

## CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE MEZCLAS DE POLIHIDROXIBUTIRATO CON POLICAPROLACTONA REFORZADAS CON ORGANOMONTMORILLONITAS CON DISTINTO ESPACIADO INTERLAMINAR

Luis D. Junciel<sup>a,b</sup>, Ana E. Bianchi<sup>a,b\*</sup>, Juan P. Correa-Aguirre<sup>c,d</sup>, Adrian Botana<sup>c,d</sup>, Patricia Eisenber<sup>c,d</sup>, Gustavo A. Echeverría<sup>a,b</sup>, Rosa M. Torres-Sanchez<sup>e</sup> y Graciela Punte<sup>a</sup>

<sup>a</sup>IFLP (CCT-La Plata.) Dep. Física. Fac. Ciencias Exactas, UNLP. 115 y 49, (1900) La Plata, Argentina. [junciel@fisica.unlp.edu.ar](mailto:junciel@fisica.unlp.edu.ar), CC 67, UNLP, La Plata

<sup>b</sup>Fac. de Ingeniería, UNLP. La Plata. 1 y 47, (1900) La Plata, Argentina

<sup>c</sup>INTI Plásticos, Av. Gral. Paz 5445 (1650), San Martín, BA, Argentina;

<sup>d</sup>3iA, UNSAM, Belgrano 3563 (1650), San Martín, Argentina

<sup>e</sup>CETMIC (CCT-La Plata). Camino Centenario y 506, (1897), M.B. Gonnet, BA, Argentina

### INTRODUCCIÓN

Continuando con investigaciones anteriores [1], en este trabajo se realiza el análisis de las variaciones inducidas por la modificación en la cantidades relativas de los polímeros biodegradables: policaprolactona (PCL) y polihidroxitirato (PHB) en las características mecánicas, térmicas y dieléctricas de películas producidas a partir de mezclas de ambos polímeros reforzadas con organoarcillas (OMMT) que presentan distinto espaciado interlaminar. En trabajos previos hemos determinado que: la inclusión de las OMMT comerciales Cloisite 30B<sup>®</sup> (CB30), Cloisite15A<sup>®</sup> (C15A) y Cloisite93A<sup>®</sup> (C93A) en películas de mezclas 50/50 de estos polímeros modifica la morfología de la mezcla, mejora la resistencia a la tracción, aumenta la elasticidad y disminuye la permeabilidad del oxígeno [1-2]. En este trabajo hemos encarado la caracterización de películas obtenidas a partir de mezclas de los mismos polímeros pero en distinta proporción PHB 20% y PCL 80%, en adelante 20/80, pura y reforzadas mediante la inclusión de las OMMT mencionadas. Las muestras producidas fueron analizadas mediante dispersión de rayos X de alto (WAXS) y bajo (SAXS) ángulo y microscopía electrónica de barrido (SEM). Se estudiaron además sus propiedades mecánicas y dieléctricas. Se presentan los resultados y se comparan con los obtenidos previamente para las muestras 50/50 [1].

### PARTE EXPERIMENTAL

#### Materiales

Para la obtención de las matrices poliméricas de mezclas PHB/PCL se utilizó PHB Biocycle 1000 producido por Biocycle Brasil y PCL CAPA FB100 producido por Perstorp UK Limited. Las OMMT empleadas fueron: Cloisite<sup>®</sup> modificadas con sales de amonio cuaternarias

OMMT	Cloisite 15A <sup>®</sup> (15A)	Cloisite 93A <sup>®</sup> (93A)	Cloisite 30B <sup>®</sup> (30B)
Organoarcillas (OMMT)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{HT} \\   \\ \text{HT} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H} - \text{N}^+ - \text{HT} \\   \\ \text{HT} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{T} \\   \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$

**Tabla 1.** Características de las OMMT utilizadas. T y HT indican ramificaciones carbonadas consistentes en  $\approx 65\%$  C18;  $\approx 30\%$  C16;  $\approx 5\%$  C14.

(C15A, C30B) y una terciaria (C93A) producidas por Southern Clay Products Inc, EEUU. La estructura química de las OMMT se describe en la Tabla 1.

## Preparación de los nanocompuestos

Las mezclas PHB/PCL se realizaron en proporciones PHB 20% y PCL 80 % p/p y 5% de las diferentes arcillas en mezclador discontinuo BRABENDER (165 °C/ 7 minutos/ 50 rpm). Las muestras se identificaron como % PHB /% PCL /arcilla. A partir de estas mezclas se obtuvieron películas por termocompresión (170 °C, 100 bar de presión).

## Técnicas de caracterización

Los datos de dispersión de rayos X (SAXS y WAXS) fueron obtenidos en la línea SAXS2 en Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS), Campinas, Brasil, utilizando una longitud de onda 0,155 nm y una distancia detector-muestra de 600,6797 mm. El rango de  $q$  detectado fue  $0,25 \leq q \leq 5,6 \text{ nm}^{-1}$ . Todas las medidas fueron realizadas a temperatura ambiente y registradas en un detector 2D-CCD (MAR-USA 165 mm). Las curvas unidimensionales fueron obtenidas luego de la integración de datos 2D usando el programa FIT2D [3]. Los datos fueron corregidos sustrayendo una contribución parasita de la dispersión total.

Las imágenes SEM se obtuvieron con un microscopio electrónico Quanta FEG 250. Las observaciones se realizaron a 15 KV en condiciones de bajo vacío en superficies fracturadas en nitrógeno líquido. Las micrografías se realizaron a aumentos de 6000 X.

Las propiedades mecánicas a tracción de las mezclas PHB/PCL se determinaron a 23 °C y 50% HR utilizando una máquina de ensayo universal 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 7 días.

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

El análisis de todas las curvas log-log SAXS y WAXS de los polímeros con y sin arcillas estudiados (PHB/ PCL/OMMT), revela que los mismos [1] y sus mezclas (20/80), no poseen picos definidos en la región de WAXS (Figura 1). En la región de SAXS las mezclas puras son sumas de las curvas de los polímeros de partida, denotando que son inmiscibles.

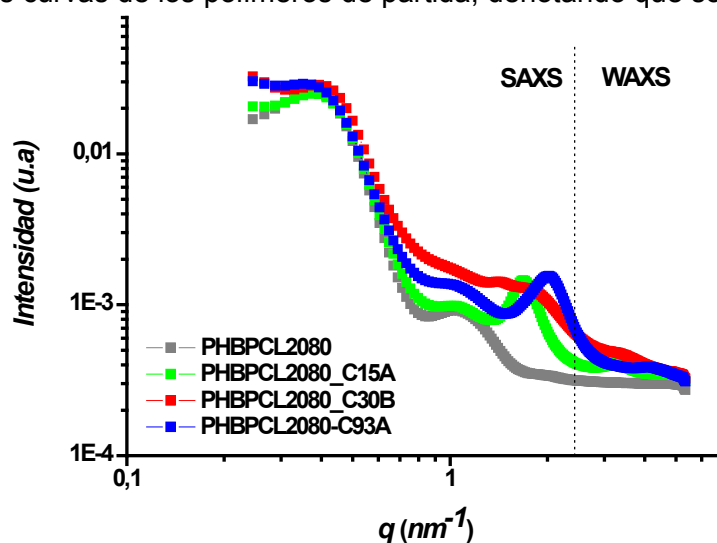


Figura 1. Dispersión de rayos X de bajo y alto ángulo para todas las muestras estudiadas.

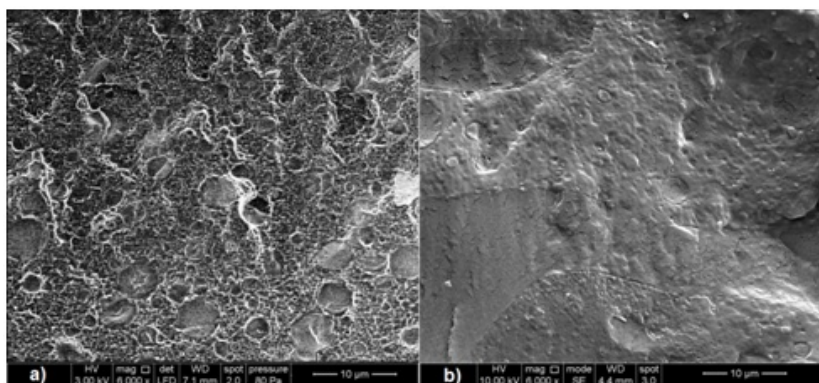
El gráfico de todas las curvas log-log SAXS y WAXS de las películas estudiadas en el presente trabajo y su comparación con los resultados obtenidos en [1] revela que todas las OMMT incorporadas a los polímeros individuales y en las mezclas 20/80 muestran expansión del espaciado basal. Estos resultados se listan en la Tabla 2 junto con los reportados previamente para las arcillas C15A, C30B y C93A [1]. Esto permite concluir que en todas las muestras estudiadas parte de la mezcla de polímeros se ha difundido en las galerías de la OMMT, disminuyendo el grado de coherencia en el apilamiento. Esta disminución es más notoria en la muestra con inclusión de 30B, que no presenta líneas bien definidas para ningún valor de  $q$ . Comportamientos similares fueron observados en las mezclas 50/50, ver Tabla 2.

Muestra	$q$ (nm <sup>-1</sup> )	$d_{(001)}$ (nm)	$\Delta d$ (nm)*
Cloisite15A	2,00	3,14	0
PCL15A	1,76	3,56	0,42
PHB15A	1,64	3,86	0,72
PHBPCL5050_15A	1,68	3,73	0,60
PHBPCL2080_15A	1,69	3,71	0,57
Cloisite93A	2,55	2,46	0
PCL93A	2,17	2,89	0,43
PHB93A	1,74	3,61	1,15
PHBPCL5050_93B	1,66	3,78	2,32
PHBPCL2080_93B	2,02	3,11	0,65
Cloisite 30B	3,44	1,82	0
PCL30B	1,72	3,65	1,83
PHB30B	1,52	4,13	2,31
PHBPCL5050_30B	1,63	3,85	2,03
PHBPCL2080_30B	1,42	4,42	2,6

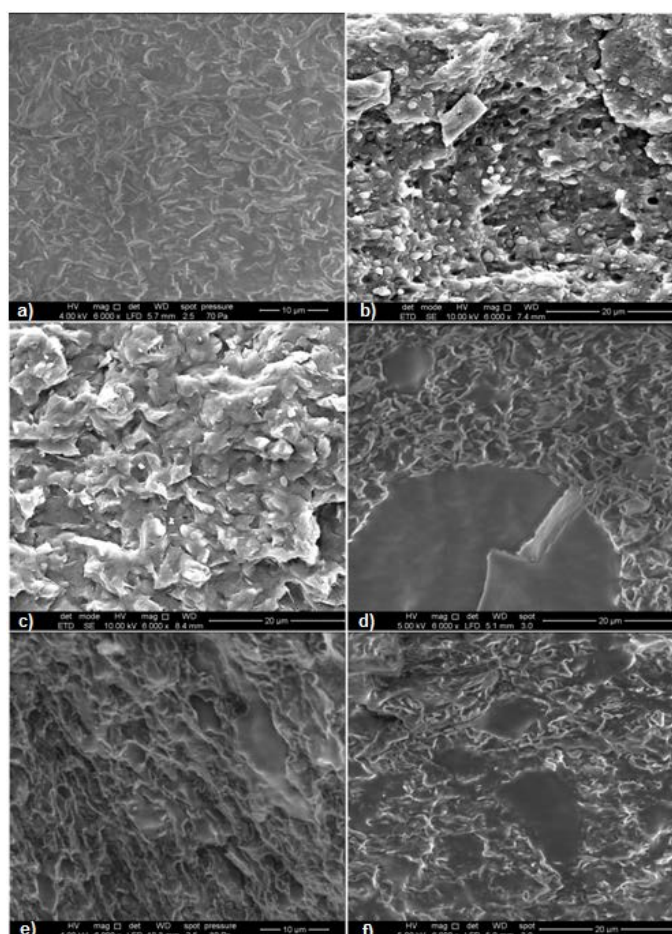
**Tabla 2.** Posición de los picos SAXS/WAXS y distancia  $d_{(001)}$  de las mezclas PHB/PCL/OMMT.

\* $\Delta d$  corresponde al incremento respecto al espaciado de cada una de las Cloisite.

La evolución de la morfología al modificar la proporción de los polímeros constituyentes de las mezclas PHB/PCL se analizó a partir de las imágenes SEM (Figura 2). En estas micrografías se observa que la mezclas PHB/PCL son inmiscibles en todo el rango de composiciones estudiado. Para la mezcla 20/80 (Figura 2a), se observa una separación marcada de las fases en la cual el componente minoritario PHB se encuentra disperso en la matriz PCL en forma de dominios esféricos de tamaño promedio 5  $\mu\text{m}$ . A medida que la proporción de PHB aumenta se observa que los dominios esféricos de la fase dispersa van aumentando de tamaño hasta formar una estructura de tipo continua. En el caso de la mezcla 50/50 (Figura 1b), se observan dominios de PHB en fase continua PCL y dominios alargados de PCL en fase continua PHB.



**Figura 2.** Micrografías SEM de las mezclas puras (a) PHB 20/PCL 80, (b) PHB 50/PCL 50. Las micrografías SEM correspondientes a la Figura 3 muestran que la inclusión de arcillas genera cambios morfológicos a las matrices estudiadas. En todas las mezclas 20/80/OMMT se observa la presencia de tactoides de arcilla uniformemente distribuidos en la matriz lo cual concuerda con lo observado por SAXS. Además se observa que el tamaño de los dominios de la fase dispersa disminuye de 5 µm (mezcla 20/80) a valores entre 1,05 y 1,6 µm para las mezclas 20/80/OMMT. Este resultado concuerda con lo reportado por Brito *et al.* [4] quienes observaron que el agregado de arcillas Cloisite a mezclas inmiscibles PLA/EMA produce disminución de la coalescencia de las fases en las mezclas disminuyendo el tamaño de los dominios de la fase dispersa.



**Figura 3.** Micrografías SEM de las mezclas PHB/PCL con diferentes OMMT: a) 20/80/Clo 15A, b) 20/80/Clo 93A, c) 20/80/Clo 30B, d) 50/50/Clo 15A, e) 50/50/Clo 93A, f) 50/50/Clo 30B.

En la Tabla 3 se presentan los valores del módulo elástico (E), esfuerzo máximo ( $\sigma_{\max}$ ) y porcentaje de deformación a rotura (%) de las mezclas PHB/PCL. PHB y PCL puros son dos materiales con características diferentes, el PHB es frágil y de alta rigidez (módulo de elasticidad elevado). La PCL por su parte posee un menor módulo de elasticidad pero mayor resistencia. En el caso de las mezclas estudiadas se observa que el módulo de elasticidad disminuye conforme aumenta la proporción de PCL mientras que el porcentaje de deformación y el esfuerzo máximo aumentan con la proporción de PCL.

La adición de las arcillas genera un efecto rigidizante en las mezclas produciendo, en general, un aumento en el módulo elástico el cual es más significativo en las mezclas que contienen OMMT C30B, C93A. Sin embargo, salvo las mezclas con OMMT C93A, el porcentaje de deformación y el esfuerzo máximo de las mezclas disminuyeron como resultado del agregado de arcillas. Según Ray *et al.* [5] una baja dispersión de arcillas en una matriz polimérica genera propagadores de falla bajo un esfuerzo aplicado por lo cual disminuye la deformación y el esfuerzo máximo. En el caso de la mezcla con OMMT C93A el esfuerzo máximo no se modificó. Este resultado es consistente con el aumento de 112% reportado en la mezcla 50/50, concordando con los resultados obtenidos por Chen *et al.* [6] los cuales mostraron que el agregado de OMMT produce aumento del esfuerzo máximo en matrices poliméricas debido a la formación de enlaces químicos en la región interfacial entre polímero y arcilla.

Muestra	Modulo Tensil (MPa)	Esfuerzo máximo (MPa)	Elongación a la rotura (%)
PHB	1118 (127)	2,18 (0,47)	0,65 (0,18)
PCL	326 (42)	16,19 (1,29)	238,75 (64,41)
20/80	369 (28)	13,28 (0,66)	26,36 (9,99)
20/80/Clo 15A	517 (58)	10,20 (0,78)	2,87 (0,44)
20/80/Clo 93A	468 (22)	13,20 (0,5)	18,76 (3,45)
20/80/Clo 30B	594 (36)	11,31 (0,78)	4,50 (0,41)
50/50	817(54)	6,27 (1,32)	3,03 (0,71)
50/50/Clo 15A	953(74)	4,31 (0,79)	0,70 (0,30)
50/50/Clo 93A	1096 (74)	13,3 (0,5)	1,72 (0,13)
50/50/Clo 30B	1226 (51)	6,88 (0,62)	0,71 (0,09)

**Tabla 3.** Propiedades mecánicas a tracción de las mezclas en estudio

Los gráficos de constante y pérdida dieléctrica  $\epsilon'$  y  $\epsilon''$  de las sustancias estudiadas se muestran en la Figura 4. La comparación de los mismos con los obtenidos previamente [1] indican que disminuye el rango de la constante dieléctrica ( $\epsilon'$ ),  $4.8 < \epsilon' < 5.6$  en las 20/80 y  $5 < \epsilon' < 9$  en las 50/50, para valores de  $f > 1\text{kHz}$ . A bajas frecuencias ( $f < 100\text{ Hz}$ ) puede observarse mayor dispersión en las constantes dieléctricas con máximos, en  $f = 1\text{ mHz}$ , de  $\sim 118$  en las 20/80 reforzadas con C15A y C30B y de  $\sim 260$  en las mezclas 50/50. En todas las películas la pérdida dieléctrica ( $\epsilon''$ ) está en el rango  $0.02 < \epsilon'' < 0.06$  para  $f = 10^6\text{ Hz}$ , mientras que a bajas frecuencias las reforzadas con C30B presentan la mayor pérdida dieléctrica: 780 (20/80) y 460 (50/50).

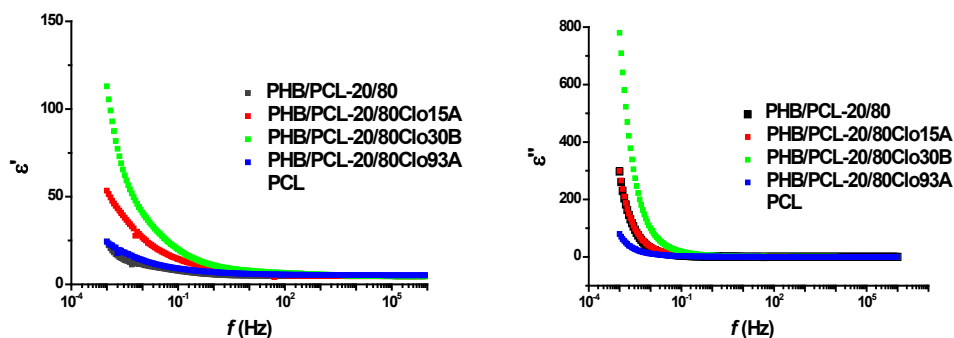


Figura 4. Comparación de curvas de constante y pérdida dieléctrica  $\epsilon'$  y  $\epsilon''$  PHB/PCL-20/80

## CONCLUSIONES

En este trabajo se desarrollaron compuestos poliméricos biodegradables a partir de mezclas de los polímeros PHB/PCL con las diferentes organoarcillas analizadas. La comparación de las propiedades de las películas reforzadas a partir de mezclas 20/80 y 50/50 sugiere que las sustancias estudiadas poseen comportamientos estructurales y morfológicos similares. Por otro lado la deformación y el módulo de elasticidad dependen del porcentaje de PCL, obteniéndose así materiales con propiedades mecánicas específicas. La adición de las arcillas a las distintas mezclas genera un efecto rigidizante produciendo un aumento en el módulo elástico. Este efecto es más significativo en las mezclas que contienen OMMT C30B y C93A. Se estableció que las propiedades mecánicas y eléctricas en las mezclas PHB/PCL dependen del modificador orgánico utilizado, lo cual permite diseñar materiales con propiedades específicas.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] L.D. Junciel *et al.* III Jornadas ITE. Facultad de Ingeniería. UNLP. (2015) y ref. a partir de esta. <http://www.ing.unlp.edu.ar/investigacion/jornadas2015>
- [2] A. Botana *et al.* Appl. Clay Science **47**, 263-270 (2010).
- [3] A. Hammersley, <http://www.esrf.eu/computing/scientific/FIT2D/>
- [4] G.F. Brito *et al.* Polym. Eng. Sci 54, 1922-1930 (2014).
- [5] S.S Ray *et al.* Polymer. 46, 12430-12439 (2005).
- [6] G.X. Chen *et al.* Polymer 46, 11829 (2005).