

Nanomateriales compuestos de polímeros biodegradables.

Luis D. Junciel,^{a,b} Ana E. Bianchi,^{a,b} Gustavo A. Echeverría,^{a,b} Iris L. Torriani,^c Patricia Eisenber,^{d,e} Adrián Botana,^{d,e} Mariana Mollo,^e Rosa M. Torres Sanchez^f y Graciela Punte^a

^a LANADI e IFLP (CCT-La Plata.) Dep. Física. Fac. Ciencias Exactas, UNLP. 115 y 49, La Plata. Argentina.

^b Fac. de Ingeniería, UNLP. La Plata. Argentina

^b Instituto de Física, Universidade Estadual de Campinas, SP, Brazil, and LNLS, Campinas, SP, Brazil.

^d INTI Plásticos, San Martín, BA, Argentina; e 3iA, UNSAM, BA, Argentina

^f CETMIC (CCT-La Plata). M.B. Gonnet, BA, Argentina.

Dirección postal: IFLP 49 y 115 (1900) La Plata, e-mail: junciel@fisica.unlp.edu.ar

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

Resumen

Películas de materiales compuestos basados en el polímero biodegradable policaprolactona y 5% en peso de organoarcillas fueron preparadas por mezcla de fundentes. Las organoarcillas se obtuvieron por modificación de bentonita patagónica mediante intercambio catiónico con distintas proporciones de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HD) y octadeciltrimetilamonio (OD). Las respuestas SAXS y WAXS de todas las películas muestran expansión de las organoarcillas indicando ingreso del polímero en las galerías. Las medidas dieléctricas mostraron un incremento en la constante dieléctrica y en la pérdida dieléctrica a baja frecuencia.

Introducción

El significativo daño en el ecosistema terrestre debido a la difícil degradación de los residuos plásticos, ha impulsado el desarrollo de materiales poliméricos biodegradables (PB). Durante las dos últimas décadas se ha intensificado el estudio de silicatos intercalados en PBs como medio para conseguir lo que ha dado en llamarse *materiales compuestos* (MC). Estos presentan propiedades más adecuadas para aplicaciones en distintos campos por sus características mecánicas, ignífugas, dieléctricas o de permeabilidad a distintos gases.

Tres tipos de materiales compuestos pueden obtenerse de la intercalación entre silicatos estratificados y polímeros: microcompuestos, compuestos intercalados y compuestos exfoliados. Los dos últimos tipos constituyen los denominados *nanomateriales compuestos* (nMCs). Ambas estructuras coexisten en los nMC poliméricos, y se cree que sus propiedades están relacionadas con la alta relación de aspecto de la estructura exfoliada [1].

Sólo con inclusión de pequeñas cantidades (< 5vol%) de nanopartículas de minerales naturales de fácil disponibilidad, como las arcillas, permite mejorar las propiedades del PB (estabilidad térmica, comportamiento ignífugo, difusión de gases, etc.).

La policaprolactona (PCL) es un PB de bajo costo, obtenible a partir de síntesis y con propiedades reproducibles. Tiene un punto de fusión bajo y es dúctil a temperatura ambiente. La mezcla física de PCL con arcillas para producir nMCs parece constituir una alternativa apropiada para desarrollar nuevos materiales no contaminantes adecuados para diferentes tecnologías.

En el presente trabajo, se produjeron películas de PCL y PCL reforzado con 5% en peso de organoarcillas obtenidas por la intercalación de hexadeciltrimetilamonio y octadecilmetrilamonio, cationes que tienen diferente capacidad de intercambio (CEC), en una bentonita patagónica.

Con el fin de analizar la microestructura de las películas reforzadas producidas se utilizaron diferentes técnicas: calorimetría diferencial (DSC) y difracción de rayos X a alto ángulo (WAXS) y dispersión de rayos x a bajo ángulo (SAXS). El estudio de la variación con la frecuencia de las propiedades dieléctricas de las películas sintetizadas se efectuó a partir de resultados de espectroscopia de impedancia. En lo que sigue se presentan y discuten todos los resultados obtenidos.

Experimental

Para la síntesis de las películas del polímero y del polímero reforzado se emplearon: policaprolactona (PCL, FB 100, Solvay Chemical), bentonita patagónica (provista por Castiglioni Pes & Cia) que está constituida, predominantemente, por montmorillonita de Na (MMT), de fórmula estructural: $[(Si_{3.89} Al_{0.11}) (Al_{1.43} Fe_{0.26} Mg_{0.30})] M^{+}_{0.41}$, capacidad de intercambio catiónico (CEC): 174 meq/100g [2] y bromuro de octadeciltrimetilamonio (OD) y de hexadeciltrimetilamonio (HD). Para la obtención de las organoarcillas, a partir de MMT y las sales orgánicas, se dispersaron 20grs de MMT en un litro de H₂O desionizada y se agregaron las sales orgánicas en distintas proporciones, 1 y 2 CEC, obteniéndose las organoarcillas: OD1 - OD2 y HD1 - HD2, respectivamente. Los productos fueron mezclados 5 horas a 60 °C y lavados por centrifugación para remover el Br (AgNO₃). Finalmente fueron secados a 80 °C.

Las películas de PCL reforzado con un 5% de organoarcilla en peso fueron sinterizadas por fusión en una cámara mixta Brabender Plasticorder a 100 °C y 90rpm durante 10 minutos.

El comportamiento térmico de las películas fue investigado usando calorimetría diferencial (DSC) empleando un calorímetro Mettler 822e/500/1473. La curva de calentamiento y enfriamiento fue de 10 °C/min, trabajando en una atmósfera de N₂. Los aspectos estructurales y morfológicos de las mismas fueron analizados utilizando las técnicas de WAXS y SAXS. Las intensidades de difracción y dispersión fueron obtenidas en la línea D02A SAXS, de la fuente de luz sincrotrónica LNLS, en Campinas Brasil. La distancia detector muestra utilizada fue de 505,47mm y el rango de detección. Las propiedades dieléctricas a temperatura ambiente (t.a.) en función de la frecuencia se determinaron a partir de resultados de espectroscopia de impedancia (IE) obtenidos en el rango de frecuencia 1MHz – 0,1Hz mediante el empleo de un Solartron 1260. Para explorar la influencia de la variación de la temperatura (T) en el comportamiento dieléctrico de las muestras de menor impedancia (el resto supera el rango confiable de ambos equipos) se empleó un Agilent 4284 que permitió un barrido en el rango de frecuencias 1MHz - 20Hz en la región t.a. < T ≤ 56 °C. En ambos instrumentos las condiciones de medida fueron: AC: 100 mV y DC: 0; 20 pts. / dec. y tiempos de integración por punto que aseguren un error en la medida menor o igual a 1%.

Resultados y discusión

En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos en los estudios de calorimetría diferencial. A partir de ellos se ha determinado el porcentaje de cristalinidad de los nMCs. Se observa que dicho porcentaje disminuye al pasar de 1CEC a 2CEC, independientemente de la sal orgánica empleada para la obtención de la organoarcilla.

Muestra	Primer curva de calentamiento		Curva de enfriamiento	Segunda curva de calentamiento	
	T _{fl} (°C)	% crist.	T _c (°C)	T _{fl} (°C)	% crist.
PCLHD1	67	61	39	59	46
PCLHD2	65	56	40	57	45
PCLOD1	67	59	40	59	45
PCLOD2	67	55	39	60	44

Tabla 1. Resultados de calorimetría diferencial para las muestras estudiadas.

El porcentaje de cristalinidad se calculó a partir de la ecuación:

$$X_{Cr} (\%) = [\Delta H_f / (W_{PCL} \Delta H_{100})] \times 100$$

donde ΔH_f es el valor experimental de la variación de la entalpía durante la fusión, W_{PCL} es el peso del PCL y ΔH_{100} es la variación de la entalpía durante la fusión de PCL puro, cuyo valor es 139,5 J/g [3].

Las organomontmorillonitas obtenidas por modificación de la bentonita patagónica, a diferencia de la organomontmorillonita comercial, cloisite® 30B [4], no dan lugar a un cambio notable en la temperatura de fusión, T_{fl} = 66 °C, pero si disminuyen la temperatura de cristalización, T_c = 43 °C para el PCL puro [4].

En la Figura 1 se pueden observar las curvas de WAXS y SAXS, para la película de policaprolactona, las diferentes arcillas funcionalizadas [5] y las películas de los *materiales compuestos sintetizados*.

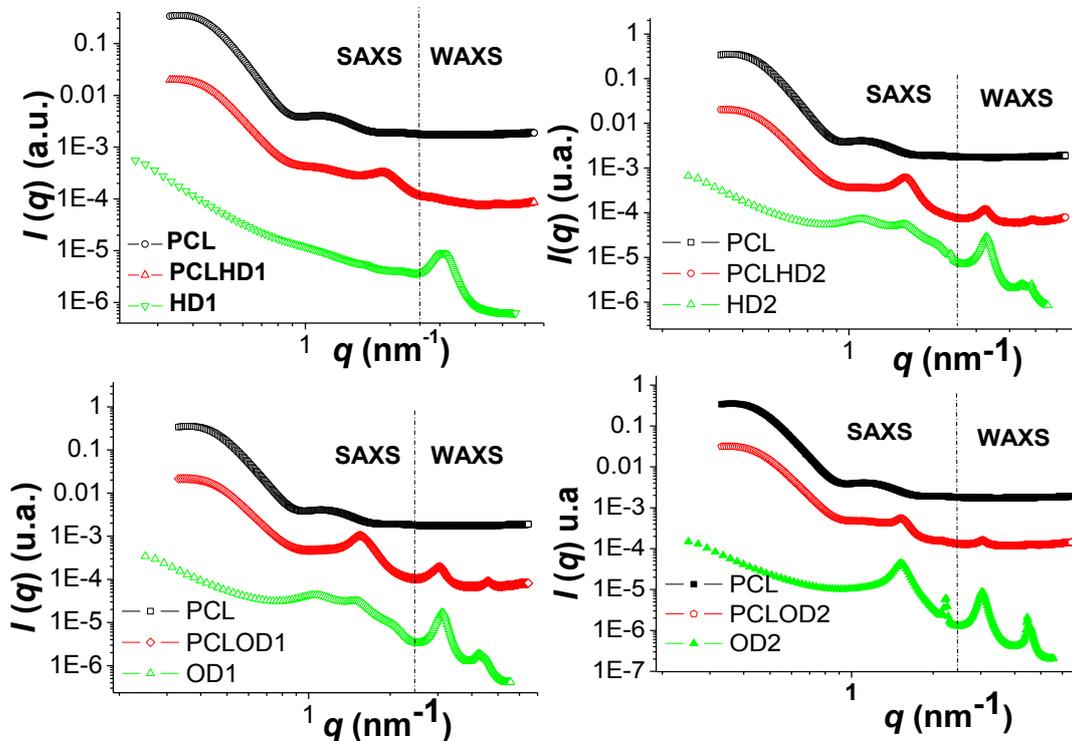


Figura 1. Curvas WAXS y SAXS para todas las muestras estudiadas.

La comparación de las respuestas SAXS y WAXS de las organoarcillas, de películas de polímero y del correspondiente MC sintetizado indican que las muestras PCLHD2 y PCLOD1 mantienen las reflexiones de la arcilla precursora en la región de WAXS y aumentan la proporción de arcillas expandidas en la región de SAXS, d_{001} = 4,08 y 3,93nm,

como puede apreciarse a partir de los importantes líneas de Bragg que pueden observarse. En la Figura 1. Por su parte las películas PCLHD1 y PCLOD2 muestran líneas de Bragg (001) menos intensas y de mayor ancho en ambas zonas (WAXS y SAXS). En la zona de SAXS pudieron detectarse algunas líneas de difracción de Bragg en 5,37 y 3,32 nm y 5,32 y 4,13 nm para PCLHD1 y PCLOD2, respectivamente. La microestructura de la película del MC PCLHD1 es muy similar a la informada para la película de nMC PCL/Cloisite®30B [4]. Esta última presenta reducción en la permeabilidad al oxígeno y mejora en sus propiedades ignífugas, si bien las características térmicas de ambas películas difieren entre sí.

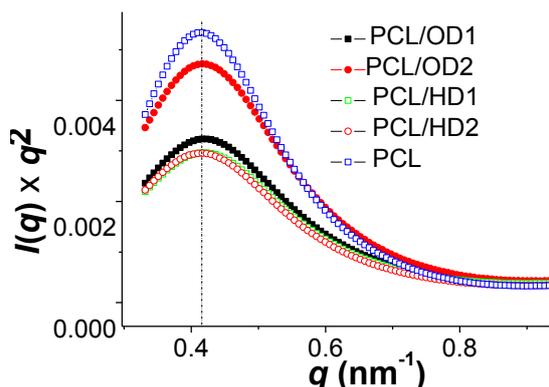


Figura 2. $I(q) \times q^2$ vs q para todas las muestras.

El análisis de las curvas $I(q) \times q^2$ vs. q , Figura 2, nos permite determinar el período largo del polímero (L) a partir del primer máximo a bajos ángulos. Si llamamos L_m al espesor promedio de las laminillas (zona cristalina), podremos calcularlo a partir de la ecuación:

$$L_m = X_c \times L$$

donde X_c es el porcentaje de cristalinidad del polímero reforzado obtenido a partir de los resultados de DSC [6]. Los valores L y L_m se resumen en la Tabla 2. A partir de estos valores en un modelo de dos capas, puede determinarse el espesor de la zona amorfa, $L_a = L - L_m$.

Muestra	L (nm)	L_m (nm)
PCLHD1	14.6	8.91
PCLHD2	14.9	8.34
PCLOD1	14.6	8.61
PCLOD2	14.95	8.22

Tabla 2. Espesores del período largo y de la laminilla para todos los MC.

El aumento del espaciado basal en las películas de los MC con respecto a las organoarcillas, permite concluir que en todas las películas producidas el polímero se ha difundido en las galerías de las organoarcillas, disminuyendo el grado de coherencia en el apilamiento. A partir del presente estudio no puede asegurarse la existencia de intercalación o exfoliación excepto en los MC PCLHD1 y PCLOD2. Las diferencias en la longitud de coherencia estructural observada al comparar las películas de PCLHD1 y PCLOD2 con las de PCLHD2 y PCLOD1 no parecen estar relacionadas con la distribución de espaciados entre capas en las organoarcillas (ver Figura 1). Estas diferencias podrían estar vinculadas a la variación observada en el potencial zeta, Z_p , de las organoarcillas [5], dado que su

cuidadoso estudio mostró que PCLHD1 y PCLHD2 son las muestras que presentan los valores más elevados del Z_p ($30 < Z_p < 50$ mV en el rango de $\text{pH } 3 \leq \text{pH} \leq 8,5$ Ph). [5]

Las Figuras 3 y 4 muestran la variación de la constante dieléctrica y de la pérdida dieléctrica en función de la frecuencia para el PCL y los distintos MC. La Figura 3 muestra que los MC poseen una constante dieléctrica mayor que el PCL, para bajas frecuencias ($< 17\text{Hz}$) mostrando un comportamiento opuesto para altas frecuencias ($> 1750\text{Hz}$). La constante dieléctrica aumenta con el incremento de 1CEC a 2CEC en los MC provenientes de OD para bajas frecuencias, presentando un comportamiento opuesto para los MC provenientes de HD. La pérdida dieléctrica se incrementa con la presencia de arcillas siendo notablemente mayor para PCLHD2, para este caso el incremento respecto de PLC, a bajas frecuencias es de un orden de magnitud.

El comportamiento de la constante dieléctrica en función de la frecuencia para distintas temperaturas: t.a, 27, 38 y 54 °C, es similar para PCLHD con 1 y 2 CEC, ver Figura 5, Figura 6, Figura 7 y Figura 8.

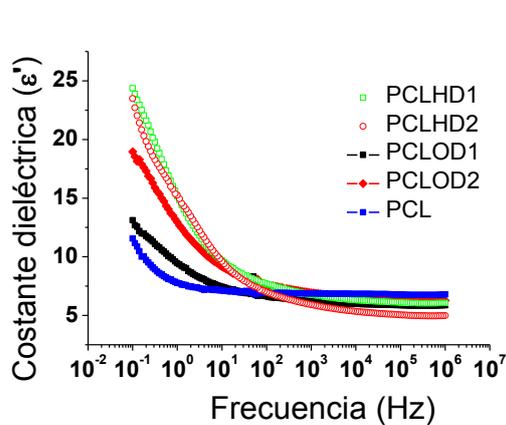


Figura 3. Constante dieléctrica.

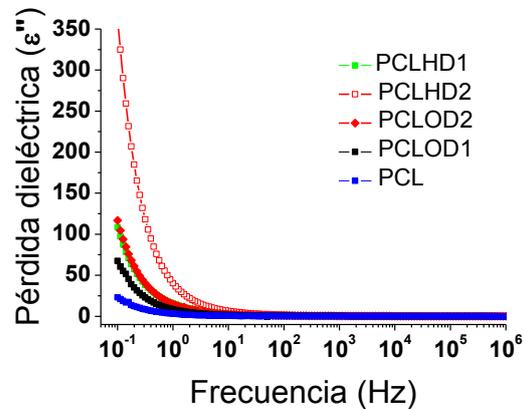


Figura 4. Pérdida dieléctrica

Si bien la constante dieléctrica y la pérdida dieléctrica de PCLHD1 y PCLHD2 se incrementan cuando aumenta la temperatura, se observa un comportamiento diferente para 1 CEC y 2 CEC. Un comportamiento similar pero en orden inverso se observa en las curvas (no mostradas) correspondientes a PCLOD1 y PCLOD2.

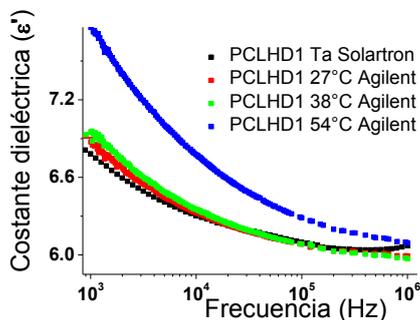


Figura 5. (ϵ') para PCLHD1.

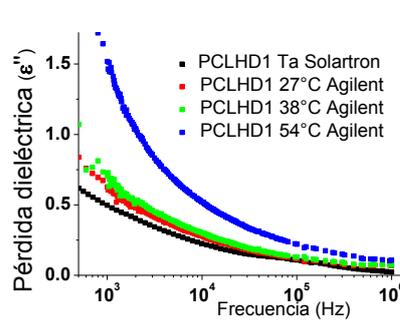
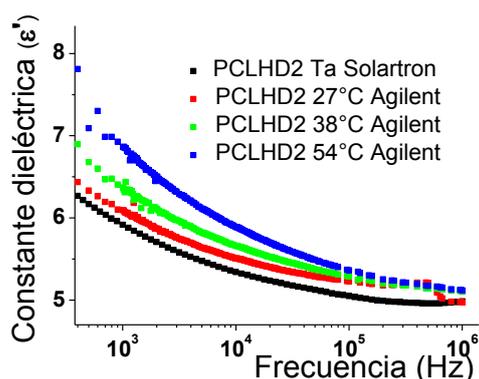
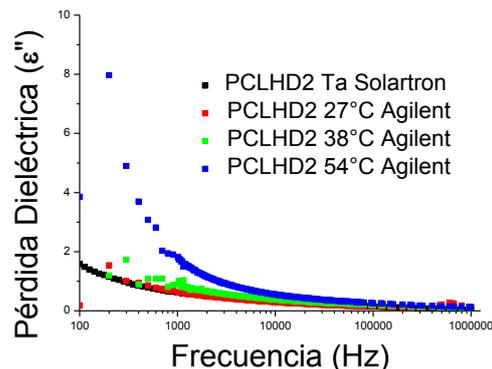


Figura 6. (ϵ'') para PCLHD1.

Figura 7. (ϵ') para PCLHD2.Figura 8. (ϵ'') para PCLHD2.

La diferencia observada en la variación de Z_p al aumentar el intercambio catiónico de 1 a 2 CEC en las organoarcillas [5] podría ser la causa de la variación en el comportamiento dieléctrico de las películas estudiadas, dado que Z_p disminuye al pasar de 1 a 2 CEC en las organoarcillas funcionalizadas con HD y aumenta al pasar de 1 a 2 CEC en las funcionalizadas con OD

Conclusiones

Los resultados presentados muestran la difusión del polímero en las galerías de las organoarcillas, disminuyendo el grado de coherencia en el apilamiento e indican la posibilidad de intercalación o exfoliación en las películas PCLHD1 y PCLHD2, que podría relacionarse con el elevado valor del potencial Z en las organoarcillas precursoras HD1 y OD2. La disminución del potencial Z al pasar de 1 a 2 CEC en las organoarcillas funcionalizadas con HD y el aumento en las funcionalizadas con OD explicaría las diferencias observadas en la variación de ϵ' y ϵ'' con la temperatura en las películas

Bibliografía

1. H. Yamada, X-G Zheng, Y. Ojima, M. Kawaminami Phys. Rev. B 69, 104104 (2004).
2. A.P. Magnoli et al., Appl. Clay Sci. 40, 63 (2008).
3. B. Lepoittevin et al. Polymer 43, 4017 (2002).
4. A.E. Bianchi *et al.* "ODTMA and HDTMA organomontmorillonites characterization: new insight by WAXS, SAXS and surface charge". Aceptado para su publicación en Appl. Clay Sci.
5. Botana *et al.* "Effect of montmorillonite organic modification on polycaprolactone composites properties". Enviado para su publicación en Appl. Clay Sci.
6. H. Zhou, G. L. Wilkewes. Polymer 23, 5735 (1997)
7. T. Umasankar Patro, M.V. Mhalgi, D.V. Khakhar, A. Misra. Polymer 49 3486 (2008).