

Síntesis y caracterización del ácido poliláctico (PLA) mediante policondensación asistida por radiación microondas a partir de ácido L-láctico comercial.

A. Guzmán D.¹, L. Arana O.²

(Recibido 6/06/2015 / Aceptado 8/07/2015)

RESUMEN

En este trabajo se realizó la síntesis del polímero biodegradable ácido poliláctico (PLA) a partir del ácido L-láctico al 85% de pureza, utilizándose como catalizador óxido de zinc (ZnO) y anhídrido maleico como cocatalizador, mediante policondensación asistida por microondas, presión reducida y agitación magnética; obteniéndose un polímero sólido, termoplástico rápidamente. Se realizó la caracterización del PLA mediante FTIR-ATR, UV-Vis, FRX, Dureza Shore A y refractometría óptica.

Palabras clave: PLA, ácido poliláctico, policondensación asistida por microondas, biodegradable, renovable.

Synthesis and characterization of the polylactic acid by means of polycondensation attended via radiation microwaves from commercial L-lactic acid

ABSTRACT

In this work, the synthesis of the biodegradable polymer, polylactic acid (PLA) from L-lactic acid 85% was realized, using zinc oxide (ZnO) as catalyst, and maleic anhydride as co-catalyzer, through microwave assisted polycondensation process, vacuum and magnetic stirring; a solid, thermoplastic solid polymer was obtained quickly. The characterization of the PLA was performed with FTIR-ATR, UV-Vis, XRF, Shore A hardness and optic refractometry.

Keywords: PLA, polylactic acid, microwave assisted polycondensation, biodegradable, renewable.

¹ Laboratorio de Química Cuántica y Nuevos Materiales. D.A. Físicoquímica, FQIQ, UNMSM. E-mail: aldo.guzman@unmsm.edu.pe

² Facultad de Ciencias Naturales y Matemática, UNFV. E-mail: luisaromarana@gmail.com

INTRODUCCIÓN

Existen diferentes rutas de polimerización del ácido poliláctico y sus propiedades dependen en gran manera de los porcentajes y distribución de los dos estereoisómeros (ácido D-Láctico y L-Láctico).

El PLA de mayor peso molecular es obtenido por lo general mediante polimerización por apertura de anillo del dímero de dilactida, el cual es sintetizado por depolimerización del ácido láctico policondensado.

Ésta ruta es una reacción de dos pasos, la cual usualmente requiere pasos de purificación adicionales que conlleva a gran parte del costo final del producto. Es frecuente encontrar en diferentes publicaciones que la preparación de PLA de alto peso molecular por condensación directa no es factible debido a que el equilibrio de reacción en presencia de agua no favorece a la formación del polímero de alto peso molecular.

El PLA preparado por policondensación tiene bajo peso molecular y propiedades mecánicas pobres, lo cual lo hace inútil para muchas aplicaciones.

El interés comercial por resolver éste problema ha aumentado por la necesidad de mejorar el rendimiento de la producción del polímero; la policondensación asistida por solvente ha sido uno de los métodos para solucionar el problema^[1] y la policondensación del fundido (melt) seguida por la policondensación en estado sólido ha sido otro método^[2]. El tercer acercamiento para lograr el alto peso molecular del PLA es utilizar los grupos terminales de un prepolímero uniéndolos mediante una molécula agente de unión^[3].

Estos prepolímeros de ácido láctico pueden estar compuestos de un solo estereoisómero o la combinación de las unidades D y L en diferentes proporciones, o ácido láctico en combinación con otros hidroxiacidos o comonomeros di y multifuncionales. Si el ácido láctico es policondensado en presencia de monómeros difuncionales (p.e. dioles o diácidos), el prepolímero resultante tendrá

el mismo grupo final en cada final de cadena, lo cual indica que el prepolímero es un macrómerotelechelo^[4].

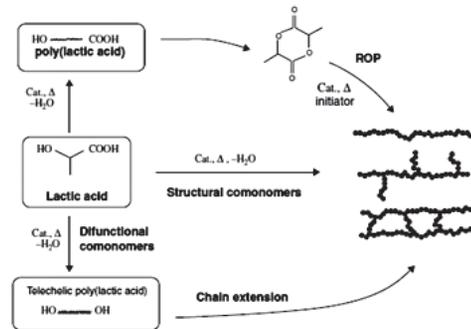
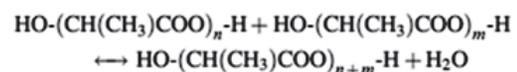


Figura 1: Obtención del PLA para diferentes rutas con alto peso molecular.

Polímeros de PLA mediante Policondensación:

Desde un punto de vista químico, el ácido láctico puede formar PLA mediante la reacción de los grupos hidroxilo y ácido carboxílico mediante eliminación de una molécula de agua durante la reacción de condensación, la reacción procede hacia la formación de productos:



Donde n y m son mayores o iguales a 1.

La remoción del agua es un factor determinante en la producción de PLA de alto peso molecular, debido al incremento de la viscosidad de la mezcla de reacción.

Mediante la aplicación de vacío, se puede lograr la remoción de agua. De todos modos, durante la policondensación del ácido láctico otra vía de reacción puede ocurrir, como la transesterificación, resultando en la formación de estructuras moleculares en forma de anillo de diferentes tamaños (G. M. Bohlmann et al. 2000). Estas reacciones tienen una influencia negativa en las propiedades del polímero. La formación de estas estructuras, como la lactida, disminuyen el peso molecular promedio del producto final y la eliminación de la lactida formada reduce el rendimiento del primer paso. La formación de láctida es inevitable, pero para

suprimir la formación de láctida y mejorar el rendimiento del primer paso de la reacción de policondensación del ácido láctico, se puede regresar la láctida a la mezcla de reacción. Un condensador de reflujo o una columna de rectificación colocada sobre la reacción puede usarse para reciclar la láctida hacia la mezcla de reacción. El uso de estabilizadores, como antioxidantes y compuestos fosforados puede reducir la formación de color [5].

Entre los diferentes materiales plásticos biodegradables, el ácido poliláctico (PLA) es el que mayor potencial posee como sustituto del plástico convencional, porque además de sus excelentes propiedades mecánicas y físicas, puede ser procesado por la maquinaria ya existente. El PLA es también un material muy versátil ya que puede ser elaborado con varias formulaciones para alcanzar la mayoría de especificaciones de los diferentes productos.

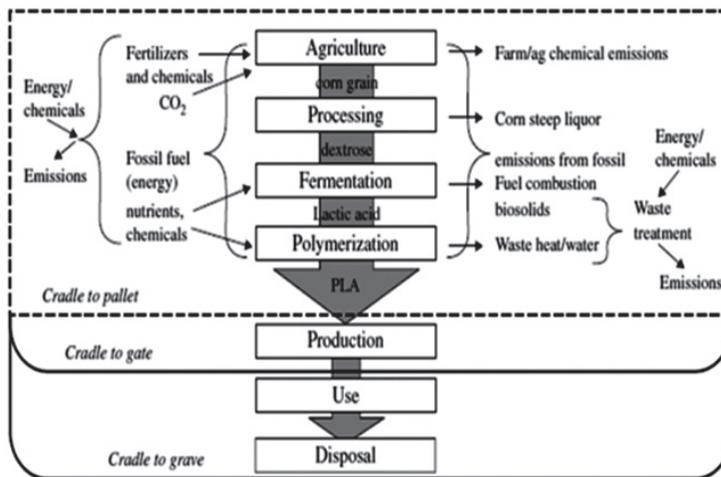


Figura 2: Ciclo de vida para la producción de PLA.

Las propiedades mecánicas del PLA dependen en gran medida del peso molecular obtenido, se ha demostrado que el PLA a partir de 20000Da tiene una temperatura de fusión de 178°C, la cual se mantiene a mayor peso molecular, variando en pocos grados centígrados, por otro lado, la cristalinidad

del polímero varía debido a que el PLA puede formar estructuras anilladas, cuando no presenta alineación, la cristalinidad del polímero es inversamente proporcional a su peso molecular, las propiedades de tensión, elongación, torsión e impacto son mayores en el PLA que no presenta estructuras anilladas [6]:

Sample	PLLA1		PLLA2		PLLA3	
Annealing at 105°C	no	yes	no	yes	no	yes
Molecular weight (Mv, Da)	23,000	20,000	58,000	47,000	67,000	71,000
Tm (°C)	178	178	179	180	181	178
Crystallinity (%)	9	70	9	52	3	45
Tensile properties						
Yield strength (Mpa)	-	-	68	68	70	70
Tensile strength (Mpa)	59	47	58	59	59	66
Yield elongation (%)	-	-	2.3	2.2	2.2	2
elongation at break (%)	1.5	1.3	5	3.5	7	4
Elastic modulus (Mpa)	3550	4100	3750	4050	3750	4150
Impact resistance						
Izod, Notched (KJ/M ²)	1.9	3.2	2.5	7	2.6	6.6
IZOD, UnNotched (KJ/M ²)	13.5	18	18.5	34	19.5	35

Figura 3: Propiedades mecánicas del PLA.

Síntesis y caracterización del ácido poliláctico (PLA) mediante policondensación asistida por radiación microondas a partir de ácido L-láctico comercial.

Las propiedades térmicas que presenta el PLA son únicas, tiene una transición vítrea entre 40 y 60°C, similares a las del Nylon 6,6; mientras que su punto de fusión está entre 180 y 120°C dependiendo del peso molecular, esto lo hace un polímero útil para la realización de fibras biodegradables en la industria textil y también para la realización de bolsas y láminas delgadas [6]:

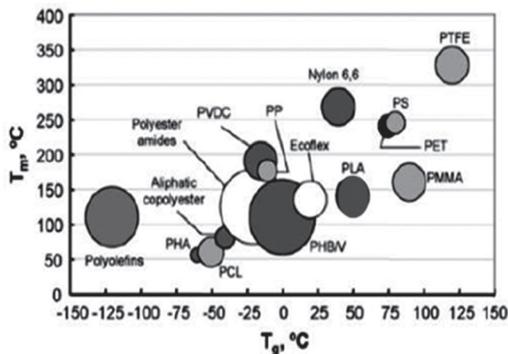


Figura 4: Temperaturas de fusión versus temperaturas de transición vítrea de diferentes polímeros y PLA.

II. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 MATERIALES

- Ácido láctico comercial (85% de pureza).
- Óxido de zinc.
- Anhídrido maleico.

2.2 REACTIVOS

- Balón de base plana de 250mL.
- Embudo de adición con línea de compensación.
- Conector de tres bocas esmeriladas 14/23 y 34/40.
- Columna de destilación.
- Beacker de 50mL.
- Luna de reloj.
- Espátula.
- Trampa para gases.
- Placas petri.

2.3 EQUIPOS

- Horno microondas Samsung.
- Bomba de vacío.

- Equipo de ultrasonido de 20MHz de 600W modelo GE600 con punta ultrasónica CV17.
- Equipo para microanálisis por fluorescencia de rayos X en energía dispersiva (FRX-ED) Amptek.
- Equipo espectrofotométrico UV-VIS génesis 10S.
- Espectrofotómetro FTIR-ATR Nicolet™ iS™ 10.
- Espectrofotómetro FTIR-ATR Perkin Elmer, Spectrum Two.
- Balanza analítica de cuatro decimales.
- Balanza digital de dos decimales.
- Durómetro Zwick 3114/5 (Shore A).
- Refractómetro AR-001 Abbe.

2.4 MÉTODO

Un sistema de destilación con columna, embudo de adición con línea de compensación para aislamiento selectivo del destilado, conector de tres bocas esmeriladas 14/23 y 34/40 para adición de reactivos, acople de termómetro y manómetro de presión negativa, con balón de 250 mL dentro de un horno microondas sometido a baja presión mediante una bomba de vacío y agitación magnética, se utilizó para la remoción de agua del ácido láctico comercial oligomerización y polimerización del ácido poliláctico.



Figura 5: Ilustración del sistema de polimerización del PLA.

Se realizó la destilación de 30mL de ácido láctico comercial al 85% utilizando el sistema instalado anteriormente, se disminuyó la presión hasta 75 mmHg a una temperatura menor a 120°C, regulada mediante irradiación de microondas durante 15 minutos, se recuperó el destilado y se realizó la medida de su índice de refracción, se determinó también el índice de refracción de la muestra destilada donde 70 g. de ácido poliláctico destilados fueron agregados al sistema de reacción, se añadió un 0,5% en peso de catalizador de óxido de zinc durante treinta minutos bajo irradiación microondas, presión reducida, agitación y control de la temperatura máxima alcanzada durante el proceso mediante la suspensión de la irradiación microondas. Terminado el proceso de polimerización, se extrajo el polímero líquido y se depositaron 30,0 g. de este en una placa Petri para su cristalización.

III. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 EVALUACIÓN DEL SISTEMA DE REACCIÓN

Tanto el destilado del proceso de destilación como el destilado del proceso de policondensación presentaban un índice de refracción bastante cercano al agua; podemos apreciar en el siguiente cuadro:

Tabla 1: Índices de refracción de productos.

Muestra:	Índice refracción (nD)	Porcentaje de la muestra (%g/g)
Ac. láctico 85%	1,4229	100%
Destilado	1,3467	15.4%
Balón	1,4483	84.6%
Destilado de la policondensación	1,3482	-
Ac. Láctico 100%	1,427*	-
Agua	1,333*	-
Ac. Láctico 100% obtenido	1,4269**	-

*datos teóricos. **Se obtuvo también el valor teórico del ácido láctico al 100% mediante la ecuación de refracción molar de soluciones binarias, utilizando los valores del ácido láctico al 85% y agua, para corroborar la eficiencia del método.

Se realizó una comparación de los espectros UV-Vis del ácido láctico y el ácido poliláctico

formado durante el proceso de destilación, se observa que se ha producido la polimerización debido a la irradiación microondas.

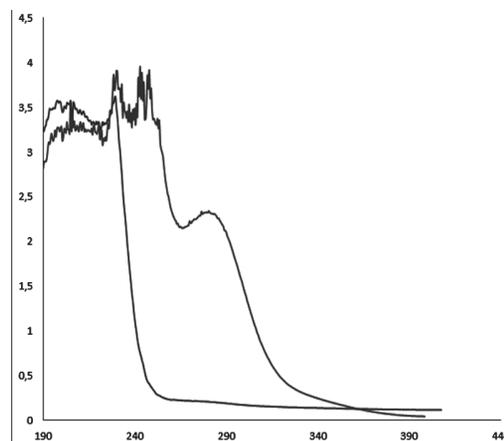


Figura 6: Espectros UV del ácido láctico (rojo) y PLA de baja densidad formado durante la destilación (azul).

Los dos siguientes espectros presentados son los obtenidos de la sustancia aislada en el embudo de adición, en el sistema de reacción; podemos observar las bandas características del agua, en el segundo espectro observamos una banda característica del grupo carbonilo, aproximadamente en 1750 cm^{-1} .

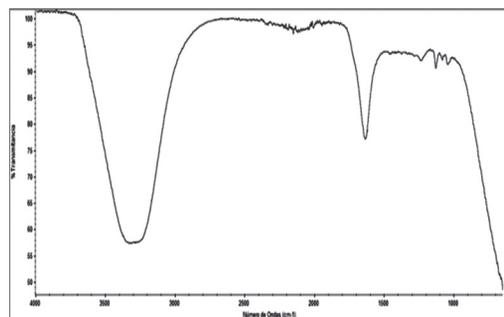


Figura 7: Espectro FT-IR del destilado obtenido.

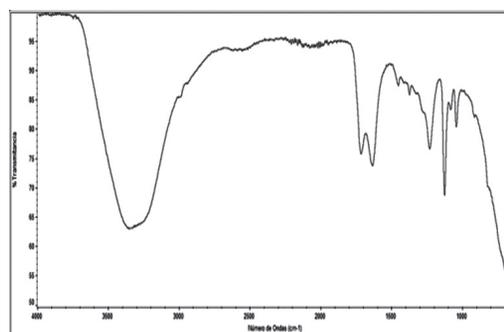


Figura 8: Espectro FT-IR de la sustancia destilada durante la policondensación del PLA.

El siguiente espectro nos permite comprobar nuevamente la formación del ácido poliláctico durante el proceso de destilación, donde podemos observar una disminución de la banda característica del grupo hidroxilo, junto con una simetría mayor en la banda característica del carbonilo, en el espectro en rojo respecto al espectro azul.

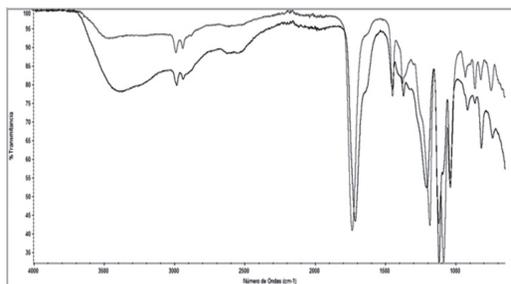


Figura 9: espectros FT-IR de la muestra de ácido láctico (azul) y el oligómero formado durante la destilación (rojo).

3.2. CARACTERIZACIÓN DEL PLA

Observamos una disminución de la banda característica del grupo hidroxilo (3100cm^{-1}), un corrimiento de la banda del carbonilo ácido a carbonilo éster (de 1722cm^{-1} a 1749cm^{-1}).

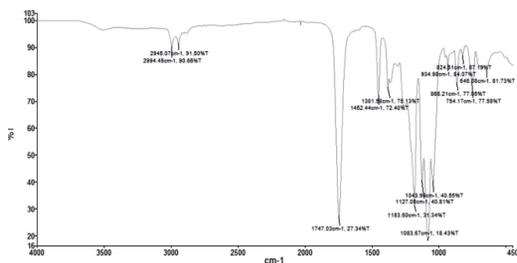


Figura 10: Espectro FT-IR del polímero sólido de PLA.

El siguiente Tabla N° 2 nos muestra los valores calculados en la determinación de la dureza shore A en el PLA, las mediciones se realizaron en diferentes sectores de la muestra, obteniendo la correlación de los resultados esperado.

Tabla 2: Dureza Shore A de productos.

Medición:	Dureza (shore A)
1	35
2	34
3	35
Promedio:	34.7

En esta imagen se presenta el análisis de fluorescencia de rayos X del PLA-nanoAg, hay bandas características del zinc, argón, trazas de cobre, magnesio y níquel.

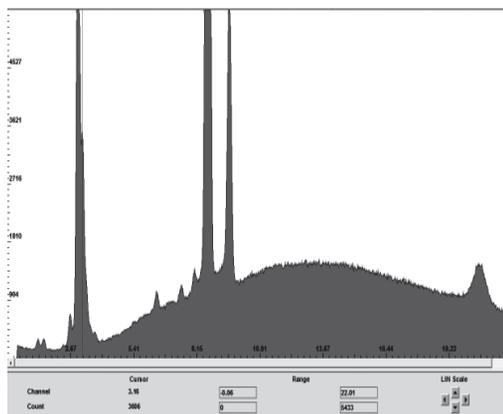


Figura 11: espectro de FRX del PLA/nanoAg, en el eje se observan cuentas por segundo, en el eje X se observa la energía en KeV.

IV. CONCLUSIONES

El ácido láctico presenta un índice de refracción de 1,427 nD, mediante los cálculos realizados con los índices del agua y el ácido al 85% se obtuvo un índice teórico de 1,4269 nD para el ácido láctico al 100%, siendo un indicador confiable para determinar la pureza del ácido láctico.

Observamos que el índice de refracción de la sustancia dentro del balón es superior al del ácido láctico 100% (1,4483 nD y 1,427 nD respectivamente), esto se debe a la polimerización del ácido láctico durante el proceso de destilación, producido por la irradiación microondas, la cual produce interacción dipolar ya que las moléculas de ácido láctico van a alinearse al campo eléctrico rápidamente cambiante del microondas, el movimiento rotacional de las moléculas produce fricciones y colisiones responsables del calentamiento, aumentando la energía de las moléculas, lo cual favorece a que los reactivos alcancen la energía de activación de la reacción, formándose el producto [7].

El espectro UV-Visible del PLA respecto al del ácido láctico describe la ausencia de deslocalizaciones del enlace π en el PLA, mientras que en el ácido láctico hay una

banda característica de un carboxilato, el cual presenta resonancia [8].

Los espectros FT-IR de los destilados presentan las bandas características del agua, se observa una banda ancha, entre 3000 y 3500 cm^{-1} , correspondiente a las vibraciones de tensión y vibraciones de flexión en 1600 cm^{-1} , en el segundo espectro podemos observar la presencia de grupos carbonilo, en 1700 cm^{-1} , lo cual nos indica la presencia de ácido láctico y ácido poliláctico, en poca cantidad, en el destilado [8].

Observamos en el espectro FT-IR comparativo del PLA (rojo) vs el ácido láctico (azul) la disminución de la banda perteneciente al grupo hidroxilo, entre 3000 y 3500 cm^{-1} , en el espectro del PLA respecto al espectro del ácido láctico, esto es debido a la formación del grupo éster debido a la reacción de condensación del ácido láctico, a partir del grupo carboxilo y el grupo alcohol [8].

Podemos describir la policondensación del PLA de la siguiente manera: La parte metálica del catalizador de ZnO interacciona con el grupo hidroxilo presente en el grupo carbonilo del ácido láctico, seguida de una ruptura entre el oxígeno del hidroxilo y el carbono del carbonilo, formando un carbocatión, el cual reacciona con un grupo hidroxilo presente en el ácido láctico, liberando un protón, el cual se une con el hidroxilo formando agua [9]. Podemos observar el mecanismo de reacción en el siguiente gráfico:

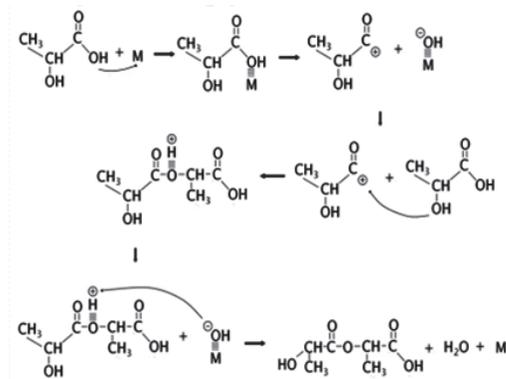


Figura 12: Mecanismo de reacción de la policondensación del ácido láctico.

V. AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su agradecimiento por el apoyo que vienen recibiendo para el desarrollo de las investigaciones que están siendo financiadas con los fondos del Instituto Tecnológico de la Producción (ITP) del Ministerio de la Producción a través del Proyecto N°135-FINCYT-IB-2013.

VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Ajioka, I, Enomoto K, Suzuki K, Yamaguchi A. The basic properties of poly (lactic acid) produced by the direct condensation polymerization of lactic acid. *Journal of environmental polymer degradation*. 1995; 3: 225–234.
- [2] Moon SI, Lee CW, Taniguchi I, Miyamoto M, Kimura Y. Synthesis and properties of high molecular weight poly (L-lactic acid) by melt/solid polycondensation under different reaction conditions. *High Performance Polymers*. 2001; 13: 189–196.
- [3] Hiltunen K, Harkonen M., Seppala JV, Vaananen T Synthesis and Characterization of Lactic Acid Based Telechelic Prepolymers. *Macromolecules*. 1996; 29: 8677–8682
- [4] Moon, S.I., Lee C.W., Taniguchi I., Miyamoto M. & Kimura Y. Melt/solid polycondensation of L-lactic acid: an alternative route to poly(L-lactic acid) with high molecular weight. *Polymer*. 2001; 42: 5059–5062.
- [5] Keki S, Bodnar I, Borda J, Deak G, Zsuga M. Melt polycondensation of D,L-lactic acid: MALDI-TOF MS investigation of the ring-chain equilibrium. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2001; 105: 2833–2836.
- [6] Nijenhuis AJ, Grijpma DW, Pennings AJ. Lewis acid catalyzed polymerization of L-lactide. Kinetics and mechanism of the bulk polymerization. *Macromolecules*. 1992; 25 (24): 6419–6424.

- [7] Carballido MR. Síntesis asistida por microondas de compuestos de interés biológico e industrial: haloarenos, fulvenos, tricloropirrolidonas, azoles y flavonoides. Modelado de espectros de absorción electrónica de flavonoides. 2012.
- [8] Skoog DA, Leary JJ. Análisis Instrumental. Mc.Graw-Hill;1994.
- [9] Nijenhuis AJ, Grijpma DW, Pennings AJ. Lewis acid catalyzed polymerization of L-lactide. Kinetics and mechanism of the bulk polymerization. *Macromolecules*. 1992; 25 (24): 6419–6/424.