



aitex®  
textile research institute

# GREENFILS

DESARROLLO DE HILOS 100%  
BIODEGRADABLES FUNCIONALIZADOS  
MEDIANTE EXTRUSIÓN REACTIVA



## Contenido

1. FICHA TECNICA DEL PROYECTO.....	4
2. ANTECEDENTES Y MOTIVACIONES.....	6
3. OBJETIVOS DEL PROYECTO.....	8
4. PLAN DE TRABAJO .....	10
5. RESULTADOS OBTENIDOS .....	14
6. IMPACTO EMPRESARIAL.....	26
7. COLABORADORES EXTERNOS DESTACADOS.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>

# 1. FICHA TECNICA DEL PROYECTO



<b>Nº EXPEDIENTE</b>	IMAMCI/2019/1
<b>TÍTULO COMPLETO</b>	GREENFILS: DESARROLLO DE HILOS 100% BIODEGRADABLES FUNCIONALIZADOS MEDIANTE EXTRUSIÓN REACTIVA
<b>PROGRAMA</b>	Plan de Actividades de Carácter no Económico 2019
<b>ANUALIDAD</b>	2019
<b>PARTICIPANTES</b>	EPSA-UPV, UA
<b>COORDINADOR</b>	Elena Torres
<b>ENTIDADES FINANCIADORAS</b>	IVACE – INSTITUT VALENCIÀ DE COMPETITIVITAT EMPRESARIAL <a href="http://www.ivace.es">www.ivace.es</a>
<b>ENTIDAD SOLICITANTE</b>	AITEX
<b>C.I.F.</b>	G03182870

Este proyecto cuenta con el apoyo de la Conselleria d'Economia Sostenible, Sectors Productius i Treball, a través de IVACE (Institut Valencià de Competitivitat Empresarial)

## 2. ANTECEDENTES Y MOTIVACIONES

A comienzos del siglo XXI, la población mundial era aproximadamente de 6.000 millones de personas, esperando alcanzarse los 10.000 millones a mediados de siglo. Este crecimiento exponencial de la población supone un aumento en la demanda de recursos, tales como energía, comida, agua y materias primas, lo que implica un incremento de la contaminación y el agotamiento de los recursos limitados como, por ejemplo, los combustibles fósiles. Por su parte, los materiales poliméricos de origen fósil son conocidos desde hace casi un siglo y presentan un campo de aplicación muy amplio, que abarca desde el sector del embalaje hasta la medicina, por lo que juegan un papel muy importante en la calidad de vida de nuestra sociedad.

El principal problema de los polímeros sintéticos es su carácter no biodegradable y no renovable, lo que implica la generación y acumulación de residuos difíciles de gestionar. Además, durante su obtención, se emiten gases y partículas contaminantes a la atmósfera. Por tanto, en una sociedad con creciente preocupación por el medio ambiente, la posibilidad de obtener productos a partir de fuentes sostenibles y completamente biodegradables al final de su vida útil es un apasionante y atractivo reto (Figura 1).

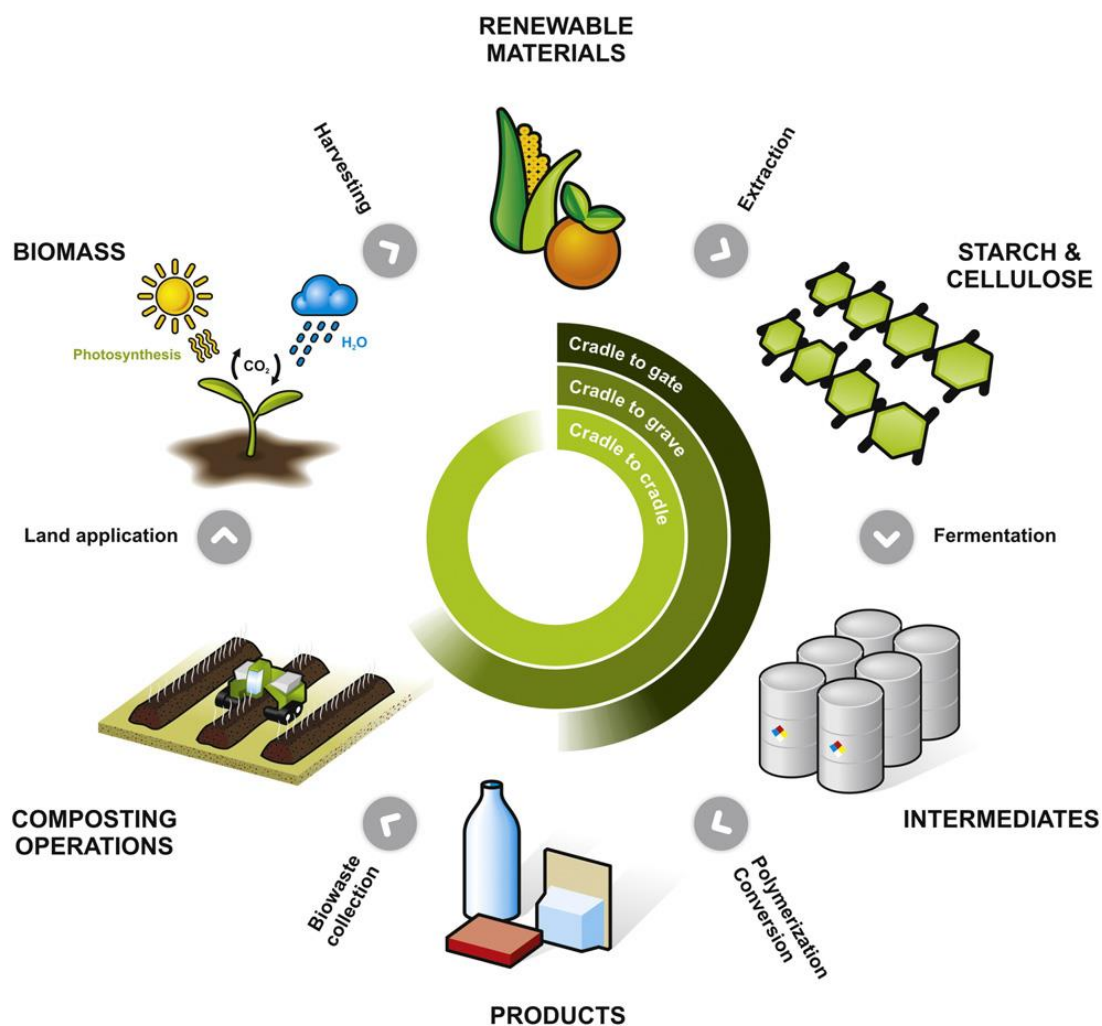


Figura 1. Ciclo de vida de los polímeros biodegradables.

# 3. OBJETIVOS DEL PROYECTO



El objetivo principal del proyecto es obtener hilos 100% biodegradables con propiedades mejoradas mediante extrusión reactiva. Para ello, se plantean los siguientes objetivos específicos

1. Extrusión monofilamento de polímeros biodegradables/compostables (PLA y PHB)
  - Extrusión de cinta plana para realizar estudios de compostabilidad, comparativa de PHB frente a PLA (ya comercial).
  - Extrusión multifilamento (con la extrusora monofilamento) de los polímeros PHB y PLA (escala piloto)
  - Extrusión multifilamento (con la extrusora multifilamento) de los polímeros PHB y PLA (escala semi-industrial)
2. Extrusión reactiva de PHB y PLA para mejorar sus propiedades térmicas
  - Extrusión reactiva de PHB para aumentar su temperatura de degradación y facilitar el proceso de hilatura.
  - Extrusión reactiva del PLA para aumentar su temperatura de reblandecimiento VICAT desde 60°C a 90°C.
  - Extrusión monofilamento y multifilamento de los nuevos polímeros creados.

## 4. PLAN DE TRABAJO

## 1. CRONOGRAMA

# GreenFils

	Enero	Febrero	Marzo	Abril	Mayo	Junio	Julio	Agosto	Septiembre	Octubre	Noviembre	Diciembre	
<b>FASE 1. ESTADO DEL ARTE</b>	[Barra de actividad]												
<b>FASE 2. EXTRUSIÓN MONOFILAMENTO POLÍMEROS BIO (PLA/PHB)</b>		[Barra de actividad]											
Tarea 2.1 Extrusión de cinta plana			[Barra de actividad]										
Tarea 2.2 Extrusión multifilamento				[Barra de actividad]									
Tarea 2.3 Informes			[Barra de actividad]										
<b>FASE 3. EXTRUSIÓN REACTIVA DE PHB Y PLA</b>							[Barra de actividad]						
Tarea 3.1 Extrusión reactiva de PHB							[Barra de actividad]						
Tarea 3.2 Extrusión reactiva de PLA								[Barra de actividad]					
Tarea 3.3 Extrusión mono y multi de los nuevos compuestos									[Barra de actividad]				
Tarea 3.4 Fabricación de prototipos (Alfombra)					[Barra de actividad]								
Tarea 3.5 Informes									[Barra de actividad]				
<b>FASE 4. DIFUSIÓN</b>	[Barra de actividad]												
<b>FASE 5. COORDINACIÓN TÉCNICA</b>	[Barra de actividad]												

## 2. PAQUETES DE TRABAJO

### FASE 1. ESTADO DEL ARTE

#### ❖ Entregable 1

El objetivo de esta fase inicial es LA de documentar de forma exhaustiva los avances en las técnicas, materiales y aplicaciones a estudiar durante el proyecto. Con el objetivo de profundizar en los campos de aplicación a los que va dirigido el proyecto y conocer las investigaciones más recientes, se trabajará principalmente con las bases de datos "Web of Science" y "Google Scholar", las cuales recogen referencias bibliográficas de más de 8000 publicaciones periódicas de la producción científica mundial.

### FASE 2. EXTRUSIÓN MONOFILAMENTO POLÍMEROS BIO (PLA/PHB)

#### ❖ Entregable 2

##### Tarea 2.1 Extrusión cinta plana

En esta tarea, se extruirá cinta plana a diferentes temperaturas para obtener diferentes cristalinidades y así conocer el comportamiento del polímero, dado que la extrusión es un proceso menos restrictivo que la extrusión multifilamento. A su vez, se hará un estudio de biodegradación de dichas cintas (SSEE, EPSA-Universidad Politécnica de Valencia).

##### Tarea 2.2 Extrusión multifilamento

A lo largo de esta tarea, con tal realizar un estudio de hilatura a escala laboratorio, se llevará a cabo una hilatura multifilamento utilizando la extrusora monofilamento. Dado que la extrusora monofilamento es menos restrictiva que la hilatura multifilamento, se podrá optimizar los parámetros de hilatura a escala laboratorio y posteriormente trasladar los datos obtenidos a la hilatura multifilamento.

##### Tarea 2.3 Informes

Con el objetivo de documentar los trabajos desarrollados durante el transcurso del proyecto, esta tarea se centrará en la recolección de la información y la obtención de conclusiones.

### FASE 3. EXTRUSIÓN REACTIVA DE PHB Y PLA

#### ❖ Entregable 3

##### Tarea 3.1 Extrusión reactiva de PHB

Dada la reciente adquisición de la extrusora reactiva, esta fase tendrá una primera tarea relacionada con la formación del personal implicado (SSEE Universidad de Lyon). Así pues, las primeras pruebas de extrusión reactiva se llevarán a cabo con el objetivo de mejorar la temperatura de degradación y facilitar el proceso de hilatura del polímero PHB.

##### Tarea 3.2 Extrusión reactiva de PLA

En continuo con la tarea 3.1, se llevará a cabo la tarea 3.2 que tendrá como objetivo la extrusión reactiva del PLA para aumentar su temperatura de reblandecimiento VICAT. El PLA es un hilo comercial, sin embargo, posee el problema en automoción de producir olores desagradables debido a su rápida descomposición. En esta tarea, se pretende aumentar su temperatura de degradación mediante extrusión reactiva.

##### Tarea 3.3 Extrusión mono y multi de los nuevos compuestos

Una vez obtenidos los nuevos polímeros modificados, con el objetivo de obtener hilos biocompostables, se procederá a la extrusión monofilamento y multifilamento de los mismos.

##### Tarea 3.4 Fabricación de prototipos (Alfombra)

A partir de los hilos obtenidos en la fase anterior, se fabricarán prototipos de alfombra.

##### Tarea 3.5 Informes

Con tal de documentar los trabajos desarrollados durante el transcurso del proyecto, esta tarea se centrará en la recolección de la información y la obtención de conclusiones.

#### **FASE 4. DIFUSIÓN**

Las tareas de difusión se centrarán en la impresión de trípticos informativos, pósters, publicaciones en las redes sociales de AITEX, publicación de artículos en la revista de AITEX, etc.



# 5. RESULTADOS OBTENIDOS

El esquema general que resume los resultados obtenidos a lo largo del proyecto GREENFILS, se muestra en la Figura 1:

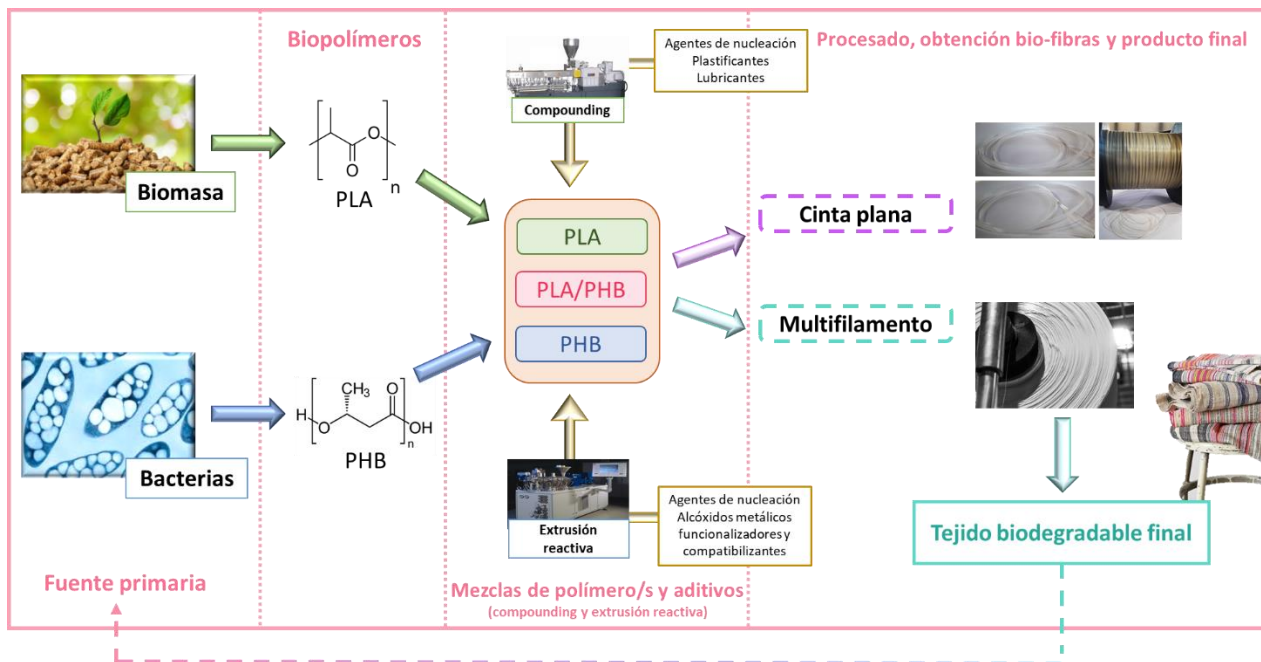


Figura 1. Esquema general del proyecto GREENFILS.

## FASE 2. EXTRUSIÓN MONOFILAMENTO POLÍMEROS BIO (PLA/PHB)

### Tarea 2.1. Extrusión de cinta plana

En esta tarea, se desarrollaron cintas planas de PLA y PHB con dos objetivos principales. En primer lugar, estudiar cómo afectan algunas variables del proceso en sus propiedades mecánicas, concretamente, la temperatura del baño de enfriamiento, las velocidades de los godets, el ratio de estiraje, los tratamientos posteriores de recocido, la presencia de un agente nucleante en la matriz polimérica y el paso del tiempo tras la extrusión. En segundo lugar, se ha realizado un estudio de compostabilidad de estos dos biomateriales bajo la norma vigente ISO 20200:2015.

Así, las Figuras 2 y 3 muestran los resultados de tenacidad y elongación obtenidos para las cintas planas de PLA. Concretamente, se confirmó que la temperatura del baño de enfriamiento no tiene apenas influencia en las propiedades mecánicas de la cinta. Sin embargo, se observa una gran influencia del ratio de estiraje, de manera que, a medida que aumenta el ratio de estiraje, mayor es el reordenamiento de las cadenas poliméricas y, por tanto, se obtienen mayores valores de tenacidad y menores valores de elongación.

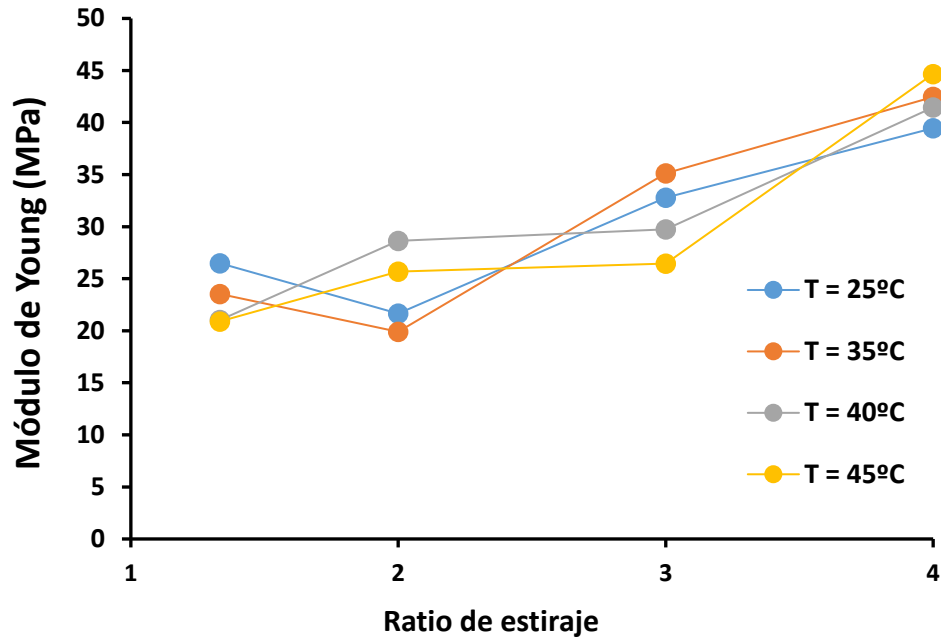


Figura 2. Módulos de Young obtenidos en la extrusión de cinta plana de PLA a diferentes temperaturas del baño de enfriamiento y distintas relaciones de estiraje.

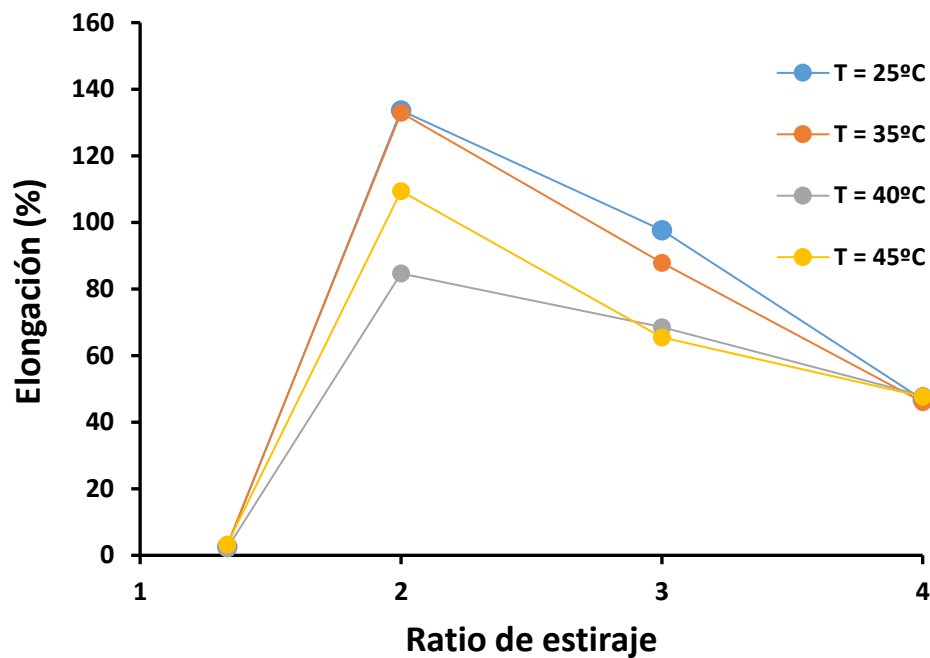


Figura 3. Elongación de las cintas planas de PLA a diferentes temperaturas del baño de enfriamiento y distintas relaciones de estiraje.

Por su parte, en el PHB también se confirmó la baja influencia de la temperatura del baño de enfriamiento en las propiedades mecánicas de las cintas. Por tanto, en este caso, se estudió la influencia, en las propiedades mecánicas de la cinta, de las velocidades de trabajo de los godets, los ratios de estiraje, la presencia de un agente nucleante y el paso del tiempo tras la extrusión (Figuras 4-9).

Concretamente, análogamente al PLA, a medida que aumenta el ratio de estiraje, así como las velocidades de trabajo de los godets, se observa una mejora en las propiedades mecánicas, lo que se traduce en un aumento de la tenacidad y una disminución de la elongación (Figuras 4 y 5). Por otra parte, se ha estudiado la influencia de un tratamiento de annealing/recocido en las propiedades mecánicas de la cinta, así como su

variación con el tiempo. Así, se ha confirmado que dicho tratamiento mejora las propiedades de la cinta, además de mantenerlas constantes con el paso del tiempo (Figuras 6 y 7).

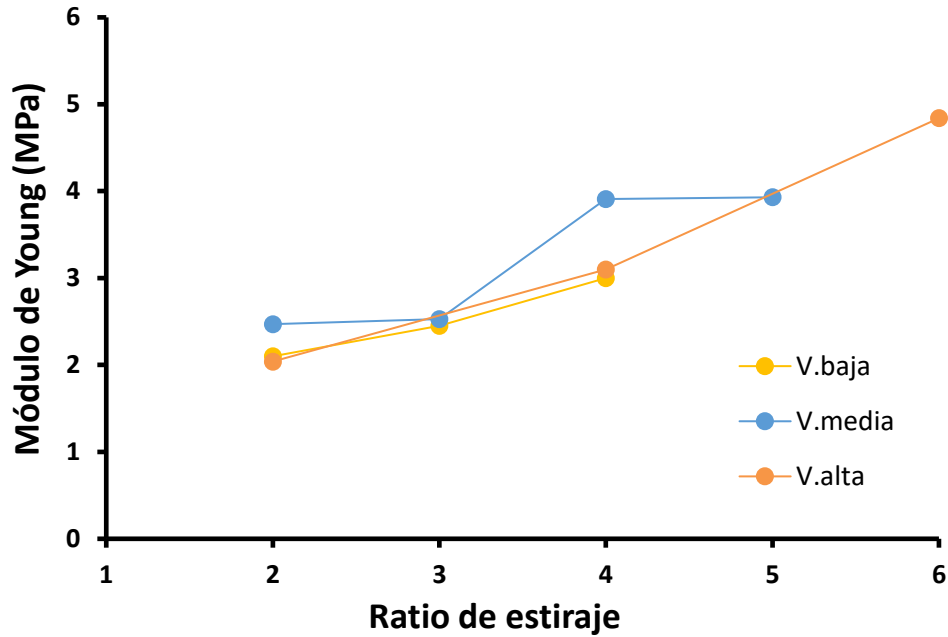


Figura 4. Módulos de Young obtenidos en la extrusión de cinta plana de PHB a diferentes velocidades de trabajo y distintas relaciones de estiraje.

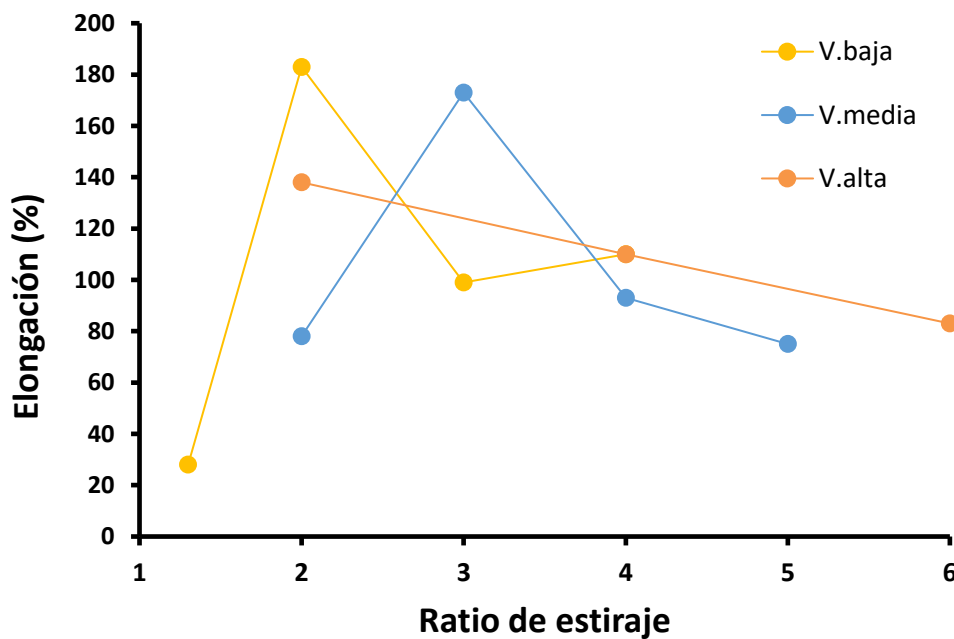


Figura 5. Elongaciones obtenidas en la extrusión de cinta plana de PHB a diferentes velocidades de trabajo y distintas relaciones de estiraje.

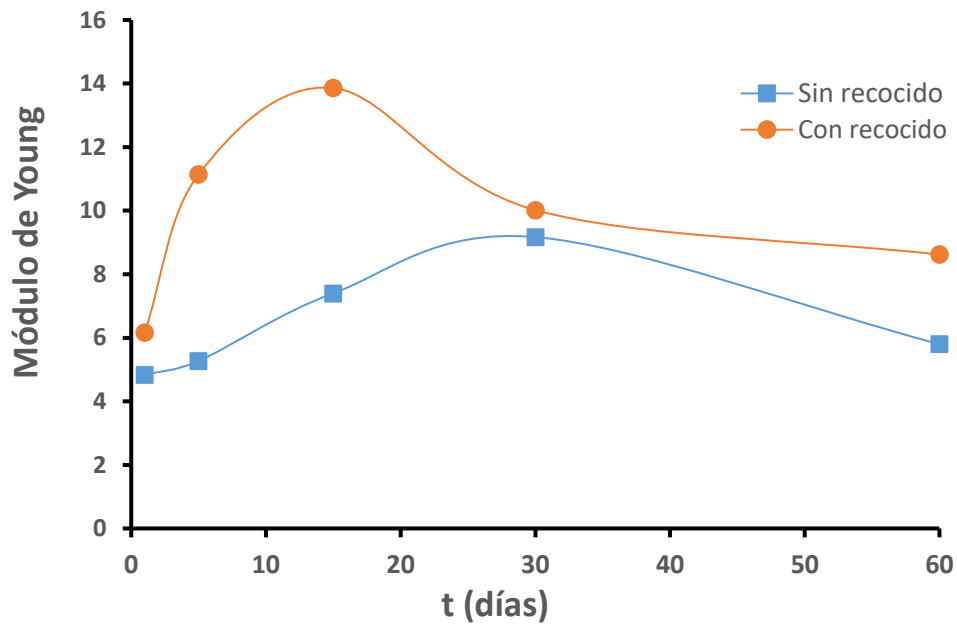


Figura 6. Módulos de Young obtenidos en la extrusión de cinta plana de PHB tras la etapa de recocido (DR = 6, velocidades altas).

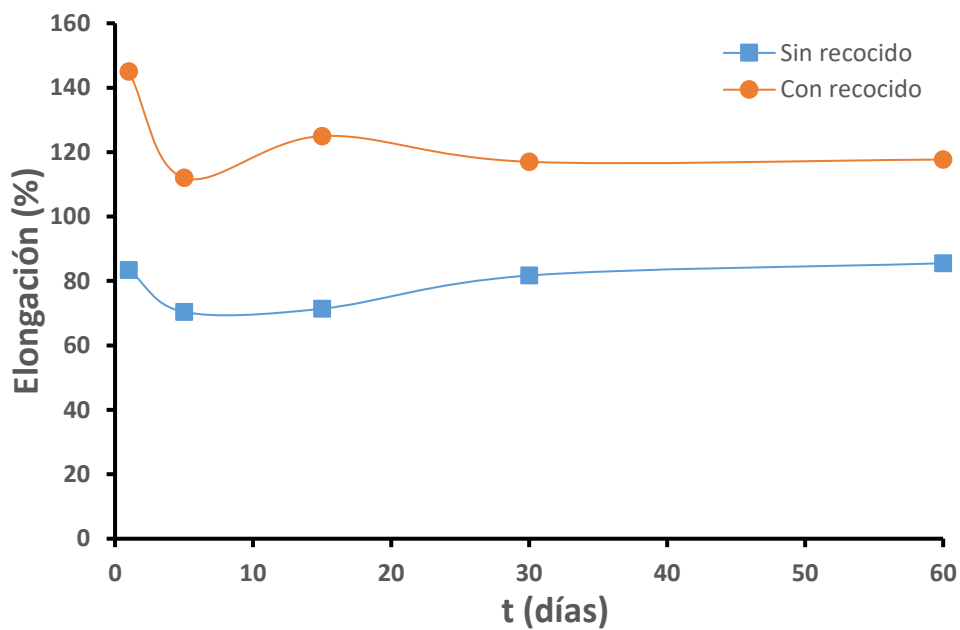


Figura 7. Elongaciones obtenidas en la extrusión de cinta plana de PHB tras la etapa de recocido (DR = 6, velocidades altas).

Por último, se ha estudiado la influencia de un agente nucleante (talco) en las propiedades mecánicas del PHB. Así, tal como muestran las Figuras 8 y 9, se confirma que la presencia de talco supone una ligera mejora en las propiedades mecánicas de las cintas.



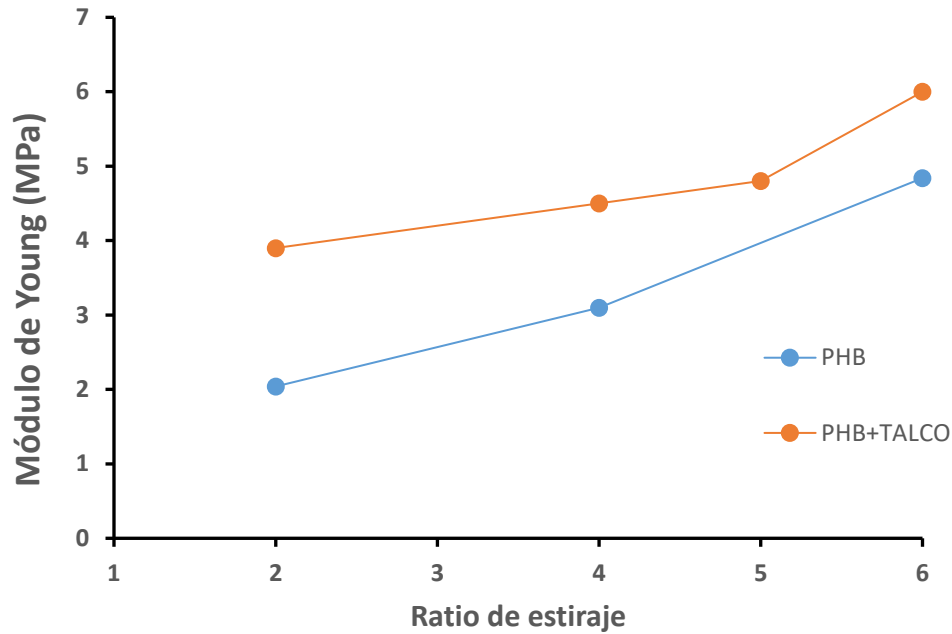


Figura 8. Módulos de Young las cintas planas de PHB y PHB + talco (sin recocido, velocidades altas, propiedades mecánicas medidas a t = 0 días).

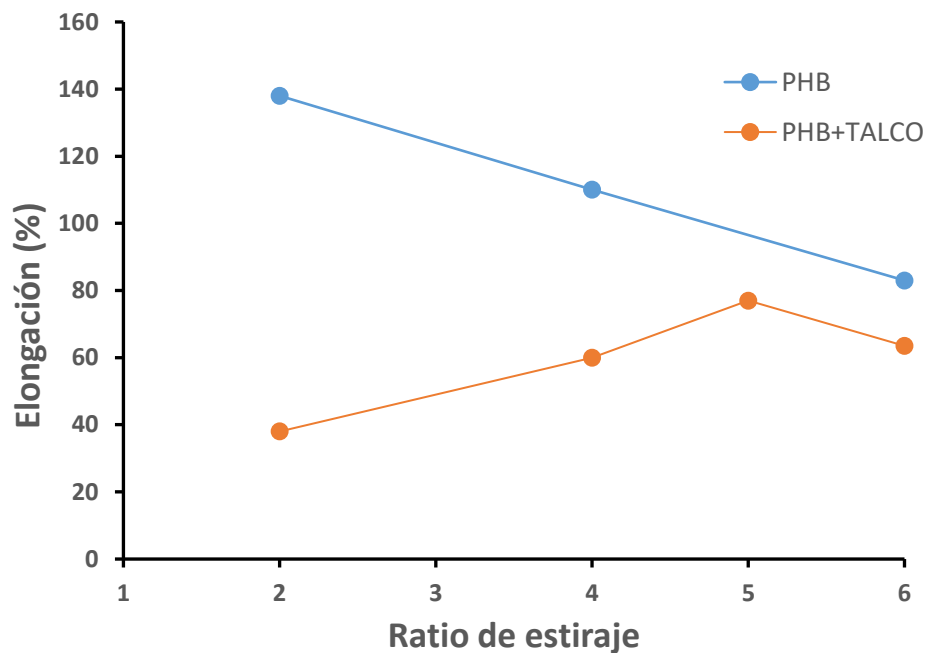


Figura 9. Elongaciones de las cintas planas de PHB y PHB + talco (sin recocido, velocidades altas, propiedades mecánicas medidas a t = 0 días).

Tal como se ha comentado previamente, la obtención de cinta plana de PLA y PHB, en diferentes condiciones de extrusión, tenía un objetivo común: estudiar sus propiedades mecánicas y biodegradables. Por tanto, siguiendo la norma vigente ISO 20200:2015, se observó que todas las cintas planas estudiadas fueron completamente degradadas en menos de dos meses, donde el PLA mostró mayor velocidad de degradación que el PHB.

## Tarea 2.2 Extrusión multifilamento

A partir de las conclusiones extraídas durante el desarrollo de la Tarea 2.1 y con el objetivo de obtener hilos 100% biodegradables, se ha llevado a cabo la extrusión multifilamento, en una planta piloto monofilamento, para cada una de las matrices poliméricas desarrolladas.

A lo largo de esta tarea, para todas las matrices poliméricas preparadas previamente (Tabla 1), se ha estudiado la influencia de la relación L/D del cabezal (L/D = 2, 4 y 8) y de las diferentes relaciones de estiraje en las propiedades mecánicas del hilo. En todos los casos, los hilos que presentan mejores propiedades mecánicas corresponden a aquellos que fueron obtenidos empleando una relación L/D = 2 del cabezal.

Tabla 1. Compounds preparados para la obtención de hilo multifilamento.

COMPOUND	POLÍMEROS (%w <sub>t</sub> )	AGENTES NUCLEANTES (%w <sub>t</sub> )
A	PHB	Talco (2%)
B	PHB	Arcilla organopilareada (2%)
C	PHB	Arcilla aluminopilareada (2%)
D	90PHB/10PLA	-----
E	80PHB/20PLA	-----
F	90PHB/10PLA	Talco (2%)
G	80PHB/20PLA	Talco (2%)
H	80PHB/20PLA	Arcilla organopilareada (2%)

Basándonos en las conclusiones extraídas en la tarea anterior (Tarea 2.1), los hilos que presentaron mejores propiedades mecánicas fueron sometidos a un tratamiento de recocido. Concretamente, los hilos formados por PHB y la arcilla organopilareada (2%wt) presentaron mejores propiedades mecánicas que el resto (compound B). Esto es debido a que, este agente nucleante, a diferencia del talco y la arcilla aluminopilareada, presenta moléculas orgánicas en su espacio interlaminar, lo que favorece su afinidad con la matriz polimérica soporte y, por tanto, mejor dispersión y mezclado entre ambos. Por otra parte, respecto a los compounds formados por PHB y PLA, se han obtenidos hilos con deficientes propiedades mecánicas, lo que es resultado de la pobre miscibilidad entre ambos polímeros. Así, la Tabla 2 recoge los valores de las propiedades mecánicas del hilo obtenido con el compound B, antes y después del recocido:

Tabla 2. Propiedades mecánicas de los multifilamentos recocidos Vs no recocidos, obtenidos a partir de PHB + 2% arcilla organopilareada con una relación L/D = 2.

Muestra	DR	Tenacidad a máxima carga (gf/den)	Elongación (%)
GREEN-F2	1	0,14 ± 0,01	7,0 ± 0,4
GREEN-F3	2	0,21 ± 0,03	187 ± 42
GREEN-F4	3	0,25 ± 0,03	189 ± 26
GREEN-F2R	1	0,16 ± 0,01	34 ± 4
GREEN-F3R	2	0,21 ± 0,03	105 ± 80
GREEN-F4R	3	0,37 ± 0,01	103 ± 40

De forma más gráfica, las Figuras 9 y 10 muestran las propiedades mecánicas de los hilos de PHB + arcilla organopilareada antes y después del recocido. A diferencia de la cinta plana, en la que tanto la tenacidad como la elongación se vieron favorecidas alrededor de un 40%, en este caso, el recocido va en ligero detrimento de las propiedades mecánicas del hilo. Por tanto, se confirma que, a diferencia de la cinta plana, el hilo no se ve favorecido por este tratamiento de recocido.

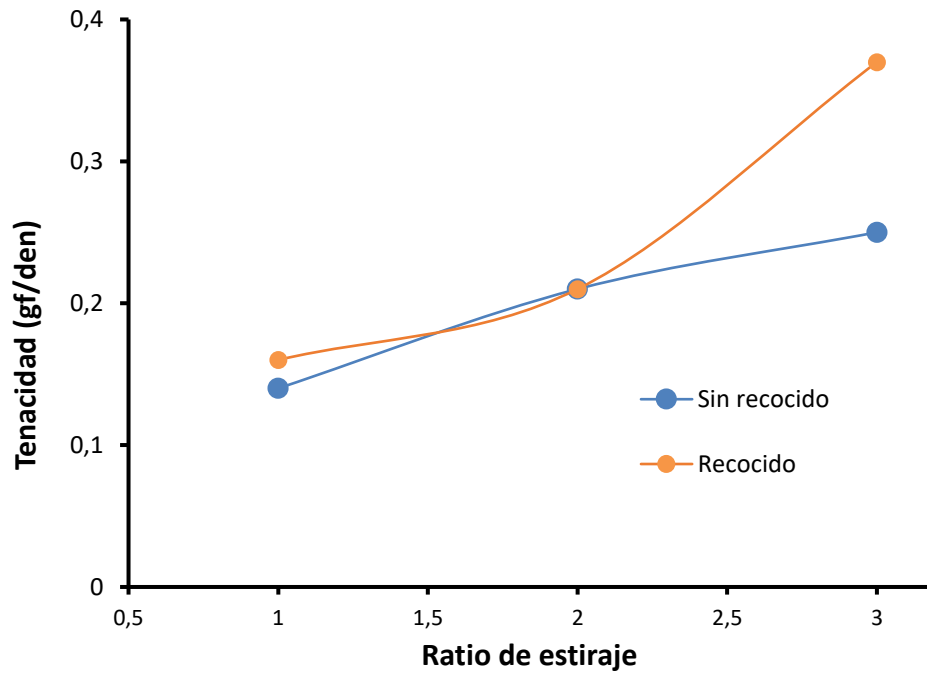


Figura 10. Tenacidad Vs Ratio de estiraje para los hilos de PHB + 2% arcilla organopilareada antes y después del recocado.

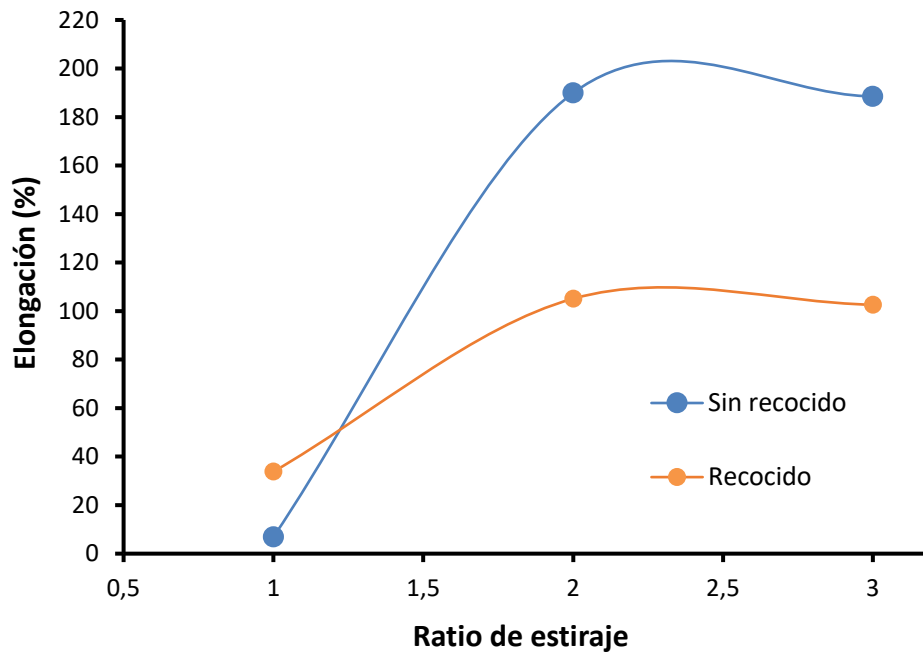


Figura 11. Elongación Vs Ratio de estiraje para los hilos de PHB + 2% arcilla organopilareada antes y después del recocado.

### FASE 3. EXTRUSIÓN REACTIVA DE PHB Y PLA

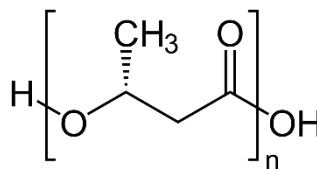
#### Tarea 3.1 y 3.2 Extrusión reactiva de PHB y PLA

Con el objetivo de mejorar algunas propiedades intrínsecas del PHB y PLA, tales como la temperatura de reblandecimiento VICAT, estabilidad térmica, hidrofobicidad, tenacidad y elongación, a lo largo de este paquete de trabajo, se han incorporado alcoxisilanos en su estructura mediante extrusión reactiva. Esta incorporación tiene lugar mediante enlaces covalentes entre los grupos hidroxilo terminales, presentes en las cadenas poliméricas de PHB/PLA, y los grupos alcoxi presentes en los alcoxisilanos. Además, se ha llevado a cabo esta incorporación covalente en otras matrices poliméricas de diferente composición, formadas por PHB/PLA en distintas proporciones. Además, con el objetivo de mejorar las propiedades de dichos compounds, así como su miscibilidad y homogeneidad, se ha incorporado un disilano como agente compatibilizante entre ambos polímeros. Todas las matrices poliméricas empleadas para la modificación química mediante extrusión reactiva han sido previamente procesadas con talco, ya que éste actúa como agente nucleante y, por tanto, mejora sus propiedades mecánicas.

Por otra parte, con el propósito de obtener polímeros multifuncionales, se han incorporado nanopartículas de titanio, dotando a las matrices poliméricas propiedades de protección UV y antibacterianas, a partir de alcóxidos metálicos como fuente de titanio.

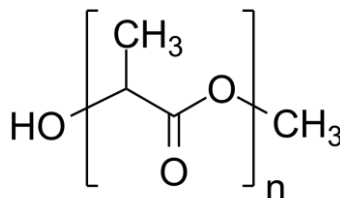
Así, los polímeros y reactivos empleados en lo largo de esta fase son:

- 3-Polyhydroxybutyrate: PHB



Referencia: Biomer P209E  
 Nº CAS = 26063-00-3

- Poly(lactic acid): PLA

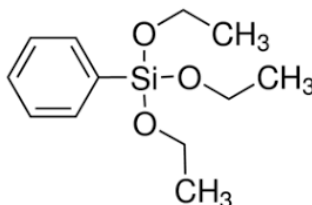


Referencia: 6201D  
 Nº CAS = 26100-51-6  
 M<sub>w</sub> = 97.000 g/mol

- Compounds:

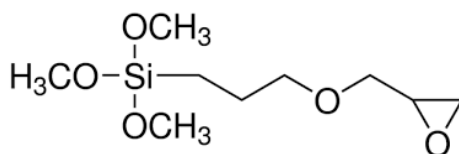
- 90PHB/10PLA (wt%)
- 80PHB/20PLA (wt%)

- Phenyltriethoxysilane: Ph-Si(OEt)<sub>3</sub>



Nº CAS = 780-69-8  
 M<sub>w</sub> = 240.37 g/mol

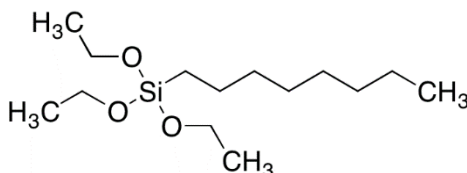
- (3-glycidyloxypropyl)trimethoxysilane: Gly-(OMe)<sub>3</sub>



Nº CAS = 2530-83-8

M = 236.34 g/mol

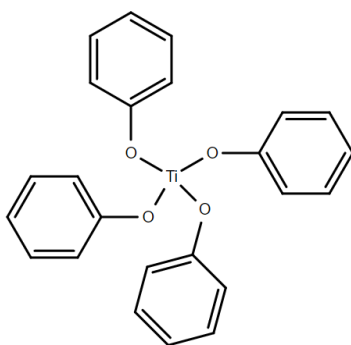
- Triethoxy(octyl)silane: Oct-(OEt)<sub>3</sub>



Nº CAS = 2943-75-1

M = 276.49 g/mol

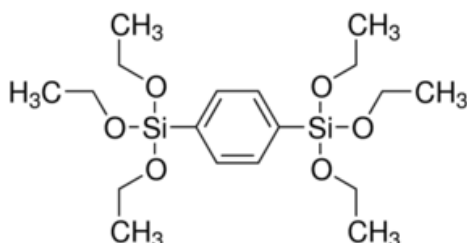
- Titanium phenoxide: Ti-(OPh)<sub>4</sub>



Reactivo no comercial,  
sintetizado por el grupo de  
Véronique Bounor-Legaré en el  
laboratorio.

M = 419 g/mol

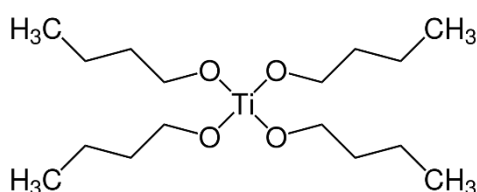
- 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzene: BTEB



Nº CAS = 2615-18-1

M<sub>w</sub> = 402.63 g/mol

- Titanium butoxide: Ti-(OBu)<sub>4</sub>



Nº CAS = 5593-70-4

M<sub>w</sub> = 340.32 g/mol

Los resultados de caracterización de los diferentes materiales obtenidos, tales como la estudios reológicos, análisis termogravimétrico, resonancia magnética nuclear y calorimetría diferencial de barrido confirman la incorporación de los alcóxidos metálicos en la matriz polimérica de los polímeros (Figuras 12-14). Así:



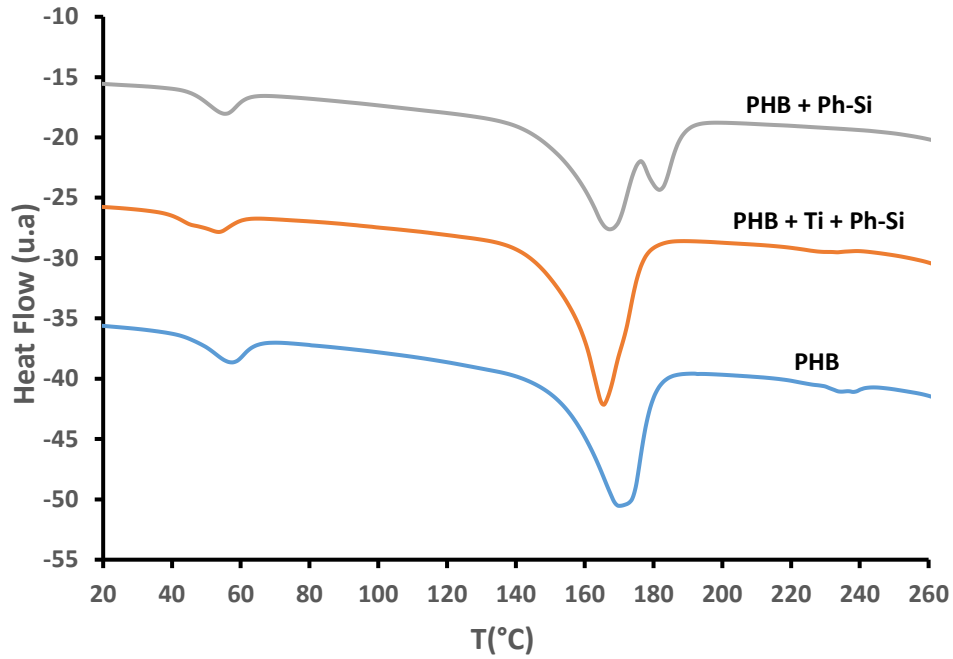


Figura 12. DSC's de PHB y PHB modificado químicamente mediante extrusión reactiva.

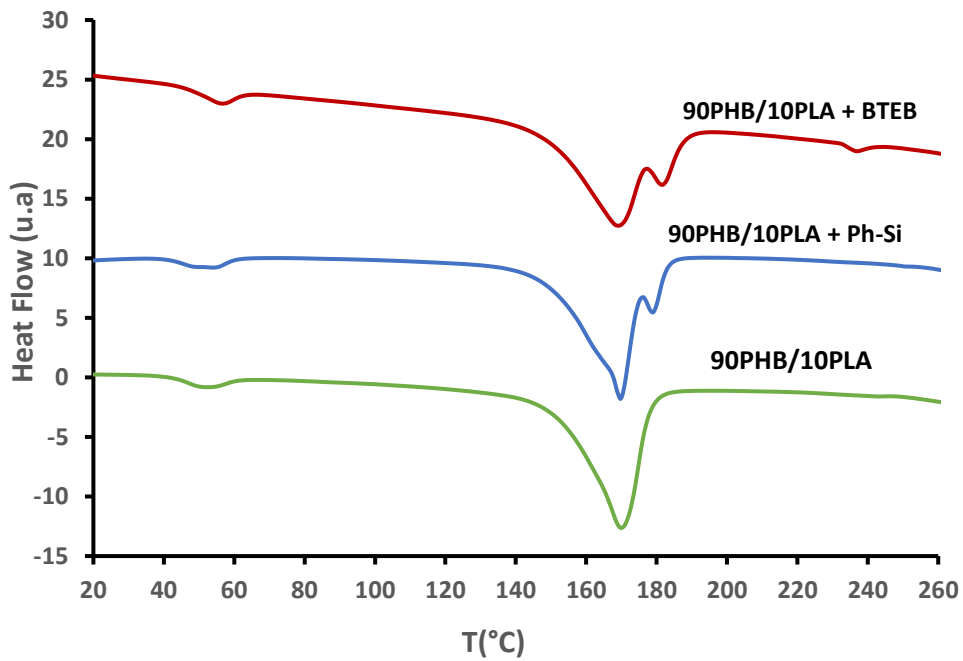
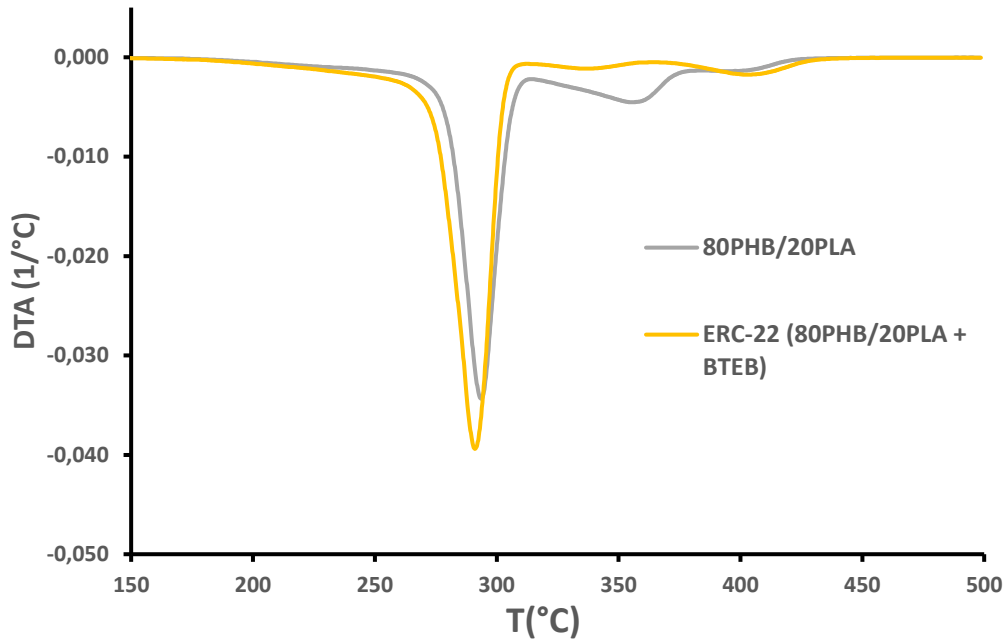


Figura 13. DSC's de 90PHB/10PLA y tras su modificación mediante extrusión reactiva.



### 3.3 Extrusión reactiva de PHB y PLA

A partir de los materiales obtenidos en la extrusión reactiva, análogamente a la Tarea 2.2, se obtuvieron hilos multifilamento mediante un equipo de extrusión monofilamento. Entre los resultados obtenidos, cabe destacar que, en el caso de la matriz polimérica formada por 80PHB/20PLA, no fue posible obtener un hilo con propiedades mecánicas aceptables. Sin embargo, una vez el disilano es incorporado a dicha matriz polimérica, el cual actúa como compatibilizante, se obtiene un hilo multifilamento de propiedades mecánicas superiores a las del hilo de PHB + 2% arcilla organopilareada.

### Tarea 3.4 Fabricación de prototipos

La fabricación de una alfombra a partir de hilos 100% biodegradables no ha sido posible. A pesar de haber obtenido hilo con propiedades mecánicas aceptables, no han sido lo suficientemente satisfactorias como para soportar las fuertes tensiones a las que se someten los hilos en la etapa de tejeduría.

# 6. IMPACTO EMPRESARIAL

Se identificarán las actuaciones con empresas derivadas de la ejecución del proyecto. Por ejemplo, actuaciones que derivan en proyectos europeos (H2020, EUREKA...), nacionales (CDTI, CIEN...), proyectos IVACE-empresa (I+D Innovación), proyectos de facturación directa, o cualquier otro tipo de convocatoria\*. Además, se incluyen otras actuaciones como carta de interés, formación especializada, descarga de resultados en web, etc.

Se explicará de qué forma se ha concretado este interés de las empresas en el proyecto, como podría ser el grado de implicación, o cualquier otra impresión, etc.

Se puede incluir el detalle de las actividades realizadas por parte de las empresas, incorporando también material gráfico (fotos de muestras, prototipos, encuestas...).

\* Este tipo de actuación recoge desde la primera visita a la empresa hasta la solicitud del proyecto.