

Tesista: David A. D'Amico

Ingeniero Químico, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata

Título al que aspira: Doctor en Ciencia de Materiales, UNMdP

Tema: “Nanocompuestos biodegradables basados en polihidroxibutirato y nanoarcillas: preparación, cristalización y propiedades”

Director de tesis: Dra. Viviana Cyras

Co-director: Dra. Liliana Manfredi

Lugar de Trabajo: División Ecomateriales, INTEMA (Facultad de Ingeniería, UNMdP – CONICET)

Fecha de Defensa: 10 de diciembre de 2013

Jurados: Dra. Nora Francois (Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires)
Dr. Mariano Pracella (Universidad de Pisa, Italia)
Dra. Norma Marcovich (Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata)

Resumen:

El presente trabajo de Tesis se centró en la obtención y caracterización de nanocompuestos 100% biodegradables, con potenciales aplicaciones en envases. Para esto, se utilizó una matriz polimérica biodegradable, biocompatible y proveniente de recursos renovables, el poli(3-hidroxibutirato).

Se utilizaron montmorillonitas comerciales y modificadas en el laboratorio como nanorefuerzo. Las últimas fueron obtenidas por diferentes métodos: activación ácida, sililación e intercambio iónico, buscando mejorar su compatibilidad con la matriz polimérica. Las arcillas fueron caracterizadas por difracción de rayos X, análisis termogravimétrico, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier y absorción de humedad de equilibrio. Se obtuvieron tres tipos de montmorillonitas modificadas con mayor espaciamiento basal e hidrofobicidad.

Se procesaron nanocompuestos por el método de casting utilizando arcillas comerciales y arcillas modificadas. Estos nanocompuestos se caracterizaron morfológica, térmica y mecánicamente, y se estudiaron las propiedades de barrera al vapor de agua. Se encontró una mejora en la estabilidad térmica con el agregado de las arcillas organomodificadas, mientras que las propiedades mecánicas no variaron significativamente. Se caracterizaron materiales con el agregado de un plastificante natural, con el fin de mejorar la procesabilidad y la ductilidad del PHB. El uso de plastificante permitió aumentar la elongación a la rotura y disminuir las temperaturas de transición vítrea y de fusión del PHB, ampliando así su ventana de procesamiento.

Se estudió la cinética de cristalización isotérmica y no isotérmica desde el fundido, del PHB y de los nanocompuestos. Se determinaron las velocidades de cristalización, analizando el efecto de la arcilla sobre los parámetros cinéticos del PHB, de modo de establecer la ventana de procesamiento. Se encontró que las arcillas no aumentan la velocidad de cristalización y en algunos casos la ralentizan. Así mismo, no actúan como agentes nucleantes efectivos. El plastificante cambió el rango de temperatura de cristalización del PHB y disminuyó levemente su velocidad de cristalización.

Luego se utilizó un método industrial escala laboratorio (extrusión seguida de moldeo por compresión) para obtener un nanocompuesto. Para esto, se seleccionó el sistema con mejores propiedades morfológicas, térmicas y de barrera, con parámetros cinéticos y relación costo-beneficio adecuados, resultando elegida la arcilla activada-intercambiada (MAI). El compuesto resultante y la matriz plastificada, fueron caracterizados del mismo modo que los materiales obtenidos por casting. Así mismo, se compararon las propiedades de barrera al vapor de agua de las películas obtenidas por ambos métodos. El procesamiento no alteró la resistencia térmica del material, ni las propiedades de barrera, pero sí disminuyeron las propiedades mecánicas debido a la degradación y a la pérdida de plastificante durante la extrusión.

Por último se estudió la biodegradabilidad de las películas en compost, analizando el efecto del agregado de las arcillas, el plastificante y el tipo de procesamiento. Se encontró que los materiales conteniendo plastificante, sean o no extrudados, se degradan a mayor velocidad que el resto; mientras que las organoarcillas retrasan levemente el proceso. Esta propiedad es muy importante en este tipo de

material 100% biodegradable con potencial uso en embalaje, si lo que se desea es la no acumulación de residuos plásticos durante su disposición final.

Abstract

This thesis focused on the preparation and characterization of 100% biodegradable nanocomposites, with potential applications in packaging. The poly (3-hydroxybutyrate), a biodegradable and biocompatible polymer matrix derived from renewable sources, was used.

Two series of commercial and modified montmorillonites were used as nanoreinforcement. The latter were obtained by different methods: acid activation, silylation and ion exchange, seeking to improve their compatibility with the polymer matrix. These clays were characterized by X-ray diffraction, thermogravimetric analysis, infrared spectroscopy and equilibrium moisture absorption measures. Three types of modified montmorillonites with higher basal spacing and hydrophobicity were obtained.

Nanocomposites using commercial and modified clays were obtained by casting process. These nanocomposites were characterized morphological, thermal and mechanically, and barrier properties to water vapor were studied. An improvement in thermal stability with the addition of the organomodified clays was found, whereas the mechanical properties did not change significantly. A natural plasticizer was added to the materials in order to improve the processability and ductility of PHB. The use of the plasticizer greatly enhanced the elongation at break and lower glass transition and melting temperatures, thereby expanding the processing window.

Isothermal and non-isothermal crystallization kinetics from the melt of PHB and its nanocomposites were studied. Crystallization rates were determined by analyzing the effect of the clay on PHB kinetics, in order to establish the materials processing window. It was found that the clays did not increase the crystallization rate of the polymer. Also, they did not act as effective nucleating agents. The plasticizer changed the PHB crystallization temperature range and slightly decreased its crystallization rate.

A laboratory scale industrial method (extrusion followed by compression molding) was also used to obtain a nanocomposite. The nanocomposite with the activated-exchanged clay (MAI) was selected as the best system, due to its morphological, thermal and barrier properties as well as its adequate kinetic parameters and cost-benefit ratio. The resulting composite and plasticized matrix were characterized in the same way that the materials obtained by casting. Likewise, the water vapor barrier properties of the films obtained by both processing methods were compared. Processing did not affect the thermal resistance nor the barrier properties of the material, however the mechanical properties decreased due to the degradation and loss of plasticizer during extrusion process.

Finally, the biodegradability of the films in compost was studied. The effect of clays, plasticizer and the type of processing was analyzed. It was found that the plasticized materials (by extrusion or casting) were fastest degraded, but the organoclays slightly delayed the process. This property is very important in this kind of biodegradable materials with potential use in packaging, if the accumulation of plastic waste for final disposal is desirable.