



Morfología y microestructura de nanocompuestos a partir de PHB y arcillas

Botana A. ⁽ⁱ⁾; Mollo M. ⁽ⁱ⁾; Torres R. ⁽ⁱⁱ⁾ Eisenberg P. ⁽ⁱ⁾

⁽ⁱ⁾INTI-Plásticos

⁽ⁱⁱ⁾ CONICET-CETMIC M. B. Gonnet, Argentina

Introducción

Los materiales plásticos son utilizados en la vida cotidiana en diversas aplicaciones como envases, productos de higiene, limpieza, etc. Los plásticos convencionales más utilizados (polietileno, polipropileno entre otros) son principalmente derivados del petróleo. Hasta la década del 60, la industria del plástico era apenas asociada con problemas ambientales relacionados con procesos de producción, que en principio podían ser controlados con mantenimiento eficiente y tecnologías adecuadas. Entretanto, el gran crecimiento en el consumo de plásticos, acelerado por el creciente uso de descartables y productos de ciclo de vida corto, terminó por transformar los propios productos plásticos en un problema ambiental, al generar enormes volúmenes de basura que se degradan muy lentamente, tienen un impacto visual muy negativo y cuya descomposición gradual, en ciertos casos, origina sustancias nocivas o muy duraderas. Todo esto provoca serios problemas ambientales, agudizados en los grandes centros urbanos ^[1].

Para minimizar el problema ambiental generado por los plásticos convencionales, los polímeros biodegradables emergen como un posible paliativo. Dentro de este grupo de polímeros se encuentran los polihidroxicanoatos (PHA).

El polihidroxibutirato (PHB) es uno de los PHA's biodegradables más conocidos. El PHB es un poliéster termoplástico de origen bacteriano obtenido bajo condiciones de estrés nutricional en el medio de cultivo, como por ejemplo deficiencia de nutrientes tales como nitrógeno, fósforo u oxígeno en presencia de una fuente en exceso de carbono y energía. Se acumula en el citoplasma dentro de gránulos, y representa para el microorganismo una reserva de carbono y poder reductor (captador de electrones) ^[2]. A pesar de la ventaja ofrecida por ser un material biodegradable,

la aplicación práctica del PHB está limitada por su fragilidad y por una ventana de procesamiento estrecha ^[3].

En la actualidad, se está realizando una intensa investigación en el estudio de las propiedades térmicas y mecánicas de nanocompuestos con matrices poliméricas ^[4-6].

Los nanocompuestos son una generación de materiales plásticos que ha aparecido en los últimos años, con propiedades finales muy interesantes para su aplicación en distintos sectores industriales. Estos nuevos materiales están basados en la incorporación de nuevos aditivos minerales con dimensiones nanométricas, capaces de proporcionar propiedades mejoradas al material plástico, basadas principalmente en su morfología y estructura. Una de las tecnologías de materiales nanocompuestos poliméricos, en la actualidad, está basada en la utilización de silicatos laminares o arcillas (tipo esmectita). La pequeña cantidad de refuerzo utilizada permite trabajar con los mismos equipos de procesado que los polímeros.

En el caso particular de los nanocompuestos de matriz polimérica y arcilla, se encuentra suficientemente documentado que la arcilla en pequeñas cantidades (5-10% en peso) con estructura exfoliada, es decir con las laminillas separadas unas respecto de las otras, ofrece los mayores beneficios en los cambios en las propiedades, respecto del polímero base ^[5, 7, 8, 9]. La estructura exfoliada depende de la compatibilidad arcilla - polímero y de las condiciones de procesamiento. Resulta de interés, entonces, estudiar el efecto del agregado de diferentes arcillas a matrices poliméricas biodegradables, como el PHB.

El objetivo de este trabajo es el estudio de las propiedades térmicas y morfológicas del PHB y de

nanocompuestos de PHB y arcilla.

Descripción Experimental

Se utilizó PHB homopolímero provisto por PHB Industrial S.A. (San Pablo, Brasil). De acuerdo a la cartilla técnica del producto, el PHB presenta un peso molecular promedio de 600.000 g/mol.

Se utilizaron dos nanoarcillas, Cloisite® Na⁺ (montmorillonita natural) y Cloisite® 30B (montmorillonita natural modificada con sal de amonio cuaternaria), provistas por Southern Clay Products.

El PHB y las arcillas se secaron bajo vacío a 80 °C durante 24 hs, antes de su utilización.

Se prepararon mezclas de PHB con 5% de cada una de las arcillas, denominadas: 5%30B y 5%Na.

Para la obtención de las mezclas, se trabajó con un mezclador discontinuo Brabender Plasticorder, con una cámara de mezclado de 30 cm³ de capacidad y muelas contrarrotantes. Las condiciones de procesamiento fueron: 165 °C, 50 rpm y 30 minutos de mezclado. A modo de control, se sometió al PHB a las mismas condiciones de procesamiento.

El análisis térmico de las mezclas se realizó mediante calorimetría diferencial de barrido, utilizando un equipo DSC822e METTLER TOLEDO. Las condiciones de corrida fueron: corrida de calentamiento de 30 °C a 210 °C a 10 °C/min; enfriamiento controlado desde 210 °C hasta 30 °C a 10 °C/min. Se analizaron las corridas de enfriamiento, determinando la temperatura de cristalización y la energía asociada a ese cambio de fase.

El análisis morfológico se realizó mediante microscopía óptica con luz polarizada. Para su observación con el microscopio, las muestras se prepararon fundiendo el material sobre un portaobjeto, y luego manteniéndolo en estufa a 100 °C durante 40 minutos a fin de que las mezclas cristalicen en condiciones controladas. Una vez a temperatura ambiente, se colocaron entre dos polarizadores lineales de luz, dispuestos a 90° un eje respecto al otro. Se realizó la observación y se tomaron fotografías.

Resultados y discusión

En la Figura 1 se presentan los termogramas correspondientes a las corridas de enfriamiento. En ellos, se observan diferencias en las temperaturas de cristalización (Tc). Las Tc son mayores para las mezclas de PHB y arcillas respecto del PHB control. Se observa además que la Tc de la mezcla 5%30B

es mayor que la correspondiente a la mezcla 5%Na⁺. Este comportamiento estaría indicando una diferencia en la interacción entre el PHB y la nanoarcilla. Karger - Kocsis describe un aumento de la temperatura de cristalización en función de una mayor área superficial específica para el sistema polipropileno/talco [10]. De acuerdo a esto, y al comportamiento observado en la Tc, puede plantearse que la arcilla 30B tendría mayor superficie expuesta al PHB que la de Na⁺. Lo observado podría estar indicando que con la arcilla 30B se logra mayor grado de interacción con el PHB que en el caso de la arcilla de Na⁺. Esto podría explicarse en función de las diferencias entre ambas MMT. La Cloisite® 30 B es una montmorillonita organo-modificada con una sal de amonio cuaternaria, que posee una cadena pendiente de entre 14 y 18 átomos de carbono. Esta modificación le confiere mayor afinidad con el PHB, lo que permitiría una mayor posibilidad de intercalación del polímero entre las laminillas de la arcilla, respecto a la Cloisite® Na⁺.

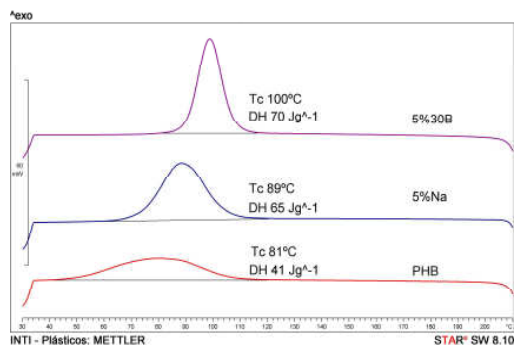


Fig. 1: Termogramas de DSC.

En la Figura 2 se presentan las fotomicrografías obtenidas con microscopía óptica con luz polarizada, correspondientes a PHB y a las mezclas 5% 30B y 5%Na, realizadas con el mismo aumento (150x).

Puede observarse la diferencia en el tamaño de las esferulitas obtenidas, siendo de mayores dimensiones para el PHB, y de menor tamaño en el caso de la mezcla 5%30B.

Tanto la diferencia en la Tc como en el tamaño de la esferulita está indicando el efecto de nucleación debido al agregado de las nanoarcillas. Se observa además, una diferencia de tamaños de esferulita de la mezcla con 30B respecto a la mezcla con Na⁺, lo que indica un mayor efecto nucleante para la primera, asociado esto a un menor tamaño de carga. Este resultado es coincidente con lo planteado para el aumento en la temperatura de cristalización.

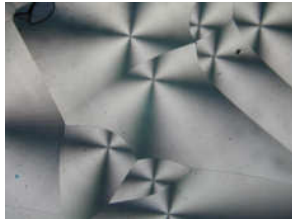


Fig. 2a: Fotomicrografía de PHB

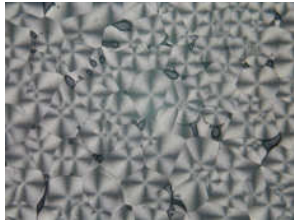


Fig.2b: Fotomicrografía 5%30B

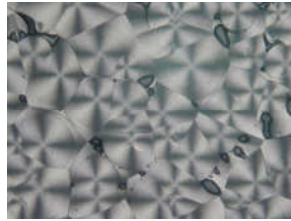


Fig.2c: Fotomicrografía 5%Na⁺

Conclusiones

Se prepararon mezclas de PHB con dos tipos de nanoarcillas, estudiándose las propiedades térmicas y la morfología de los cristales obtenidos. Se observó un aumento en la temperatura de cristalización y un menor tamaño de esferulita para las mezclas con las arcillas respecto al PHB.

El compuesto obtenido con la Cloisite[®] 30B presentó una mayor T_c y menor tamaño de esferulita. Esto estaría indicando un menor tamaño de partícula respecto a la Cloisite[®] Na⁺. De ello, podría concluirse que durante el mezclado se logró una mayor interacción de la nanoarcilla con el polímero para el caso de la Cloisite[®] 30B respecto a la Cloisite[®] Na⁺. La modificación realizada sobre la arcilla 30B, reemplazando el ion Na⁺ por una sal de amonio cuaternaria, influenciaría en el comportamiento observado mejorando la compatibilidad de la arcilla con el PHB.

Agradecimiento

Agradecemos a Carlos Rozas (INTI-Celulosa y Papel) por la colaboración brindada en la obtención de las fotomicrografías.

Referencias

- [1] D.Z. Bucci, L.B.B. Tavares, I. Sell; *Polymer Testing*, 24, 2005, pp 564-571.
- [2] F. Povolo, E.B. Hermida, S. Miyazaki y J. Quagliano; *Jornadas SAM 2000 - IV Coloquio Latinoamericano de Fractura y Fatiga*, Agosto de 2000, pp 1107-1112.
- [3] Zhaobin Q., Yang W., Ikehara T., Nishi T.; *Polymer*, 46, 2005, pp 11814-11819.
- [4] Ray S., Yamada K., Okamoto M., Ueda K.; *Nano Lett.*, Vol 2, No 10, pp 1093-1096.
- [5] Ray S., Okamoto M.; *Prog. Polym. Sci.*, 28, 2003, pp 1539-1641.
- [6] Frounchi M., Dadbin S., Salehpour Z., Noferesti M.; *J. Membrane Sci.*, 282,2006, pp 142-148.
- [7] Xiong J., Zheng Z., Jiang H., Ye S., Wang X.; *Composites: part A*, 38, 2007, pp 132-137.
- [8] Tjong S.; *Materials Science & Engineering R*, 53, 2006, pp 73-197.
- [9] Ray S., Bousmina M.; *Progress in Materilas Science*, 50, 2005, pp 962-1079.
- [10] Karger - Kocsis J.; *Polypropylene Vol.3, Structure, blends and composite*, Chapman &Hall,1995.

Para mayor información contactarse con:
Adrián Botana – botana@inti.gov.ar