

PELICULAS A PARTIR DE MATERIALES BIODEGRADABLES Y NANOCOMPUESTOS. II. EVALUACION DE PROPIEDADES MECANICAS Y DE BARRERA.

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

⁽ⁱ⁾ INTI Plásticos, ⁽ⁱⁱ⁾ Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental- Universidad Nacional de General San Martín (3iA-UNSAM)

botana@inti.gob.ar

OBJETIVO

Evaluar las propiedades mecánicas y de barrera de películas de mezclas PHB/PCL y sus compuestos con montmorillonita orgánicamente modificada por extrusión plana.

DESCRIPCIÓN

Los polímeros biodegradables reciben importante atención debido a su potencial en aplicaciones que involucren un escenario de fin de vida útil compatible con la ecología y la protección del ambiente. El polihidroxibutirato (PHB) y la policaprolactona (PCL) son ejemplos de poliésteres que tienen la propiedad de ser biodegradables. Los resultados de diversas investigaciones muestran que el agregado de arcillas de tamaño nanométrico en polímeros pueden mejorar propiedades mecánicas y de barrera a gases con respecto a los materiales (micro) compuestos convencionales y al polímero sin carga.

A partir de PHB "Biocycle B1000", provisto por Industrial PHB S.A. (Brasil) y PCL grado comercial, "CAPA FB100" fabricada por Solvay Caprolactones (Reino Unido) se obtuvieron películas por extrusión plana de mezclas PHB/PCL en las siguientes relaciones (m/m): 50/50 y 20/80 y se identifican como 50/50/0 y 20/80/0 (Botana y col, 2013). Se realizaron además películas de esas mezclas y compuestos con 5% de nanoarcilla orgánicamente modificada Cloisite30B, 30B-M, (Southern Clay, EE.UU.), 50/50/5 y 20/80/5.

Se realizaron ensayos de tracción de las láminas obtenidas por extrusión plana a 25°C con probetas tipo cintas de 15mm de ancho en un equipo INSTRON modelo 5569. Se determinaron los valores de módulo de elasticidad, resistencia mecánica y elongación a la rotura de las películas en la dirección de extrusión o dirección longitudinal (DL) y en dirección transversal a la dirección de extrusión (DT).

Se evaluaron propiedades de permeabilidad al oxígeno de las películas obtenidas por extrusión plana siguiendo los lineamientos de la

norma ASTM D3985. El equipo utilizado fue un OX-TRAN 2/61 MOCON (determinación realizada en INTI-EnvasesyEmbalajes). Se acondicionaron los materiales durante 48 horas a 23°C y 0% de humedad relativa. Los ensayos se realizaron con probetas de 10 cm² de superficie y en las siguientes condiciones: concentración de oxígeno 21%, flujo de nitrógeno 10 cm³/s, flujo de oxígeno 20 cm³/s. Se tomaron imágenes de microscopía electrónica de transmisión (MET) en un equipo Jeol 100 – CX, operado a 100kV (determinación realizada en PLAPLIQUI, Bahía Blanca). Se prepararon láminas de aproximadamente 40 nm de espesor, con un crió-ultra microtomo Leica UST operado a -70°C para las muestras y operado a -120°C para la cuchilla diamantada.

RESULTADOS

En la Tabla 1 se resumen los valores de las propiedades medidas en tracción para las mezclas y compuestos medidos en dos direcciones: dirección de máquina o longitudinal (DL) que corresponde a la dirección en la que se realiza la orientación durante el proceso de extrusión plana, y en la dirección transversal a esta (DT). Se presentan además los valores de permeabilidad al oxígeno de las películas.

La evaluación de los resultados obtenidos en los ensayos mecánicos muestra que la incorporación de la arcilla en las mezclas provoca un aumento significativo en el módulo elástico de los compuestos, y que el efecto se da tanto en la dirección de extrusión (DL) como en dirección transversal a la extrusión (DT). Se observa en los valores de módulo de elasticidad que la incorporación de arcilla 30B-M es más influyente en la mezcla con mayor proporción de PHB. Respecto a la resistencia máxima, no se observan efectos significativos con el agregado de la arcilla para ambas mezclas

Tabla 1: propiedades mecánicas a la tracción y permeabilidad al oxígeno.

Película	Módulo DL [MPa]*	Resist Max.DL [MPa]*	Deform rotura DL [%]*	
20/80/0	720 (70)	19 (2)	528(192)	
20/80/5	900 (50)	17 (1)	33 (16)	
50/50/0	900 (100)	11 (1)	1,8 (0,3)	
50/50/5	1800 (100)	12 (1)	0,9 (0,1)	

Película	Módulo DT [MPa]*	Resist Max.DT [MPa]*	Deform rotura DT [%]*	Permeab oxígeno **
20/80/0	730 (80)	16 (1)	8,2 (6,0)	287
20/80/5	830 (50)	13 (1)	8,4 (4,0)	242
50/50/0	500 (20)	2 (1)	1,8 (0,9)	159
50/50/5	1500 (100)	8 (2)	0,7 (0,2)	72

*Promedio (desvío estándar)

**[cm³/m²/d/atm]

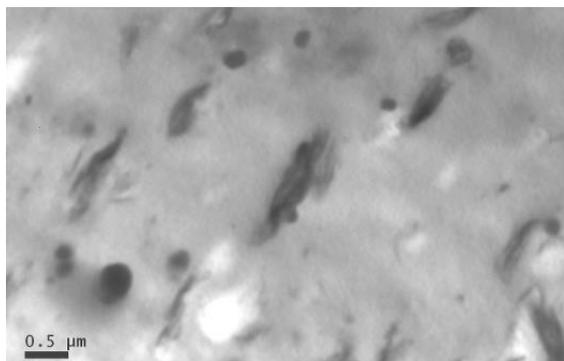


Figura 1: Imagen de MET de la película 20/80/5.

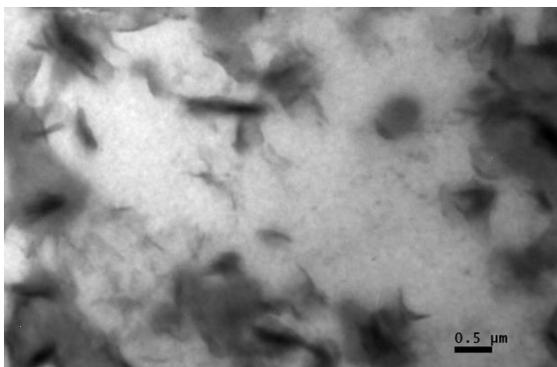


Figura 2: Imagen MET de de la película 50/50/5.

Al analizar las imágenes obtenidas por MET de la película 50/50/5 (Figura 2) se observa la localización de la arcilla 30B-M en la interfase, con la consiguiente disminución en la tensión interfacial. Otro aspecto importante a destacar en las imágenes de MET del compuesto 50/50/5, es que es posible distinguir que la arcilla se encuentra dispersa en tamaños del orden de los nanómetros.

Los resultados obtenidos en las evaluaciones de permeabilidad para las películas 20/80/0 y 20/80/5 no presentan diferencias significativas entre sí. La presencia de 30B-M no modifica apreciablemente los valores de permeabilidad.

La Figura 1 muestra una imagen de MET de la película 20/80/5. En ella puede observarse que parte de la arcilla 30B-M se localiza en la interfase entre matriz y fase dispersa. Esto lleva a la disminución en la tensión interfacial que redonda en los cambios respecto al tamaño y forma de la fase dispersa. Se observa además que la arcilla no se distribuye homogéneamente en la matriz de PCL y aún con la disminución observada en el tamaño de la fase dispersa de PHB que llega a dimensiones menores a un micrón, se observa una tendencia de la arcilla a localizarse dentro de la fase dispersa. Esta tendencia de la arcilla 30B-M a localizarse preferencialmente en la interfase y en la fase de PHB.

En las películas 50/50/0 y 50/50/5 sí se pueden apreciar diferencias en los valores de permeabilidad al oxígeno. En este caso la presencia de 30B-M modifica las propiedades de barrera de la mezcla polimérica utilizada. La reducción en el caso de la permeabilidad al oxígeno es de aproximadamente 50%.

La película 50/50/0 tiene una estructura co-continua y el transporte a través de la fase de PCL puede ser el mecanismo que predomina en ese sistema. En cambio, la película obtenida a partir del material 50/50/5, presenta una matriz de PHB con nanoarcillas dispersas que, mediante el mecanismo de camino tortuoso aumenta el camino libre medio tanto del oxígeno como de las moléculas de agua, disminuyendo la velocidad en ese medio.

CONCLUSIONES

Se evaluaron películas obtenidas por extrusión plana de materiales biodegradables y sus respectivos nanocompuestos. La incorporación de la arcilla 30B-M en un sistema PHB/PCL tiene mayor efectividad cuando en el nanocompuesto resultante la matriz está constituida por PHB y la fase dispersa es PCL, verificado por el aumento en las propiedades de barrera en 50/50/5. La presencia de 30B-M aumenta el modulo de elasticidad de las mezclas.

BIBLIOGRAFIA

Botana, A., Mollo, M., Eisenberg, P. (2013). Obtención de películas de PHB/PCL modificadas con montmorillonita orgánicamente modificada, Trabajo presentado en las *Jornadas TecnoINTI 2013*, referencia 539. *INTI*.