



OBTENCIÓN DE NANOCOMPUESTOS DE MATRIZ POLIMÉRICA BIODEGRADABLE Y ARCILLA COMERCIAL

L. Ludueña
DIVISIÓN POLÍMEROS INTEMA
UNIVERSIDAD NACIONAL DE MAR DEL PLATA
Mar del Plata, Argentina

RESUMEN

Se prepararon nanocompuestos de matriz polimérica biodegradable (Policaprolactona) y arcilla (montmorillonita comercial modificada) mediante dos técnicas, una de uso sólo a escala de laboratorio y otra de aplicación industrial, obteniendo un mejor comportamiento mecánico con el primer método como consecuencia de una morfología libre de defectos y un mayor grado de dispersión de la arcilla.

Palabras clave: Nanocompuestos, Polímeros Biodegradables, Propiedades Mecánicas, Aplicación Industrial, Modelos Micromecánicos

INTRODUCCIÓN

Ante la necesidad de disminuir la contaminación en el medio ambiente, en los últimos años se ha puesto énfasis en producir productos poliméricos biodegradables. Dentro de los polímeros sintéticos biodegradables se encuentra la policaprolactona (*PCL*) [1-2]. La competitividad de la *PCL* frente a los clásicos polímeros no-biodegradables se intenta mejorar con el desarrollo de la tecnología de nanocompuestos de matriz polimérica con refuerzos inorgánicos [3]. La era de la nanotecnología polímero/arcilla comenzó con el trabajo de Toyota sobre la exfoliación de partículas de arcilla en nylon – 6 en los finales de la década del '80 y los comienzos de la década del '90 [3]. En este estudio se demostró la significativa mejora de un amplio rango de propiedades del polímero con el agregado de partículas que poseen alto valor de longitud en función del espesor de escala nanométrica.

El objetivo principal de este trabajo fue obtener nanocompuestos de matriz biodegradable y arcilla que puedan ser fabricados industrialmente con equipos comúnmente utilizados. Para ello se realizó la comparación mecánica y morfológica de los films obtenidos mediante una técnica de obtención de nanocompuestos sólo aplicable a escala de laboratorio y un método tradicional utilizado en el procesamiento de polímeros a nivel industrial. Establecido este objetivo se eligieron los siguientes métodos de preparación:

- *Casting*, aplicable sólo a escala de laboratorio y conocido en el área de nanocompuestos como *Exfoliación-Adsorción (EA)*. Con esta técnica se espera que las propiedades mecánicas sean superiores debido a que el solvente utilizado actúa como agente de dispersión de la arcilla.
- *Mezclado en Fundido*, conocido en el área de nanocompuestos como *Intercalación en Fundido* (la dispersión de la arcilla se logra mediante esfuerzos de corte), luego del cuál se obtuvieron films por *Moldeo por Compresión*, siendo esta combinación (*IFMC*)



aplicable industrialmente. Se buscó igualar las mejores propiedades mecánicas obtenidas por EA mediante la técnica de aplicación industrial.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Materiales: arcilla comercial (*Cloisite 30B*) provista por Southern Clay Products, la cuál es una montmorillonita modificada con una sal de amonio terciario, y policaprolactona de Mn =80000, suministrada por Aldrich. Los procedimientos para la preparación de los nanocompuestos se detallan a continuación:

• **Exfoliación-Adsorción**, se prepararon nanocompuestos en forma de films utilizando dos solventes. Uno de ellos fue diclorometano provisto por Biopack, lote 256/04, y el otro una mezcla al 50 % v/v de diclorometano y dimetilformamida. La dimetilformamida fue suministrada por Dorwil. Se disolvieron 2,25 gr de PCL en 56 ml de solvente en ultrasonido a 40°C durante 50 min para el caso de diclorometano y 90 min para la mezcla de solventes. Luego se introdujeron 11ml de diclorometano en un tubo de ensayo y se colocaron 0.11 gr de *Cloisite 30B* (5 % en peso respecto a la PCL) seca (105°C, 24 hs). Una vez finalizado el tiempo de disolución, se volcó el contenido del tubo dentro del elermeyer. La mezcla final fue procesada durante 5, 10, 15 y 20 min en ultrasonido a 40°C y se coló en cápsulas petri de 150 mm de diámetro. La evaporación del solvente se realizó a temperatura ambiente para el caso de diclorometano y a 50°C para la mezcla de solventes. Una vez obtenido el tiempo óptimo en ultrasonido (15 min) y el solvente más eficaz (diclorometano-dimetilformamida 50 % v/v), se prepararon films 0 – 2,5 – 5 – 7,5 y 10 % en peso de *Cloisite 30B* mediante el mismo procedimiento. En ambos casos se obtuvieron films de espesor de 0,11 mm.

• **Intercalación en Fundido**, se utilizaron 30 gr de PCL para formar mezclas con 0 – 2,5 – 5 y 7,5 % en peso de *Cloisite 30B* en un mezclador Haake Rheomix 600 a 100°C y 150 rpm. Luego se formaron placas de 150 mm x 200 mm x 0,4 mm por moldeo por compresión en una prensa hidráulica a 100°C. El material estuvo en la prensa 5 min sin presión y 10 min con una presión de 7 MPa.

Métodos: Se estudió el hinchamiento a escala macroscópica de la arcilla en tres solventes mediante una técnica denominada *Hinchamiento Libre* [4]. Se realizaron ensayos de tracción uniaxial en una máquina de ensayos universales INSTRON 4467 a temperatura ambiente y a una velocidad de travesa de 50 mm/min (Norma ASTM D882-91). Las muestras fueron ensayadas a 60 % de humedad relativa. El grado de cristalinidad de los films fue analizado por calorimetría diferencial de barrido (Shimadzu DSC-50). Se realizaron ensayos dinámicos desde 25°C hasta 100°C a una velocidad de 10°C/min en atmósfera de nitrógeno (ASTM D3417-83). Se calculó el porcentaje de cristalinidad de los nanocompuestos según la ecuación 2 [5]:
$$X_{cr}(\%) = \left(\frac{\Delta H_f}{w_{PCL}} \times \Delta H_{100} \right) \times 100$$

(2) donde; ΔH_f = valor medido de calor de fusión, w_{PCL} = porcentaje en peso de PCL y ΔH_{100} = calor de fusión de PCL 100 % cristalino = 136 J/gr [1]. Se realizó el análisis termogravimétrico (Shimadzu TGA-50) de las muestras en atmósfera de nitrógeno a una velocidad de 10°C/min de 25°C a 1000°C. El contenido de arcilla de cada compuesto fue determinado del residuo dejado por encima de la temperatura de degradación de la matriz (410°C). La morfología de los nanocompuestos fue analizada por Difracción de Rayos X



(estructura de la arcilla), microscopía óptica (superficie de los films) y microscopía electrónica de barrido (morfología del espesor y la superficie). Se calculó la densidad picnométrica a 20°C en agua utilizando el procedimiento de la norma ASTM D792-91.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En todos los casos estudiados, los espectros de difracción de rayos X demostraron que la estructura de la arcilla en los nanocompuestos fue mixta, intercalada y exfoliada.

Utilizando la técnica de *DSC* se estudió el grado de cristalinidad de los films. No se encontraron variaciones considerables en ningún caso.

Los resultados de densidad picnométrica demostraron que esta técnica no aporta datos importantes para este tipo de materiales.

Se analizaron los materiales de partida y las condiciones de preparación para optimizar las propiedades mecánicas de los nanocompuestos obtenidos mediante la técnica de *EA*. El solvente más efectivo para la disolución del polímero fue diclorometano. Por otro lado, la dimetilformamida produjo el mayor hinchamiento a nivel macroscópico de la arcilla. Con el fin de lograr una fácil disolución del polímero junto con un aumento considerable de la distancia entre estratos de la arcilla, se procedió a utilizar una mezcla al 50 % v/v de estos dos solventes (diclorometano-dimetilformamida 50 % v/v). Si bien a partir de estos resultados se esperaría que la mezcla de solventes produjera nanocompuestos con un mayor grado de dispersión, también se prepararon films con diclorometano ya que el hinchamiento a nivel macroscópico no siempre trae aparejado un aumento de la distancia entre estratos de la arcilla.

Se observaron partículas de arcilla en el espesor de los films (*SEM*) en el rango de 90 a 2100 nm para ambos solventes. Se debe tener en cuenta que la magnificación de *SEM* no permite observar láminas de arcilla intercaladas y/o exfoliadas. Se observaron defectos en forma de huecos en la superficie de evaporación (*MO*) de los films preparados con diclorometano, los cuales no estuvieron presentes en los obtenidos con la mezcla de solventes. En el caso de la mezcla de solventes, el primero en evaporarse es el diclorometano cuya temperatura de ebullición (T_{eb}) es de 40°C. Una vez evaporado todo el diclorometano, queda dimetilformamida ($T_{eb} = 153^\circ\text{C}$), arcilla y *PCL* en la cápsula de petri. Se observó en esta etapa que el polímero adopta un estado gomoso, sin cristalizar, debido a que la dimetilformamida no disuelve a la *PCL* en las condiciones utilizadas. Este estado gomoso permite que el polímero fluya lentamente en forma similar a la del estado líquido y, de esta manera, los defectos introducidos durante la evaporación del diclorometano desaparecen a medida que la dimetilformamida se evapora. Como el proceso de evaporación para la dimetilformamida es mucho más lento, debido a la mayor diferencia entre la temperatura utilizada para la evaporación y la de ebullición respecto al diclorometano, el mismo no genera defectos. La diferencia en la morfología de la superficie según el solvente utilizado también fue observada por *SEM* (Fig. 1).

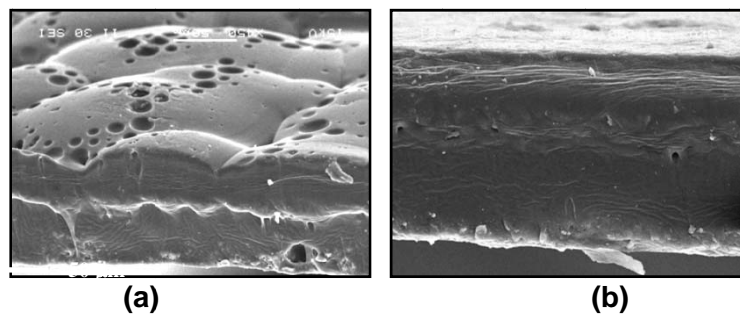


Figura 1. Micrografías de SEM de la superficie de evaporación de nanocompuestos 5 % en peso de arcilla preparados por EA: (a) diclorometano, 15 min ultrasonido; (b) mezcla de solventes, 10 min en ultrasonido

Mediante el estudio de las propiedades mecánicas, se demostró que el tiempo óptimo de baño en ultrasonido fue de 15 min con ambos solventes. Igualmente para el caso de los films obtenidos con diclorometano, todas las propiedades analizadas fueron menores que las correspondientes a la matriz pura. Debido a esto se supone que las partículas de arcilla actúan como centros de nucleación para las burbujas generando un mayor número de defectos, y consecuentemente, el detrimento de las propiedades mecánicas con respecto a la matriz sola. Una vez encontradas las condiciones óptimas de preparación (mezcla de solventes y 15 min en ultrasonido), se estudió el efecto del porcentaje en peso de arcilla. Las mejores propiedades mecánicas se obtuvieron al agregar un 5 % en peso de arcilla. Para estos nanocompuestos, se obtuvo un 47 % de aumento en el módulo de Young con una disminución de un 40 % en la resistencia y de un 33 % en la elongación a la rotura en comparación con la matriz pura.

Una vez maximizadas las propiedades mecánicas de los nanocompuestos obtenidos mediante la técnica de EA, se intentó reproducir las mismas, utilizando un procesamiento aplicable a nivel industrial (IFMC). En este último caso, no fue necesario el estudio de las condiciones de procesamiento ya que con el primer set de parámetros (100°C, 150 rpm y 15 min de mezclado), sólo modificando el porcentaje en peso de arcilla, se alcanzó el objetivo superando las propiedades mecánicas del mejor nanocompuesto obtenido con la primera de las técnicas. Las superficies de los nanocompuestos procesados mediante IFMC resultaron totalmente libres de defectos (MO) y, en algunos casos, se observaron partículas de arcilla en el espesor (SEM) pero de menor tamaño que por EA. La cantidad óptima de arcilla por IFMC fue también de un 5 % en peso. Con estos nanocompuestos se obtuvo un módulo 70 % mayor al de la matriz con valores de resistencia y elongación a la rotura 21 y 24 % menores, respectivamente. De la Figura 2 se puede observar que los valores de las propiedades mecánicas fueron mayores mediante la técnica de aplicación industrial (IFMC). El aumento del módulo Young respecto a la matriz también fue mayor para IFMC.

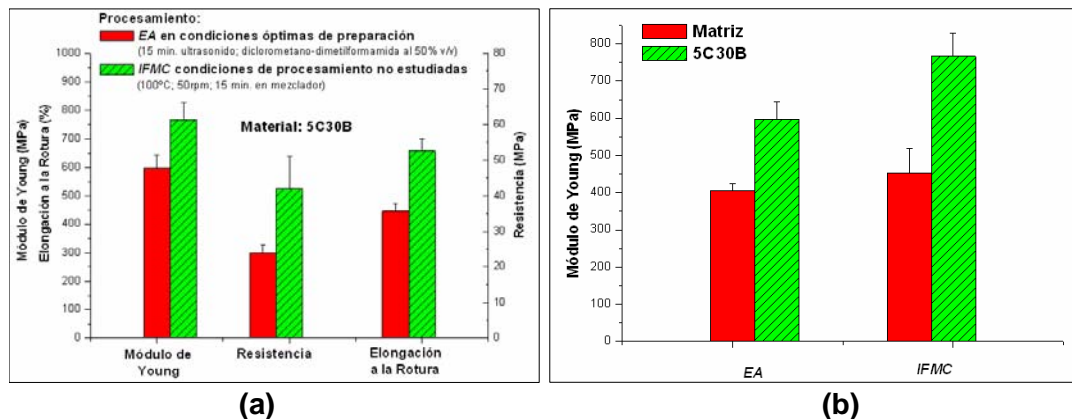


Figura 2. Propiedades Mecánicas. Comparación entre cada técnica de preparación para: (a) mejor nanocompuesto; (b) mayor valor de módulo de Young en comparación con la matriz

Se utilizó el modelo micromecánico de Halpin-Tsai [6], con las modificaciones propuestas por J. I. Weon y H. J. Sue [7] para materiales nanocompuestos con estructuras parcialmente exfoliadas. Este modelo considera el grado de exfoliación para el cálculo de los parámetros efectivos tales como el módulo de Young, la relación de aspecto y el espesor de la arcilla. En este trabajo, el modelo se utilizó para predecir el grado de exfoliación relativo de la arcilla a partir del valor experimental de módulo de Young del nanocompuesto y la fracción en peso de refuerzo correspondiente. A partir del mismo se pudo determinar que el menor número de estratos apilados por partícula de arcilla, o sea, el mayor grado de dispersión, fue obtenido con la técnica de *IFMC* y que para *EA*, la aglomeración de las partículas de arcilla comienza a partir de un 7,5 % en peso.

Los valores de elongación a la rotura fueron menores a los del polímero puro en todos los casos. Esto se puede adjudicar a las partículas de arcilla en el espesor (*SEM*) ya que podrían estar inmovilizando las cadenas poliméricas disminuyendo la ductilidad del polímero [8]. La causa de la disminución de la resistencia a la tracción (en todos los nanocompuestos) se puede adjudicar a una mala interacción *polímero-superficie de arcilla* [9]. Debido a que se obtuvieron nanocompuestos de estructura mixta, intercalada y exfoliada, se supone que las interacciones *polímero-ión modificador* y *superficie de arcilla-ión modificador* fueron buenas. Sin embargo la presencia de aglomerados en las micrografías de *SEM* dan evidencia de la mala interacción *polímero-superficie de arcilla*. El mezclado producido durante el sonicado, en el caso de *EA*, y las tensiones de corte inducidas con el mezclador, en el caso de *Intercalación en Fundido*, lograron superar la mala interacción *polímero-superficie de arcilla* llevando a la formación de nanocompuestos con un buen grado de dispersión. Aún así, otros efectos fueron responsables de empeorar las propiedades mecánicas. La evaporación de los solventes en *EA* introdujo defectos importantes por lo que no se puede, mediante esta técnica, aprovechar al máximo el tipo de estructura obtenida. Por otro lado, luego de procesar los nanocompuestos con la técnica de *Intercalación en Fundido*, se formaron films mediante *Moldeo por Compresión* elevando la temperatura por encima de la de fusión del polímero. Cuando las interacciones *polímero-ión modificador* y *superficie de arcilla-ión modificador* son buenas pero la interacción *polímero-superficie de arcilla* es mala (como en este caso), se puede obtener una buena dispersión de las partículas con tensiones de corte durante



el procesamiento, pero la mezcla permanece inestable. De esta manera, aumentando la temperatura por encima de la de fusión del polímero, se produce una reaglomeración parcial de las partículas de arcilla. Teniendo en cuenta que las mejores propiedades mecánicas y el mayor grado de dispersión fueron obtenidos mediante *IFMC*, se deduce que el fenómeno de reaglomeración parcial es despreciable frente a los defectos introducidos durante la evaporación de los solventes en *EA*, y que las tensiones de corte durante el procesamiento son más efectivas en la preparación de este tipo de nanocompuestos que el baño ultrasónico utilizado en *EA*, convirtiéndose en el parámetro crítico para obtener un buen grado de dispersión de la arcilla y buen comportamiento mecánico.

CONCLUSIONES

El método de *Intercalación en Fundido* seguido de *Moldeo por Compresión* (aplicable a nivel industrial) resultó ser una técnica más efectiva para la preparación de nanocompuestos *PCL/Cloisite 30B* que *Exfoliación-Adsorción* (sólo útil a escala de laboratorio) ya que se obtuvieron nanocompuestos de estructura mixta (intercalada y exfoliada) de mejores propiedades mecánicas debido al mayor grado de dispersión de la arcilla, el cuál se encuentra relacionado con las tensiones de corte durante el procesamiento, y a una morfología libre de defectos. Es importante tener en cuenta el significado de estos resultados en el sentido ecológico, ya que con maquinarias de uso común industrialmente utilizadas para procesar materiales termoplásticos, se puede producir un material de alta calidad “amigable” con el medio ambiente.

REFERENCIAS

1. B. Lepoittevin, M. Devalckenaere, N. Pantoustier, M. Alexandre, D. Kubies, C. Calberg, R. Jérôme and P. Dubois: Poly(ϵ -caprolactone)/clay nanocomposites prepared by melt intercalation: mechanical, thermal and rheological properties; *Polymer*, 2002, Vol 43, pp 4017-4023.
2. P. Christian and I.A. Jones: Polymerisation and stabilization of polycaprolactone using a borontrifluoride-glycerol catalyst system; *Polymer*, 2001, Vol 42, pp 3989-3994.
3. Okada and A. Usuki: Chemistry of polymer-clay hybrids; *Materials Science and Engineering: C*, 1995, Vol 3, pp 109-115.
4. D. Burgentzlé, J. Duchet, J.F. Gérard, A. Jupin, and B. Fillon: Solvent-based nanocomposite coatings I. Dispersion of organophilic montmorillonite in organic solvents; *Colloid and Interface Science*, 2004, Vol 278, pp 26–39.
5. Kiersnowski and J. Piglowski: Polymer-layered silicate nanocomposites based on poly(ϵ -caprolactone); *European Polymer Journal*, 2004, Vol 40, pp 1199-1207.
6. J.C. Halpin and J.L. Kardos JL: The Halpin-Tsai equations: A review; *Polymer Engineering and Science*, 1976, Vol 16, pp 344-352.
7. J.I. Weon and H.J. Sue: Effects of clay orientation and aspect ratio on mechanical behavior of nylon-6 nanocomposite; *Polymer*, 2005, Vol 46, pp 6325–6334.
8. B. Lepoittevin, N. Pantoustier, M. Devalckenaere, M. Alexandre, C. Calberg, R. Jérôme, R. Henrist, A. Rulmont and P. Dubois: Polymer/layered silicate nanocomposites by combined intercalative polymerization and melt intercalation: a masterbatch process; *Polymer*, 2003, Vol 44, pp 2033-2040.



9. R.A. Vaia, K.D. Jandt, E.J. Kramer and E.P. Giannelis: Microstructural Evolution of Melt Intercalated Polymer-Organically Modified Layered Silicates Nanocomposites; *Chemical of Materials*, 1996, Vol 8, pp 2628–2635.