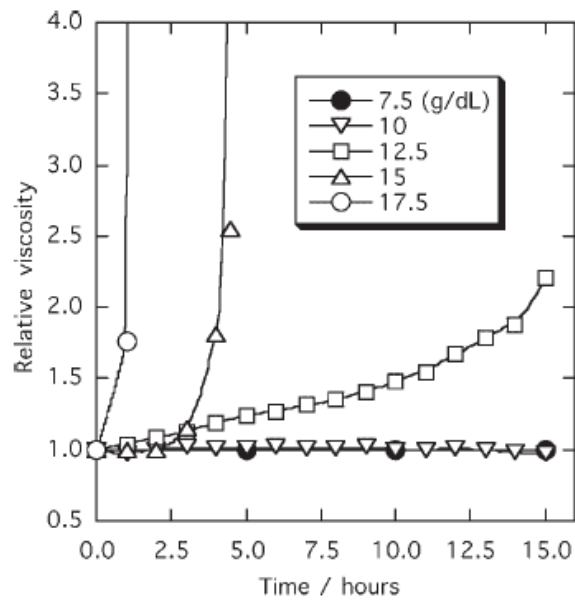


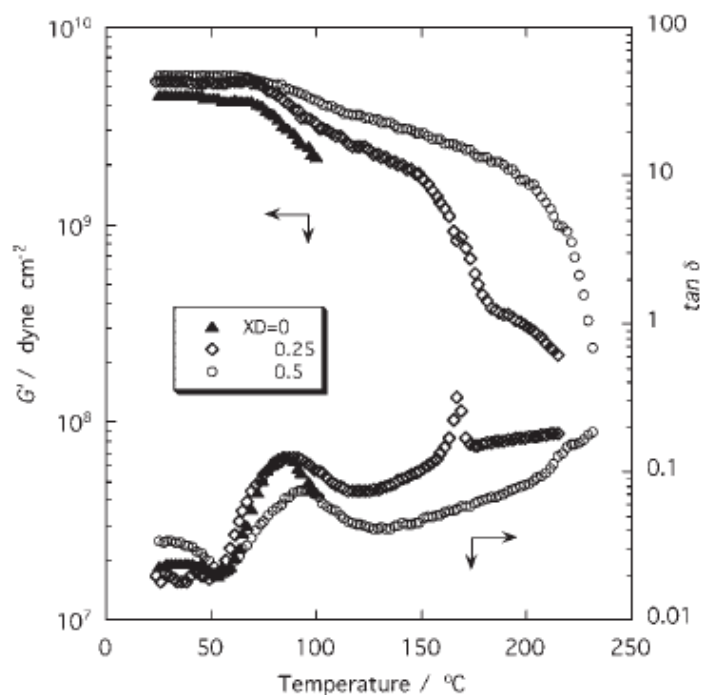
Figura 12. Viscositat relativa en funció del temps per a diferents concentracions de PLA [19]

L'increment de viscositat succeeix a diferents concentracions un cop superat un nivell crític. Tal i com s'observa a la figura 12, aquest valor crític es comprèn entre l'interval de concentracions de 10 i 17,5 g/dL, i depèn de varis paràmetres com ara el pes molecular, la proporció de mescla  $X_D$  o la temperatura de la dissolució.

### Mesures reològiques

Similarment a la viscositat, el mòdul d'emmagatzematge ( $G'$ )<sup>1</sup> de la solució de PLA s'incrementa amb l'estereocomplexació [19]. El material assecat obtingut per evaporació del dissolvent d'un gel de PLA estereocomplexat presenta valors de  $G'$  més elevats per un ventall més ampli de temperatures [20]. A causa de la seva alta fragilitat per pesos moleculars baixos, les mesures pel L-PLA sense mesclar no s'han pogut dur a terme per temperatures superiors a 100°C (figura 13).

<sup>1</sup>Mesura l'energia emmagatzemada, representant la porció elàstica, i l'energia dissipada en forma de calor, representant la porció viscosa.



*Figura 13. Efecte de la temperatura en el mòdul d'emmagatzematge i en el valor de la tangent [20]*

El valor de  $G'$  de totes les pel·lícules disminueix per temperatures superiors a la transició vítria. Malgrat la pel·lícula de mescla equimolar (1:1) amb només cristalls d'estereocomplex disminueix el valor de  $G'$  amb l'augment de temperatura, manté el valor força constant en el seu punt màxim per temperatures properes a  $25^{\circ}\text{C}$ . Fins i tot les pel·lícules amb una proporció 3:1 amb regions homocristal·lines i estereocristal·lines mantenen un valor de  $G'$  per temperatures superiors a  $220^{\circ}\text{C}$ , significant que la presència de cristalls d'estereocomplex milloren les propietats termoresistents per temperatures superiors a la  $T_g$ .

### Propietats de tracció

L'estereocomplexació millora les propietats a tracció dels materials basats en el poli(àcid làctic) [20]. La figura 14 mostra els diferents coeficients elàstics dels homopolímers (L-PLA i D-PLA) en comparació a una mescla equimolar d'ambdós ( $X_D=0,5$ ) en funció del pes molecular. La figura 15 mostra l'elongació fins a ruptura que presenten diferents valors de  $X_D$  en funció del pes molecular.



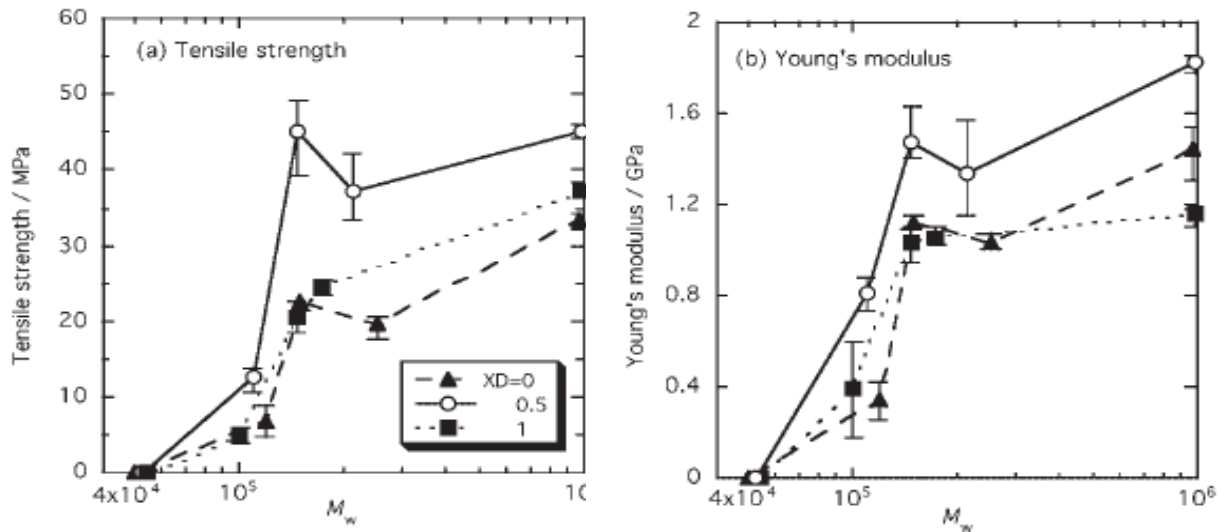


Figura 14. Efecte del pes molecular segons, tensió de ruptura (a), mòdul elàstic (b) [20]

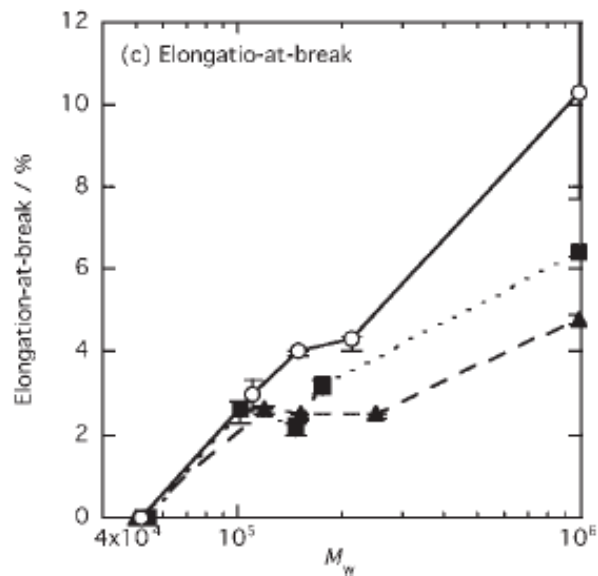
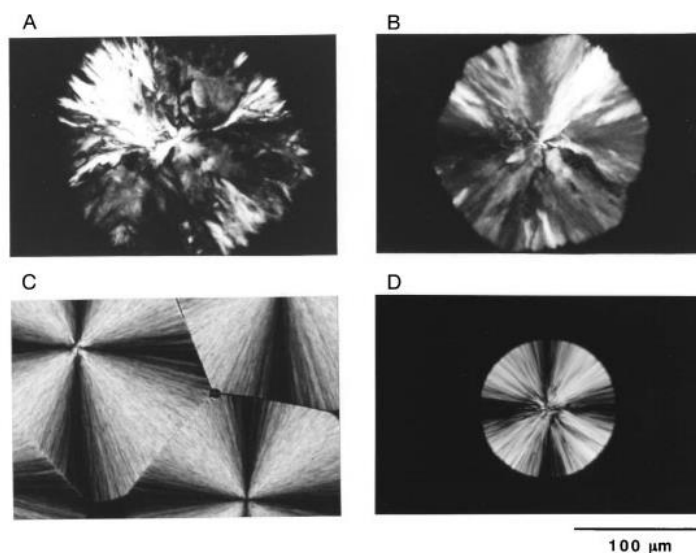


Figura 15. Efecte del pes molecular a l'elongació fins a ruptura per diferents proporcions de mescla[20]

Per un interval de pesos moleculars compresos entre 100000 i 1000000 g/mol, la dissolució mescla dels dos enantiòmers sobrepassa a les corresponents corbes de tots els coeficients de les dissolucions dels homopolímers. Per a pesos moleculars baixos, el motiu és la formació de macrogels d'estereocomplex durant l'evaporació del dissolvent, mentre que per pesos moleculars alts, la justificació és la formació de petites esferulites.

### Microscopi de polarització òptica (POM)

Tan el creixement, el període d'inducció com la morfologia de les esferulites dels cristalls d'estereocomplex i d'homopolímer poden ser observats mitjançant el POM. S'ha observat que l'estructura de les esferulites dels cristalls del PLA estereocomplexat és morfològicament diferent de les dissolucions sense mesclar quan es preparaven a pes molecular i temperatura baixos.

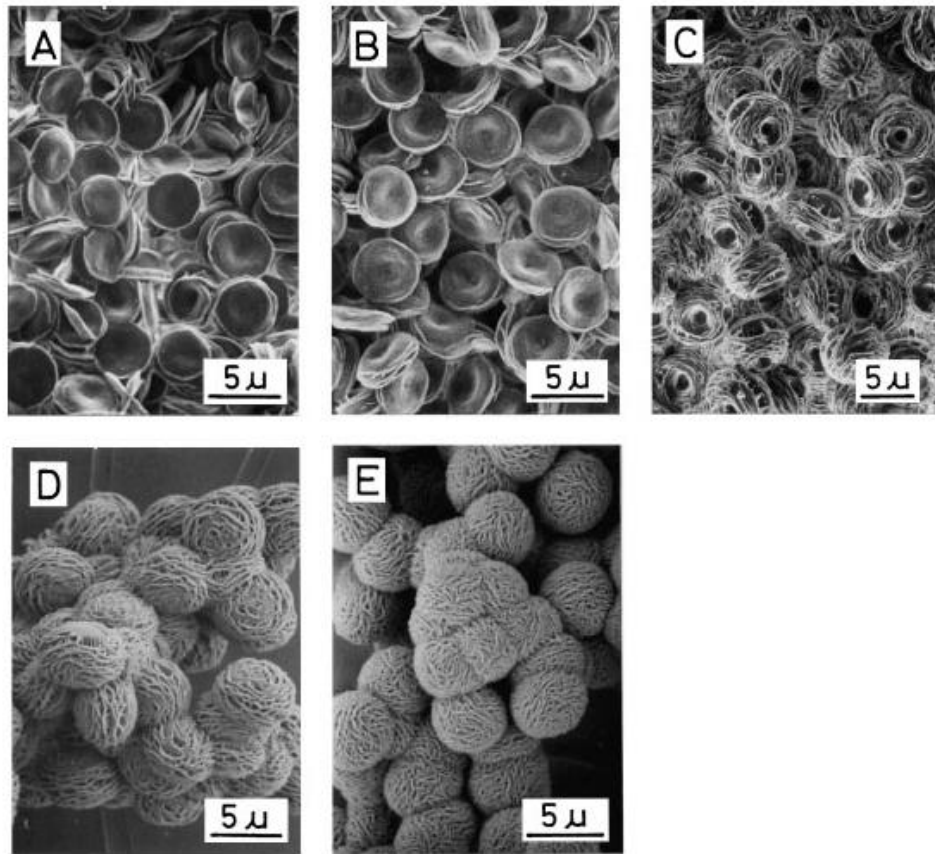


*Figura 16. Esferulites de L-PLA (10000 g/mol) (A), esferulites de D-PLA (22000 g/mol) (B), i les seves mescles equimolars (C i D) cristal·litzades a 140°C (A-C) i a 190°C (D) des de la fusió a 250°C [21]*

### Microscopi electrònic de rastreig (SEM)

Produeix imatges d'una mostra a partir d'escanejar la seva superfície amb un feix concentrat d'electrons. Aquests interactuen amb els àtoms de la mostra, produint varis senyals amb informació sobre la topologia i composició de la superfície.

Les observacions realitzades amb el SEM corroboren que els precipitats de PLA estereocomplexat poden presentar diferents aspectes en funció de varis paràmetres. Aquestes partícules tenen forma de disc per una dissolució equimolar a la concentració de 1 g/dL a 80°C. Augmentant la concentració del polímer o bé disminuint la temperatura, l'aspecte esdevé més esfèric. Per altra banda, variant la proporció dels dos enantiòmers, les partícules adquireixen una forma triangular equilaterral plana. Aquest últim aspecte (valors de  $X_D$  diferents de 0,5) és força similar als cristalls de PLA estereocomplexat observats amb el microscopi electrònic de transmissió (TEM) [21]. Cartier et al. [23] va determinar que aquest aspecte triangular en els cristalls és un indicador que l'estructura adoptada no és la més favorable en qüestions termodinàmiques.



*Figura 17. Fotografies fetes amb SEM de partícules de PLA estereocomplexat precipitades en solucions d'acetonitril amb diferents concentracions [24]. (A) 0,1 g/dL, (B) 1g/dL, (C) 3 g/dL, (D) 10 g/dL*

En les imatges, la part fosca és la part amorfa perquè al tenir més espais entremig pel poc ordre entre cadenes, hi passa pràcticament tot l'espectre visible. En canvi, l'estructura cristal·lina, a causa de l'ordre de les cadenes, rebota la llum que hi incideix i per aquest motiu presenta aquest aspecte més brillant.

### 3. Estat de l'art

L'estereocomplexació entre L-PLA i D-PLA es pot donar en absència de dissolvent (cristal·litzant des de la fusió o bé durant la polimerització) sempre i quan les unitats que formen la L-lactida i la D-lactida estiguin coexistint en el sistema o bé en presència d'un dissolvent. El procés es veu altament afectat per nombrosos paràmetres, els quals s'han investigat utilitzant diferents mètodes sota una àmplia varietat de condicions (Tsuji et al., Murdoch i Loomis). Entre d'altres, s'han fixat les següents condicions per afavorir la formació d'estereocomplex:

- La proporció idònia a mesclar dels enantiòmers L i D és de 1:1.
- Pes molecular dels enantiòmers. Com més elevat sigui el pes, millors propietats físiques presentarà el compost format. Per altra banda, per pesos moleculars baixos inferiors a 100000 g/dL, l'estereocomplex es genera amb més facilitat, de manera que n'hi haurà més percentatge al producte final.

A més a més, s'ha comprovat que dos enantiòmers poden complexar de dues formes diferents segons si s'uneixen enantiòmers d'un mateix compost o bé entre compostos diferents:

- Enantiòmers de compostos polimèrics diferents: produeixen hetero-estereocomplexació. Un exemple seria la formació de cadenes d'aminoàcids a partir de D-PLA + L polipèptids.
- Enantiòmers del mateix polímer: produeixen homo-estereocomplexació. Aquest és el cas objecte d'estudi d'aquest treball.

#### 3.1. En estat sòlid o *bulk*

##### 3.1.1. Cristal·lització des de la fusió

Hi ha quatre procediments representatius:

- 1) Directe des de la fusió a una temperatura fixa ( $T_c$ ): aquest procediment s'utilitza per traçar la proporció del creixement del diàmetre de les esferulites (G) i el seu període d'inducció ( $t_i$ ). S'ha observat que les esferulites amb presència d'estereocomplex tenen una elevat paràmetre G i un baix període d'inducció en comparació amb les esferulites homocristal·lines (formades per L-PLA o D-PLA).
- 2) A una temperatura fixa ( $T_c$ ) després d'un quenching<sup>2</sup>: en aquesta situació, també s'observa una ràpida formació dels cristalls d'estereocomplex. L'enllaç d'hidrogen

---

<sup>2</sup> Tractament tèrmic consistent en un ràpid refredament per evitar processos de baixa temperatura indesitjables, com ara transformacions de fase. Això succeeix perquè el tractament l'interval de temps pel qual aquestes reaccions indesitjables són termodinàmicament favorables i cinèticament possibles

entre l'hidrogen del metil i l'oxigen del grup carbonil es creu que augmenta la ràpida formació de l'esferulita i el creixement dels cristalls del PLA estereocomplexat (Zhang et al.). Observacions amb el microscopi electrònic de transmissió han corroborat que la mida de les esferulites constituïdes per PLA estereocomplexat tenen una morfologia molt similar a les esferulites basades en l'homopolímer, mentre que la forma esdevé més complicada quan a l'esferulita hi ha formació simultània de les dues estructures.

En aquests dos procediments, els cristalls d'estereocomplex es formen predominantment per cristal·lització a  $T_c$  entre la temperatura de fusió dels homocristalls (170-180°C) i dels cristalls d'estereocomplex (220-230°C).

- 3) Cristal·lització durant el refredament: s'observa cristal·lització epitaxial, per la qual els homocristalls de L-PLA cristal·litzen sobre capes cristal·lines d'estereocomplex, quan els polímers es mesclen a una proporció 4:1 i es refreden a una velocitat de 1-2 °C/min des de la fusió.
- 4) Escalfant després d'un quenching: a partir d'aquest procediment s'ha observat que amb un complex d'alumini d'un èster fosfòric combinat amb un derivat hidròxid d'aspecte molt similar al talc (mineral argilós compost de silicat magnèsic hidratat), es millora notablement la nucleació dels cristalls d'estereocomplex. De tota manera, el mineral no pot eliminar l'homocristal·lització (L-PLA o D-PLA).

### 3.1.2. Durant polimerització

Aquest mètode d'estereocomplexació del PLA implica la polimerització de l'àcid làctic L o D en presència dels polímers ja formats i la posterior estereocomplexació entre les cadenes.

### 3.1.3. A partir de degradació hidrolítica

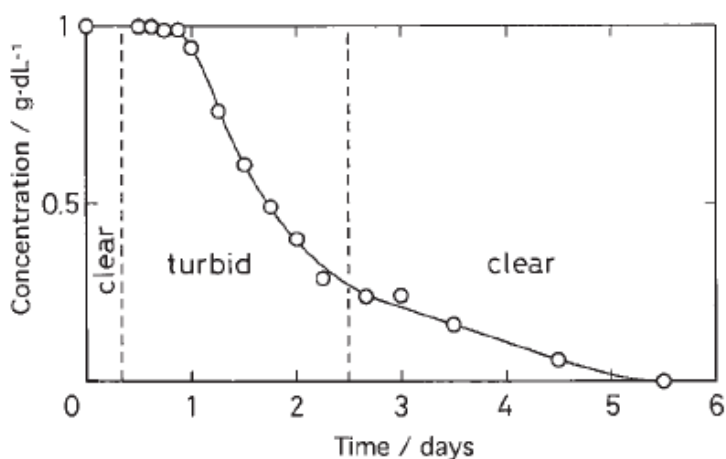
L'estereocomplexació es pot donar en la poli(L-lactida-co-D-lactida) després d'un llarg període de degradació hidrolítica (25-30 setmanes). La degradació indueix una reducció del pes molecular, la qual cosa eleva la mobilitat de les cadenes de PLA i s'eliminen de forma selectiva les seqüències atàctiques de les cadenes, deixant les parts isotàctiques.

## 3.2. Amb dissolvent

L'ús de dissolvent en la formació d'estereocomplex basat en PLA implica dues variants:

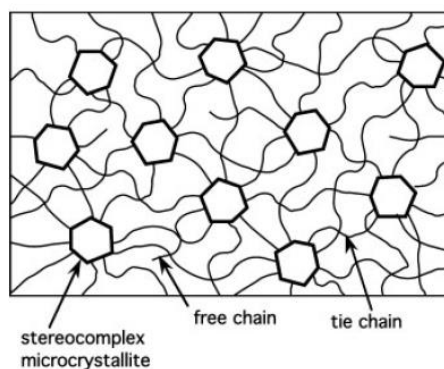
- 1) A una concentració fixa del polímer: els cristalls d'un polímer es formen quan la concentració del polímer en dissolució supera un nivell crític. Aquest nivell pels cristalls d'estereocomplex és molt menor que pels cristalls formats pel L-PLA i D-PLA. D'aquesta manera, quan la concentració del polímer és més menor que la necessària per la formació dels homocristalls però suficient per la formació dels cristalls d'estereocomplex, aquests es formen quan es barregen dues dissolucions

de L-PLA i D-PLA. Aquesta formació indueix la precipitació dels cristalls en dissolucions diluïdes o bé la formació del gel quan aquesta és més concentrada. La mida i forma dels precipitats d'estereocomplex depenen de certs paràmetres representatius, com ara la concentració dels polímers, el seu pes molecular i la temperatura de mescla. Les partícules precipitades van unint-se i creixent en suspensió, procés que pot observar-se a partir d'analitzar la turbolesa del medi. Un cop han sedimentat les partícules de complex, el sobrenedant queda totalment transparent.



*Figura 18. Evolució del precipitat en suspensió al llarg del temps en funció de la concentració en el sobrenedant [24]*

Pel que fa a la formació del gel per una elevada concentració, els cristalls d'estereocomplex actuen com a nexes d'unió entre les cadenes de PLA (Murdoch i Loomis) (figura 19).



*Figura 19. Aspecte molecular d'una formació de gel a partir de PLA estereocomplexat [20]*

- 2) Per *casting*: aquest procediment implica augmentar infinitament la concentració del polímer a partir d'una concentració inicial evaporant el dissolvent. Quan la proporció d'evaporació és suficientment baixa, la mescla assoleix durant l'evaporació el primer nivell crític de formació de cristalls d'estereocomplex i després la dels homocristalls. Això significa que els cristalls del polímer

estereocomplexat tenen predominança sobre els altres cristalls quan la mescla és equimolar.

Si per contra l'evaporació es produeix de forma ràpida, els cristalls d'estereocomplex no tenen temps suficient per formar-se completament i la concentració assoleix ràpidament el nivell crític dels homocristalls, resultant en la seva formació de manera dominant.

Una vegada s'han format els cristalls d'estereocomplex en solució, aquests són insolubles en bons dissolvents tant pel L-PLA com pel D-PLA, com ara el cloroform o el diclorometà. Això significa que els cristalls d'estereocomplex tenen una elevada estabilitat en comparació amb els cristalls d'homopolímer, tant L com D. La manera de dissoldre el complex és a partir de dissolvents extremadament bons a temperatura ambient com ara el 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol o bé a partir de bons dissolvents a elevada temperatura propera al punt d'ebullició (cloroform, 1,1,2,2-tetracloroetà). Malgrat tot, la dissolució de l'estereocomplex pot esdevenir impossible fins i tot per bons dissolvents si el gruix cristal·lí és suficientment elevat.

## 4. Materials i mètodes

### 4.1. Reactius

Els principals reactius emprats en l'experiència són els detallats a continuació:

- 1,4-Dioxà anhidre estabilitzat amb 25 ppm de BHT, Panreac®. S'ha utilitzat aquest dissolvent pels polímers L-PLA i D-PLA per poder realitzar el procediment experimental per un rang de temperatures de fins a 100°C.
- L-PLA i D-PLA: de 145000 g/mol i 120000 g/mol, respectivament. El L-PLA conté una puresa superior al 99,5% (la quantitat de D-PLA com a impuresa és menor del 0,5%). De la mateixa manera, el D-PLA presenta una puresa major del 99,5%. Els dos productes han sigut facilitats per l'empresa Ercros®.
- Cloroform estabilitzat amb 1-pentè al 99,9%, Labkem®. Utilitzat com a dissolvent de neteja del PLA en materials implicats en l'experiència.

La fitxa tècnica i de seguretat dels dos reactius, 1,4-dioxà i cloroform, es pot trobar a la secció d'annexes.

### 4.2. Equipament

Aquest apartat inclou tant el material emprat durant la realització de l'experiència com els equips industrials utilitzats pel seguiment del procés d'estereocomplexació i posterior caracterització.

#### 4.2.1. Material de laboratori

Agitador magnètic amb regulació de la temperatura: utilitzat per mantenir a la temperatura de síntesi (25, 40, 60 i 80°C) les diferents mescles de L-PLA i D-PLA en contínua agitació durant un període de temps.

Campana extractora de gasos: per efecte dels vapors despresos pels reactius utilitzats, s'ha realitzat tot el procés experimental (mescla de polímers, agitació i presa de mostres) a l'interior de la campana.

Termoparell: sensor electrotèrmic utilitzat per mesurar instantàniament la temperatura de les mostres per assegurar que l'experimentació s'està duent a terme a temperatura constant durant tot el procés.

Centrifugadora: utilitzada per compactar la fase insoluble que ha precipitat i separar-la per decantació manual de la fase soluble. D'aquesta manera s'obtenen les dues fases i poden ser estudiades i caracteritzades per separat.



#### 4.2.2. Tècniques de caracterització

##### Colorímetre

S'ha utilitzat un colorímetre en el rang de la llum visible de la marca ZUZI® (figura 20). Permet el seguiment de forma quantitativa de l'evolució de formació d'estereocomplex a partir de determinar el grau de terbolesa de la dissolució analitzada. Per fer-ho, l'aparell determina l'absorbància de la mostra a partir del nombre de vegades que augmenta la terbolesa respecte l'estat definit com a 0. Matemàticament, el funcionament s'expressa de funció logarítmica segons l'equació 2:

$$\text{lectura} = \log_{10} \text{augments} \quad \text{Eq. 2}$$

La lectura màxima que ofereix l'espectrofotòmetre és 2, suposant un augment de 100 vegades la terbolesa de la dissolució de la mostra inicial.



*Figura 20. Espectrofotòmetre de taula utilitzat per determinar la terbolesa de la dissolució*

##### Espectroscòpia d'Infraroig (IR)

Per dur a terme aquesta tècnica s'ha utilitzat un lector d'ona infraroja de la marca PerkinElmer® model Spectrum two, amb unitat UATR. L'estudi ha permès observar la formació d'estereocomplex a partir del desplaçament del pic de grup metil i del grup carbonil. S'ha efectuat una mesura tant de la fase soluble com de la insoluble de cada dia i per a cada temperatura per una concentració de mescla de 10 g/dL.



*Figura 21. Espectroscopi d'infraroig utilitzat en la caracterització*

De forma paral·lela, s'ha estudiat possibilitat que hi hagi formació d'estereocomplex per inducció en la recristal·lització en la fase soluble segons la temperatura i velocitat a la que es produeix l'evaporació del dissolvent.

#### Calorimetria diferencial d'escombrat (DSC)

S'han efectuat dues mesures per a cada temperatura de treball (25, 40, 60 i 80°C) a una concentració de mescla de 10 g/dL per establir un seguiment en el procés d'inducció de l'estereocomplex. A partir d'aquesta tècnica, s'ha determinat el grau de puresa en cristalls d'estereocomplex de les partícules precipitades i la presència o no d'estereocomplex en la fase soluble en funció de la temperatura i velocitat de recristal·lització. Per altra banda, el programa tèrmic utilitzat és el següent:

- 1) Etapa dinàmica: de 30 a 250°C a raó de 10°C/min
- 2) Etapa isotèrmica: 2 minuts a 250°C



*Figura 22. Aparell emprat per realitzar una calorimetria diferencial d'escombrat*

### Microscopi electrònic de rastreig (SEM)

Ha permès observar l'estructura atòmica del PLA i de l'estereocomplex per veure'n les diferències i estudiar-ne les propietats. A partir de la tècnica, es pot entendre el motiu pel qual els grups metil observats en IR són lleugerament diferents a mesura que es forma més estereocomplex [25]. Les imatges de microscòpia electrònica s'han obtingut al microscopi que té el departament de ciència dels materials i enginyeria metal·lúrgica de la UPC.

Com que el polímer objecte d'estudi no és conductor, cal aplicar un procés de metal·lització amb l'objectiu de recobrir la mostra per poder ser analitzada pels fotons del SEM. Per fer-ho, es manté uns minuts la placa amb les diferents mescles equimolars obtingudes a diferents temperatures (figura 23) en una atmosfera rica en Pd-Pt a les concentracions de 20 i 80%, respectivament.



*Figura 23. Placa metàl·lica amb les mostres equimolars a diferents temperatures al 10 % i al 20%*



*Figura 24. Aparell per cobrir la mostra d'un aliatge metàl·lic*

Un cop s'ha preparat la mostra, es fa al buit a l'interior del microscopi per tal de generar un medi conductor.



*Figura 25. Vista en perspectiva del microscopi electrònic de rastreig*

### Vicat-B

Aquesta tècnica s'ha dut a terme per comprovar les característiques termomecàniques del PLA estereocomplexat i la seva estabilitat tèrmica. Consisteix en determinar la temperatura necessària per penetrar 1 mm en la seva superfície a partir d'aplicar-hi una càrrega de 5 kg.

Aquesta és una de les principals propietats objecte d'estudi en aquest treball, ja que interessa observar la millora en les propietats tèrmiques del PLA estereocomplexat respecte l'homopolímer.



*Figura 26. Aparell emprat per realitzar el Vicat*

### 4.3. Procediment experimental

El procediment experimental detallat a continuació està referit a la producció d'estereocomplex a partir d'una mescla equimolar per una concentració de 10 g/mol. El procediment emprat s'ha fet en dissolució, ja que utilitzant un dissolvent permet una major mobilitat de les cadenes i genera més cristalls d'estereocomplex que en estat fos.

#### Preparació de les dissolucions mares

Per obtenir una concentració del 10% w/v en les respectives dissolucions de L-PLA i D-PLA, es pesen aproximadament 25 g de de cada component i es mesclen en 250 mL de dioxà, mantenint la dissolució en agitació.

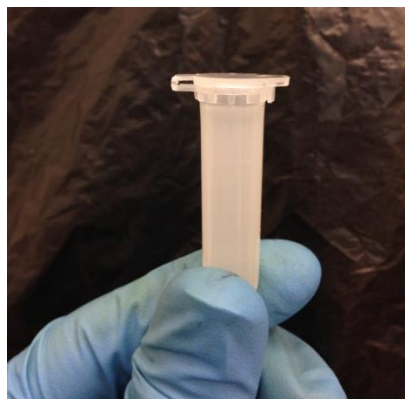
El procés de solubilització no és immediat, de manera que cal elevar la temperatura de la dissolució per sobre de 25°C mentre està en agitació per augmentar la velocitat de reacció. Un cop completament solubilitzada, la mescla és d'una viscositat superior al dioxà i presenta un aspecte completament transparent per ambdues preparacions.

#### Preparació de les mescles a diferents temperatures

Es genera una mescla equimolar al 10% de polímer a partir de barrejar 50 mL de cada dissolució en un flascó roscat de vidre de capacitat 100 mL. Es produeixen quatre rèpliques on es portaran a les temperatures de 25, 40, 60 i 80°C per estudiar-ne la influència a la formació de cristalls d'estereocomplex.

#### Presca de mostra i valoració quantitativa

Diàriament i per a cada temperatura, s'ha agafat una alíquota 2 mL en un Eppendorf etiquetat adequadament (figura 27). El recull de mostres es va fer durant 25 dies.



*Figura 27. S'ha utilitzat l'Eppendorf coma recipient per centrifugar les mostres*

Paral·lelament, s'ha recollit una petita mostra per analitzar de forma quantitativa la terbolesa de la dissolució mitjançant l'espectrofotòmetre.

### Centrifugació

Un cop determinada la terbolesa, es van centrifugar les mostres de cada temperatura a la respectiva temperatura de mescla en diferents estufes. El període de centrifugació pot comprendre de mitja hora a una hora en funció de la viscositat de la dissolució.

Aquest pas permet separar les partícules precipitades, objecte d'estudi amb els equips de caracterització, del sobrenedant (fase soluble). Un cop separades les fases, es va afegir una mica de dissolvent a la fase insoluble per eliminar les gotes de fase soluble que no van poder ser separades.

### Assecatge i caracterització

Amb les fases soluble i insoluble separades, es van deixar a l'estufa uns dies per tal d'evaporar el dioxà.

Un cop les mostres assecades, es va calcular el percentatge de cada una de les fases, soluble i insoluble, per a cada mesura obtinguda de cada temperatura de mescla.

## 5. Resultats i discussions

En aquest apartat s'hi indiquen els resultats obtinguts del procediment experimental de forma comparativa per les quatre temperatures de síntesi d'estereocomplex en relació a la fase soluble, on també s'hi ha detallat el resultat de l'experiència per determinar la presència o no d'estereocomplex, la fase insoluble i l'evolució de la terbolesa.

Per altra banda, s'han explicat els resultats obtinguts en relació a la formació d'estereocomplex a la fase insoluble per les tècniques de caracterització emprades, sent aquestes l'espectroscòpia IR, DSC, SEM i Vicat-B.

### 5.1. Percentatge fase insoluble

Els diferents valors de les fases insolubles per les quatre temperatures de mescla pels diferents dies han sigut les següents:

*Taula 3. Evolució de la fase insoluble per les quatre temperatures de mescla*

<b>Temps (dies)</b>	<b>25°C</b>	<b>40°C</b>	<b>60°C</b>	<b>80°C</b>
1	17,73	0,00	8,12	8,05
2	36,42	26,09	10,50	7,59
3	49,70	61,11	12,63	5,45
4	61,29	-	-	5,17
5	-	-	-	4,14
6	-	84,74	36,07	12,35
7	76,67	88,95	53,48	12,23
8	81,88	91,94	68,25	16,06
9	85,71	94,36	77,37	20,32
10	89,26	94,97	81,31	25,41
11	89,51	-	-	-

<b>12</b>	-	-	-	-
<b>13</b>	-	98,47	91,10	44,61
<b>14</b>	92,13	-	-	-
<b>15</b>	92,40	-	-	-
<b>16</b>	91,12	-	-	-
<b>17</b>	-	-	-	-
<b>18</b>	-	-	-	-
<b>19</b>	-	-	-	-
<b>20</b>	-	-	-	-
<b>21</b>	-	99,02	96,22	-

Aquests valors per la fase insoluble s'han obtingut a partir de determinar el pes de la fracció centrifugada i la fracció de sobrenedant un cop assecades, segons l'expressió:

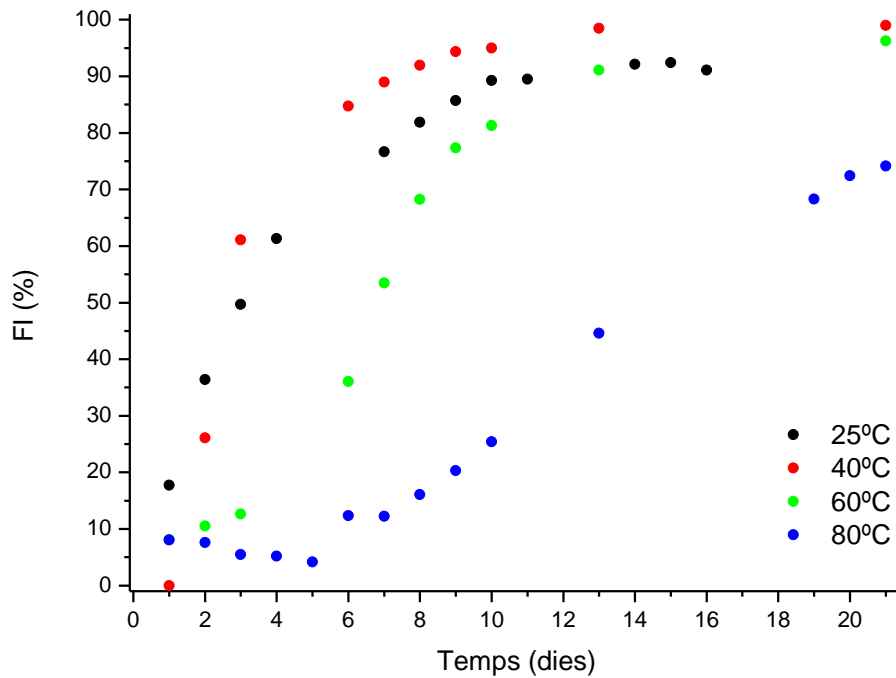
$$\%Fase\ Insoluble = \frac{massa_{centrifugat}}{massa_{total}} \cdot 100 \quad Eq.3$$

On la massa total s'expressa com:

$$massa_{total} = Concentració_{Inicial\ PLA} \cdot Volum_{aliquota} \quad Eq.4$$

Els valors amb un guió signifiquen que aquella fase no ha sigut calculada per aquell dia. Graficant els valors obtinguts per les diferents temperatures, s'obtenen les corbes següents:





Gràfic 1. Evolució de la fase insoluble en funció del temps, per a cada temperatura

Tal i com es pot observar al gràfic, la fase insoluble per les diferents temperatures augmenta de forma no lineal fins a l'estabilització. Estudiant la funció per a cada corba:

- A 25°C, la dissolució presenta una ràpida evolució per efecte d'un elevat ritme de precipitació de partícules cristal·lines.
- A 40°C, el ritme de formació de fase insoluble als primers dies és molt elevat, assolint un estat estacionari per un percentatge de precipitats gairebé del 100%.
- A 60°C, s'observa un lleuger període d'inducció dels precipitats que dura aproximadament 3 dies. A partir d'aquest valor, el percentatge de fase insoluble augmenta de forma decreixent fins que s'estabilitza.
- A 80°C, el període d'inducció augmenta, proporcionant un ritme de creixement menor que per temperatures més baixes fins al valor estable.

A mode comparatiu, s'observa una tendència decreixent a mesura que augmenta la temperatura, així com també s'aprecia un lleuger període inicial d'inducció que és major per a la temperatura de 80°C. Per altra banda, la temperatura de 40°C suposa un màxim en formació de fase insoluble, ja que el percentatge de fase soluble quan aquest arriba a l'estat estacionari és el més elevat de les quatre temperatures.

## 5.2. Percentatge fase soluble

Els diferents valors de les fases solubles per les quatre temperatures de mescla pels diferents dies han sigut les següents:

*Taula 4. Evolució de la fase soluble per les quatre temperatures de mescla*

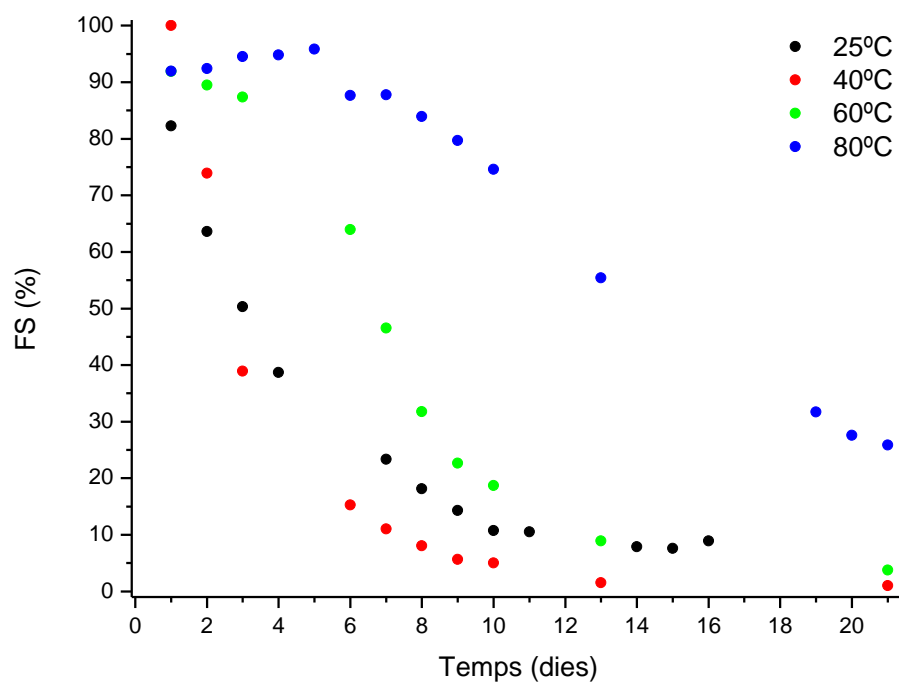
Temps (dies)	25°C	40°C	60°C	80°C
1	82,27	100,00	91,88	91,95
2	63,58	73,91	89,50	92,41
3	50,30	38,89	87,37	94,55
4	38,71	-	-	94,83
5	-	-	-	95,86
6	-	15,26	63,93	87,65
7	23,33	11,05	46,52	87,77
8	18,13	8,06	31,75	83,94
9	14,29	5,64	22,63	79,68
10	10,74	5,03	18,69	74,59
11	10,49	-	-	-
12	-	-	-	-
13	-	1,53	8,90	55,39
14	7,87	-	-	-
15	7,60	-	-	-
16	8,88	-	-	-
17	-	-	-	-
18	-	-	-	-

<b>19</b>	-	-	-	-
<b>20</b>	-	-	-	-
<b>21</b>	-	0,98	3,78	-

Pel càlcul de la fase soluble s'ha restat del 100% el percentatge equivalent a la fase insoluble.

$$\%Fase Soluble = 100 - \%Fase Insoluble \quad Eq.5$$

Graficant els valors obtinguts per les diferents temperatures, s'obtenen les corbes següents:



Gràfic 2. Evolució de la fase soluble en funció del temps, per a cada temperatura

De forma contrària a la fase insoluble, la fase soluble disminueix de forma no lineal a mesura que augmenten els dies, presentant de la mateixa manera un valor estacionari que depèn de cada temperatura de mescla.

També es pot observar com apareix un període d'inducció que va creixent a mesura que augmenta el valor de la temperatura.

### 5.3. Evolució de la terbolesa

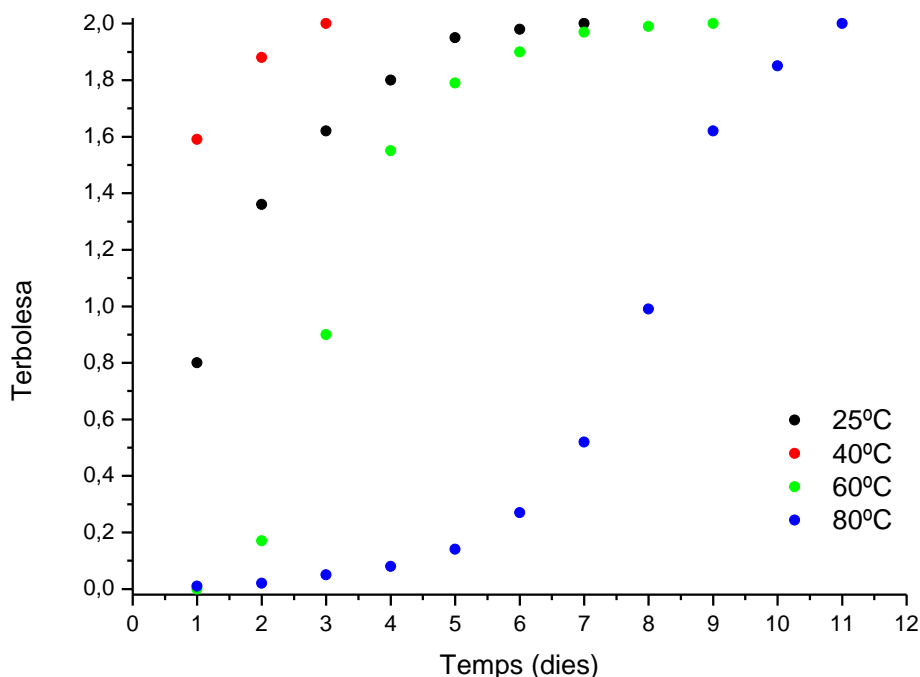
De la mateixa manera que amb les fases soluble i insoluble, s'ha realitzat un estudi sobre l'evolució de la terbolesa de la dissolució a partir de la mesura realitzada amb l'espectrofotòmetre.

Tal i com s'ha comentat anteriorment, l'aparell té una limitació superior a 100 vegades la terbolesa inicial. Amb això, quan les temperatures han assolit un valor superior a aquest, s'ha anotat un guió.

*Taula 5. Evolució de la terbolesa de la dissolució per a cada temperatura de mescla*

Temps (dies)	25°C	40°C	60°C	80°C
1	0,80	1,59	0	0,01
2	1,36	1,88	0,17	0,02
3	1,62	>2	0,90	0,05
4	1,80	-	1,55	0,08
5	1,95	-	1,79	0,14
6	1,98	-	1,90	0,27
7	>2	-	1,97	0,52
8	-	-	1,99	0,99
9	-	-	>2	1,62
10	-	-	-	1,85
11	-	-	-	>2

Representant en un gràfic les evolucions de les diferents terboleses de cada temperatura de mescla, s'obtenen els següents perfils:



Gràfic 3. Evolució de la terbolesa de la dissolució per a cada temperatura de mescla

Tal i com es pot observar, cada temperatura presenta una evolució no lineal creixent de la terbolesa a mesura que augmenten els dies. Per a les diferents temperatures, els resultats obtinguts han estat els següents:

- A 25°C, el creixement de la terbolesa es produeix a partir d'un primer tram força lineal assimilable a una recta que va disminuint fins assolir la constància, aproximadament, al cap d'una setmana.
- A 40°C, el precipitat apareix de forma casi immediata, aproximadament a les dues hores d'haver preparat la mescla de L i D-PLA. L'evolució, assimilable en un primer tram a una recta d'un pendent molt elevat, assoleix el seu valor estacionari cap al tercer dia.
- A 60°C, l'evolució de la terbolesa passa per un primer període d'inducció abans de créixer fins estabilitzar-se.
- A 80°C, s'augmenta el període d'inducció impossibilitant l'augment de la terbolesa fins al quart dia. El creixement es produeix de forma molt prolongada, assimilable en el tram intermedi a una recta d'un pendent moderat, i assolint un estacionari a partir de l'onzè dia.

A mode comparatiu, s'observa una tendència a mesura que augmenta la temperatura. Amb això, cada vegada es retarda més l'aparició de precipitat, passant per període inicial

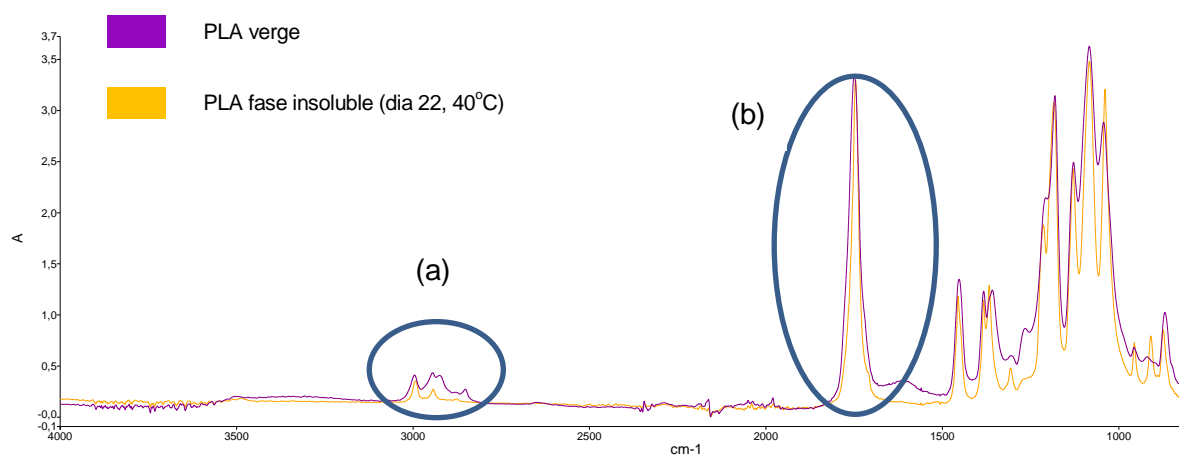
d'inducció a partir de 60°C. A més a més, amb l'augment de la temperatura, la formació de precipitat es produeix de forma més lenta, assolint el valor estable per dies posteriors.

Tenint en compte totes les idees observades a partir de la graficació dels percentatges de les fases obtingudes pels diferents dies i per a cada temperatura de mescla, s'han caracteritzat les mostres obtingudes experimentalment per estudiar el seu comportament a nivell atòmic i molecular i determinar quin ha sigut l'efecte de la mescla dels dos enantiòmers L i D del PLA.

## 5.4. Espectroscòpia IR

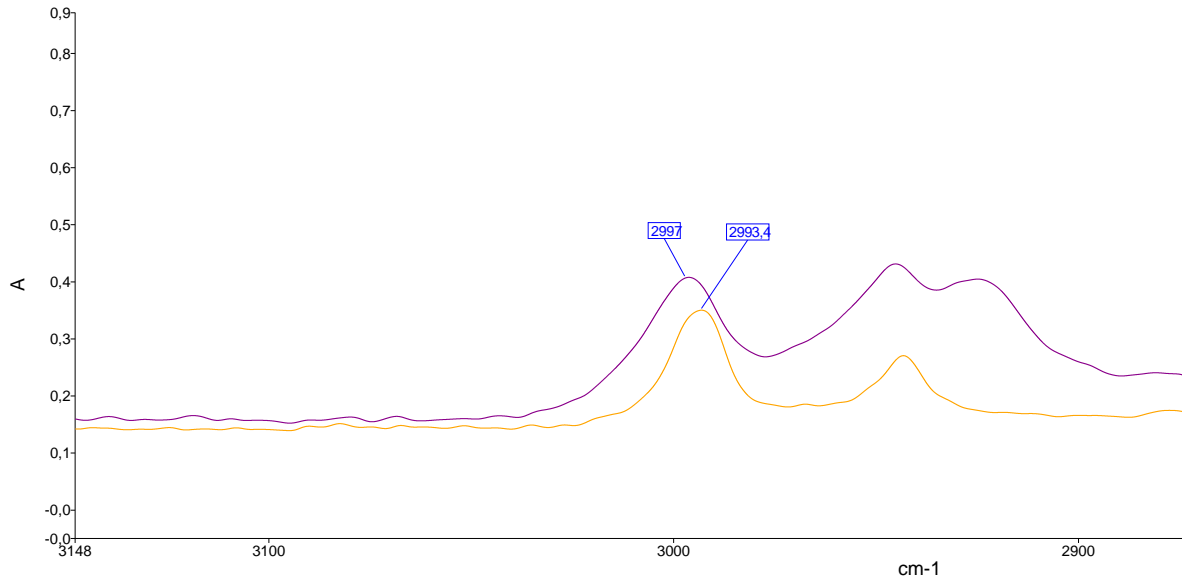
Els resultats generats amb l'espectroscòpia d'infraroig (IR) s'han estructurat en dues etapes: una primera on s'ha observat la formació d'estereocomplex i una altra on s'ha estudiat l'efecte de la temperatura de mescla en la inducció.

- 1) Inducció. El gràfic mostra la sobreposició dels espectres corresponents al PLA verge amb la fase insoluble estacionada del PLA estereocomplexat a 40°C.



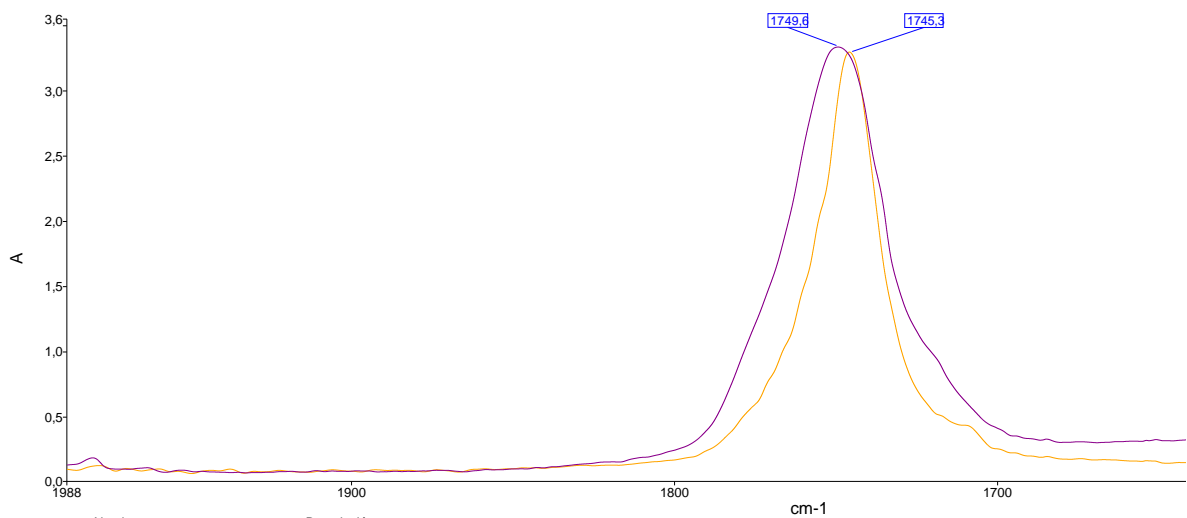
Gràfic 4. Espectres sobreposats corresponents al grup metil (a), i al grup carbonil (b)

Ampliant ara els pics corresponents al grup metil i carbonil, s'observen els següents desplaçaments:



Gràfic 5. Diferència de pics corresponents al grup metil

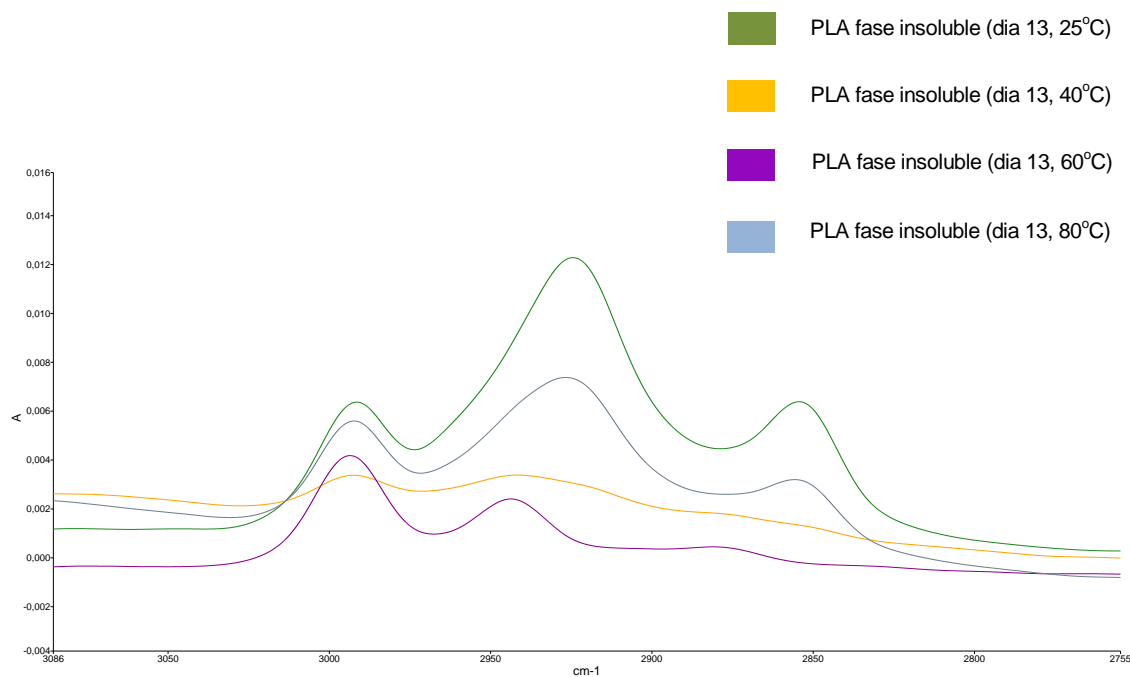
Al gràfic 5 s'observa com el valor del pic del metil s'ha desplaçat  $1\text{ cm}^{-1}$  respecte el valor corresponent al PLA sense estereocomplexar, tal i com ha determinat Hideto tsuji et al. (veure apartat 2.3.2).



Gràfic 6. Diferència en els pics corresponents al grup carbonil

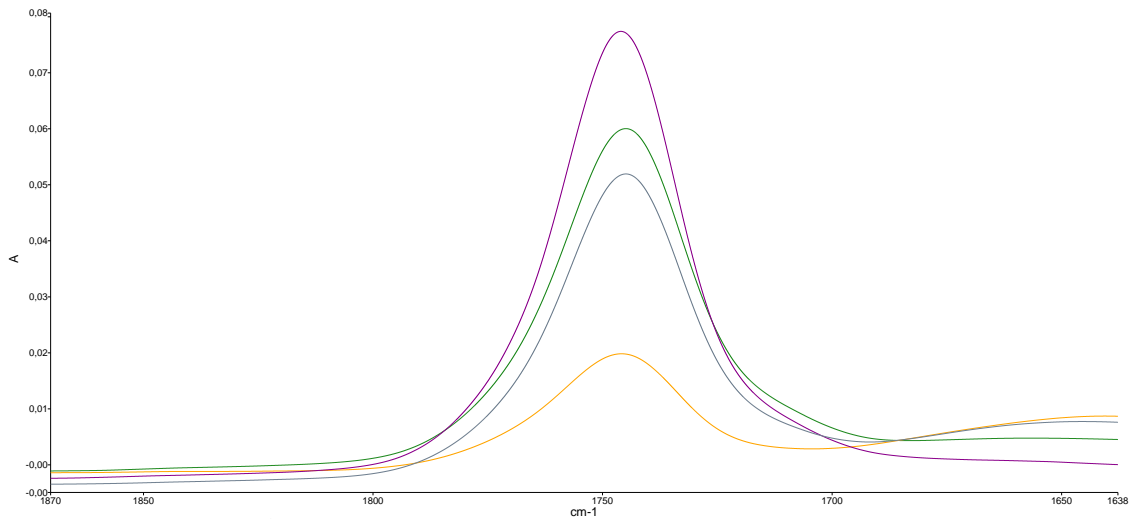
Per altra banda, també s'observa una variació en el pic del grup carbonil corresponent a  $5\text{ cm}^{-1}$ . Aquest desplaçament, tal i com va reportar Zhang et al. [17], es deu a la interacció entre les cadenes d'enantiòmers a partir de ponts d'hidrogen.

- 2) Efecte de la temperatura en la formació d'estereocomplex. Per fer-ho, s'ha sobreposat la part de l'espectre corresponent al grup metil i posteriorment al grup carbonil per un mateix dia a les quatre temperatures de treball (gràfics 7 i 8).



*Gràfic 7. Espectres corresponents al grup metil per les diferents temperatures de síntesi d'estereocomplex*





*Gràfic 8. Espectres corresponents al grup carbonil per les diferents temperatures de síntesi d'estereocomplex*

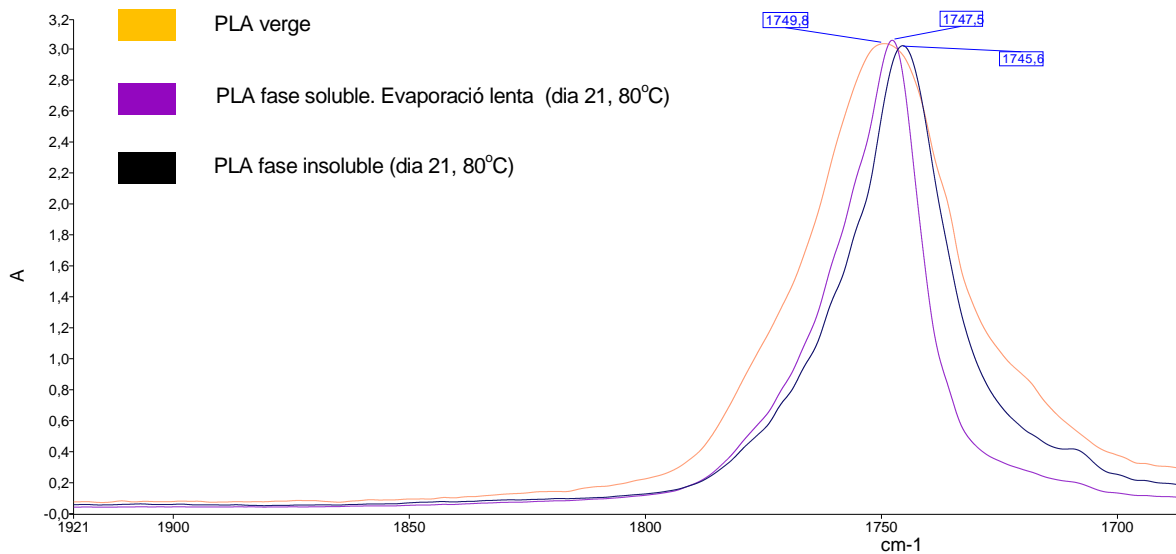
Tal i com s'observa als gràfics 7 i 8, no s'aprecia cap diferència de pics per les diferents temperatures de treball en el grup metil i carbonil. Així doncs, no es pot observar la influència de la temperatura en el procés d'estereocomplexació a partir de l'espectre d'infraroig. Aquest mètode ha permès únicament observar la inducció a partir del desplaçament d'ambdós grups.

#### Observació in situ del procés d'estereocomplexació en la fase soluble

Aquest subapartat té per objectiu observar que no hi ha presència de cristalls d'estereocomplex a la fase soluble, i que aquests es troben únicament en la fase insoluble. Per fer-ho, s'han realitzat diverses proves sota condicions diferents a partir de l'espectroscòpia d'infraroig (IR) i la calorimetria diferencial d'escombrat (DSC).

A continuació s'adjunten els gràfics corresponents a l'espectroscòpia IR per la qual s'observa la diferència entre el valor dels pics del grup carbonil per tres situacions:

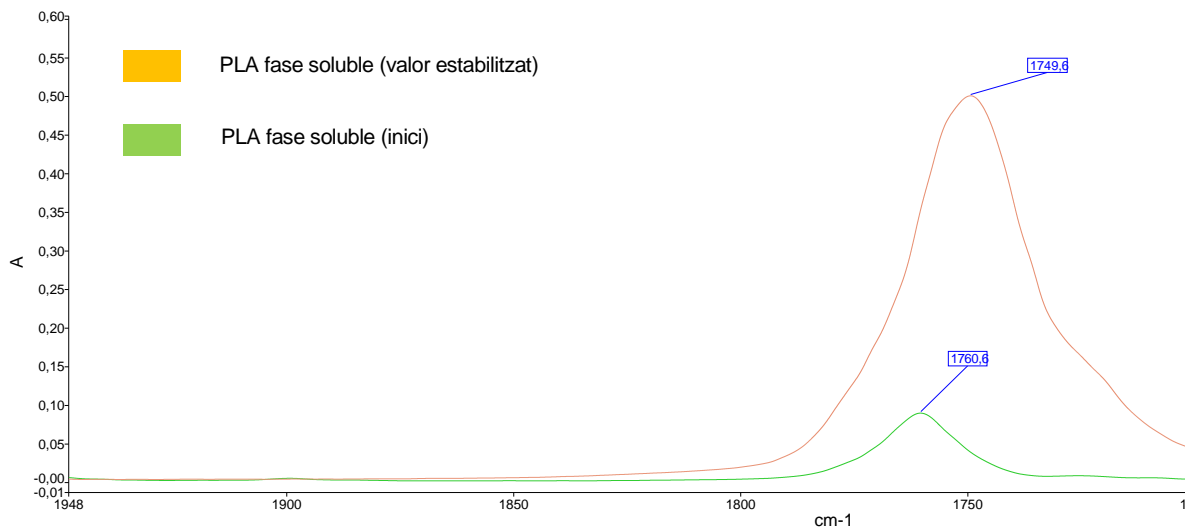
- PLA verge
- Fase soluble als 21 dies i 80°C en què l'evaporació s'ha realitzat lentament i per sota del rang òptim de formació de cristalls d'estereocomplex.
- Fase insoluble als 21 dies i a 80°C on hi ha presència de cristalls d'estereocomplex.



*Gràfic 9. Comparativa entre el valor dels pics per a diferents fases del PLA*

Al gràfic 9 s'observa que hi ha una clara diferència entre els pics corresponents al PLA verge i al PLA estereocomplexat de la fase insoluble. Pel que fa a la mostra evaporada lentament, es pot veure com el pic es troba entremig dels altres dos, indicant una possible formació d'estereocomplex a causa de la baixa velocitat d'evaporació, permetent una recristal·lització dels cristalls d'estereocomplex.

Per altra banda, també s'ha vist que el dissolvent utilitzat, en aquest cas 1,4-dioxà, té una gran influència en el valor dels pics llegits de l'espectre infraroig. Al gràfic 10 es detalla el pic corresponent al grup carbonil en dues situacions del procés d'evaporació ràpida a partir de film extès a temperatura ambient: a l'inici, que és quan hi ha la presència del dissolvent, i al final, situació en què aquest està completament evaporat. Aquest valor final s'ha pres en situacions estacionàries, corresponent al 10 minuts des de l'inici de l'evaporació del dissolvent.

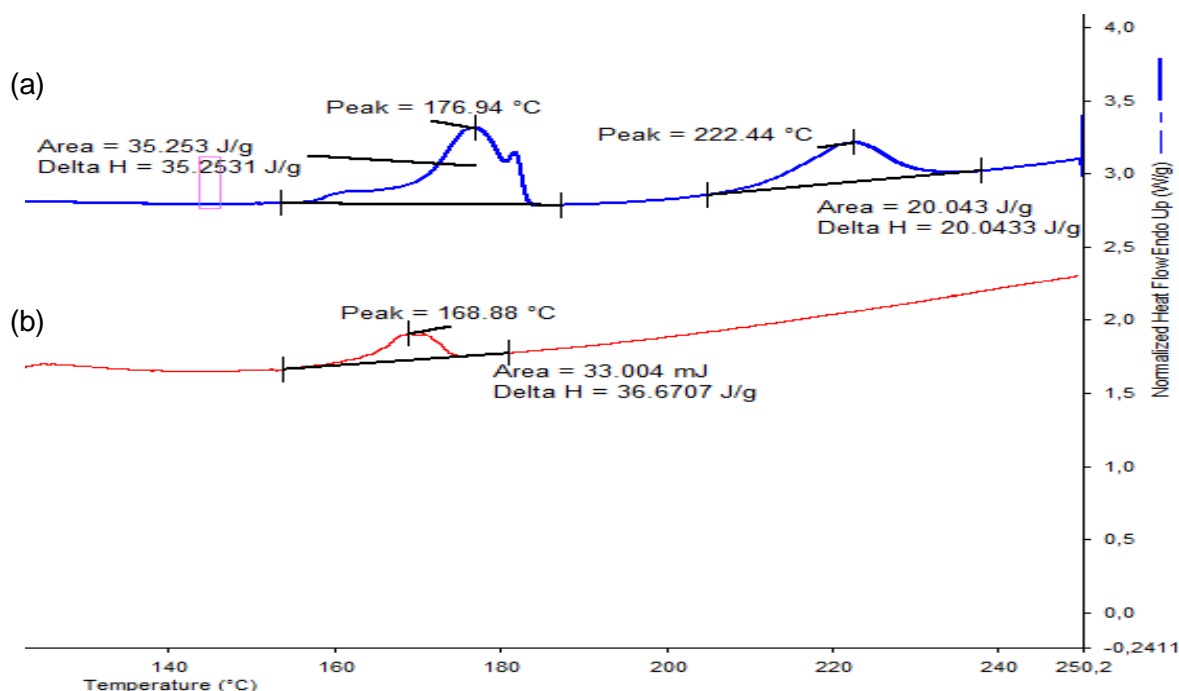


Gràfic 10. Efecte del dissolvent en el valor de la freqüència del pic del carbonil

Tal i com es pot observar, a mesura que es va evaporant el dioxà, el pic es va desplaçant cap a freqüències menors. En altres paraules, el dissolvent interacciona amb el grup carbonil donant un valor més elevat respecte a la situació sense dissolvent.

També s'ha realitzat l'estudi sobre la possible presència de cristalls d'estereocomplex en la fase soluble a partir de la calorimetria diferencial d'escombrat (DSC) aplicada sobre dues mostres al setzè dia a la temperatura de 40°C. S'ha establert una comparativa entre la fase soluble d'una mostra evaporada de forma ràpida a una temperatura baixa i la mateixa mostra després de sotmetre-la a un procés d'anuealing<sup>3</sup>.

<sup>3</sup> Tractament tèrmic que altera les propietats físiques i pot alterar també les propietats químiques amb l'objectiu d'augmentar la ductilitat i reduir la duresa per tal de treballar-lo amb més facilitat. El procés implica un escalfament per sobre la seva temperatura de recristal·lització i un posterior refredat.



**Gràfic 11. Diferències tèrmiques entre dos processos: annealing (a), i evaporació ràpida a temperatura ambient (b)**

A l'analitzar el film a temperatura baixa i evaporant ràpidament s'ha pogut observar que no hi ha hagut formació d'estereocomplex, tal i com era d'esperar. Per contra, després del procés d'annealing, s'observen dos pics corresponents a les temperatures de fusió dels cristalls d'homopolímer (176,94°C) i als cristalls d'estereocomplex (222,44°C), indicant la inducció d'aquests. En aquesta situació, com que s'ha escalfat el film a una temperatura per sobre la  $T_g$  de l'estereocomplex, les cadenes tenen suficient mobilitat per estar dins el grau òptim de cristal·lització.

A partir d'estudiar la fase soluble amb IR i DSC, s'ha determinat que hi ha dos aspectes favorables a la formació de cristalls d'estereocomplex:

- Consideració tèrmica: per a una temperatura de treball propera a 150-170°C es troba l'òptim de formació d'estereocomplex, ja que el material té la suficient temperatura per recristal·litzar en estat sòlid.
- Consideració cinètica: la velocitat d'evaporació és un factor clau en la formació de cristalls d'estereocomplex, ja que per evaporacions lentes la dissolució assoleix la concentració crítica de formació.

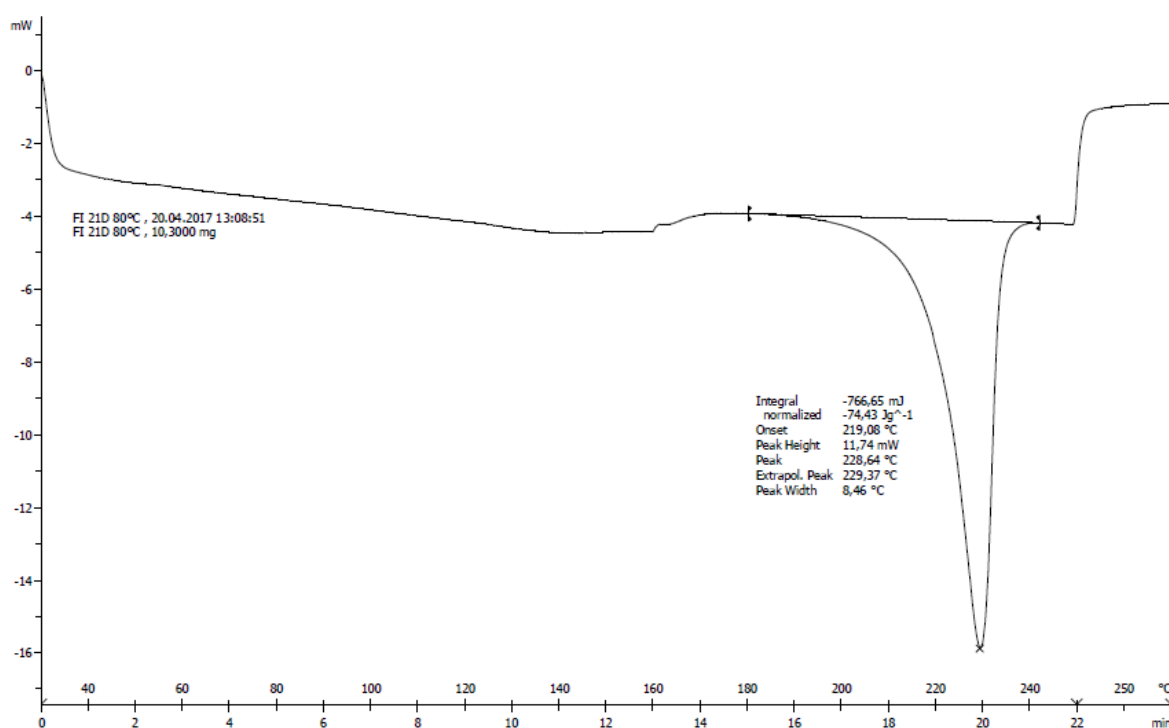
Per temperatures properes al rang òptim de d'estereocomplexació i per evaporació lenta, s'està induint la formació de cristalls en la fase soluble. Per tal de no afavorir a la seva formació, cal evaporar ràpidament a partir d'estendre la mostra en una capa molt fina i realitzar l'operació a temperatura ambient, punt tèrmic molt distant de l'òptim de formació dels cristalls d'estereocomplex.

## 5.5. Calorimetria diferencial d'escombrat (DSC)

Referent a la caracterització de les mostres per calorimetria diferencial d'escombrat (DSC), s'ha seguit una estructura similar amb l'espectroscòpia d'infraroig, on la segona etapa sobre la influència de certes variables en la formació d'estereocomplex s'ha encarat des de dos punts de vista: temps i temperatura. Els resultats obtinguts han sigut els següents:

- 1) Inducció de formació d'estereocomplex a diferents temperatures. A l'analitzar el termograma obtingut per DSC corresponent a la fase insoluble per a totes les temperatures i temps, s'ha observat que només hi apareix un pic endotèrmic al voltant de 230°C. Aquest pic correspon a la temperatura de fusió dels cristalls d'estereocomplex segons la literatura [16].

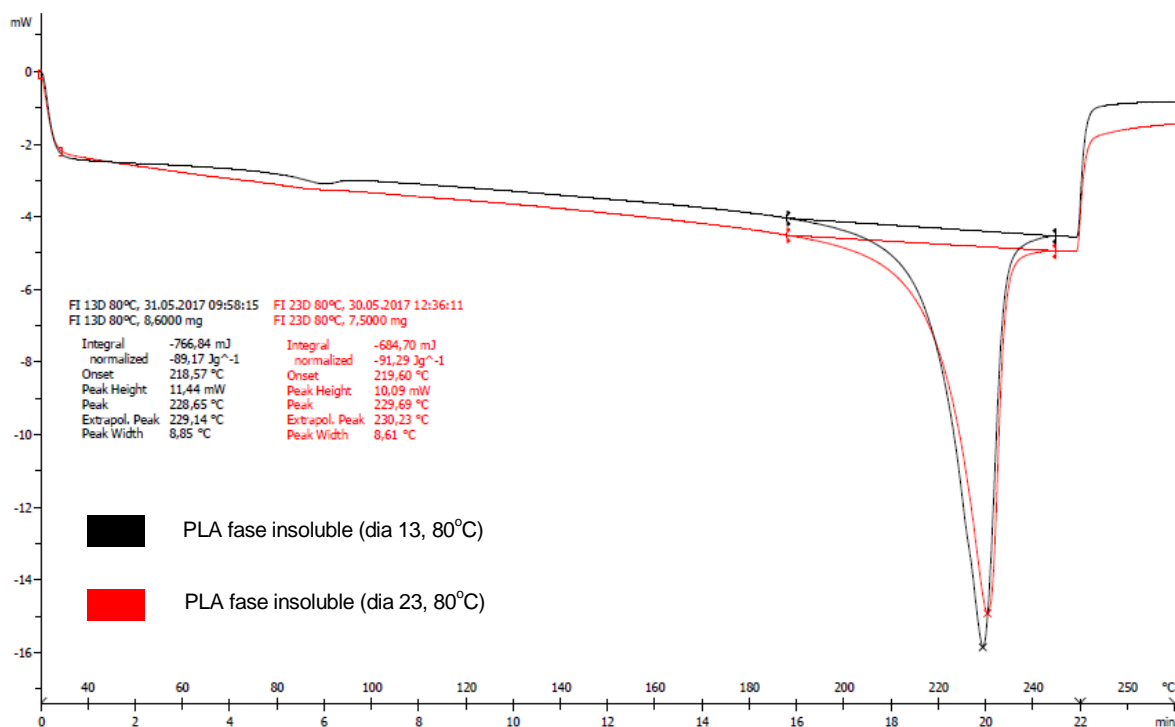
A tall d'exemple, es representa a continuació el termograma corresponent a la fase insoluble mesclada a 80°C al cap de 16 dies.



Gràfic 12. Caracterització per DSC de fase insoluble de PLA a 80°C al setzè dia

A partir d'analitzar el gràfic 12, es pot observar que en la fase insoluble només hi apareix estereocomplex com a fase cristal·lina, i no s'observa separació de fases dels homocristalls d'ambdós estereoisòmers.

- 2) Efecte del temps de mescla en la formació d'estereocomplex. En aquest subapartat s'ha estudiat la influència del temps de mescla sobre les quatre temperatures de mescla, per analitzar el comportament del pic corresponent a la temperatura de fusió dels cristalls d'estereocomplex. El gràfic 13 correspon a la temperatura de 80°C i exemplifica aquesta comparativa, ja que es contrasta una mostra del tretzè dia amb una del vint-i-tresè dia.

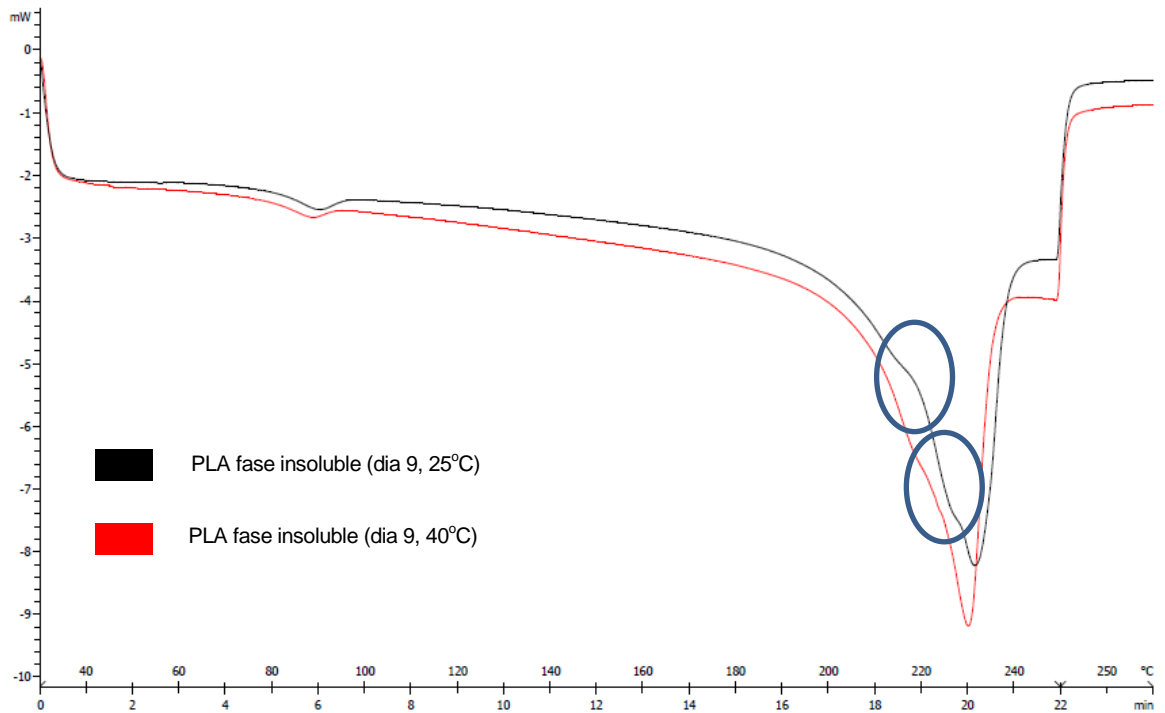


**Gràfic 13. Comparativa entre la fase insoluble a la mateixa temperatura de treball per a dos dies diferents**

Tal i com es pot observar en gràfic, els dos pics corresponents a les temperatures de fusió pràcticament es solapen. La diferència en alguns paràmetres característics de la DSC com ara l'alçada de pic, el valor on s'inicia o la seva amplada és pràcticament nul·la. Aquesta lleugera diferència és poc significativa i resta importància a la influència del temps com a variable d'estudi de les propietats tèrmiques dels cristalls de PLA estereocomplexat.

- 3) Efecte de la temperatura en la formació d'estereocomplex. S'ha realitzat un estudi comparatiu entre quatre mostres de la fase insoluble, una per a cada temperatura de mescla, obtingudes al novè dia.

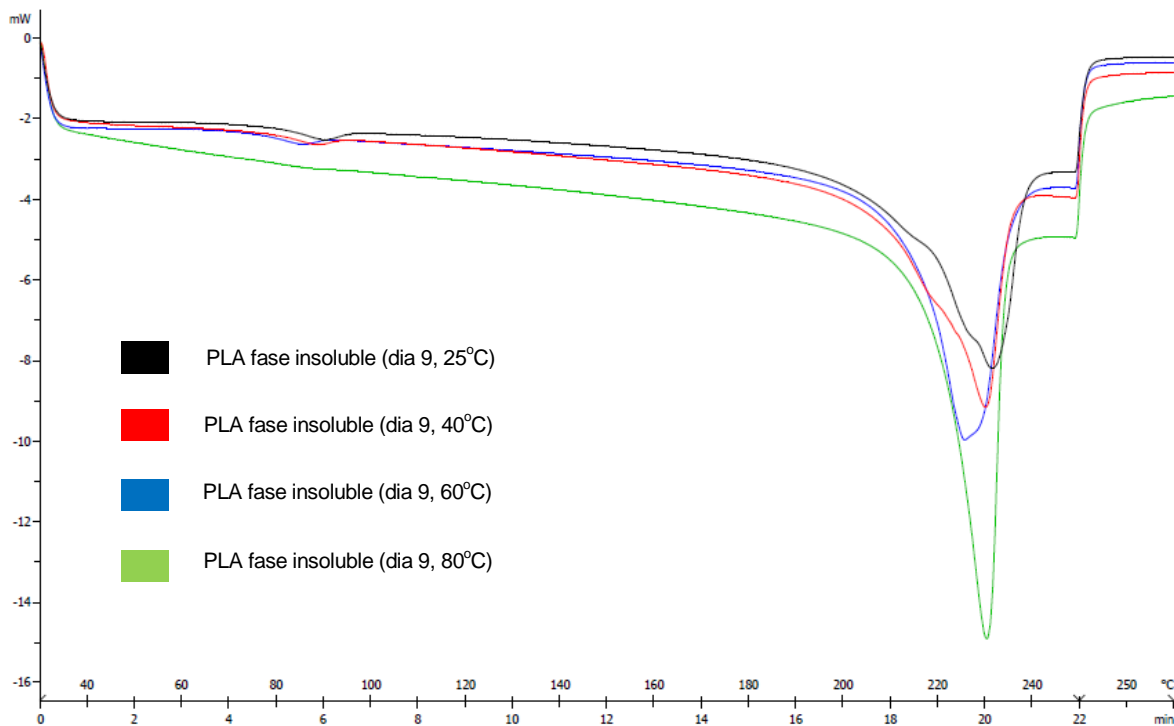
Primerament s'han estudiat les dues temperatures baixes per separat, corresponents a 25 i 40°C.



*Gràfic 14. Termograma de les temperatures de 25 i 40°C on es poden observar processos de fusió-recristal·lització*

En aquestes dues temperatures s'observen processos de fusió-recristal·lització, traduït en el gràfic com un esglaó en el pic. Això significa que els primers cristalls que fonen tornen a recristal·litzar, augmentant d'aquesta manera la seva estabilitat tèrmica.

A continuació es mostra la comparativa entre les quatre temperatures de mescla (gràfic 15).



**Gràfic 15. Termograma comparatiu entre fases insolubles a les diferents temperatures de mescla per un mateix dia**

Tal i com es pot observar al gràfic 15, hi ha diferències notables en els pics de les diferents temperatures. Es pot observar com en les temperatures altres, corresponent als valors de 60 i 80°C, no es produeix el fenomen de la fusió-recristal·lització ja que no s'observen esglaons en els pics.

A la taula 6 es recullen els valors obtinguts corresponents a la temperatura de fusió, temperatura *onset*, amplada de pic i entalpia de fusió per les quatre temperatures de treball.

**Taula 6. Recull de les característiques estudiades a partir del termograma per DSC**

Mostra	$T_m$ (°C)	$T_{onset}$ (°C)	Amplada pic (°C)	$\Delta H_m$ ( $\frac{J}{g}$ )
<b>25°C</b>	231,3	213,3	15,4	72,9
<b>40°C</b>	229,7	216,3	14,7	82,2
<b>60°C</b>	227,4	216,9	13,4	93,7
<b>80°C</b>	229,7	219,6	8,6	92,6



Seguidament s'ha establert un estudi comparatiu entre els diferents valors obtinguts per les temperatures de síntesi de l'estereocomplex pels diferents paràmetres.

-Temperatura de fusió: els valors per les diferents temperatures de síntesi són força similars i no segueixen cap tendència, de manera que no se'n pot extreure cap evidència clara.

-Temperatura *onset*: És un valor de temperatura obtingut de forma matemàtica que expressa el valor d'inici de pujada de pic, és a dir, la temperatura per la qual els primers cristalls d'estereocomplex comencen a fondre. A partir de la taula 6 s'observa com aquest paràmetre augmenta amb la temperatura de síntesi, indicant que els primers cristalls que fonen ho fan a una temperatura *onset* major i que per tant disminueix la fracció de cristalls tèrmicament més inestables.

-Amplada de pic: comprèn l'interval de temperatures entre que comencen a fondre els primers cristalls i acaben de fondre els últims. A partir dels valors de la taula 6 s'observa com l'amplada disminueix amb l'augment de temperatura de síntesi, indicant que amb l'augment d'aquesta, hi ha menys diferències entre les qualitats dels diferents cristalls.

-Entalpia de fusió: implica l'energia necessària per fondre un gram de cristall d'estereocomplex. Aquest paràmetre és proporcional a la fracció cristal·lina sobre el total de la massa i, a l'augmentar la temperatura de síntesi, augmenta el percentatge de fase cristal·lina. A 80°C, al haver-hi més mobilitat, algunes fases amorfes poden acabar cristal·litzant en fase d'estereocomplex. Aquest índex de la qualitat dels cristalls està estretament lligat amb les propietats tèrmiques de l'estereocomplex.

## 5.6. Fotografies amb microscopi electrònic de rastreig (SEM)

En relació a la caracterització del procés d'estereocomplexació a partir del microscopi electrònic de rastreig, s'han realitzat per a cada temperatura a la concentració de 10 g/mol, dues fotografies, a 1500 i a 5000 augments. Posteriorment, també s'han fotografiat partícules de material a una concentració del 20% per estudiar la morfologia d'aquestes com a influència en la formació de gel.

En relació amb la morfologia de les partícules, s'ha tingut en compte la porositat, la mida i com de homogènia és la mescla, i s'ha realitzat un estudi comparatiu per detectar possibles tendències en funció de la temperatura. Referent a la mida, s'han pres les dimensions de deu partícules de cada temperatura i s'ha calculat el diàmetre mitjà tenint en compte l'escala utilitzada en cada fotografia.

$$\frac{\sum_{i=1}^{10} D_i}{10} \quad \text{Eq. 6}$$

On el diàmetre de les partícules està expressat en micròmetres.

- 1) Concentració al 10%

A 25°C

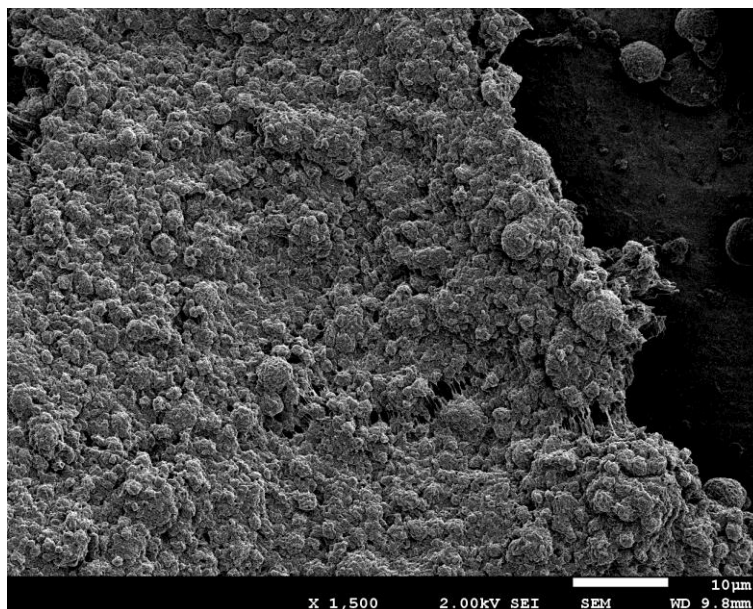
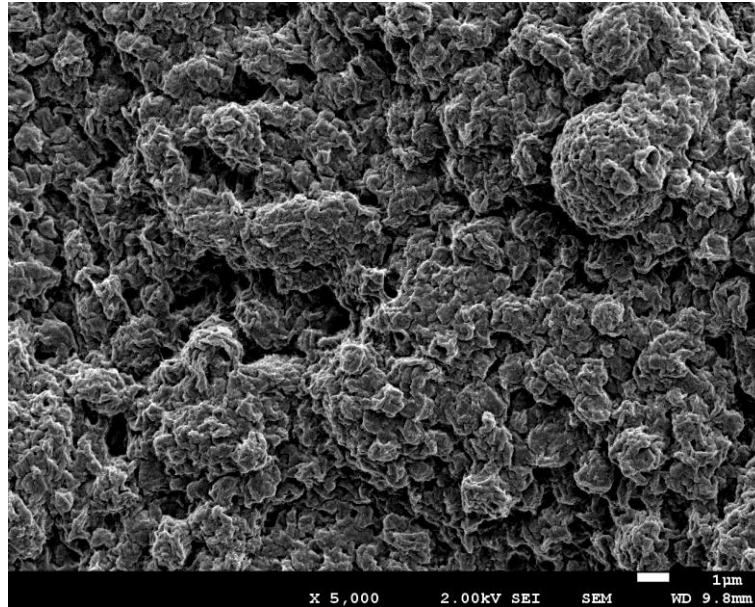


Figura 28. Partícules de PLA estereocomplexat al 10% a 25°C a 1500 augments

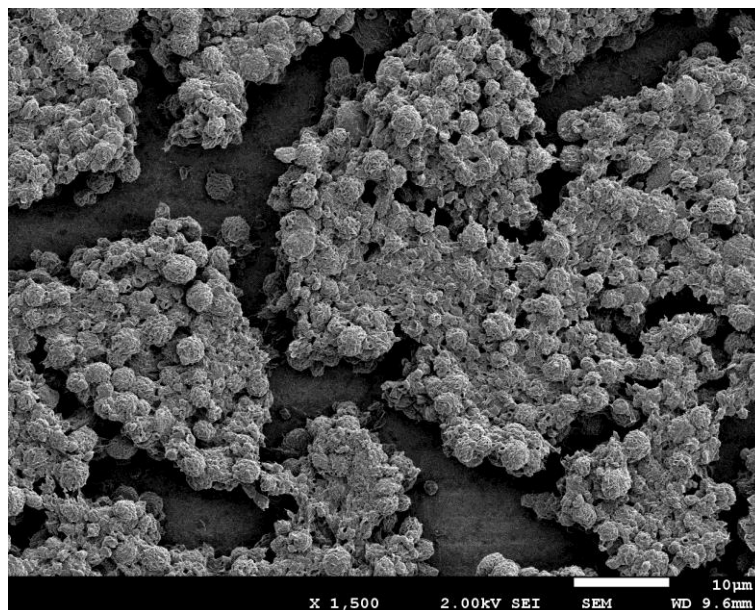


*Figura 29. Partícules de PLA estereocomplexat al 10% a 25°C a 5000 augments*

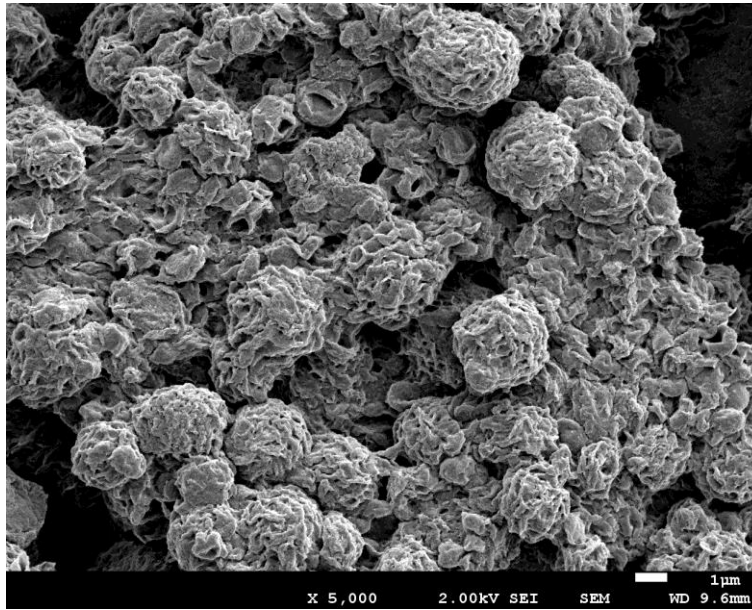
Tal i com es pot observar a les figures 28 i 29, les partícules de PLA estereocomplexat a 25°C estan poc definides i molt compactades entre elles mateixes. La mescla presenta una distribució de radis força elevada, sent el diàmetre mig aproximadament de 2,8 µm.

La superfície de les partícules és molt rugosa, indicant que s'ha evaporat el dioxà a través dels porus.

40°C



*Figura 30. Partícules de PLA estereocomplexat al 10% a 40°C a 1500 augments*

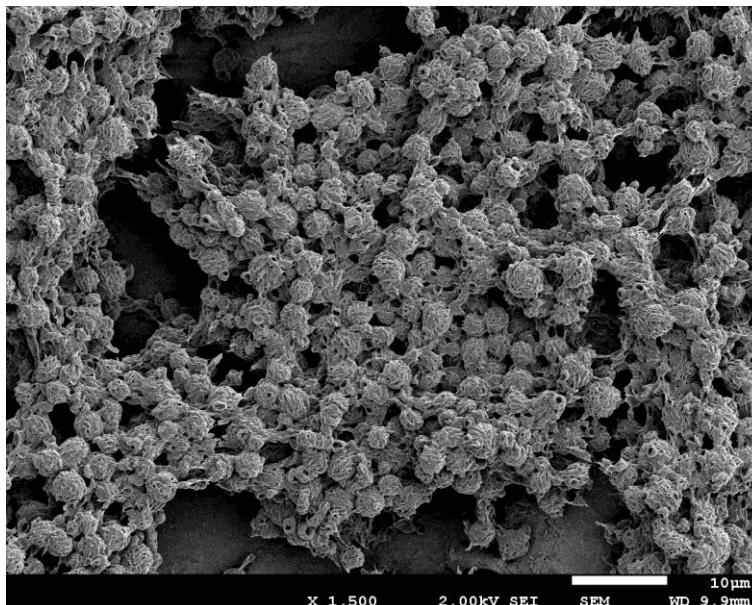


*Figura 31. Partícules de PLA estereocomplexat al 10% a 40°C a 5000 augments*

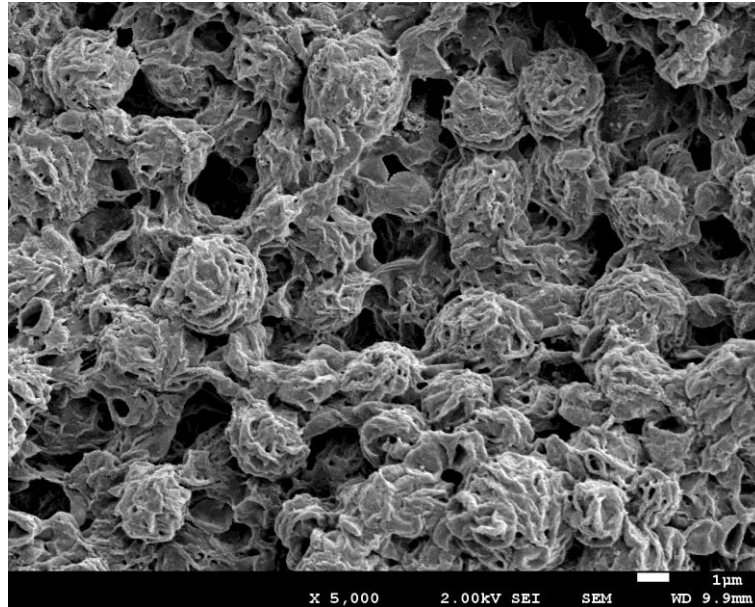
En aquesta nova situació, les partícules de PLA estereocomplexat estan més definides i presenten un nivell de compactació inferior. El diàmetre mig calculat per a deu partícules de 3,2 µm.

En relació a la superfície, l'aspecte segueix sent rugós i d'una elevada porositat.

60°C



*Figura 32. Partícules de PLA estereocomplexat al 10% a 60°C a 1500 augments*

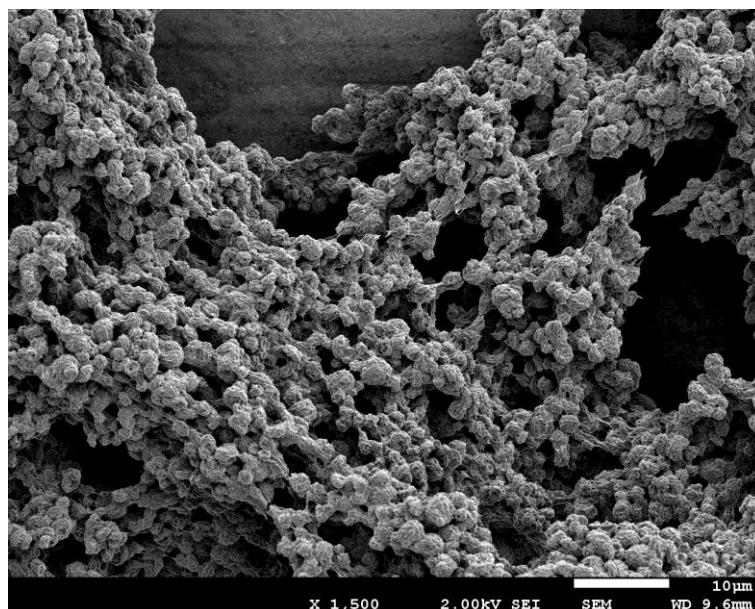


*Figura 33. Partícules de PLA estereocomplexat al 10% a 60°C a 5000 augments*

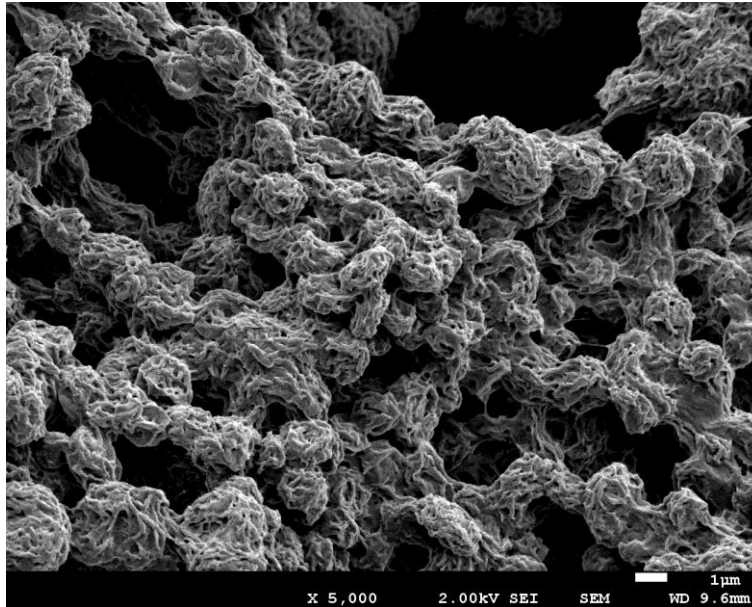
A la temperatura de 60°C, el nivell de compactació disminueix en gran mesura, deixant veure les partícules amb una forma lleugerament més esfèrica. La distribució de radis és menor en aquesta situació, i el diàmetre mig calculat de 3,4 µm.

En relació a la superfície de les partícules, la rugositat ha disminuït, però continua presentant aquest traçat a causa de l'evaporació del dissolvent.

### 80°C



*Figura 34. Partícules de PLA estereocomplexat al 10% a 80°C a 1500 augments*

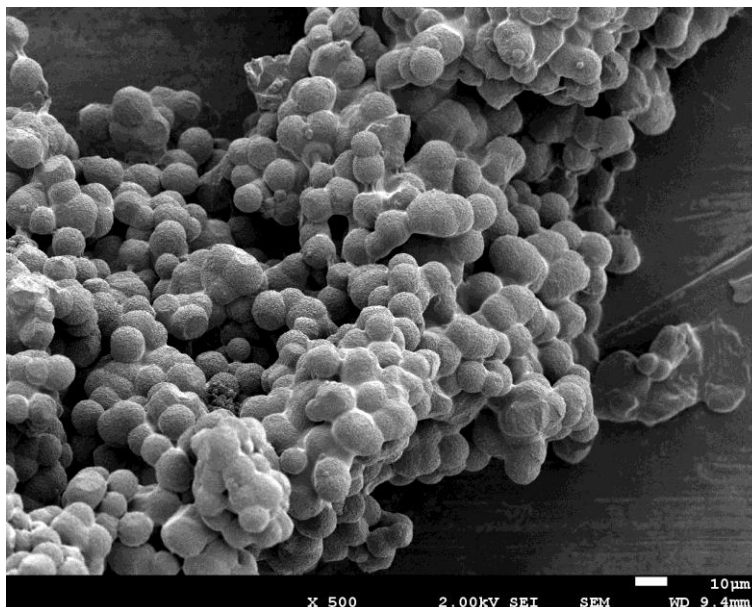


*Figura 35. Partícules de PLA estereocomplexat al 10% a 80°C a 5000 augments*

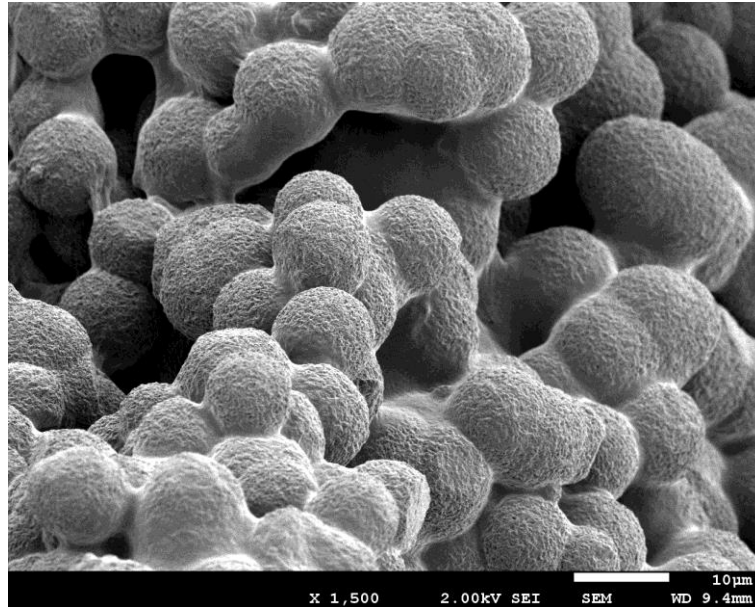
A la temperatura de 80°C les partícules presenten un grau d'esfericitat força elevat i les partícules estan molt poc compactades entre elles. A més a més, els diàmetres són molt més homogenis, donant un valor de 2,6 µm. La rugositat superficial ha disminuït.

2) 20 g/mol

25°C



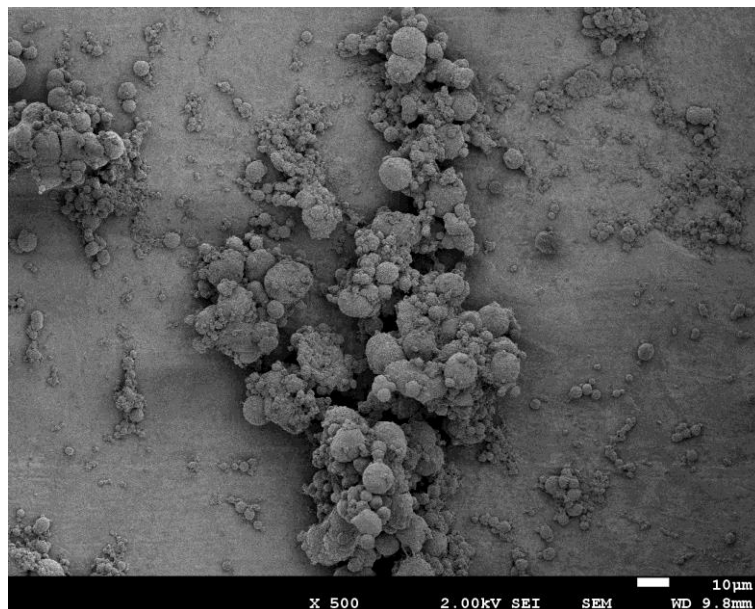
*Figura 36. Partícules de PLA estereocomplexat al 20% a 25°C a 500 augments*



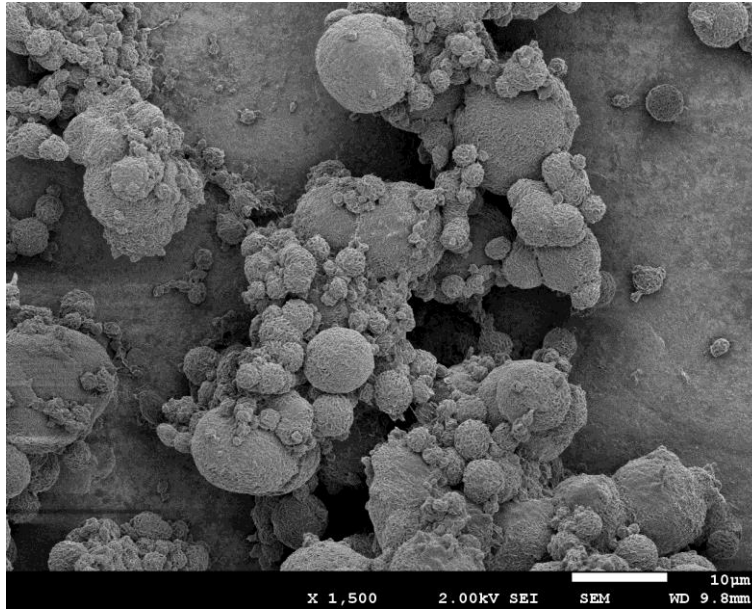
*Figura 37. Partícules de PLA estereocomplexat al 20% a 25°C a 1500 augments*

En aquesta nova concentració les partícules presenten un aspecte molt més esfèric a causa de la seva superfície poc porosa i les partícules estan menys compactades entre elles.

40°C



*Figura 38. Partícules de PLA estereocomplexat al 20% a 40°C a 500 augments*

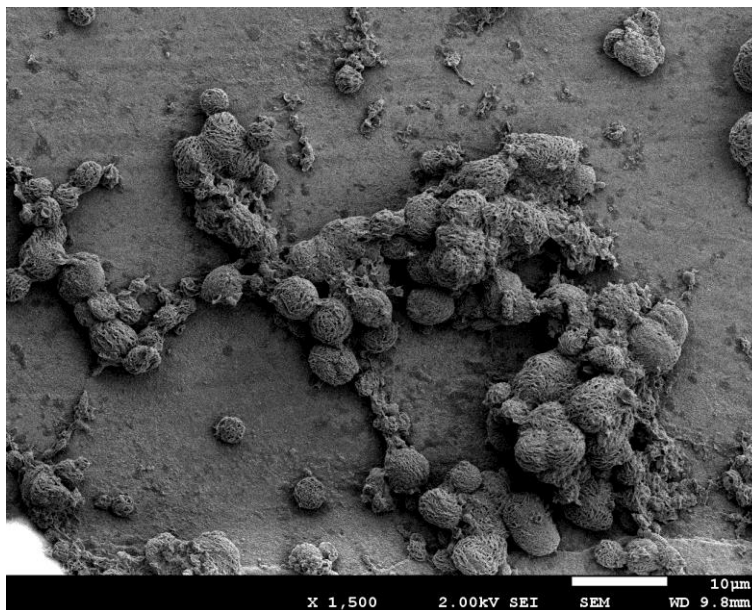


*Figura 39. Partícules de PLA estereocomplexat al 20% a 40°C a 1500 augments*

A 40°C les partícules presenten una distribució molt àmplia de radis, dificultat en gran mesura l'obtenció d'un valor prou significatiu. La rugositat superficial segueix sent elevada a causa de l'elevada concentració en dissolució.

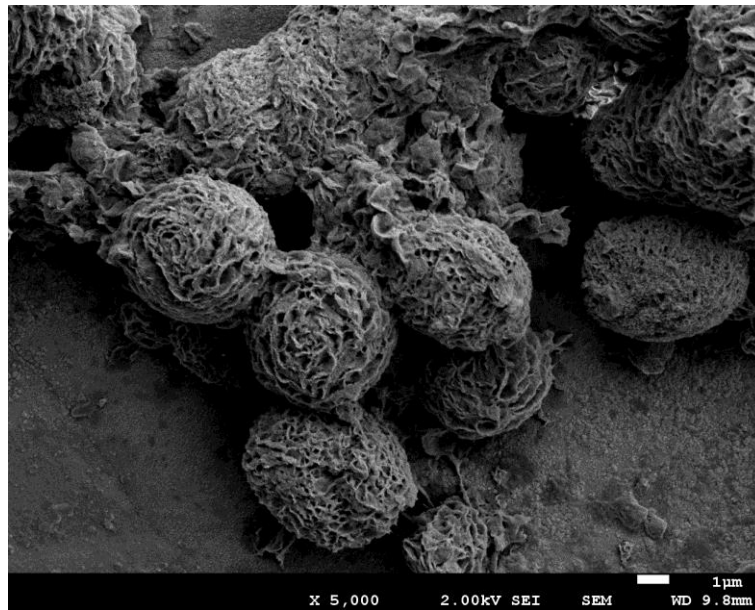
### 80°C

En aquesta temperatura no es disposen de fotografies a 500 augments, de manera que s'han efectuat a 1550 i a 5000x.



*Figura 40. Partícules de PLA estereocomplexat al 20% a 80°C a 1500 augments*





*Figura 41. Partícules de PLA estereocomplexat al 20% a 80°C a 5000 augments*

En aquesta nova situació, les partícules presenten una forma força esfèrica i s'observa poca quantitat de partícules, molt ben definides i poc compactades entre elles.

A mode comparatiu, s'han establert uns criteris i s'ha realitzat l'estudi per a les quatre temperatures a la concentració al 10%.

- Porositat: aquest paràmetre disminueix amb la temperatura
- Dimensions de les partícules: aquest aspecte no mostra cap tendència en funció de la temperatura. Inicialment presenta una tendència creixent que disminueix quan assoleix la temperatura de 80°C.
- Homogeneïtat de les partícules: a mesura que la temperatura de síntesi augmenta, la distribució de mides disminueix, fent que les partícules siguin més homogènies.

En relació a l'estudi realitzat al 20%, s'observa que les partícules presenten una morfologia clarament diferenciada de la concentració al 10%. En la nova situació, les partícules són molt més voluminoses i presenten una esfericitat molt major. Al tenir la mescla una concentració per sobre del nivell crític [19], les partícules estan tant unides que el dissolvent no pot penetrar amb tanta facilitat a l'interior i per aquest motiu presenten una superfície amb una rugositat molt menor i una mida de partícula superior que per concentracions menors.

## 5.7. Vicat-B

En relació a la caracterització del PLA estereocomplexat a partir de la temperatura de Vicat, s'ha realitzat una primera comparativa entre L-PLA amorf i L-PLA semicristal·lí i a continuació s'ha estudiat la influència de la temperatura en la fase insoluble de les mostres dissenyades a les quatre temperatures de mescla.

*Taula 7. Comparativa de la temperatura de Vicat per la fase amorfa i semicristal·lina del L-PLA*

Mostra	Temperatura de Vicat-B (°C)
L-PLA amorf	60
L-PLA semicristal·lí	90-100

A partir dels resultats observats de la taula 7 s'observa que la fase semicristal·lina del L-PLA presenta una temperatura de Vicat-B superior a la fase amorfa, indicant una major resistència tèrmica a causa dels cristalls formats.

En relació a l'estudi de la influència de la temperatura en les propietats termomecàniques del PLA estereocomplexat, s'ha realitzat un sinteritzat per obtenir la proveta utilitzada en la caracterització.

Inicialment cal obtenir pols de la fase insoluble per a cada temperatura. Un cop compactada es sinteritza, que consisteix en tractar tèrmicament el material compactat per sota de la temperatura de fusió per tal d'augmentar la seva resistència mecànica a partir de l'adhesió de les partícules. Les condicions de treball del sinteritzat han sigut de 200°C (sent la temperatura de fusió dels cristalls d'estereocomplex d'aproximadament 230°C) i a la pressió de 200 bars.

Establint la comparativa entre les diferents temperatures de treball, s'ha estructurat l'estudi segons el temps de compressió de la proveta sinteritzada i el valor de la temperatura de Vicat-B, que correspon a una càrrega de 5 kg. Els valors obtinguts han sigut els següents:

*Taula 8. Valors obtinguts en la realització del Vicat-B sobre provetes de la fase insoluble per a les quatre temperatures*

Mostra	Temps de compressió (min)	Temperatura de Vicat-B (°C)
25°C	6	125
40°C	6	131
60°C	12	140
80°C	-	-

A partir de la taula 8 es pot observar com a mesura que augmenta la temperatura de síntesi, augmenta la temperatura de Vicat, de manera que la proveta presenta una major estabilitat tèrmica. En relació a la temperatura de 80°C, no s'ha pogut sinteritzar la proveta perquè transcorregut un temps de compactació, el material seguia en pols per l'alta estabilitat tèrmica dels cristalls i per tant no s'ha pogut obtenir el valor tèrmic corresponent. Això és a causa de la baixa proporció de fase amorfa, de manera que pràcticament no hi ha estat fos o semi-fos a la temperatura de sinteritzat i per tant no arriba a produir-se l'adhesió de les partícules.

Aquest augment de la temperatura de Vicat-B per a les diferents mostres està lligat a la qualitat dels cristalls formats. A mesura que augmenta la temperatura, els cristalls d'estereocomplex són cada vegada més homogenis, i això es veu traduït en una major estabilitat tèrmica.

## 6. Planificació

S'estipula que la durada del projecte serà d'aproximadament quatre mesos si no es pateix cap imprevist. S'han diferenciat dues fases en les que estructurar el treball:

Etapa de recopilació d'informació a partir d'antecedents en relació amb el PLA. Aquesta fase implica conèixer quins són els descobriments i projectes més recents en relació amb el PLA i la formació de cristalls d'estereocomplex a partir de PLA.

Etapa experimental. Aquí es desenvolupa el mètode a nivell de laboratori d'acord amb els objectius fixats i seguint les referències vistes en l'etapa teòrica de recopilació d'informació. Inclou l'evolució del treball amb la finalitat de generar unes conclusions que aportin informació a la comunitat científica en relació amb l'estereocomplexació del poli(àcid làctic).

A continuació (taula 9), s'ha generat un diagrama de Gantt amb les etapes i durades previstes de les activitats on s'inclouen les dues etapes mencionades anteriorment.

Recopilació d'antecedents: s'estima que la durada d'aquesta fase és d'aproximadament el primer més del projecte.

Estudi de material i equipament necessaris: s'ha considerat que a mitjans del primer més ja es té una idea del procediment experimental a seguir. Amb això, es fa un estudi de l'estoc disponible per dur a terme el projecte i es compren els reactius i materials que no es disposin.

Demanda de productes i material: s'ha considerat que la demanda dels productes es pot fer de forma continuada i tant bon punt es coneguin els materials que falten. Per altra banda, s'ha deixat un marge de tres setmanes per acabar d'adquirir els últims equipaments.

Procediment experimental: inclou totes les fases del mètode utilitzat. S'ha estipulat la seva durada en funció del temps que tarden les temperatures a estabilitzar la formació de precipitats d'estereocomplex.

Caracterització: inclou les tècniques de DSC, IR, SEM i Vicat-B. S'ha calculat que la durada màxima per aquesta activitat és de dues setmanes.

Finalment, s'ha considerat una durada de quatre setmanes aproximadament per redactar els antecedents estudiats, degudament referenciats, els resultats obtinguts i les conclusions extretes a partir d'aquests.

*Taula 9. Diagrama de Gantt del projecte*

Activitat/setmana	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Recopilació d'antecedents	■	■	■	■														
Estudi de material i equipament necessari			■	■	■	■	■											
Demanda de productes i material			■	■	■	■	■	■	■	■								
Procediment experimental											■	■	■	■				
Caracterització															■	■		
Redacció de la memòria															■	■	■	■

## 7. Avaluació econòmica

En aquest apartat s'han considerat els costos associats als materials de laboratori i maquinària utilitzats i les despeses salarials dels implicats en el projecte. En consonància, s'ha elaborat una fitxa estimativa dels costos parcials i totals de tots els aspectes mencionats [26].

<b>Reactius líquids</b>	<b>Quantitat (L)</b>	<b>Preu (€/L)</b>	
1,4-dioxà	1	55	
Cloroform	1	35	
	<b>Total</b>	90	€

<b>Reactius sòlids</b>	<b>Quantitat (g)</b>	<b>Preu (€/kg)</b>	
L-PLA	50	2,5	
D-PLA	50	5	
	<b>Total</b>	0,375	€

<b>Equipament de laboratori</b>	<b>Quantitat (unitats)</b>	<b>Preu (€/unitat)</b>	
Caixa pipetes Pasteur	1	15	

<b>Caracterització</b>	<b>Quantitat (unitats)</b>	<b>Preu (€/unitat)</b>	
DSC	12	50	
Fotografies SEM	16	20	
	<b>Total</b>	920	€

<b>Salaris</b>	<b>€/hora</b>	<b>hores treballades</b>	<b>Total (€)</b>	
Enginyer químic sènior	25	300	7500	
Enginyer químic junior	15	600	9000	
		<b>Total</b>	16500	€

<b>TOTAL</b>			<b>17525,375</b>	<b>€</b>
--------------	--	--	------------------	----------

## 8. Avaluació d'impacte ambiental

Tenint en compte l'objectiu perseguit al llarg del projecte, es pretén que l'impacte ambiental que suposa la realització del projecte sigui mínima. Amb això, s'ha estudiat quines implicacions amb l'entorn hi ha per les diferents fases del projecte. Aquest s'ha estructurat en dues fases: una primera fase teoria d'obtenció d'informació i una segona que consisteix en la realització del procediment experimental a nivell de laboratori.

En la fase de recopilació d'antecedents, no s'ha generat cap mena d'impacte ambiental ja que les activitats que compren no impliquen l'ús de material i per tant no cal procurar per la seva gestió.

En la fase experimental al laboratori, s'utilitza material i reactius que poden generar impacte ambiental. S'ha estudiat exhaustivament de quina manera afecten a l'entorn cada un d'ells i la manera en com s'han de gestionar per minimitzar els riscos.

-Emissions de vapors:

La manipulació d'ambdós dissolvents es realitza de forma segura a la cambra de flux laminar, de manera que l'exposició als vapors despresos per les persones és pràcticament nul. Per altra banda, la campana d'extracció de vapors emet els productes volatilitzats a l'atmosfera, sent els valors límits ambiental permessos segons l'INSHT [27] pel dioxà i pel cloroform de 20 i 2 ppm, respectivament. La quantitat emesa de producte a l'atmosfera és:

Tenint en compte que el volum d'aire on s'emeten els vapors correspon al volum que ocupa l'edifici H de la UPC (ETSEIB) ja que es on es realitza l'emissió de vapors i aquest presenta unes mides de 23801,42 m<sup>2</sup> construïts [28] de superfície per 45 metres d'alçada, s'obté, considerant l'ús d'un litre de reactiu:

$$\frac{1000 \text{ mL}}{23801,42 \text{ m}^2 \cdot 45 \text{ m}} = 0,0009 \text{ ppm de dioxà}$$

Com que s'ha utilitzat el mateix volum de cloroform, les emissions a l'atmosfera són les mateixes. En cap dels dos casos es supera el valor límit permès, així que la realització del procés experimental no és perillosa.

-Reactius sòlids utilitzats: el PLA i per tant també el PLA estereocomplexat és un material biodegradable de manera que pot ser eliminat de forma comuna.

-Material de vidre utilitzat: les pipetes Pasteur utilitzades i possibles recipients que s'hagin trencat, s'han de llençar al contenidor habilitat adequat per tal que aquest sigui eliminat quan s'hagi arribat al final del projecte.



## 9. Conclusions

En aquest treball s'ha determinat quina és la influència de la temperatura com a variable de procés en la formació de cristalls d'estereocomplex de PLA. S'ha comprovat que a baixa temperatura, la formació d'estereocomplex és més ràpida mentre que a alta temperatura, la qualitat dels cristalls és major.

Tal i com s'ha vist a partir de la calorimetria diferencial d'escombrat (DSC), s'ha pogut obtenir estereocomplex pur sense separació de fase cristal·lina entre L-PLA i D-PLA.

Segons els gràfics obtinguts de les proporcions de fase soluble i insoluble, s'ha observat que la temperatura òptima de producció d'estereocomplex es troba entorn els 40°C, ja que la formació es produeix de forma casi immediata al mesclar els dos enantiòmers.

En relació a l'estudi cinètic de formació d'estereocomplex a temperatures de síntesi elevades, s'observa un període d'inducció que s'explica per una certa dificultat de generació de nuclis de cristal·lització. Un cop obtinguts, el creixement cristal·lí és coherent amb la temperatura.

Paral·lelament a la caracterització de la fase insoluble, s'ha determinat per espectroscòpia IR i DSC que no hi ha formació d'estereocomplex en la fase soluble per una evaporació ràpida del dioxà a una temperatura inferior a l'interval tèrmic crític de formació d'estereocomplex, el qual es troba per sobre de les temperatures de 150-170°C.

Per altra banda, s'ha vist que a l'augmentar la temperatura de mescla dels dos enantiòmers, augmenta la qualitat dels cristalls, significat una major estabilitat tèrmica que per a temperatures menors. En consonància amb la caracterització dels cristalls d'estereocomplex per DSC, a mesura que s'augmenta la temperatura de mescla, els cristalls esdevenen cada vegada més homogenis i de major qualitat, idea traduïda en un augment de l'energia necessària per fondre un gram de cristall d'estereocomplex.

Per Vicat-B s'ha observat que per a temperatures de mescla altes, els cristalls presenten una temperatura de Vicat superior, indicant que els cristalls són d'una major qualitat. Amb els resultats obtinguts a partir d'aquestes dues tècniques (DSC i Vicat-B) es pot concloure que a l'augmentar la temperatura de síntesi, s'augmenten les propietats termomecàniques dels cristalls d'estereocomplex.

No s'han pogut obtenir mostres sinteritzades (200°C) per una temperatura de mescla de 80°C perquè la fase amorfa es troba en baixa proporció i les partícules no poden adherir-se.

Amb tot això, es pot afirmar que el PLA estereocomplexat pot ser una bona alternativa al PLA verge per aplicacions en les que es requereixin elevades propietats tèrmiques, a banda d'algunes millores en propietats mecàniques que aporta el fenomen de l'estereocomplexació.

Part d'aquest treball s'ha presentat com a comunicació científica al IX Congreso de Jóvenes Investigadores en Polímeros - Tarragona 2017, amb el títol: INFLUENCE OF TEMPERATURE ON POLY(LACTIC ACID) STEREOCOMPLEX FORMATION. Els resultats del treball van ser defensats pel doctorant Marti Hortós Lobera.

## 10. Agraïments

Agraeixo en primer lloc a la meva família per brindar-me l'oportunitat de poder haver estudiat el grau en enginyeria química i en conseqüència la realització d'aquest treball. A més a més, pel suport moral transmès al llarg d'aquest.

Al meu professor del treball Jordi Bou Serra, per la seva predisposició al treball i a la feina ben feta, sobretot per la facilitat amb què m'ha ofert material i equipament per poder realitzar l'estudi.

Al doctorant Martí Hortós Lobera les hores dedicades al meu aprenentatge en relació al PLA i l'amabilitat i confiança que m'ha transmès al llarg d'aquest treball. N'extrec molt més de la seva persona apart d'algú amb projecció de futur i compromès amb la feina: un bon amic.

Als meus companys del grau d'enginyeria química de l'ETSEIB, per la motivació i comprensió que m'han donat i permès tirar endavant amb els meus propòsits en tot moment. Amb ells he compartit molt més que quatre anys d'aprenentatge i experiències professionals.

## 11. Referències

- [1] S. Muñoz-Guerra, Apunts de l'assignatura de Polímers a la Indústria, ETSEIB, UPC, 2017
- [2] [Buffalobeerbiochemist.com/Beer-science-lactobacillus-in-beer/](http://Buffalobeerbiochemist.com/Beer-science-lactobacillus-in-beer/) (Juny 2017)
- [3] Nomenclatura de química orgànica. Francisco González Alcaraz. Editorial de la Universidad de Murcia, 1991. ISBN: 8476842422. Pàg. 612).
- [4] <https://www.total-corbion.com/products/processing-pla/> (Juny 2017)
- [5] Hideto Tsuji, *Macromol. Biosci.* 2005, 5, 569–597
- [6] [http://www.lactic-acid.com/lactic\\_acid\\_in\\_non-food.html](http://www.lactic-acid.com/lactic_acid_in_non-food.html) (Maig 2017)
- [7] Stevens, M. P. *Polymer Chemistry an Introduction* 3rd ed. Oxford University Press, NY, 1999, Chapter 3
- [8] [http://www.eis.uva.es/~biopolimeros/monica/aplicaciones\\_del\\_pla.htm](http://www.eis.uva.es/~biopolimeros/monica/aplicaciones_del_pla.htm) (Juny 2017)
- [9] [https://en.wikipedia.org/wiki/Polylactic\\_acid#Applications](https://en.wikipedia.org/wiki/Polylactic_acid#Applications) (Juny 2017)
- [10] <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15997437> (Maig 2017)
- [11] D. Grenier, R. E. Prud'homme, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 1984, 22, 577.
- [12] Y. Ikada, K. Jamshidi, H. Tsuji, S.-H. Hyon, *Macromolecules.* 1987, 20, 904.
- [13] T. Okihara, M. Tsuji, A. Kawaguchi, K. Katayama, H. Tsuji, S.-H. Hyon, Y. Ikada, *J. Macromol. Sci., -Phys.* 1991, B30, 119.
- [14] H. Tsuji, F. Horii, M. Nakagawa, Y. Ikada, H. Odani, R. Kitamaru, *Macromolecules* 1992, 25, 4114.
- [15] H. Tsuji, K. Ikarashi, N. Fukuda, *Polym. Degrad. Stab.* 2004, 84, 515.
- [16] G. Kister, G. Cassanas, M. Vert, *Polymer* 1998, 39, 267.
- [17] J. Zhang, H. Sato, H. Tsuji, I. Noda, Y. Ozaki, *J. Mol. Struct.* 2005, 735, 249.
- [18] D. Brizzolara, H. J. Cantow, R. Muñlhaupt, A. J. Domb, *J. Computer-Aided Mater. Design* 1996, 3, 341.

- [19] H. Tsuji, F. Horii, S.-H. Hyon, Y. Ikada, *Macromolecules*. 1991, 24, 2719.
- [20] H. Tsuji, Y. Ikada, *Polymer* 1999, 40, 6699.
- [21] H. Tsuji, Y. Tezuka, *Biomacromolecules* 2004, 5, 1181
- [22] T. Okihara, M. Tsuji, A. Kawaguchi, K. Katayama, H. Tsuji, S.-H. Hyon, Y. Ikada, *J. Macromol. Sci., -Phys.* 1991, B30, 119.
- [23] L. Cartier, T. Okihara, B. Lotz, *Macromolecules* 1997, 30, 6313.
- [24] H. Tsuji, S.-H. Hyon, Y. Ikada, *Macromolecules* 1992, 25, 2940.
- [25] Stokes, Debbie J. (2008). *Principles and Practice of Variable Pressure Environmental Scanning Electron Microscopy (VP-ESEM)*. Chichester: John Wiley & Sons. ISBN 978-0470758748
- [26] <https://www.sigmaaldrich.com/spain.html> (Juny 2017)
- [27] [http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/LEP%20\\_VALORES%20LIMITE/Valores%20limite/Limites2015/Limites%20de%20exposicion%202015.pdf](http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/LEP%20_VALORES%20LIMITE/Valores%20limite/Limites2015/Limites%20de%20exposicion%202015.pdf) (Juny 2017)
- [28] <https://www.upc.edu/patrimoni/infraestructures/edificis-upc/directori-edificis/edificis-a-barcelona/edificis-i-pavellons-vinculats-a-lescola-tecnica-superior-denginyeria-industrial-de-barcelona-etseib/edifici-h> (Juny 2017)

JIP  
2017

IX CONGRESO DE JOVENES  
INVESTIGADORES EN POLIMEROS

5-8 de JUNIO de 2017. HOTEL GRAN PALAS.  
PLATJA DE LA PINEDA. TARRAGONA

# LIBRO DE RESÚMENES



G E P

25



UNIVERSITAT  
ROVIRA I VIRGILI



Diputació Tarragona

METTLER TOLEDO

## INFLUENCE OF TEMPERATURE ON POLY(LACTIC ACID) STEREOCOMPLEX FORMATION

M Hortós<sup>1,2</sup>, M Viñas<sup>1</sup>, S Espino<sup>2</sup>, JJ Bou<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universitat Politècnica de Catalunya/ETSEIB/Departament d'Enginyeria Química. Avinguda Diagonal, 647, Barcelona 08028

<sup>2</sup> Ercros S.A., Departamento de I+D. Avinguda Diagonal, 595, Barcelona 08028

[mhortos@ercros.es](mailto:mhortos@ercros.es)

Poly(lactic acid), or PLA, is a family of linear thermoplastic polyesters that has experienced strong market growth over the past decade. The enthusiasm for PLA originates from its biobased nature, its good properties [1,2] and its biodegradability [3]. However, some of PLA deficiencies such as low thermal resistance and low melt strength have limited the use of this polymer in some applications. It is noteworthy that the lactic acid monomer has two stereo-isomers (L and D) that can be polymerized respectively into PLLA and PDLA, and additionally blending of PLLA and PDLA can lead to the formation of a "stereocomplex" (or sc-PLA) which has a distinct crystalline structure from that of the homopolymers. This crystalline form has a melting point 50°C greater than the crystalline PDLA or PLLA forms, thus it has by itself an interest in terms of heat resistance. However, in bulk blending, when the molecular weights of PLA reach a critical value (such as 60 kg/mol for the linear PLLA/PDLA blends), both PLA homochiral and stereocomplex crystallites would develop, and the phase separation between PLLA and PDLA occurs [4,6]. PLA stereocomplexation could take place in the absence of a solvent (in bulk: crystallization from the melt or during polymerization), or in the presence of solvent (in solution) [5]. This work studies and describes a way for inducing PLA stereocomplexation by solution blending. Particular emphasis will be on the influence of temperature on sc-PLA formation by precipitation in solution.

The objective of this work was to obtain a high molecular weight sc-PLA by precipitation after blending PLLA and PDLA in dioxane at different mixing temperatures without observing crystal phase separation between both homocrystals, PLLA and PDLA. The hypothesis contemplated was that at higher temperatures the chain mobility increases and thus it is possible to obtain a pure PLA stereocomplex.

Both PLLA and PDLA used in the experiment were high molecular weight polymers (145 and 120 kg·mol<sup>-1</sup>, respectively). They were dissolved in dioxane initially at 10 g/dL at a polymer mixing ratio 1:1 at different mixing temperatures (25, 40, 60 and 80°C) during 16 days. 2 mL aliquot was taken daily and centrifuged for one hour to separate the insoluble phase, which was thought it was the sc-PLA, prior to its characterization.

The chemical structure was evaluated by IR after and before mixing, the molecular weight of both PLLA and PDLA by GPC, the system turbidity using a colorimeter and finally the evolution of the stereocomplexation process by Differential Scanning Calorimetry (DSC).

The results showed that the turbidity of the system increases faster at higher temperatures. This phenomenon could be explained by the fact that stereocomplex formation is more favourable at high temperatures.

Regularly, after the aliquot centrifugation, the insoluble part is weighted and a kinetic profile could be plotted as in Figure 1, which corresponds to the experiment at 60°C. It shows the evolution of both phases, soluble and insoluble, upon the mixing time.

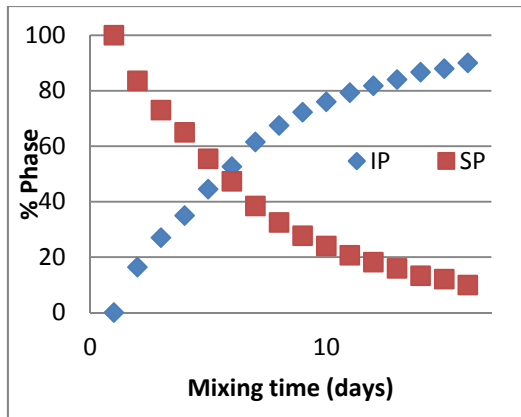


Figure 1: Phase evolution vs mixing time at 60°C

The insoluble phase (IP) increased over the mixing time. It reached the value of 90% of the total mass in 16 days. To characterize the quality of the product it is important to analyse the thermal behaviour of the sample by DSC.

As a typical example, Figure 2 shows the thermogram of the insoluble phase at 60°C after 9 days of mixing time. It can be observed that only stereocomplex crystallites were formed. No endothermic fusion peak related to homo PLA crystallites was observed.

The crystalline melting temperature of the PLLA or PDLA (pure enantiomeric chains) is 177°C, while stereocomplex melts at 225°C.

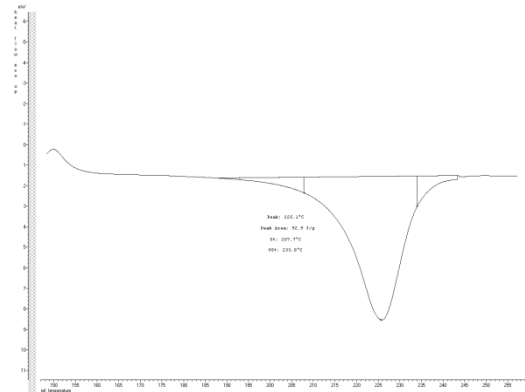


Figure 2: Thermogram of IP, 9 days, 60°C

To sum up, it also is possible to obtain only stereocomplex crystallites with high molecular weight PLLA and PDLA by precipitation from the solution of them. Increasing the mixing temperature improves the formation of sc-PLA in terms of both kinetics and degree of crystallinity.

#### ACKNOWLEDGMENT

*This work has been partially financed by Generalitat de Catalunya within the Industrial PhD Programme.*

#### REFERENCES

- [1] B Seifert, P Romaniuk, T Groth. *Biomaterials*, **1997**, 18:1495, 502.
- [2] N Ignjatovic', V Savic', S Najman, M Plavšić', Uskokovic' D. *Biomaterials*, **2001**, 22:571, 5.
- [3] QS Sun, J Dong, ZX Lin, B Yang, JY Wang. *Biopolymers*, **2005**, 78:268, 74.
- [4] H Tsuji, S.H Hyon, and Y Ikada. *Macromolecules*, **1991**, 24(20), 5657.
- [5] H Tsuji, J. *Macromol. Biosci.*, **2005**, 5, 569–597.
- [6] L Bouapao, and H Tsuji, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2009**, 210, 993-1002.