

CELULOSA MICROFIBRILADA Y ARCILLA NATURAL COMO REFUERZOS EN COMPUESTOS DE ALCOHOL POLIVINÍLICO

S. Perrone, G. de Titto, P. Eisenberg.
INTI Plásticos
sperrone@inti.gob.ar

Introducción

El alcohol polivinílico (PVA) presenta interesantes propiedades. Estas pueden ser modificadas mediante la adición de compuestos de diferentes características, tanto de naturaleza química, como de tamaño o relación de aspecto largo / diámetro. Entre estos compuestos se encuentran las fibras naturales, como la celulosa, y las arcillas naturales. La celulosa no sólo es biodegradable, sino que puede ser sometida a tratamientos mecánicos, como la microfibrilación, obteniéndose celulosa microfibrilada (MFC). Estas fibras poseen una relación de aspecto muy alta, con características nanométricas en una dimensión (diámetro) y micrométricas en otra (longitud). La MFC puede ser dispersada en agua pudiendo ser utilizada como refuerzo en matrices poliméricas como el PVA. Por otro lado, la montmorillonita (MMT), una arcilla natural, es un refuerzo habitual utilizado en múltiples matrices poliméricas. El agregado de ambos compuestos, en conjunto o separados, al PVA, puede mejorar las propiedades mecánicas del material.

Objetivo

El objetivo de este trabajo consistió en dos etapas: primero estudiar cómo se comportan la MFC y el MMT por separado en una matriz polimérica como PVA; y luego evaluar el comportamiento del material cuando ambos compuestos están presentes en la matriz y qué efecto tienen.

Descripción Experimental

Obtención de MFC. Se preparó una dispersión al 1% m/m de α -celulosa (Sigma C8002), a la que luego se le aplicó un tratamiento mecánico intensivo para producir su fibrilación empleando un microfluidizador (Microfluidics M110-P). Luego, se preparó una dispersión 1:1, 1% m/m de MFC y MMT (agregados en conjunto, 0.5 % m/m cada uno), a la cual se le realizó el mismo tratamiento mecánico.

Preparación de las películas de PVA. Se disolvió PVA (Celvol 805) al 10% m/v en agua a 70 °C durante 30 min. Para las películas compuestas se disolvió el PVA en

las dispersiones de MFC, MMT o MFC/MMT. Las películas de PVA solas y con refuerzos, se obtuvieron mediante casting sobre placa de acrílico en estufa a 70 °C, durante 16 hs. En la tabla 1 se muestran las composiciones de las películas obtenidas.

| % m/m PVA | % m/m MFC | % m/m MMT |
|-----------|-----------|-----------|
| 100 | 0 | 0 |
| 97,5 | 2,5 | 0 |
| 97,5 | 0 | 2,5 |
| 95 | 2,5 | 2,5 |
| 95 | 5 | 0 |
| 95 | 0 | 5 |

Tabla 1: Mezclas realizadas en este trabajo

Caracterización. Las películas enumeradas en la tabla 1 se analizaron mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis mecánico-dinámico (DMA), microscopía electrónica (SEM) y difracción de rayos x (DRX).

Resultados

En la Figura 1 se muestran imágenes de SEM de las dispersiones de MFC y MMT; en (A) y (B) puede observarse la estructura microfibrilada de la celulosa.

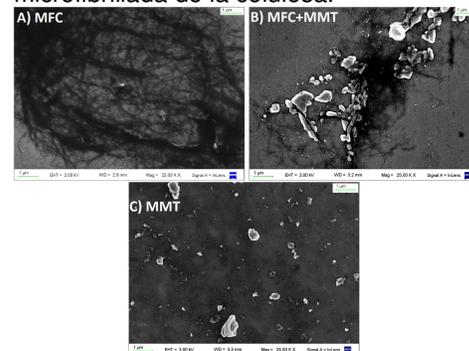


Figura 1: Imágenes de microscopía electrónica de a) MFC, b) MFC + MMT y c) MMT

La Figura 2 muestra los resultados obtenidos por DMA donde se observa la variación del módulo de almacenamiento o elástico (E') en función de la temperatura para las películas de PVA, comparadas con las que distinto contenido de MFC. La transición vítrea (T_g), se observa entre los 35°C -55°C. A temperaturas mayores de la T_g donde las

cadena del polímero tienen mayor movilidad, se observa un decaimiento del módulo elástico. Sin embargo, se observa que al aumentar el contenido de MFC el módulo elástico es mayor.

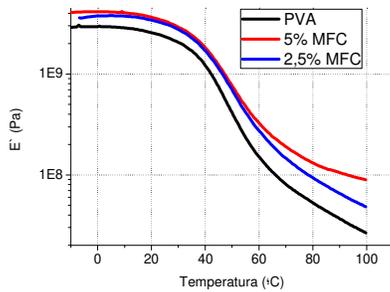


Figura 2: Módulo de almacenamiento (o elástico) en función de la temperatura (log E' vs. T) para PVA y PVA-MFC

Un efecto similar, se observa (Figura 3) para las películas que contienen MMT.

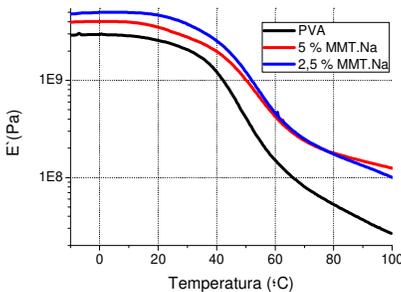


Figura 3: Módulo de almacenamiento en función de la temperatura (log E' vs. T) para PVA y PVA-MMT

En la Figura 4 se observa la comparación cuando ambos refuerzos actúan en conjunto, respecto de cuando lo hacen por separado.

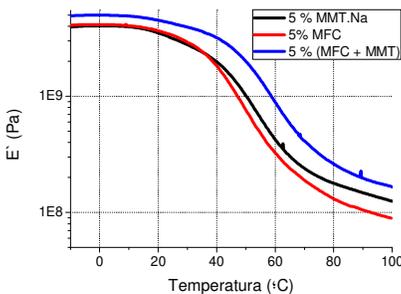


Figura 4: Módulo de almacenamiento en función de la temperatura (log E' vs. T) para PVA-MMT, PVA-MFC y ambos refuerzos juntos, PVA-MMT-MFC.

Se observa que, por encima de la Tg, cuando ambos refuerzos están presentes, el módulo elástico es mayor.

A partir de los resultados del análisis por DSC, se muestra en la Tabla 2 la cristalinidad de las películas en función del refuerzo.

| %m/m MFC | %m/m MMT | χ_c (%) |
|----------|----------|--------------|
| 2,5 | 0 | 25,2 |
| 5 | 0 | 13,5 |
| 0 | 2,5 | 36,8 |
| 0 | 5 | 43,8 |
| 2,5 | 2,5 | 29,2 |
| 0 | 0 | 17,9 |

Tabla 2: porcentaje de cristalinidad determinado por la corrida de enfriamiento.

Estos resultados muestran que la MFC produce un aumento en la cristalinidad únicamente a baja concentración. Para el resto de las mezclas, todos los refuerzos producen un aumento en la cristalinidad, especialmente en la película con 5% MMT. La película que contiene MMT y MFC presenta un aumento de cristalinidad intermedio respecto de las películas con los refuerzos incorporados por separado.

Los resultados de DRX, muestran un corrimiento del pico (001) hacia ángulos 2θ menores, lo que indicaría un alto grado de exfoliación de MMT para todas las películas (información no mostrada).

Conclusiones

Tanto la MFC, como la MMT actúan como refuerzo en PVA, pero a través de mecanismos diferentes. Para la MFC, el aumento en el módulo se atribuye a que se desarrolla un sistema percolado de MFC que se mantiene por enlaces de hidrógeno. Se ha reportado que a bajas concentraciones, la MFC produce un aumento en la cristalinidad, atribuido a la presencia de un cierto proporción de nanofibras. Cuando aumenta la concentración de MFC, sin embargo, este efecto disminuye, lo que en bibliografía se atribuye a la posible interacción entre la MFC y la matriz de PVA, lo que causa una restricción en el movimiento de las cadenas de polímero. Para el caso de la arcilla, se observa un aumento de rigidez y cristalinidad del PVA con el contenido de refuerzo.

Cuando se utilizan ambos refuerzos, se observa un aumento en la rigidez de las películas mayor al observado al incorporar individualmente cada refuerzo, pero con un aumento en la cristalinidad intermedio. Esto indica que la incorporación de refuerzos que actúen por mecanismos diferentes puede generar variaciones en las propiedades que no representan la simple adición de efectos individuales sino una combinación de los mismos.