

Polietileno Modificado reforzado con Nanopartículas de Oxido de Titanio para envases médicos

Janett Valdez-Garza^a, Guillermo Martínez-Colunga^b, Carlos Avila-Orta^a, José Preciado-López^a, María Luisa López-Quintanilla^c y Francisco Zendejo-Rodríguez^b

^aDepartamento de Materiales Avanzados, Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna 140. Saltillo, Coahuila CP 25294.

^bDepartamento de Procesos de Transformación de Plásticos, Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna 140. Saltillo, Coahuila CP 25294.

^cLaboratorio Central, Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna 140. Saltillo, Coahuila CP 25294.

Recibido 14 de noviembre de 2012, Aceptado 11 de diciembre de 2012

Resumen

La fabricación de envases para medicamentos debe de cumplir normas ópticas, mecánicas y químicas usualmente establecidas por la Agencia de Alimentos y Medicamentos de Estados Unidos (US Food and Drug Administration, FDA). Con el fin de fabricar envases alternativos a los existentes se elaboraron dos nanocompuestos de polietileno modificado con ácido metacrilato reforzado con nano óxido de titanio (nano-TiO₂) a dos concentraciones diferentes 3% y 5%. La caracterización incluyó la determinación de propiedades mecánicas y ópticas. Los resultados obtenidos fueron mejores que los del polímero puro reportado en la literatura, esto debido a la buena dispersión de las nanopartículas de TiO₂. Por ejemplo, el módulo de tensión se incrementó hasta un 40 % con el 5 %, mientras que la deformación y/o elongación del material disminuye debido a la disminución de movilidad de las cadenas del PE por la presencia del nano-TiO₂. La resistencia a la tensión muestra un efecto reforzante de un 15 % con un contenido de 3% de nano-TiO₂ indicando con esto la buena interacción entre los grupos funcionales del PE y el nano-TiO₂. Los resultados de espectroscopia UV muestran que la introducción de las nanopartículas de nano-TiO₂ disminuyen en aproximadamente un 85% la transmitancia en los materiales de nanocompuestos con respecto al polímero base, esto debido a la alta capacidad de absorción de la luz UV que presentan las nanopartículas de TiO₂. Es decir, el nanocompuesto es factible para la fabricación de envases para medicamentos.

Palabras clave: Polietileno, óxido de titanio, rayos UV, propiedades mecánicas.

1. Introducción

Hoy en día la normativa actual por el cuidado al medio ambiente requieren de envases que no contaminen ni el producto ni a nuestro planeta, esa preventiva hace reflexionar a quienes se dedican a la investigación de elaboración de envases, en este caso para productos médicos. El envase necesario tiene como finalidad, el contener, proteger, manipular, distribuir y presentar la mercancía. Un envase para medicamento debe de cumplir estrictas condiciones técnicas que nos brinden seguridad, calidad y no alteraciones en el fármaco.

En los últimos años el plástico ha ingresado como principal material en el sector de envases para medicamentos, ya que sus principales características como su bajo peso, resistencia a los golpes y caídas, todo esto se logra gracias a la nanotecnología ya que pueden adquirir excelentes propiedades como absorción de rayos UV, permeabilidad a gases y vapores, y la diversidad de colores, desde transparentes hasta una gama de colores, resistencia al impacto, entre otras más que no pueden obtenerse con procesos y tecnología que

comúnmente se utiliza.

Es por eso que inicia esta investigación donde se contempla un polímero base como el polietileno modificado con ácido metacrilato y neutralizado con iones de sodio, donde empresas como DUPONT [1] lo manejan. El alto contenido de ácido metacrilato proporciona una mayor capacidad de interacción con estructuras oxidadas incrementando las propiedades como dureza a baja temperaturas, que no presenta el polietileno sin modificación [2]. Otras características reconocidas de este material es su notable transparencia, similar a la del vidrio debido a su mayor fase amorfa.

Este polietileno modificado es principalmente aplicado para envases de cosméticos y perfumes, ya que es considerado un material muy versátil generalmente utilizado en procesos por moldeado porque puede obtenerse la forma deseada sin problemas conservando sus propiedades físicas y químicas, además de obtener productos de bajo peso.

Otra de las ventajas que presenta este material es que al momento de su proceso ofrece un mejor

rendimiento debido a su baja viscosidad, esto permite acortar el tiempo del ciclo de moldeo de un 20 - 30 %, y la presión de inyección de un 10 - 20 %.

La aplicación de la nanotecnología en los polímeros nos ofrece grandes cambios y beneficios para mejorar enormemente las propiedades y características de los materiales, de esta manera obtener productos de excelente calidad que no se podían obtener con los procesos convencionales. Según S.H. Abdul [3], la mejora de las propiedades en el polímero base depende del tamaño de las nanopartículas, es decir, a nanoescala se garantiza una mayor dispersión en el área superficial comparada con la microescala o escala común, por lo que las propiedades obtenidas pueden ser incrementadas considerablemente.

El óxido de titanio es aplicado en diversos materiales como lo son: pinturas, recubrimientos, papel, tintas, cosméticos, cremas bloqueadoras, entre otros mas, es considerado como un pigmento blanco inorgánico de gran importancia, además de tener buenas propiedades de dispersión, estabilidad química y su no toxicidad.

El nano óxido de titanio es un semiconductor sensible de luz que absorbe la radiación electromagnética que esta en la región UV [4], es decir absorbe la radiación UV para proteger el contenido. Es por eso su uso en cremas bloqueadoras, incluso películas para el control solar, aun utilizando bajas concentraciones. Esta aplicación es utilizada principalmente en invernaderos. Hoy en día para evitar la degradación por UV en los plásticos, el nano-TiO₂ se utiliza como bloqueador dando excelentes resultados

La FDA permite el uso y aplicación del producto del óxido de titanio en polímeros en "Artículos y componentes que estén en contacto con alimentos", la concentraciones recomendadas son de 2 % hasta 10 % [5], es por eso que se le da un giro a las aplicaciones comunes del nanocompuesto (polietileno con nano óxido de titanio) para ser utilizados en la fabricación de envases para medicamentos, ya que una de las propiedades mas importantes del nano óxido de titanio es que se considera resistente a sustancias químicas, de esta manera se descarta cualquier modificación que pueda sufrir o dañar al producto, que en este caso se pretende que sean medicamentos.

2. Parte experimental

Materiales

Se utilizó el polímero de Polietileno modificado

marca DuPont, y nanopartículas de Oxido de titanio (TiO₂) marca HOMBITEC EM 130F [6], proporcionados por DUPONT.

Método de preparación del Nanocompuesto PE modificado / nano-TiO₂

Se utilizó el Proceso por Extrusión de mono-husillo, se prepararon 3 muestras de 100 g, con concentraciones de 0, 3 y 5 %. Se utilizo una temperatura de proceso de 230 - 250 °C. El tiempo de proceso por cada 100 g es aproximadamente de 20 min. El nanocompuesto se obtiene en forma de filamento el cual se corta para obtener la muestra en pellets.

En la siguiente Tabla 1, se presenta la nomenclatura abreviada para la descripción del material en las pruebas.

Tabla 1. Nomenclatura, contenido y concentraciones de las muestras.

Nomenclatura	Contenido	Concentración
LPET-01	Polietileno + nano TiO ₂	0%
LPET-02	Polietileno + nano TiO ₂	3%
LPET-03	Polietileno + nano TiO ₂	5%

Preparación de las probetas para la caracterización

Con el Nanocompuesto obtenido se realizaron las diferentes probetas para diferentes análisis que se llevaran acabo.

Inyección de Probetas Pruebas Mecánicas: Modulo de Tensión, Elongación, Resistencia a la Tensión. Las probetas fueron inyectadas, de acuerdo como lo indica la norma ASTM D638. Se necesitan mínimo 5 probetas para el análisis. El rango de temperatura utilizado fue de 125 a 140 °C.

Película para la Prueba de Absorción de Rayos UV. Se realizo una película en una parrilla de calentamiento, a una temperatura de 135-145 °C, de 2 a 5min aplicándole un peso conocido de 5 kg, la muestra se extiende y se obtiene una película del nanocompuesto. El espesor de la película que se analizo es de 0,0060 - 0,0090 pulgadas.

Técnicas de Caracterización de las muestras

Las Pruebas de Caracterización que se realizaron son: *Pruebas Mecánicas:* (Modulo de Tensión, Elongación, Resistencia a la Tensión) y *Transmitancia de Rayos UV.*

Pruebas Mecánicas: Modulo de Tensión,

Comportamiento de Elongación y Resistencia a la Tensión. Para realizar esta prueba es necesario 5 probetas como mínimo para obtener resultados confiables así lo indica la norma ASTM D638, el equipo utilizado es un INSTRON 4301 Universal.

La probeta es sujeta de sus dos extremidades, se estira con una fuerza conocida, hasta que se quiebra, de esta manera se obtienen los datos precisos. Las muestras se corrieron a una velocidad de 0.6 pulg./min., haciendo repeticiones de 5 veces por cada muestra.

Prueba Ópticas: Transmitancia de Rayos UV. El equipo utilizado para esta prueba es UV-VIS-NR Spectrophotometer Cary 5000. La norma ISO 4892-3, fue la que se utilizó como base en esta prueba.

3. Resultados y discusión

Pruebas Mecánicas: Modulo de Tensión, Comportamiento de Elongación, Resistencia a la Tensión. La incorporación de nanopartículas en la matriz polimérica es una buena estrategia para mejorar las propiedades mecánicas entre otras J. Cabrera [7] lo publicó recientemente.

En la Tabla 2, se presentan los resultados obtenidos en el Modulo de Tensión.

Tabla 2. Resultados del Modulo de Tensión

Muestra	Unidades	Valor
LPET-01 (0%)	MPa	230.39
LPET-02 (3%)	MPa	289.71
LPET-03 (5%)	MPa	315.71

Se aprecia un incremento en el modulo de tensión con respecto al blanco (LPET-01), en la siguiente Figura 1 podemos apreciar el comportamiento del Modulo con los valores presentados en la Tabla 2.

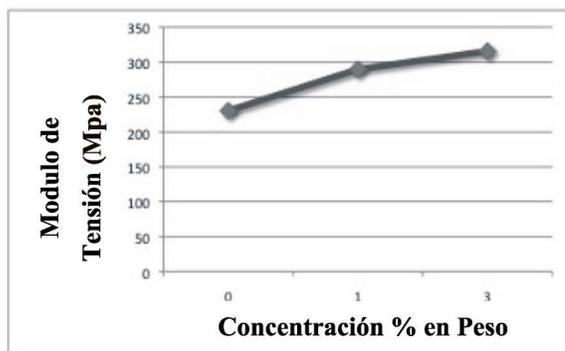


Figura 1. Comportamiento de las muestras en el Modulo de Tensión.

El modulo de tensión incrementa a mayor concentración del nano-TiO₂, esto se debe a que se tiene buena dispersión de las nanopartículas en la matriz polimérica, este aumento reflejado en la rigidez del nanocompuesto es de un 40 % aproximado en el caso de la mayor concentración que es la del 5 % (LPET-03). La mejora en ese modulo es notorio y se considera un punto importante en la fabricación de envases.

La resistencia indica cuánta fuerza se necesita para la fractura del material, pero no puede decirnos que está pasando con la muestra mientras se está estirando, ese dato nos lo da el *comportamiento de elongación*, este es considerado un tipo de deformación o el cambio que sufre el material antes de ser fracturado.

En la Tabla 3, se presentan los resultados del Comportamiento de Elongación.

Tabla 3. Resultados del Comportamiento de Elongación.

Muestra	Unidades	Valor
LPET-01 (0%)	%	315
LPET-02 (3%)	%	204
LPET-03 (5%)	%	155

El valor de la muestra LPET-01, es similar al que presenta la hoja técnica del Material [8], ya que el valor reportado es de 320 % de elongación por tensión, y el resultado que se obtuvo es de 315 %.

En la Figura 2, podemos apreciar una disminución en el comportamiento de elongación, similares resultados obtuvieron N. Saleh [9], donde comentan que la elongación disminuye al aumento de la concentración de nanopartículas, esto debido a que las cadenas del PE se encuentran saturadas con las nanopartículas del nano-TiO₂ y tienen poca movilidad.

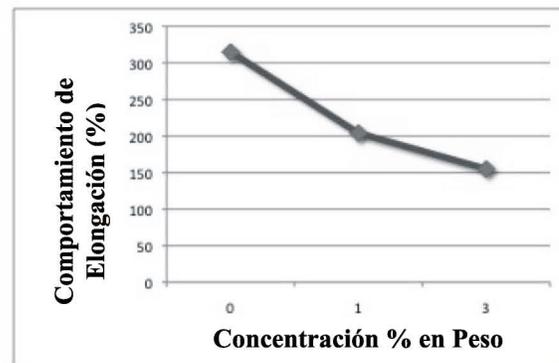


Figura 2. Comportamiento de Elongación en las muestras.

En la Tabla 4, se muestran los resultados de la Resistencia a la Tensión, donde se puede apreciar un incremento significativo en la muestra LPET-02 en comparación al blanco (LPET-01), así como un pequeño incremento en la LPET-03, que contiene el 5% de concentración de nano-partícula, apreciándose mejor estos resultados en la Figura 3.

Tabla 4. Resultados de Resistencia a la Tensión.

Muestra	Unidades	Valor
LPET-01 (0%)	MPa	23.45
LPET-02 (3%)	MPa	35.87
LPET-03 (5%)	MPa	36.90

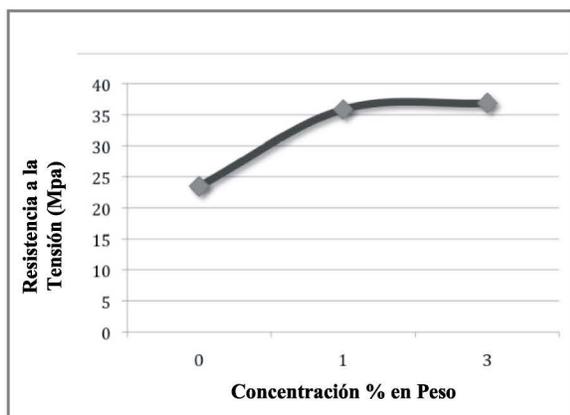


Figura 3. Resistencia a la Tensión en las muestras.

La resistencia a la tensión muestra un efecto reforzante con un contenido de 3 % y 5 % de nano-TiO₂ indicando con esto la buena interacción entre los grupos funcionales del polietileno y el nano-TiO₂. En una investigación realizada por G. Liu y colaboradores [10], reportan resultados menores a los que se obtuvieron en este trabajo, donde a concentraciones del 3 % obtuvieron una resistencia a la tensión de 25.8 MPa como valor máximo alcanzado y teniendo una disminución con concentraciones del 5 % hasta 23.8 Mpa. Este comportamiento fue debido a que el polietileno utilizado no presentaba grupos funcionales que interaccionarán con el nano-TiO₂ por lo que a mayor concentración de partículas estas se comportaron como una simple carga disminuyendo la resistencia a la tensión.

Prueba Óptica: Transmitancia de Rayos UV. Todos los tipos de Rayos UV pueden tener efecto fotoquímico en la estructura del polímero, y puede ocasionarle degradación, los primeras señales que se aprecian, es el cambio de color en la superficie, además de hacer el material quebradizo.

En cuanto a las películas analizadas de los

diferentes concentraciones de los nanocompuestos, (LPET-01, LPET-02 y LPET-03), los resultados obtenidos se muestran en la siguiente Figura 4.

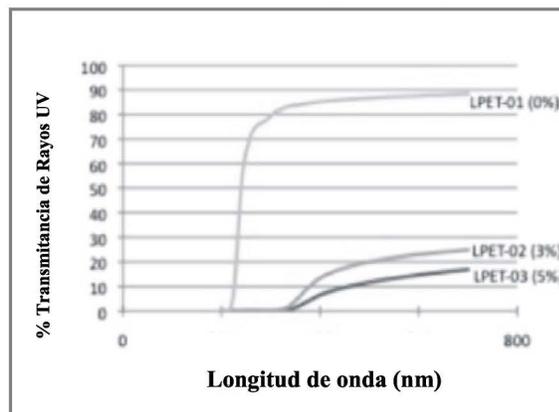


Figura 4. Espectrómetro de Transmitancia de Rayos UV

Las películas muestran un comportamiento como se esperaba, el espesor de la película se encuentra en un rango de 0.0060" a 0.0090", es un parámetro importante para la obtención de buenos resultados.

El espectro de transmitancia de las muestras LPET-02 (3 %) y LPET-03 (5 %), se caracterizan por presentar una banda ancha entre los 250 y 400 nm de longitud de onda [11], se observa que a mayor concentración, es menor la transmitancia de rayos UV, tal y como se refleja en la Figura 4. La concentración de 3 % da lugar a un 15 % de transmitancia y la concentración de 5 % permite un 10 % de transmitancia en comparación al blanco LPET-01 (0 %) que presenta un 85 %.

El óxido de titanio se caracteriza por absorber longitudes de onda inferiores a los 400 nm, que corresponden al espectro ultravioleta [11]. Es decir las muestras cumplen con los requisitos que es bloquear los rayos UV a espesores muy bajos.

4. Conclusiones

Los resultados obtenidos en las pruebas mecánicas, se obtuvo mejoras en el módulo de tensión, al incrementar la concentración, resultados contrarios nos dio el comportamiento de elongación, debido que a altas concentraciones de nanopartículas, las cadenas del polímero base se saturan si dejarles movilidad, en cambio la resistencia a la Tensión nos brinda un aumento del 15 %, debido a la buena interacción de los grupos funcionales del PE con las nano-partículas del TiO₂. En el caso de Transmitancia de rayos UV, se obtuvieron excelentes resultados ya que a bajas concentraciones del nano-TiO₂ se logra bloquear los rayos UV hasta un 90 %. El nanocompuesto puede

ser útil para aplicaciones de fabricación de envases para medicamentos, ya que gracias a los resultados obtenidos nos indica que se pueden lograr excelentes contenedores para aplicaciones medicas, la ventaja ante otros nanocompuestos que son de Polietileno con nanopartículas de oxido de titanio, es que en este caso el Polietileno es modificado, y eso ayuda aumentar las interacciones de la interfase nanopartícula-polímero incrementando la mayoría de las propiedades, dándonos un plus ante otros nanocompuestos.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo técnico de Julieta Sánchez, Miriam Lozano, Uriel Peña, Daniel Alvarado, Rodrigo Zedillo, para elaboración de este proyecto.

6. Referencias

1. DuPont Polietileno modificado http://www2.dupont.com/Surlyn/en_US/assets/downloads/surlyn_pc_2000.pdf (accesado el 23 de Junio del 2012)
2. Interempresas/ Plastico. Caucho. <http://www.interempresas.net/Envase/Articulos/2682-Cuando-el-lujo-se-hace-de-plastico.html>(accesado el 23 de Junio del 2012)
3. Abdul, S.H.; Kaeel, B.; Bahuleyan, K.; Masihullah, J. and Al-Harhi, M.; J. of Nanomat. 2001, 2001, Article ID 964353.
4. Ibero Cordones.- Aplicaciones del TiO₂. <http://ibercordones.com> (accesado el 23 de Junio del 2012)
5. Revisión y comentarios sobre el uso del Dióxido de titanio en alimentos. <http://itp.gob.pe/dit-informes-tecnicos/revision%20dioxido%20titanio.pdf> (accesado en agosto del 2012)
6. Nano TiO₂ Hombitec RM 130F http://www.sachtleben.de/fileadmin/pdf_dateien/titandioxid/HOMBITEC_RM_130F.pdf
7. Cabrera et al. Rev. Iberoamericana de Polím. 2007, 8, 4, 323-332.
8. Dupont,- Hojas de seguridad. <http://plastics.dupont.com/plastics/dsheets/zytel/ZYTEL7301NC010.pdf> (accesado el 2 de Julio del 2012)
9. Saleh, N. J.; Shnean, Z. Y. Ing. y Tec. 2008, 26, 9, 1061-1066
10. Liu, G.; Li, Y-F.; Yan, F-Y.; Zhao, Z-X.; Zhou L-C.; and Xue, Q-J. J. of Polym. & Env. 2005, 13, 4, 339-348.
11. Rigail-Cedeño, A. F.; Godoy-Arias, D. <http://www.dspace.espol.edu.ec/handle/123456789/955>