

OBTENCION Y CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPUESTOS BASADOS EN MEZCLAS DE POLÍMEROS BIODEGRADABLES Y ARCILLAS ORGANICAMENTE MODIFICADAS

Luis D. Junciel ^{a,b}, Ana E. Bianchi ^{a,b,*}, Juan P. Correa-Aguirre ^{c,d}, Adrian Botana ^{c,d}, Patricia Eisenberg ^{c,d}, Gustavo A. Echeverría ^{a,b}, Rosa M. Torres-Sanchez ^e y Graciela Punte ^a

^aIFLP (CCT-La Plata.) Dep. Física. Fac. Ciencias Exactas, UNLP. 115 y 49, (1900) La Plata. Argentina.

^bFac. de Ingeniería, UNLP. La Plata. 1 y 47, (1900) La Plata, Argentina

^cINTI Plásticos, Av. Gral. Paz 5445 (1650), San Martín, BA, Argentina;

^d3iA, UNSAM, Belgrano 3563 (1650), San Martín, Argentina

^eCETMIC (CCT-La Plata). Camino Centenario y 506, (1897), M.B. Gonnet, BA, Argentina

* bianchi@fisica.unlp.edu.ar

Palabras claves: polímeros reforzados, nanomateriales compuestos, SAXS, dieléctricos.

Resumen

Se desarrollaron compuestos de matriz polimérica biodegradable mediante mezclado en fundido de mezclas Polihidroxibutirato (PHB)/Policaprolactona (PCL) en porcentaje 50/50 p/p y montmorillonitas comerciales Cloisite® modificadas con diversos modificadores orgánicos (órgano-arcillas C15A, 93A y 30B) al 5% p/p. A partir de estos compuestos se obtuvieron películas por termo-compresión (165 °C, 100 bar de presión). Las respuestas SAXS y WAXS de todas las películas muestran expansión de la distancia interlamina de las organo-arcillas (OMMT) indicando ingreso de cadenas poliméricas en las galerías de las arcillas, y también permiten suponer un grado importante de exfoliación o intercalación en las OMMT cuyo potencial Zeta es más elevado. Los ensayos de tracción muestran que la adición de arcillas produjo un efecto rigidizante en todas las matrices dado por el incremento en el módulo de young (E) de los compuestos comparado con las matrices sin arcillas. Medidas dieléctricas mostraron un incremento de hasta aproximadamente 8 unidades en la constante dieléctrica para frecuencias inferiores a 1 Hz respecto del valor observado a altas frecuencias, en las muestras con inclusión de 30B y 15A.

Introducción

Dentro de las investigaciones que se vienen realizando en los últimos años en el área de polímeros biodegradables, aquéllas que se encuentran en una fase de desarrollo más avanzada son las asociadas a polímeros producidos mediante microorganismos como el polihidroxibutirato (PHB). En estudios anteriores [1] se ha determinado que cuando se lo refuerza con minerales nanoestructurados en pequeñas cantidades (<5% p/p) se obtienen un nanocompuesto (NC) con mejor resistencia a la tracción y al fuego [2]. Sin embargo este polímero biodegradable (PB) presenta algunos inconvenientes que limitan el rango de aplicaciones en las cuales podrían ser utilizados como alta fragilidad y rigidez, alto costo de producción y baja estabilidad térmica. Una de las estrategias utilizadas para ampliar su uso consiste en el mezclado con otros polímeros biodegradables que presenten mayor flexibilidad y elongación y que tenga un menor costo, como la policaprolactona (PCL), PB sintético que tiene un punto de fusión bajo y es dúctil a temperatura ambiente. En estudios previos se han analizado mezclas de ambos polímeros determinándose que son inmiscibles [3] y que la inclusión de la organo-arcilla comercial Cloisite 30B® (Montmorillonita funcionalizada) en películas de mezclas PHB/PCL (50/50) modifica la morfología de la mezcla, mejora la resistencia a la tracción y disminuye la permeabilidad del oxígeno. En la búsqueda de la determinación de los factores que influyen en la posibilidad de diseñar polímeros biodegradables a medida para distintas aplicaciones a partir de arcillas patagónicas funcionalizadas [4], en este trabajo hemos encarado la producción y estudio de películas obtenidas a partir de PCL, PHB y mezclas de ambos en relación 50/50 reforzándolos a partir de la inclusión de otras 2 arcillas

comerciales, Cloisite15A® y Cloisite93A®. Para dilucidar las similitudes y diferencias entre las tres organomontmorillonitas (OMMT) comerciales mencionadas se las caracterizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), dispersión de rayos X de bajo ángulo (SAXS) y alto ángulo (WAXS) y se les midió el potencial Zeta en función del pH comparándolo con el que presenta la montmorillonita de Na a partir de la cual se produjeron (Cloisite Na®). En paralelo se caracterizaron todas las películas producidas mediante dispersión de rayos X (SAXS y WAXS), analizando comparativamente la microestructura de las películas reforzadas en relación a la influencia de las características de las OMMT empleadas. Al interés en la posibilidad de diseño de las propiedades mecánicas, ignífugas y de mejor barrera a gases de los PB, y debido a las constantes campañas sobre la necesidad de proteger el medio ambiente y a algunos resultados promisorios han surgido investigaciones orientadas al empleo de polímeros biodegradables como dieléctricos, aisladores y soporte de conductores [5]. Por lo tanto en este trabajo hemos también explorado, mediante el empleo de la espectroscopía de impedancia, las propiedades dieléctricas de las películas de los polímeros y polímeros reforzados anteriormente mencionado en función de la frecuencia (f) en el rango 1mHz - 1MHz.

Experimental

Para las mezclas PHB/PCL se utilizó PCL CAPA FB100 producido por Perstorp UK Limited y PHB Biocycle 1000 producido por Biocycle Brasil. Montmorillonita Cloisite® modificadas con sales de amonio cuaternarias (C15A C30B) y una terciaria (C93A) las cuales son producidas por Southern Clay Products Inc, EEUU. La estructura química de estos modificadores y la distancia interlamina de las arcillas se presenta en la Tabla 1.

Las arcillas empleadas fueron caracterizadas por difracción de rayos X, SEM y potencial Zeta. Las imágenes SEM que se muestran en la Fig. 1 se obtuvieron en un microscopio electrónico de barrido Zeiss (FEG-SEM ZeissLEO 982 GEMINI) combinado con un analizador de la energía de rayos X dispersada (EDS), que proporciona la composición cualitativa y semicuantitativa de las muestras. Las imágenes SEM fueron tomadas con una tensión 5 kV.

OMMT	Cloisite 15A® (15A)	Cloisite 93A® (93A)	Cloisite 30B® (30B)
Organoarcillas (OMMT)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{N}^+-\text{HT} \\ \\ \text{HT} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}-\text{N}^+-\text{HT} \\ \\ \text{HT} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3-\text{N}^+-\text{T} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$
d(001)(nm)	2,99	2,31	1,78

Tabla 1- Órgano-arcillas empleadas con sus distancias interlaminares. T y HT indican ramificaciones carbonadas consistentes en $\approx 65\%$ C18; $\approx 30\%$ C16; $\approx 5\%$ C14.

La movilidad electroforética de las tres OMMT y de la montmorillonita de Na no funcionalizada (Na) fue determinada en una dispersión de las arcillas en agua mediante microelectroforesis (potencial Zeta) en función del pH mediante el empleo de un Brookhaven 90Plus/BiMAS, usando KCl 10^{-3} M como electrolito inerte y electrodos de Pd Las correspondientes curvas del potencial Zeta vs pH se muestran en la Fig. 2.

Las películas de los polímeros PHB, PCL, la mezcla 50/50 de ambos polímeros (PHBPCL 5050) y de los compuestos de dichos polímeros con 5% en peso de las OMMT (PHB15A, PHB93A, PHB30B, PHBPCL5050_15A, PHBPCL5050_93A, PHBPCL5050_30B, PCL15A, PCL93A, PCL30B) se realizaron mediante el empleo de un mezclador discontinuo Brabender trabajando a 165 °C, durante 5 minutos a 50 rpm y posterior termocompresión de estas mezclas a 165 °C y 100 bar de presión máxima. Los aspectos estructurales y morfológicos

de dichas películas fueron analizados utilizando las técnicas de WAXS y SAXS. Las intensidades de dispersión fueron obtenidas en la línea D02A SAXS de la fuente de luz sincrotrónica LNLS, en Campinas Brasil, con una $\lambda = 0.155$ nm. La distancia detector muestra utilizada fue de 600.6797 mm, y el rango de detección $0.25 \leq q \leq 5.35$ nm⁻¹. La Fig. 3 muestra las curvas de Intensidad $I(q)$ como función de q en diagramas log- log.

Las propiedades mecánicas a tracción de las mezclas PCL/PHB se determinaron a 23°C y 50% HR en máquina de ensayos universales INSTRON 5569 de acuerdo a lo establecido en la norma ASTM D882-12 con probetas planas de sección rectangular de 10 mm de ancho, las cuales fueron acondicionadas a 23°C y humedad relativa de 50 % durante 2 días. La velocidad de ensayo fue de 5 mm/min.

Las propiedades dieléctricas se determinaron a temperatura ambiente en función de la frecuencia a partir de resultados de espectroscopía de impedancia (IE) obtenidos en el rango de frecuencia 1 MHz – 1mHz mediante el empleo de un Solartron 1260. Las condiciones de medida fueron: AC: 100 mV y DC: 0 V; 20 pts. / dec. y tiempos de integración por punto que aseguren un error en la medida menor o igual a 1%.

Resultados y discusión

Las imágenes SEM de las 3 arcillas, esquematizadas en la Tabla 1, se muestran en la Fig. 1. La comparación de las imágenes no indica diferencias apreciables en los tamaños y aspecto de las láminas en las tres OMMT comerciales empleadas para reforzar los polímeros, esto a pesar de las diferencias en los espaciados interlaminares que pueden observarse en la Tabla 1.

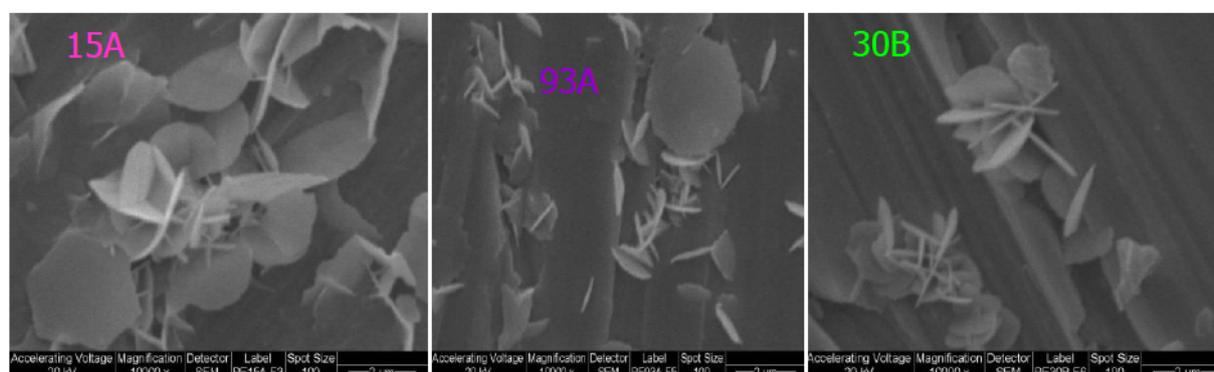


Figura 1. Imágenes SEM de 15A, 93A y 30B.

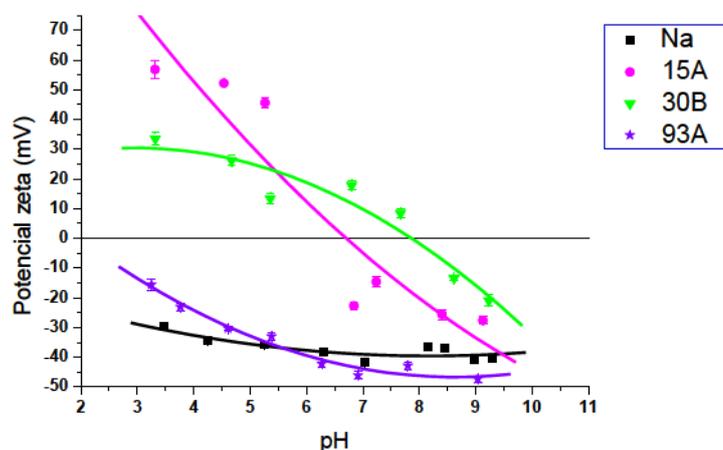


Figura 2. Potencial Zeta vs. pH para las OMMT comerciales, se incluye Na para comparación.

Para determinar la posible influencia del potencial Zeta como función del *pH* de las OMMT en la formación de compuesto híbridos a escala micro o nanométrica y en las propiedades de dichos compuestos híbridos se analizaron las curvas del potencial Zeta vs *pH* para todas las OMMT empleadas, Fig 2., y se incluyó en la figura la curva correspondiente a la arcilla Na para comparación. Esta última es aproximadamente horizontal con un valor de alrededor de -35 mV, sin cambios significativos en el rango $3 \leq pH \leq 9$. El análisis de las curvas correspondientes a las OMMTs muestra dos comportamientos diferentes, 93A no presenta inversión de carga y muestra valores similares a Na, mientras que la 30B y 15A exhiben para un cierto rango de *pH* una zona con inversión de carga, siendo los rangos de $3 \leq pH \leq 8$ y $3 \leq pH \leq 6$ para C30B y C15A, respectivamente

El análisis de todas las curvas log-log SAXS y WAXS de las películas estudiadas, Fig. 3, revela que todas las OMMT incorporadas a los polímeros individuales y a la mezcla 50/50 muestran expansión del espaciado basal, Tabla 2, indicando que en todas las muestras producidas el polímero se ha difundido en las galerías de la OMMT, disminuyendo el grado de

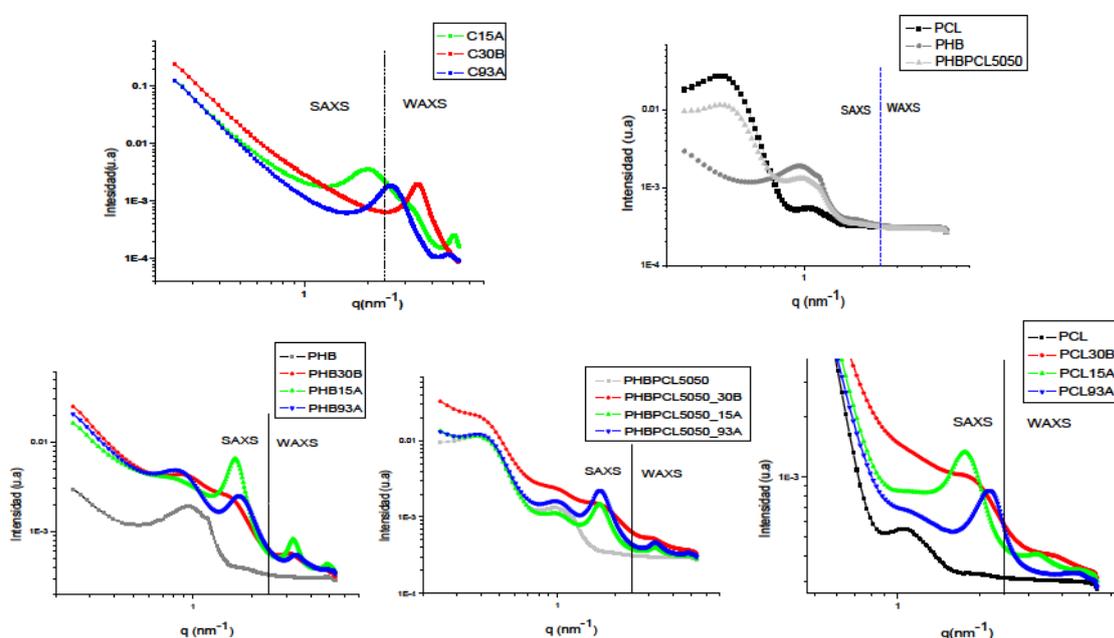


Figura 3. $I(q)$ vs q para todas las muestras.

coherencia en el apilamiento. Disminución que es más notoria en las muestras con inclusión de 30B, las que no presentan líneas bien definidas para ningún valor de q .

Muestra	$q(\text{nm}^{-1})$	$d\ 001$ (nm)	Δd^*
Cloisita15A	2,00	3,14	0,72
PCL15A	1,76	3,56	0,42
PHB15A	1,64	3,86	0,59
PHBPCL5050_15A	1,68	3,73	
Cloisita93A	2,55	2,46	1,15
PCL93A	2,17	2,89	0,43
PHB93A	1,74	3,61	1,32
PHBPCL5050_93B	1,66	3,78	
Cloisita 30B	3,44	1,82	2,31
PCL30B	1,72	3,65	1,83
PHB30B	1,52	4,13	2,03
PHBPCL5050_30B	1,63	3,85	0,72

Tabla 2. Posiciones de los centroides de las líneas detectadas en las curvas SAXS. *incremento respecto a la OMMT comercial.

En la Tabla 3 se resumen los resultados de módulo de Young y la deformación en rotura para las mezclas en estudio.

PHB/PCL	OMMT	E Mpa	desv std	$\epsilon\%$	desv std
50/50	Sin arcilla	817	53,54	3,03	0,71
	15A	953	74	0,7	0,3
	93A	1096	73,37	1,72	0,13
	30B	1226	50,53	0,71	0,09

Tabla 3 Resultados de ensayos de tracción para las mezclas en estudio

El análisis de las tablas 2 y 3 muestra que el aumento del espaciado de las OMMT en la matriz polimérica indicaría una mayor afinidad de las OMMT con PHB. En todas las muestras el aumento del espaciado en C30B es mayor que en C93A y este mayor que el de C15A, coincidente con el orden de crecimiento del módulo de Young en las mezclas 50/50. Es interesante remarcar que el ingreso de cadenas poliméricas entre las láminas no está correlacionado con la distancia interlamínar en las OMMT.

En la figura 4 (a) se muestran los resultados del módulo de elasticidad para las mezclas 50/50. Se observa que en todos los casos, el agregado de arcilla produce un incremento en la rigidez del material. Se destaca la acción de la arcilla 30B, la cual produce un aumento en el modulo de 50% comparado con la mezcla sin arcillas. En la figura 4 (b) se muestra la deformación a la rotura de los compuestos. En la mezcla sin arcillas se obtiene una deformación de 3% mientras que el agregado de arcillas produce una disminución significativa en la deformación de las películas de hasta 76%.

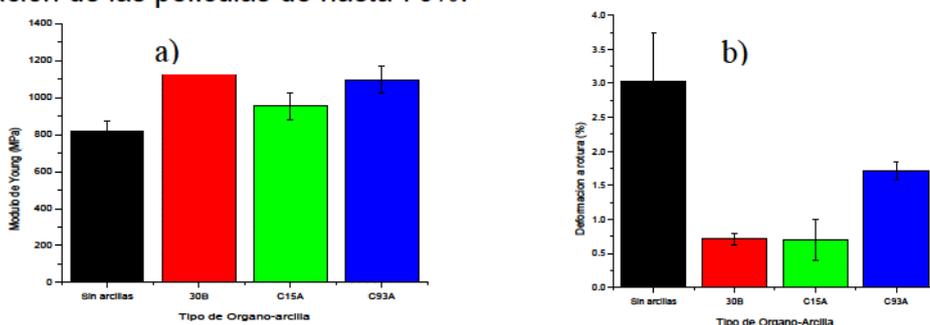
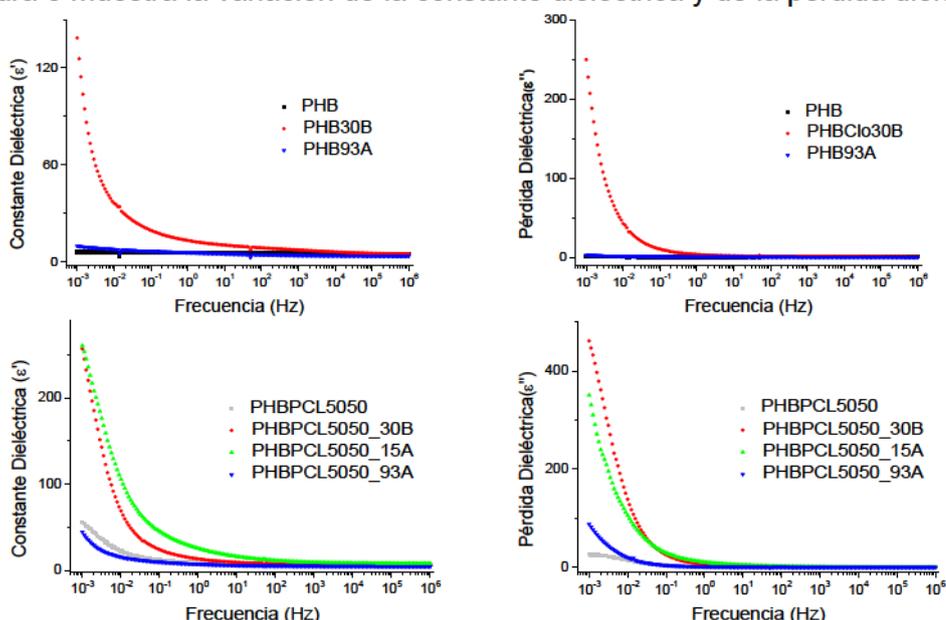


Figura 4. Módulo de Young (a) y deformación en rotura (b) de los compuestos PHB/PCL 50/50 con montmorillonitas orgánicamente modificadas.

La Figura 5 muestra la variación de la constante dieléctrica y de la pérdida dieléctrica en



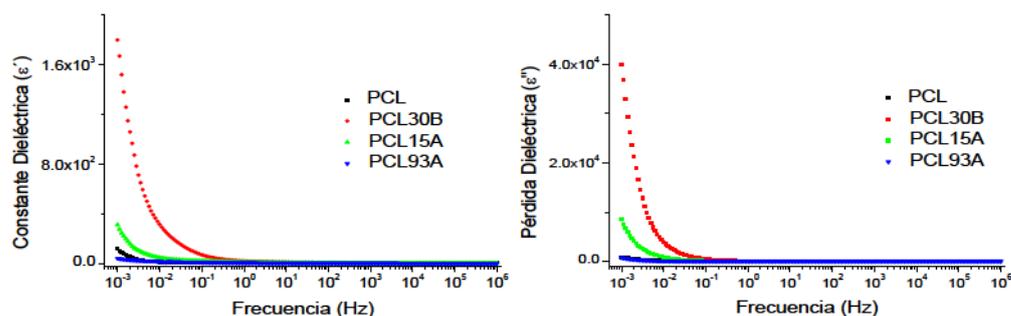


Figura 5. Constante dieléctrica y pérdida dieléctrica para películas de a) PHB puro y reforzado, b) películas de mezcla PHB/PCL 50/50 pura y reforzada y c) PCL puro y reforzado.

función de la frecuencia para todas las películas preparadas, excepto las de PHB15A cuya fragilidad impidió el contacto con los electrodos.

Para los distintos polímeros (PCL, PHB y la mezcla 50-50%) se observa que el agregado de las arcillas Clo30B y Clo15A incrementa la dispersión en el rango de frecuencias comprendido entre 1mHz y 0.1Hz al mismo tiempo que reduce las constantes de tiempo (τ) característica de los procesos eléctricos que tienen lugar en estos sistemas. De acuerdo a Abou-Aiad [5] la disminución en τ puede ser atribuida a una disminución en la movilidad molecular, cuya relación con el comportamiento del material está en estudio.

Conclusiones

En este trabajo se desarrollaron películas de compuestos poliméricos biodegradables a partir de la inclusión en PHB, PCL y mezcla PHB/PCL 50/50 de diferentes OMMT, las que generan un efecto rigidizante en la matriz produciendo un aumento en el módulo elástico el cual es más significativo en las mezclas que contienen OMMT 30B. La inclusión de las órgano-arcillas 30B y 15A da lugar a una importante modificación de las propiedades dieléctricas de los biopolímeros a bajas frecuencias, la que parecería estar relacionada con el valor del potencial Zeta de estas OMMT.

Bibliografía

- [1] A. Botana *et al.* Appl. Clay Science **47**, 263-270 (2010).
- [2] Qiu, Z; Yang, W; Ikehara, T; Nishi, T. Polymer, **46**. 11817 (2005).
- [3] A. Botana *et al.* European Polymer Congress 2011. XII Congress of the Specialized Group of Pol ymers, Junio 26 - Julio 1 de 2011, Granada, España
- [4] A.E. Bianchi *et al.* Appl. Clay Science **83-84**, 280-285 (2013).
- [5] T. H. M. Abou-Aiad Polymer-Plastic Technology & Engineering, **46**, 435-439 (2007).