

Poli(butilen adipato-ko-tereftalato)/Fenoxi sistemaren nahaskortasuna eta hesi-propietateen aldaketa

*Ainara Sangroniz, Marian Iriarte, Agustin Etxeberria**

POLYMAT, Polimeroen Zientzia eta Teknologia Saila, Kimika Fakultatea (UPV/EHU)

* agustin.etxeberria@ehu.es

Jasoa: 2014-05-28

Onartua: 2014-07-22

Laburpena: Biodegradagarria eta konpostagarria den kopolimero bat aztertu da, poli(butilen adipato-ko-tereftalatoa) (PBAT) hain zuzen ere. Propietate mekaniko ego-kiak dituen arren, aplikazio industrialetan erabilgarria izan dadin bere hesi-propietateak nabarmen hobetu behar dira. Helburu hori lortu nahian, fenoxi erretxinarekin (Ph) nahastu da. Sistemaren nahaskortasuna karakterizatu da beira-trantsizioaren tenperatura zehaztuz. T_g -ak konposizioaren arabera jasaten duen aldaketa azaltzeko badaude hainbat eredu teoriko, nahastea osatzen duten bi osagaien arteko elkarrekintzen isla direnak. Ondoren, ur-lurrunarekiko eta oxigenoarekiko iragazkortasuna neurtu da sistemaren hesi-propietateak zehazteko. Lorturiko emaitzek aditzera eman dutenez PBAT/Ph sistema nahaskorra da azterturiko konposizio guztietan. Hesi-propietateen emaitzak aztertuz, ikusi da fenoxiaren gehikuntzak ur-lurrunarekiko zein oxigenoarekiko iragazkortasunaren jaitsiera esanguratsua dakarrela; ahalmen hori baliagarria izan daiteke material hau industrian erabiltzeko uanean.

Hitz gakoak: PBAT, fenoxia, polimero-nahasteak, garraio-propietateak.

Abstract: Biodegradable and compostable Poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) copolymer has been studied. It has good mechanical properties, but in order to be used in industrial applications its barrier properties must be improved significantly. For this purpose it has been mixed with phenoxy resin. Miscibility is established through determination of the glass transition temperature. The relationship between the T_g and composition has been studied using different models, since this relationship reflects the strength of the interactions. Water vapour and oxygen permeability have been measured to determine transport properties. The results indicate that the PBAT/Ph system is miscible over the entire composition range. The analysis of the transport properties results shows that the addition of phenoxy causes a sharp decrease in water vapour and oxygen permeability, which is beneficial for industrial applications.

Keywords: PBAT, phenoxy, polymer blends, transport properties.

1. SARRERA

Egun natura eta natur baliabideak zaintzeko dagoen ardura dela eta, polimero biodegradagarrien inguruko interesa izugarri hazi da [1]. Material hauek erabiliak izan ondoren organismo bizien ekintzaren bidez degradatuak izateko diseinatuta daude. Helburu honekin aurrerapauso handiak eman dira almidoi, zelulosa eta azido polilaktikoaren produktu eta prozesu egokiaren garapenean [2].

Paketatze material gisa ohiko polimeroen erabilera (polietilen tereftalatoa eta polipropilenoa esaterako) asko hazi da azken urteetan, merkeak direlako eta propietate mekaniko onak dituztelako. Material hauek hesi-propietate onak dituzte oxigeno, karbono dioxido eta konposatu aromatikoaren aurrean. Erabiliak izan ondoren urte asko iraun dezakete degradatu aurretik eta beraz, ez dira egokiak epe laburreko aplikazioetarako. Bestalde, kontuan izan behar da elikagaiak eta beste hainbat substantzia paketatzeko ezin dela material birziklatua erabili [2,3].

Eragozpen hau gainditu nahian, polimero biodegradagarriak garatu dira; polimerook ingurune bioaktibo batean bakterio, alga eta onddoen ekintza entzimatikoen bidez degradatzen dira. Ekintza ezentzimatikoen bidez ere degrada daitezke, esaterako degradazio termiko eta oxidatibo bidez [4]. Biodegradazioa gertatu ondoren, karbono dioxido, metano, edo biomasa lortzen dira besteak beste.

Hala ere polimero erabilienekin lehiatu behar du polimero biodegradagarriak, merkeagoak direlako eta gainera biodegradagarrien kasuan ez dagoelako azpiegitura egoki bat ingurune bioaktibo batean ezabatzeko. Horretaz gain propietate mekaniko, eta termikoak eta hesi-propietateak garrantzitsuak izango dira betiko polimeroak ordezkatzeko orduan [5].

1.1. Polimero-nahasteak

Azken hamarkadetan material berrien sintesia garapen handia jasaten ari da. Material berriak lortzeko hainbat metodo jorratu dira. Besteak beste, katean zehar errepikatzen den unitate berriekin saiatu dira, hau da, polimero berriak sintetizatzeke ahaleginak egin dituzte.

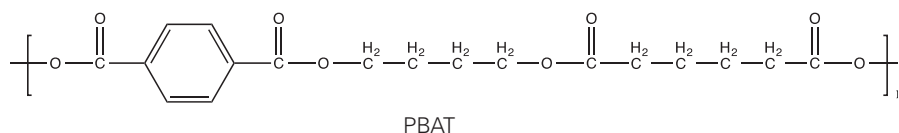
Baina bada beste modurik ere, adibidez polimerizazio prozesu berriak erabiltzea edo kopolimero berriekin saiitzea. Baina polimeroak nahastea ere bada beste aukera bat material berriak lortzeko. Modu honetan, dagoeneko ezagunak diren polimeroak elkarrekin nahastuz, erraz eta eroso lor daitezke propietate berriak dituzten materialak. Polimero-nahasteek garrantzi teknologiko handia daukate eta egunoroko kontsumo-produktuetan daukaten presentziak beren garrantzi komertziala agerian uzten du [6-7].

Polimeroen nahaskortasunak eragina dauka materialaren propietateetan. Orokorrean, polimero bikoteak nahastezinak izaten dira euren pisu molekular altuagatik eta euren arteko elkarrekintza ahulengatik. Nahaskorak direnean, nahaste-beroa exotermikoa izaten da, ikuspegi termodinamiko batetik [8].

2. ALDE ESPERIMENTALA

2.1. Materiala

Poli(butilen adipato-ko-tereftalatoa) (PBAT) biodegradagarria eta konpostagarria den zorizko kopoliester alifatiko-aromatikoa da. BASF etxekoa da, Ecoflex izenarekin ezagutzen dena.

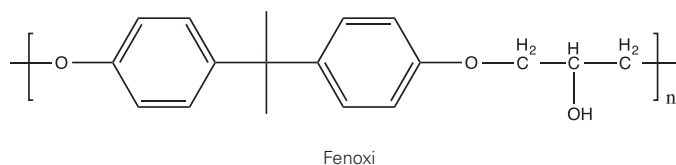


1. irudia. Poli(butilen adipato-ko-tereftalatoa)-ren egitura kimikoa.

Propietate mekaniko onak ditu: malgua da eta urradurarekiko erresistentzia dauka. Etendurako deformazioa ere altua da eta hori dela eta, egokia da beste polimero batzuen zailtasuna eta etendura-deformazioa hobetzeko [9].

Biodegradagarritasunari dagokionez, entzimen aurrean aste gutxiren buruan guztiz degradatzen da eta konpostagarria da [10].

Bisfenol A-ren hidroxi eterra (Fenoxi, Ph) fenoxi erretxina bezala ezagutzen da, eta Union Carbide etxeko termoplastikoa da.



2. irudia. Fenoxiaren egitura kimikoa.

Polimero amorfoa eta gardena da, kolore horixkakoa. Azido eta baseen aurrean nahiko egonkorra da, kate polimerikoa C-C eta C-O-C loturez osatuta baitago [11].

2.2. Laginen prestaketa

Polimeroak jaso bezala erabili dira, inolako aurretratamendurik gabe, eta egoera urtuan prestatu dira Customs Scientific Instruments, Inc. etxekoa den Model CS-183 MMX nahasgailuan. Nahasteak 190 °C-an prestatu dira, tenperatura hori T_m -a baino 50 °C altuagoa delako, analisi termogravimetrico (TGA) bidez polimeroak tenperatura horretan ez direla degradatzen ikusi delako eta likatasuna egokia delako. Nahastea tenperatura horretan mantentzen da 2 minutuz eta ondoren 40 rpm-an nahasten da beste bi minutuz, polimeroak era homogeneoan nahas daitezten.

Mintzak Hot-Pressing bidez moldeatu dira Graseby Specac etxekoa (GS15640) den ekipoan, mintzen lodiera 50 eta 100 μm -koa delarik. Jarraian 70 °C-an berogailuan lehortzen dira hutsunepean 48 orduz, eta ondoren, 5 egunez punpa turbomolekularrean sartzen dira gasgabetu daitezten.

2.3. Karakterizazio termikoa

Nahasteen karakterizazio termikoa DSC bidez egin da eta termograma lortzeko bi ekorketa egiten dira: lehenengoa -80 °C-tik 200 °C-ra, 10 °C/min-ko abiaduran. Ondoren lagina hoztu egiten da berriz ere -80 °C-ra arte eta abiadura berean berotzen da 200 °C-ra. T_g -a bigarren ekorketaren bidez zehaztu da eta kristaltasun maila lehenengo ekorketatik. Azken honen balioa endotermen azalera lagina guztiz kristalinoa balitz izango lukeen $\Delta H_m^0 = 142$ fusio-entalpiaz zatituz kalkulatu da.

2.4. Permeatzaile grabimetrikoa

Teknika honen bitartez zuzenean ur-lurrunarekiko iragazkortasuna neurtu da. Metodo honetan erabiltzen den gelaxka, Sartorius BP 210 D balantza batean kokatuta dago, ordenagailu batekin konektatuta.

Balantza armairu termostatizatu batean dago 25 °C-an eta gelaxkaren kanpoko hezetasun erlatiboa higrometro baten bidez neurtzen da. Neurketak 5 filmetan egin dira balioak errepikakorrak direla ziurtatzeko.

2.5. MOCON OX-TRAN permeatzailea

Permeatzaile honek mintza zeharkatzen duen oxigeno-fluxua neurtzen du kontzentrazio gradientearen funtzioan. 1 atm-ko presiopean, 23 °C-an eta %0ko hezetasun erlatiboan lan egin da. Bi mintzekin egin dira neurketak, emaitzak adierazgarriak izan daitezten.

Literaturan aurkitu daitezke [12-13] tresnei, prozedurei eta datu-tratamenduei buruzko argibide gehiago.

3. EMAITZAK ETA EZTABAIDA

3.1. Nahaskortasunaren karakterizazioa

Beira-trantsizioaren tenperatura zehaztea da polimeroen nahasteen nahaskortasuna aztertzeko metodo erabilienetakoa. Sistema nahaskorretan trantsizio bakarra eta argia azaltzen da, bere balioa bi polimero puruen balioen artean egongo delarik.

Sistema nahastezinetan, bi aukera daude, edo $2 T_g$ ikusten dira bakoitza dagokion polimero puruaren tenperaturaren inguruan, edo T_g bakarra ikusten da baina oso tenperatura tarte zabala hartzen duena [7].

T_g -konposizio datuak hainbat eredu teoriko erabiliz azter daitezke. Batukortasunetik dagoen desbideratzeak emango du elkarrekintzen sendotasunaren berri [14].

1. taulan aztertutako polimero-nahaste desberdinen T_g -a eta kristaltasun maila agertzen dira.

1. taula. PBAT/Ph nahasteen karakterizazio termikoa.

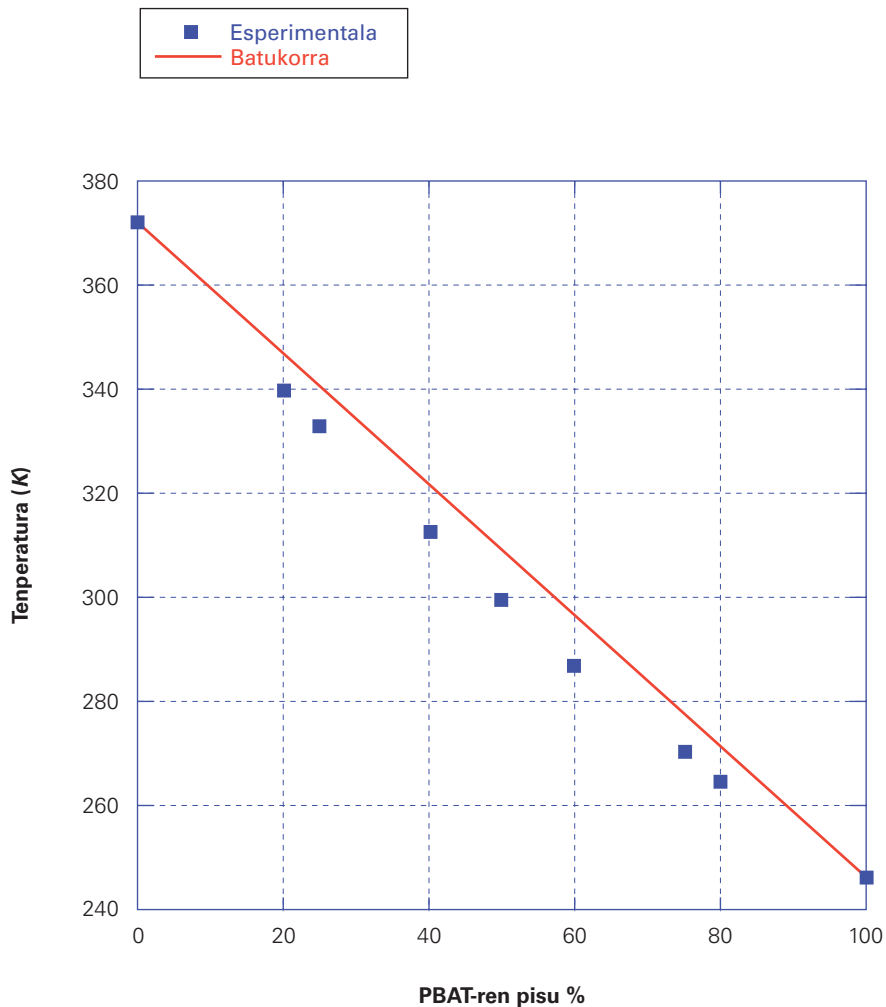
Sistema PBAT/PH	T_g (°C)	Kristaltasun maila (%)
100/0	-27	9
80/20	-8	8
75/25	-2	10
60/40	14	5
50/50	27	1
40/60	40	0
25/75	60	0
20/80	67	0
0/100	99	0

Konposizio desberdineko nahasteek T_g bakarra azaltzen dute eta tenperatura konposizioaren arabera aldatzen dela ikus daiteke: PBAT puruaren T_g -a -27 °C-koa da, fenoxiarena berriz 90 °C-koa. Hori dela eta, sistema fenoxi erretxinan aberasten doan heinean T_g -a igo egiten da, igoera hau konposizioaren arabera izango delarik.

Sistema nahaskorretan T_g -aren aldaketak konposizioarekin hainbat adierazpen matematiko erabiliz azter daitezke. Erlazio lineala da nahaste-araia izenez ezagutzen den sinpleena [15],

$$T_g = w_1 T_{g_1} + w_2 T_{g_2} \quad (1),$$

non T_{g_1} lehenengo polimeroaren T_g -a den, eta T_{g_2} , bigarrenarena. w_1 berriz, lehenengoaren pisu-zatikia da eta w_2 , bigarrenarena.



3. irudia. PBAT/Ph nahastearen beira-trantsizioaren temperatura esperimentalak eta balio batukorren irudikapena.

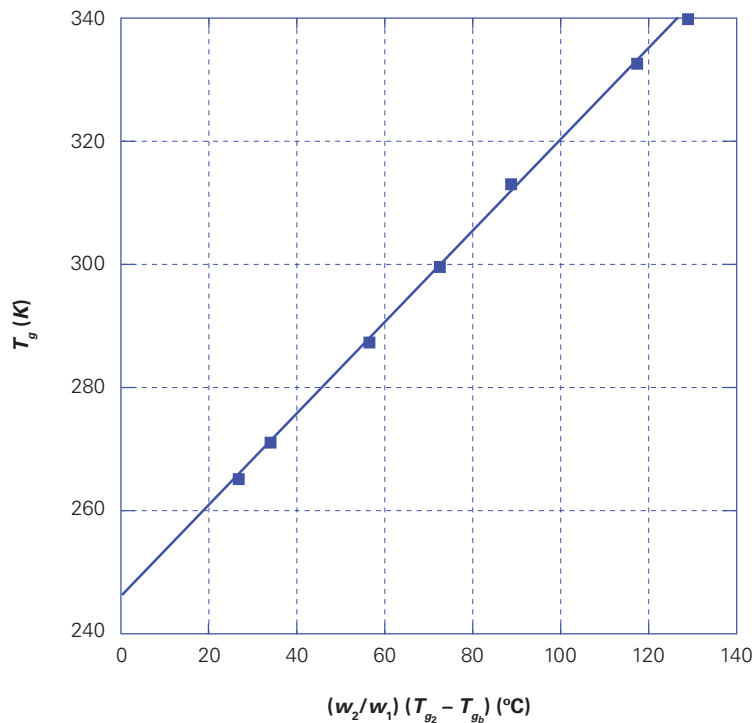
3. Irudian ikus daitekeenez, balio esperimentalak batukortasunetik negatiboki urruntzen dira. Hau ohikoa izaten da efektu konformazional entropikoak daudenean. Izan ere, normalean T_g altuko konposatuaren kate-segmentu zurrunagoen eta malguagoak diren T_g baxuagoko konposatuaren arteko elkarrekintzak ahuldu egiten direlako.

Honelako portaera ikusten denean, eredu desberdinak erabiltzen dira. Kasu honetan Fox eta Gordon-Taylor aplikatu dira, datuak az-

ken honi hobeto doitzen zaizkiolarik. Jarraian azaltzen da bere ekuazioa [16].

$$T_{g_b} = T_{g_1} + K \frac{w_2}{w_1} (T_{g_2} - T_{g_b}) \quad (2),$$

non T_{g_b} nahastearen T_g -a den, T_{g_1} eta T_{g_2} , osagai puruen T_g -ak diren eta w_1 eta w_2 osagaien pisu-zatikiak diren. K parametroa doitze-parametro bat da, letik gertu dauden balioek batukortasunetik desbideraketa txikia dagoela adierazten digute [7].



4. irudia. Beira-trantsizioaren temperaturaren irudikapena $\frac{w_2}{w_1} (T_{g_2} - T_{g_1})$ -ren aurrean.

4. Irudian ikus daiteke datu esperimentalak eredu teorikoarekin ondo doitzen direla, lerro zuzenaren korrelazio-koefizientea oso ona baita. 2. ekuazioaren arabera, maldatik K parametroa lortu da, kasu honetan 0,738.

3.2. Hesi-propietateak

Polimeroen gas edo lurrunen aurreko hesi-propietateak oso garrantzitsuak dira, eta are gehiago produktuak ontziratze edo paketatze erabili nahi direnean. Orokorrean, polimeroak iragazkorak dira molekula txiki-kiko, eta hauen artean oso garrantzitsuak dira eguratsean dauden gas edo lurren arruntak, hala nola karbono dioxidoa, oxigenoa, ur-lurrina, eta lurren organikoak [3]. Ontziratutako produktuaren arabera behar desberdinak izango dira eta behar hauekin hobeto egokitzen diren polimeroak aukeratu beharko dira.

Elikagaien dagokionez, oxigeno, ur eta karbono dioxidoarekiko iragazkortasuna garrantzitsua da baina horretaz gain konposatu aromatiko eta lurren galera ekidin behar da [17].

Oxigenoak elikagaiak hondatzen ditu, mikroorganismoen hazkundera gertatzen delako eta koipe eta olioak oxidatzen dituelako. Honek galera nutricionalak dakartza eta konposatu toxiko eta zapo desatseginekoak sortzen ditu. Bildukiaren oxigenoarekiko iragazkortasuna baxua bada, ekintza hauek atzeratu egiten dira eta produktuaren biziraupena luzatu egiten da.

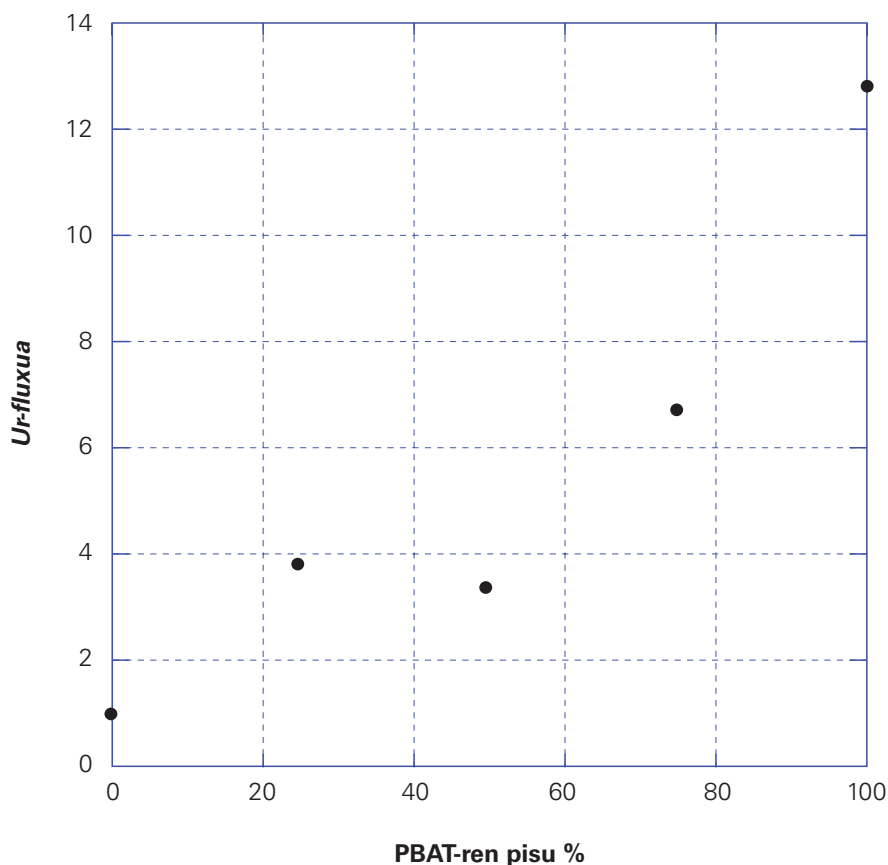
Urarekiko iragazkortasuna ere oso garrantzitsua da askotan, eragina baitauka elikagaien iraupenean. Elikagai freskoen kasuan deshidratazioa ekidin behar da; okindegiko produktuetan aldiz ura iragaztea saihestu behar da [3].

3.2.1. Ur-lurrenarekiko iragazkortasuna

5. irudian ikus daiteke uraren iragazkortasuna, PBAT portzentajearen aurrean. PBAT-ari fenoxia gehitzeak iragazkortasuna nabarmen jaisten du.

Iragazkortasunean faktore asko hartu behar dira kontuan, haietako bat kristaltasuna. Polimeroen zati kristalinoak iragazkaitzat jotzen dira, gasa edo lurrina zati kristalino horretan ezin dela disolbatu onartzen baita. Neurketak zein tenperaturatan egiten diren ere kontuan hartu behar da, hots, polimeroaren T_g -aren azpitik edo gainetik dagoen begiratu behar da. Materialaren T_g -a giro tenperaturaren azpitik badago, polimero kaiteen mugikortasuna handiagoa da, bolumen askea handitzen da eta difusioa erraztuta gertatzen da. Honen ondorioz, iragazkortasuna handitu egiten da.

25/75 PBAT/Ph nahastearen iragazkortasuna, espero baino altuagoa da beste bi nahasteek agertzen duten portaerarekin alderatuz. Honen zergatia kristaltasun maila izan liteke: fenoxian aberatsa den sistema hau amorfoa da eta iragazkortasuna beraz, handiagoa. Baina 50/50 PBAT/Ph sistemaren kritikalitate maila ordea, nahiko baxua da. Beraz, bien arteko ezberdintasuna beste zerbaiten ondorio izango da nonbait.

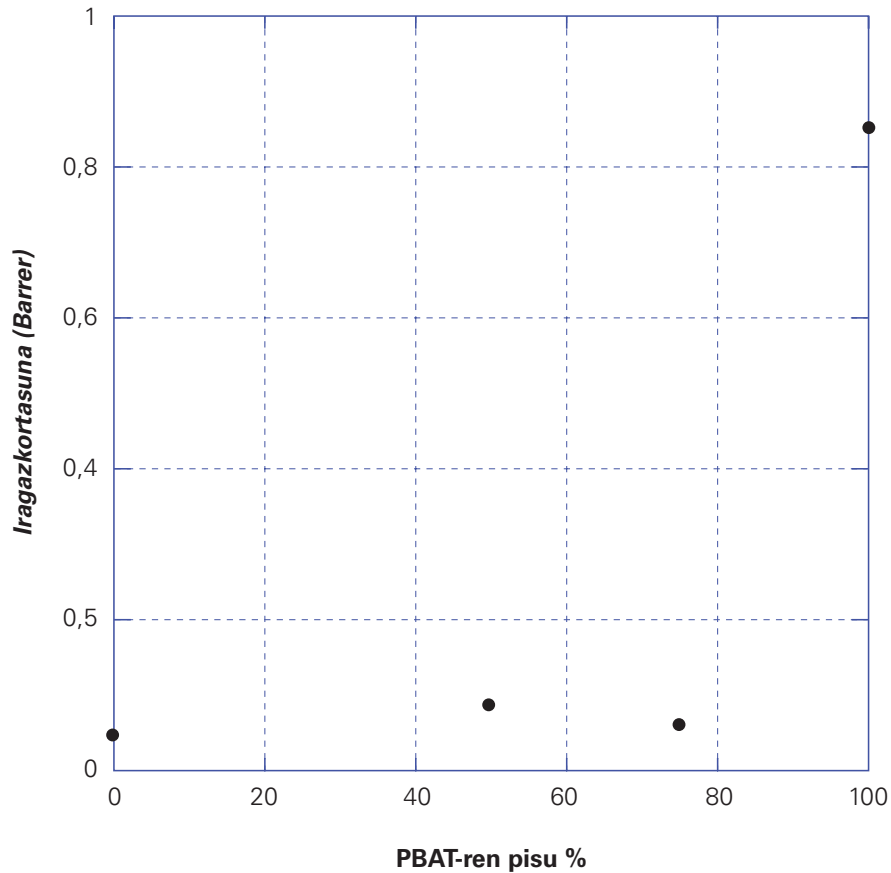


5. irudia. Ur-fluxuaren irudikapena PBAT/Ph sistemaren konposizio desberdinen aurrean.

Bestalde, 25/75 PBAT/Ph sisteman beira-trantsizioaren temperatura neurketak egin diren temperaturaren gainetik dago. Honenbestez, kateen mugikortasuna txikiagoa izango da eta difusioa eragotzita dago. Bigarren sisteman berriz, hain zuzen ere 50/50 konposizioan, T_g eta neurketak egin diren temperatura antzekoak dira, eta hasiera batean behintzat difusioa erraztuta dagoela pentsa daiteke.

Beraz, beste faktoreen baten eragina aztertu beharko litzateke. Adibidez, beira-trantsizioaren gainetik gaudenean kateak «izoztuta» bezala dardela onar daiteke, eta euren artean harrapatuta gelditu den bolumen askea orekako baino handiagoa izan daiteke. Ikerketa honen hurrengo urratsen artean egongo litzateke bolumen askearen neurketak PALS teknikaren bidez egitea.

2.2. Oxigenoarekiko iragazkortasuna



6. irudia. Oxigenoarekiko iragazkortasuna PBAT/Ph sistemaren konposizio desberdinen aurrean.

Oxigenoarekiko iragazkortasunaren irudia aztertuz, argi dago berriz ere fenoxi kantitate txikien gehikuntzak nabarmen jaisten duela oxigenoarekiko iragazkortasuna. Nahiz eta datuen dispersioa handia izan, garbi dago batukortasunetik urrun dagoela. Ph moduko polimeroek oso hesi-propie-tate onak dituzte oxigenoarekiko eta hori kate nagusitik zintzilik dagoen funtzio-taldeak hidrogeno-zubiak osatzeko duen gaitasunarekin uztartzen da [18]. Antzeko portaera ikusi da PHAE/poliamida 6 nahaste batean karbono dioxidoarekiko [12].

4. ONDORIOAK

PBAT/Ph konposizio desberdineko nahasteak prestatu dira eta DSC bidez beira-trantsizioaren tenperaturak neurtu dira. Lorturiko emaitzek, adierazten dute sistema aztertu den konposizio tarte guztian nahaskorra dela. T_g -konposizio erlazioa Gordon-Taylor ereduarekin ondo doitzen da.

Hesi-propietateei erreparatuta, ikusi da fenoxiaren gehikuntzarekin nabarmen jaisten dela nahasteen ur-lurrunarekiko eta oxigenoarekiko iragazkortasuna. Iragazkortasunaren eta konposizioaren artean erlazioa batukortasunetik negatiboki desbideratzen da. Nahasteek fenoxi puruaren hesi-propietate onak mantentzen dituzte, baita askoz iragazkorragoa den PBAT %75eko konposizioan egon nahaste horretan.

Kontuan izanik PBAT %75 den konposizioan hesi-propietateak nabarmen hobetzen direla, polimero biodegradagarriaren portzentaje altua mantent daiteke eta aldi berean aplikazio industrialetan erabilgarria gertatuko da.

5. ESKERRAK

Egileek Eusko Jaurlaritzaren (IT618-13) eta Euskal Herriko Unibertsitatearen (UFI 11/56) laguntzak eskertu nahi dituzte. Halaber, A.S.-ek Eusko Jaurlaritzaren Lankidetzaren Bekaren laguntza (COL_2013_1_446) eskertu nahi du.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] MOHANTY, A.K.; MISRA, M.; HINRICHSEN, G. 2000. «Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: an overview». *Macromolecular Materials and Engineering*, **276-277**, 1-24.
- [2] GROSS, R.A.; KALRA, B. 2002. «Biodegradable Polymers for the Environment». *Green Chemistry*, **297**, 803-807.
- [3] SIRACUSA, V.; ROCCULI, P.; ROMANI, S.; DALLA ROSA, M. 2008. «Biodegradable Polymers for Food Packaging: A Review». *Trends in Food Science & Technology*, **19**, 634-643.
- [4] CHAOS, A.; Masterreko lana, *Propiedades barrera de poli(ácido láctico) plastificado con citrato de tributilo*, UPV/EHU, Donostia, 2009.
- [5] KOMATSUKA, T.; KUSAKABE, A.; NAGAI, K. 2008. «Characterization and Gas Transport Properties of Poly(lactic acid) Blend Membranes», *Desalination*, **234**, 212-220.
- [6] PAUL, D.R.; NEWMAN, S.; 1978. *Polymer Blends*, Academic Press, New York (vol. 1)

- [7] ETXEBERRIA, A.; Doktorego Tesia, «El efecto disolvente en la determinación del parámetro de interacción polímero-polímero», UPV/EHU, Donostia, 1993.
- [8] BENABDELGAHNI, Z.; ETXEBERRIA, A.; 2012. «Hydrogen Bonds in Blends of Poly(vinylphenol-co-methylmethacrylate)/Poly(vinylmethylketone)», *Macromolecular Symposia*, **321-322**, 170-174.
- [9] XIAO, H.; LU, W.; YEH, J.T. 2009. «Crystallization Behavior of Fully Biodegradable Poly(Lactic Acid)/Poly(Butylene Adipate-co-Terephthalate) Blends». *Journal of Applied Polymer Science*, **112**, 3754-3763.
- [10] JIANG, L.; WOLCOTT, M.P.; ZHANG, J. 2006. «Study of Biodegradable Polylactide/Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Blends». *Biomacromolecules*, 2006, **7(1)**, 199-207.
- [11] PEREZ, B.; Masterreko lana, «Propiedades de transporte de la resina fenoxi y algunos de sus nanocompuestos», UPV/EHU, Donostia, 2008.
- [12] ECEOLAZA, S.; Doktorego Tesia, «Diversos ámbitos de aplicación de las propiedades de transporte de gases en materiales poliméricos», UPV/EHU, Donostia, 2006.
- [13] CHAOS, A.; GARCIA, J.M.; IRIARTE, M.; FERNANDEZ, J.; SARASUA, J.R.; ETXEBERRIA, A.; 2012. «Miscibility and Transport Properties of Poly(lactide)/Phenoxy System», *Macromolecular Symposia*, **321-322**, 20-24.
- [14] POMOSO, J.A.; Doktorego tesia, «El efecto de las interacciones en sistemas basados en poli(p-vinil fenol)», UPV/EHU, Donostia, 1994.
- [15] ROBESON, L.M.; 2007. *Polymer Blends: a Comprehensive Review*, Hanser Verlag, Berlin.
- [16] OLABISI, O.; ROBESON, L.M.; SHAW, M.T.; 1979. *Polymer-Polymer Miscibility*, Academic Press, London.
- [17] KOROS, W.J. (ed.). 1990. *Barrier polymers and structures*, ACS Symposium series, American Chemical Society, Washington.
- [18] SILVIS, H.C.; BROWN, C.N.; KRAM, S.L.; WHITE, J.E.; 1995. «Poly(hydroxy amino ethers): novel high-barrier thermoplastics», *Polymer Preprints*, **36**, 178-179.