

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
"Prof. Jorge A. Sabato"

**"Estrategias para la mejora de la procesabilidad
y propiedades de materiales basados en
polihidroxibutirato" (*)**

Por Ing. Adrián Botana

Directora

Dra. Patricia Eisenberg

Codirectora

Dra. Mariana Mollo

(*) Tesis para optar al título de *Doctor en Ciencia y Tecnología, Mención
Materiales*

República Argentina

2012

AGRADECIMIENTOS

Quiero dejar de manera explícita mi agradecimiento a todos aquellos que de manera personal o profesional han colaborado, apoyándome y estimulándome para que el presente trabajo llegue a buen puerto.

A mis directoras de tesis, Dra. Patricia Eisenberg y Dra. Mariana Mollo, quienes confiaron en mí para llevar adelante este trabajo, quienes me dirigieron, enseñaron, aconsejaron y acompañaron durante el desarrollo del mismo con profundo compromiso.

Al INTI (Instituto Nacional de Tecnología Industrial) y su centro de investigación INTI-Plásticos, entidad que me cobija desde mucho tiempo, que me brindó los medios necesarios para el desarrollo de la tesis.

A Cristina, Bety, Marianela, Guido, Mariana, Carlitos, Tomás, Nicolás, Ana, Sol, Vanesa, Ayelén, Gisela, Marina, Cecilia y todos mis compañeros de INTI-Plásticos, quienes ayudaron de una u otra manera a hacerme el trabajo más fácil.

Al proyecto “Novel Processing Methods for the Production and Distribution of High-Quality and Safe Foods”, NovelQ, Proposal/Contract N° 015710-2, desarrollado en el 6to programa marco de la Comunidad Europea, que aportó fondos para el desarrollo este trabajo.

A la Universidad Nacional de General San Martín, institución que aportó fondos para el desarrollo de este trabajo.

A Prof. Rosa Torres Sánchez de CETMIC-CONICET, de quien aprendí mucho acerca de los materiales cerámicos y sus propiedades; a la Prof. Graciela Punte de LANADI e IFLP y el Dr. Javier Pérez de INTEMA-CONICET, quienes colaboraron con sus conocimientos y facilitó medios para la caracterización y determinación de propiedades en los materiales obtenidos en el presente trabajo de tesis.

A mis padres y hermano, a ellos les debo mi presente y quien soy.

A mi Sol, la persona que elegí para que me acompañe en esta vida y sufra mi maravillosa vocación.

RESUMEN

El polihidroxibutirato (PHB) es un poliéster alifático biodegradable obtenido a partir de recursos renovables. Este polímero presenta como limitaciones la baja tenacidad y la baja estabilidad térmica, que representan un serio problema al diseñar las etapas y condiciones de procesamiento. El objetivo general del presente trabajo de tesis es plantear estrategias que permitan mejorar tanto la procesabilidad como las propiedades del PHB, con el propósito de ampliar la ventana de procesamiento y obtener materiales a escala planta piloto para distintas aplicaciones. Dichas estrategias involucraron la mezcla de PHB con policaprolactona (PCL), un poliéster sintético biodegradable, y la obtención de nanocompuestos con montmorillonita orgánicamente modificada Cloisite®30B (30B-M).

La mezcla PHB/PCL llevó a la obtención de materiales con mayor capacidad de deformación a medida que aumentaba la proporción de PCL en la mezcla. Para las mezclas de matriz PCL se observó adhesión física entre matriz y fase dispersa, debido a las diferencias en las temperaturas de cristalización de ambos polímeros.

Las tecnologías de nanocompuestos poliméricos con montmorillonita son en su conjunto un campo de desarrollo relativamente nuevo. En este marco se obtuvieron nanocompuestos de PHB y PCL con 5% de arcilla orgánicamente modificada 30B-M: PHB30B y PCL30B. El agregado de la arcilla disminuye la temperatura de fusión del PHB y mantiene la estabilidad térmica, ampliando la ventana de procesamiento. Para PHB se generó un nanocompuesto con estructuras intercaladas y exfoliadas responsables del aumento en el módulo elástico y de un mejor comportamiento frente al fuego.

En el compuesto con PCL se observó también la intercalación / exfoliación de la arcilla. Sin embargo no se observaron cambios en el comportamiento térmico de la PCL. Los nanocompuestos PCL30B presentaron mejoras en el módulo elástico, estabilidad térmica a la oxidación, en las propiedades barrera (disminución de la permeabilidad al oxígeno) y en el comportamiento frente al fuego.

Se obtuvieron nanocompuestos a partir de mezclas de PHB/PCL con 30B-M en mezclador discontinuo y en extrusora doble tornillo, estudiando los efectos de ambos procesos en las propiedades de los materiales. Se observó que la arcilla se localiza en la interfase actuando como emulsificante, modificando la morfología de la mezcla. Además, se observó que la arcilla interacciona preferencialmente con la fase de PHB. Para el sistema de estudio el procesamiento en extrusora doble tornillo favoreció la intercalación / exfoliación de la arcilla. El agregado de la arcilla en la mezcla disminuyó la temperatura de fusión del PHB, ampliando la ventana de procesamiento y disminuyendo la probabilidad de degradación térmica.

Finalmente, se realizaron películas por extrusión plana y se evaluaron sus propiedades. Las películas obtenidas a partir de la mezcla PHB/PCL 50/50 / 30B-M (5%) presentaron un mejor desempeño en las propiedades de barrera y en la estabilidad térmica. Las películas obtenidas a partir de la mezcla PHB/PCL 20/80 presentaron una notable mejora en las propiedades mecánicas en la dirección de extrusión.

ABSTRACT

Polyhydroxybutyrate (PHB) is a biodegradable aliphatic polyester obtained from renewable resources. Processability and use of this polymer are limited by its low toughness and low thermal stability. The aim of this thesis is to propose strategies to improve the processability of PHB broadening its processing window, as well as improve their properties in order to obtain materials with PHB at pilot plant scale for different applications.

For this purpose, blends of PHB and polycaprolactone (PCL) were carried out, obtaining materials with higher elongation at break as the ratio of PCL in the blend increases. Due to the difference in crystallization temperatures of PHB and PCL, physical adhesion between matrix and disperse phase was observed for PCL matrix blend.

Montmorillonite-polymer nanocomposite technologies are a relatively new field of development. In this context, nanocomposites of PHB and PCL with 5% of an organically modified montmorillonite Cloisite®30B (30B-M) were obtained: PHB30B and PCL30B. Clay addition lowers melt temperature of PHB, broadening processing window. PHB30B composite with higher elastic modulus and a better behaviour against fire was achieved due to the intercalated and exfoliated clay structures.

Intercalation / exfoliation of the clay was also observed in PCL30B composite. An increase in elastic modulus, better thermal stability,

decrease of oxygen permeability and an enhanced behaviour against fire were observed.

Finally, films by cast film extrusion were obtained. Barrier and thermal stability properties improve when 30B-M is present in PHB/PCL 50/50 blend. Mechanical properties in machine direction improve noticeably for PHB/PCL 20/80 blend.

ABREVIATURAS

10A-M	Cloisite® 10A
15A-M	Cloisite® 15A
25A-M	Cloisite® 25A
30B-M	Cloisite® 30B
93A-M	Cloisite® 93A
ATD	Análisis térmico diferencial
CIC	Capacidad de intercambio catiónico
DTG	Derivada de primer orden respecto de la temperatura de la curva de TG
DRX	Difracción de rayos X
DSC	Análisis térmico por calorimetría diferencial de barrido
Exo^	Dirección positiva de flujo de calor exotérmico
LOI	Pérdida por calcinación
MEB	Microscopía electrónica de barrido
MET	Microscopía electrónica de transmisión
MO	Microscopía óptica
MOP	Microscopía óptica con luz polarizada
Na-M	Cloisite® Na
OOT	Temperatura de inicio de oxidación
OTR	Velocidad de transmisión de oxígeno
PCL	Policaprolactona o poli- ϵ -caprolactona
PEG	Polietilenglicol

PH(HB-co-HH)	Poli(hidroxibutirato-co-hexanoato)
PHA	Polihidroxiálcanoato
PHB	Polihidroxibutirato o poli-3-hidroxibutirato
PHBV	Poli hidroxibutirato - valerato
PHV	Polihidroxiálcanoato
PLA	Acido poliláctico
RMN	Resonancia magnética nuclear
Tc	Temperatura de cristalización
tc	Tiempo de cristalización
Tf	Temperatura de fusión
Tg	Temperatura de transición vítrea
TG	Análisis termogravimétrico
WVP	Permeabilidad al vapor de agua

INDICE

Capítulo 1

INTRODUCCION	5
1.1. INTRODUCCION.....	5
1.1.1. <i>Materiales biodegradables</i>	7
1.1.2. <i>Compuestos poliméricos nanoestructurados</i>	16
1.2. OBJETIVO DE LA TESIS	20

Capítulo 2

ESTUDIO DE MEZCLAS POLIMÉRICAS DE POLIHIDROXIBUTIRATO Y

POLICAPROLACTONA	23
2.1. INTRODUCCIÓN.....	23
2.2. PARTE EXPERIMENTAL	27
2.2.1. <i>Materiales</i>	27
2.2.2. <i>Obtención de las mezclas</i>	28
2.2.3. <i>Métodos de caracterización</i>	30
2.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	33
2.3.1. <i>Evaluación de la morfología de las mezclas</i>	33
2.3.2. <i>Análisis térmico por calorimetría diferencial de barrido</i>	50
2.3.3. <i>Análisis por termogravimetría</i>	54
2.3.4. <i>Estudio Reológico</i>	58
2.3.5. <i>Propiedades mecánicas</i>	62
2.4. CONCLUSIONES	67

Capítulo 3

SELECCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ARCILLAS PARA LA FORMULACIÓN DE COMPUESTOS CON MATERIALES BIODEGRADABLES.....

3.1. INTRODUCCION.....	69
3.2. PARTE EXPERIMENTAL	72
3.2.1. <i>Selección de la montmorillonita orgánicamente modificada</i>	72
3.2.2. <i>Métodos de caracterización</i>	78
3.3. RESULTADOS Y DISCUSION	81
3.3.1. <i>Parámetros físico-químicos</i>	81

3.3.2. Morfología	85
3.3.3. Difracción de rayos X.....	86
3.3.4. Análisis térmico diferencial	88
3.4. CONCLUSIONES	91

Capítulo 4

COMPUESTOS DE POLIHIDROXIBUTIRATO Y MONTMORILLONITA	93
4.1. INTRODUCCION	93
4.2. PARTE EXPERIMENTAL	96
4.2.1. Materiales	96
4.2.2. Obtención de los compuestos PHB / MMT	96
4.2.3. Caracterización de los materiales compuestos	103
4.3. RESULTADOS Y DISCUSION	106
4.3.1. Caracterización térmica de los compuestos de PHB.....	106
4.3.2. Estudio de la estructura de los materiales compuestos por DRX y MET	114
4.3.3. Comportamiento frente al fuego	117
4.3.4. Propiedades Mecánicas	118
4.4. CONCLUSIONES	121

Capítulo 5

COMPUESTOS DE POLICAPROLACTONA Y MONTMORILLONITA	123
5.1. INTRODUCCION	123
5.2. MATERIALES Y METODOS	126
5.2.1. Materiales	126
5.2.2. Obtención de los compuestos PCL / MMT	126
5.2.3. Caracterización de los compuestos.....	127
5.3. RESULTADOS Y DISCUSION	130
5.3.1. Análisis térmico.....	130
5.3.2. Estudio de la estructura por DRX y MET	138
5.3.3. Comportamiento frente al fuego	142
5.3.4. Propiedades Mecánicas	146
5.3.5. Propiedades Reológicas.....	149
5.3.6. Permeabilidad al oxígeno	152
5.4. CONCLUSIONES	154

Capítulo 6

ESTUDIO DE MEZCLAS DE PHB/PCL Y MONTMORILLONITA ORGÁNICAMENTE MODIFICADA.....

6.1. INTRODUCCIÓN.....	155
6.2. PARTE EXPERIMENTAL.....	166
6.2.1. <i>Materiales</i>	166
6.2.2. <i>Métodos de caracterización</i>	166
6.3. OBTENCIÓN DE LOS COMPUESTOS.....	169
6.3.1. <i>Procesamiento en mezclador discontinuo</i>	169
6.3.2. <i>Procesamiento en mezclador continuo</i>	170
6.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	174
6.4.1. <i>Evaluación de las condiciones de procesamiento en mezclador continuo</i> ...	174
6.4.2 <i>Morfología</i>	176
6.4.3. <i>Difracción de Rayos X</i>	190
6.4.4. <i>Análisis térmico por calorimetría diferencial de barrido</i>	199
6.5. CONCLUSIONES.....	214

Capítulo 7

PRODUCCIÓN DE PELÍCULAS DE PHB/PCL MODIFICADAS CON MONTMORILLONITA ORGÁNICAMENTE MODIFICADA

7.1. INTRODUCCION.....	217
7.2. PARTE EXPERIMENTAL.....	221
7.2.1. <i>Materiales</i>	221
7.2.2. <i>Obtención de películas de mezclas y compuestos</i>	221
7.2.3. <i>Métodos de caracterización</i>	224
7.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	228
7.3.1. <i>Procesamiento</i>	228
7.3.2. <i>Morfología</i>	229
7.3.3. <i>Difracción de Rayos X</i>	236
7.3.4. <i>Análisis térmico por calorimetría diferencial de barrido</i>	239
7.3.5. <i>Estabilidad térmica por calorimetría diferencial de barrido</i>	244
7.3.6. <i>Propiedades mecánicas</i>	246
7.3.7. <i>Propiedades de barrera</i>	252
7.4. CONCLUSIONES.....	254

Capítulo 8

CONCLUSIONES GENERALES	257
-------------------------------------	------------

8.1. CONCLUSIONES	257
-------------------------	-----

8.2. CONSIDERACIONES FINALES.....	261
-----------------------------------	-----

REFERENCIAS	265
--------------------------	------------

Anexo 1 - ANÁLISIS DE LA ACTIVIDAD DE NUCLEACIÓN DE MONTMORILLONITA EN POLIHIDROXIBUTIRATO Y POLICAPROLACTONA	277
---	------------

TRABAJOS PUBLICADOS Y PRESENTACIONES A CONGRESOS	289
---	------------

Capítulo 1

INTRODUCCION

1.1. INTRODUCCION

Los plásticos sintéticos se vienen desarrollando desde las primeras décadas del siglo XX. Debido a la utilidad y versatilidad que ofrecen estos materiales, el crecimiento de la industria del plástico ha sido muy importante, generando avances, innovaciones y satisfacción de infinidad de necesidades. Estas razones, entre otras, convierten a los plásticos en un material de consumo masivo presente en gran cantidad de artículos en la actualidad.

La producción de materiales plásticos muestra en el mundo un aumento continuo y espectacular, sobre todo en los últimos treinta años. En la Argentina, de acuerdo con la información suministrada por la Cámara Argentina de la Industria Plástica, el consumo aparente de materias primas pasó de 373.000 toneladas en el año 1990 a 1.446.000 toneladas en el año 2006 (Anuario estadístico de la industria plástica argentina, 2007). Además del incremento cuantitativo en la demanda de lo que podríamos denominar termoplásticos tradicionales (polietilentereftalato (PET), polietileno (PE), poliestireno (PS), policloruro de vinilo (PVC), polipropileno (PP), etc.), las nuevas tecnologías en electrónica, telecomunicaciones, medicina y la creciente preocupación por el reciclado de los materiales ha disparado la demanda de polímeros con propiedades cada vez más específicas en condiciones de trabajo más extremas.

En los últimos años la disposición final de los residuos que genera la sociedad se presenta como un problema cada vez más importante, y que se está abordando con medidas para el cuidado y protección del ambiente cada vez más restrictivas. De acuerdo con los datos del "*Estudio de Calidad de los Residuos Sólidos Urbanos 2009*" generado por CEAMSE (CEAMSE – Informe Final, 2010), en la ciudad de Buenos Aires se generaba en promedio 4700 toneladas de basura por día, considerando el periodo Febrero 2005 a Septiembre 2009. La misma fuente señala que aproximadamente el 19% de esos residuos son materiales plásticos, lo que significa casi 900 toneladas de plástico por día.

Algunas acciones concretas que se pueden tomar, amigables desde el punto de vista ambiental, para el tratamiento de los residuos pueden ser:

- disminuir la generación de residuos (*Reducir*),
- *Reutilizar* los productos y
- *Reciclar*.

Esta estrategia es conocida en la sociedad con la sigla "3R". Se puede sumar una cuarta "R" si se incorpora la *recuperación energética* de los residuos, a partir de la cual se podría generar energía eléctrica, por ejemplo. Otra alternativa puede ser mejorar la calidad de los materiales plásticos desde el punto de vista de la degradabilidad. En este contexto, 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.

1.1.1. Materiales biodegradables

Existen tres tipos de polímeros biodegradables, de acuerdo con la forma de producción u obtención (Vroman y Tighzert, 2009):

- *Polímeros Biodegradables obtenidos de recursos no renovables, derivados del petróleo.* Este tipo de materiales son polímeros sintéticos con grupos funcionales hidrolizables tales como ésteres, amidas y uretanos.

- *Polímeros Biodegradables obtenidos a partir de recursos renovables.* Estos polímeros han atraído mucha atención en los últimos años, a partir de los nuevos intereses que genera la conciencia mundial respecto del cuidado del ambiente y el problema del agotamiento de los recursos fósiles. En este grupo se reconocen dos vertientes:

o *Polímeros Naturales o Agro polímeros.*

Estos polímeros se forman en la naturaleza durante los ciclos de crecimiento de todos los organismos. Los polímeros naturales biodegradables son también llamados biopolímeros. Los polisacáridos, como el almidón y la celulosa, representan a la familia más característica. Otros polímeros naturales como las proteínas pueden ser utilizados para producir materiales biodegradables (Hernández Izquierdo y Krochta, 2008). Los polisacáridos y las proteínas son dos de los principales materiales obtenidos a partir de fuentes renovables. En general para mejorar las propiedades mecánicas o para modificar la velocidad de degradación, los polímeros naturales requieren de una formulación o modificación adecuada, que será función del producto final y de la aplicación particular.

○ *Polímeros de Origen Bacteriano o Biotecnológicos.*

Este tipo de materiales son generalmente poliésteres obtenidos por procesos de polimerización de monómeros generados a partir de etapas de fermentación, o que son producidos por una gama de microorganismos, que se cultivan bajo diferentes condiciones nutricionales y ambientales. Estos materiales se acumulan en los microorganismos como reserva de energía.

En este último grupo se encuentran los polihidroxicanoatos (PHA), que representan un grupo importante dentro de los plásticos biodegradables, y se constituyen como posibles candidatos para sustituir a los plásticos convencionales en aplicaciones donde su desempeño lo permita o el escenario de fin de vida útil lo justifique. Los PHA son poliésteres producidos por bacterias sometidas a condiciones de estrés, las cuales los sintetizan en varias formas químicas. Dependiendo de la longitud de la cadena lateral de sus unidades repetitivas (una variable que puede ser ajustada modificando la composición del medio de cultivo o manipulando genéticamente a la bacteria productora) se pueden obtener PHA de diferentes puntos de fusión, cristalización, rigidez, resistencia mecánica, biocompatibilidad y velocidad de biodegradación.

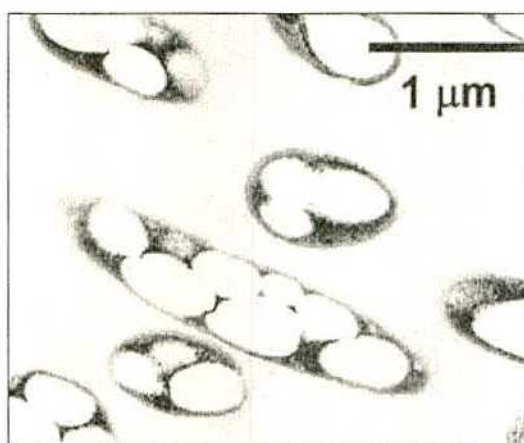
Varias especies bacterianas (*Bacillus megaterium*, *Azospirillum brasilense*, *Alcaligenes eutrophus*, *Azotobacter chroococcum*, etc.) han sido probadas para la producción comercial de los PHA (Kim y Lenz, 2001). Existe una gran variedad de manipulaciones genéticas que pueden efectuarse sobre las colonias para promover la producción de los PHA. Como material base para la

fermentación se utilizan carbohidratos como glucosa, sacarosa y fructosa, así como aceites vegetales y glicerina derivada de la producción de biodiesel. Existen investigaciones paralelas para desarrollar plantas transgénicas que sintetizen PHA en sus tejidos (Poirier, 2001). Las bacterias producen PHA como reserva de energía, cuando hay alimento en exceso, y son consumidos cuando hay escasez de sustrato alimenticio. Existen numerosas estrategias para sintetizar PHA (Reddy y col, 2003; Khanna y Srivastava, 2005). Los poliésteres, depositados en forma de gránulos en las células se extraen por medio de procesos, empleando solventes apropiados, según métodos patentados (Walker y Whitton, 1982; Senior y col, 1982).

Los PHA son polímeros termoplásticos y pueden tener comportamiento dúctil o frágil, dependiendo de su composición. Las propiedades varían de acuerdo con su composición química (homopolímero o co-polímero). La formación de un material en particular, sea homopolímero o copolímero, depende del tipo de bacteria y de las condiciones en las cuales se encuentran dichas bacterias, como por ejemplo el sustrato a partir del cual se alimentan (Chodak, 2008). Debido a las características de material termoplástico, los PHA pueden procesarse con los equipos utilizados tradicionalmente en la industria plástica, por ejemplo extrusoras e inyectoras.

Polihidroxibutirato

El polihidroxibutirato o poli-3-hidroxibutirato (PHB), el PHA de cadena más corta en esa familia, es un ejemplo concreto de polímero biodegradable, obtenido a partir de recursos renovables, que puede biodegradarse, por ejemplo, en un periodo de 3 meses al ser enterrado en el suelo (Correa y col, 2008). Algunas de las principales aplicaciones del PHB involucran la industria biomédica, actividades agropecuarias y envases.



(Imagen tomada de <http://web.mit.edu/biochemistry/research.htm> - 29/02/2012)

Figura 1.1: Imagen de MET de gránulos de PHB.

El PHB fue el primer polihidroxialcanoato en ser descubierto y es uno de los más estudiados (Khanna y Srivastava, 2005). Este polímero se acumula en el microorganismo en forma de gránulos rodeados de una membrana (Figura 1.1).

Diferentes líneas de trabajo se han planteado para el desarrollo de materiales, empleando PHB, obtenido a partir de bacterias, como componente principal (Kim y Lenz, 2001). Desarrollos recientes involucran la producción de

PHB a partir de plantas (Poirier, 2001). En la Figura 1.2 se muestra la estructura química del PHB.

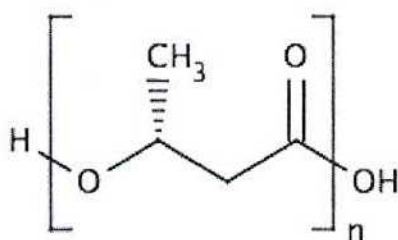


Figura 1.2: Estructura de poli-3-hidroxitirato (PHB).

Una importante limitación presentan los PHB relacionada con la baja deformación a rotura, alta rigidez y fragilidad, por lo que el material tiene una muy baja tenacidad. La fragilidad del PHB se debe a la presencia de cristales de gran tamaño (Chodak, 2008). Koning y Lemstra (1993) mencionan que la fragilidad en el PHB está relacionada con el fenómeno de cristalización en frío. Algunos autores reportan aumento en la deformación del PHB mediante el uso de plastificantes (Bibers y col, 1999; Choi y Park, 2004).

La evaluación de las propiedades térmicas de este polímero muestra la presencia de múltiples picos de fusión (Gunaratne y col, 2004) y este comportamiento, debido a la cristalización secundaria, es consecuencia del proceso de fusión-recristalización que ocurre durante el calentamiento.

Otra de las desventajas que presenta el PHB es la baja estabilidad térmica, que representa un serio problema al diseñar las etapas y condiciones de procesamiento. Teniendo en cuenta la temperatura de fusión del PHB (170°C aproximadamente), la temperatura de proceso debería ser de al menos

veinte grados superior (190°C aproximadamente). A esta temperatura, la degradación del polímero es significativo, y el producto de degradación térmica consiste de una disminución en el peso molecular y, en consecuencia, un efecto negativo sobre las propiedades mecánicas, entre otras (Chodak, 2008). Generalmente la degradación térmica es un proceso estadístico basado en el corte aleatorio de cadena (*random chain scission process*) (Hablott y col, 2008). Ariffin y col (2008) reportan que el principal mecanismo de degradación en PHB es la eliminación β debido a la presencia grupos carboxílicos y crotónicos en los extremos de cadena de los productos de degradación.

El procesamiento y las aplicaciones de este polímero se ve entonces limitada, en principio, por su fragilidad y la estrecha ventana de procesamiento que posee (Scott, 2002; Hablott y col, 2008).

El planteo de estrategias que permitan tanto mejorar las propiedades del PHB como ampliar su ventana de procesamiento, se presenta como un área de investigación interesante debido a que se podría contar con un material polimérico amigable con el ambiente y que pueda ser transformado con las tecnologías existentes en el procesamiento industrial de plásticos.

Con el objetivo de mejorar sus propiedades, la generación de nuevos materiales a partir de mezclas de polímeros es una estrategia interesante desde varios puntos de vista: tienen costos de desarrollo sensiblemente inferiores respecto de una síntesis o una polimerización, los tiempos involucrados son menores, el proceso de escalado (pasaje de producción de

laboratorio a producción industrial) es relativamente más accesible y brinda la posibilidad de generar materiales “a medida”.

Una de las características fundamentales en el caso del PHB es conservar su carácter de biodegradabilidad, por lo que resulta necesario para el desarrollo de mezclas con PHB, la utilización de otro polímero biodegradable.

Policaprolactona

Entre los polímeros biodegradables comerciales se destaca la policaprolactona o poli- ϵ -caprolactona (PCL). La PCL es un poliéster semicristalino con un punto de fusión comprendido entre 59°C y 64°C y una temperatura de transición vítrea de aproximadamente -60°C. Es un ejemplo de material biodegradable sintético obtenido de *recursos no renovables*. Este polímero es producido a partir de la polimerización por apertura de anillo de la ϵ -caprolactona (Ray y Bousmina, 2005). A temperatura ambiente, las cadenas de PCL poseen una gran flexibilidad y exhibe una alta capacidad de deformación y un bajo módulo de elasticidad. Las propiedades físicas y la disponibilidad comercial hacen de este material biodegradable una alternativa atractiva para aplicaciones médicas, dado el carácter biocompatible, así como también para aplicaciones agropecuarias (Bhattacharya y col, 2008). En la Figura 1.3 se muestra el esquema de la estructura química de la PCL.

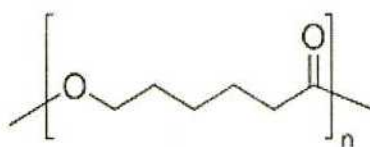


Figura 1.3: Estructura química de poli-ε-caprolactona.

La PCL presenta una estabilidad térmica adecuada para el procesamiento utilizado habitualmente en materiales poliméricos termoplásticos. Sivalingam y col (2003) investigaron la degradación térmica de PCL en condiciones isotérmicas y dinámicas, en ambiente de nitrógeno. Los mecanismos de degradación térmica de la PCL planteados son dos: por un lado se observa una ruptura de cadenas aleatoria o en los extremos de cadena, de manera simultánea en condiciones dinámicas; y por el otro se favorece la formación de ε-caprolactona por cierre de anillo del grupo hidroxilo en el extremo de cadena en condiciones isotérmicas.

La alternativa de generar nuevos materiales a partir de mezclas de PHB y PCL se presenta como una alternativa tecnológica interesante para mejorar la performance del PHB respecto a su fragilidad, baja tenacidad y dificultad en el procesamiento. La mezcla física de estos poliésteres permitiría balancear sus propiedades, en función de la aplicación, desempeño y forma de disposición al final de la vida útil del mismo.

En relación a ampliar la estrecha ventana de procesamiento del PHB, una estrategia posible para mejorar esta propiedad es la inclusión de arcillas (orgánicamente modificadas, para mejorar la compatibilidad con el polímero), de manera de obtener compuestos nanoreforzados, con mejores propiedades

térmicas. Diversas investigaciones han demostrado que el agregado de arcillas, capaces de formar una nanoestructura dentro de la matriz polimérica, puede redundar en una mejora de la estabilidad térmica del material (Ray y Okamoto, 2003). La obtención y estudio de compuestos nanoestructurados de PHB se presenta, entonces, como una estrategia interesante no sólo para mejorar su procesamiento sino también para una mejora en propiedades tales como permeabilidad a gases y vapor de agua, comportamiento frente al fuego y propiedades físico-mecánicas.

1.1.2. Compuestos poliméricos nanoestructurados

Las tecnologías de nanocompuestos poliméricos o compuestos poliméricos nanoestructurados son en su conjunto un campo de desarrollo relativamente nuevo. El objetivo que persiguen estas tecnologías es incorporar refuerzos de tamaño nanométrico en un polímero para mejorarle propiedades y proveerle nuevas características. Las tecnologías se pueden aplicar en una gama amplia de polímeros que abarca desde polímeros termoplásticos hasta polímeros reticulados como los elastómeros y termorrígidos (Bhattacharya y col, 2008).

Los nanorefuerzos o nanocargas que pueden ser empleados en matrices poliméricas son de diversas características y naturaleza, tales como nanotubos de carbono, o nanopartículas cerámicas como dióxido de silicio, dióxido de titanio, alúmina, trióxido de antimonio, carbonato de calcio y arcillas. Las mismas deben poseer una superficie adecuada de manera de lograr una interacción efectiva con el polímero (Tjong, 2006). Las nanopartículas también pueden ser obtenidas a partir de recursos agroindustriales renovables, como por ejemplo las nanofibras de celulosa (Abdul Khalil y col, 2012) y los whiskers de quitina (Zeng y col, 2012).

En los últimos años, el estudio de materiales compuestos de matriz polimérica y arcilla han despertado interés debido a las propiedades que estos presentan. Se puede tomar como puntapié inicial los trabajos presentados por Toyota hace ya más de veinte años, quienes estudiaron el sistema poliamida 6 reforzado con nanoarcillas (Hasegawa y col, 2003).

Los resultados de diversas investigaciones muestran que el agregado de arcillas de tamaño nanométrico en polímeros pueden mejorar propiedades mecánicas, térmicas, de barrera a gases y su comportamiento frente al fuego con respecto a los materiales (micro) compuestos convencionales y al polímero sin carga. Numerosos trabajos publicados muestran que la incorporación de pequeñas proporciones de arcillas (5-10 % peso en peso), con un grado de dispersión tal de lograr la exfoliación de las mismas, tiene fuerte influencia sobre las propiedades del compuesto polimérico, tales como resistencia mecánica, rigidez, estabilidad térmica, conductividad, propiedades de transporte de masa, comportamiento frente al fuego (Alexandre y Dubois, 2000; Ray y Okamoto, 2003; Ray y Bousmina, 2005; Tjong, 2006; Xiong y col, 2007).

Los silicatos laminares comúnmente utilizados para la preparación de compuestos poliméricos nanoreforzados son la hectorita, saponita y montmorillonita (MMT). La montmorillonita es una esmectita con una estructura filosilicato 2:1, la cual consiste en arreglos regulares de laminillas de aluminosilicatos, con una relación de aspecto (longitud/diámetro de partícula) alta, con cationes sodio hidratados en la región interlaminar (galería) (Ray y Okamoto, 2003).

La obtención de un compuesto nanoreforzado y su estructura, dependen fuertemente de la compatibilidad polímero – arcilla, que dependerá de la modificación orgánica que las arcillas presenten (Vaia y Giannelis, 1997), y de las condiciones de procesamiento (Zenggang y col, 2002; Fornes y col, 2003; Homminga y col, 2005; Avella y col, 2006; Cervantes-Uc y col, 2007). Existen

dos estructuras, a nivel nanoscópico, termodinámicamente estables: estructura intercalada y estructura exfoliada. Ambas estructuras pueden coexistir en un compuesto polimérico nanoreforzado (Ray y Bousmina, 2005), y se plantea que las propiedades finales de estos compuestos estarían relacionadas con la alta relación de aspecto de las láminas de silicato (Alexandre y Dubois, 2000). En la Figura 1.4 se presentan esquemas de las estructuras que se pueden encontrar en estos compuestos.

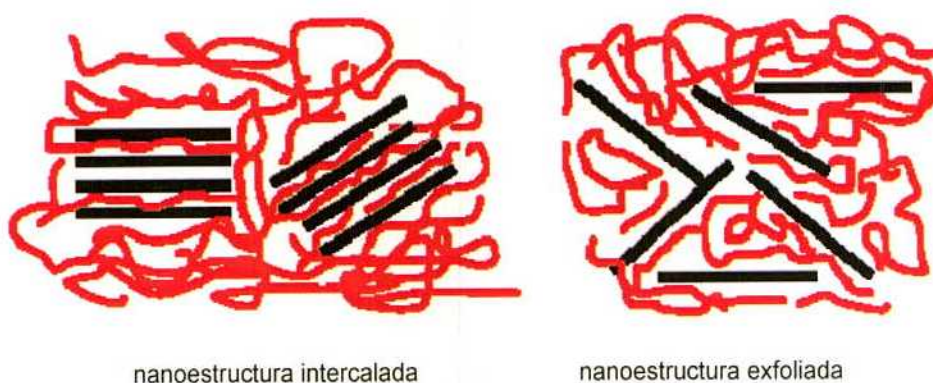


Figura 1.4: Esquemas de dos tipos de estructuras termodinámicamente estables entre polímeros y silicatos laminares.

Existen varios métodos de preparación de compuestos nanoreforzados que pueden ser divididos en tres grupos, de acuerdo a los materiales de partida y procesos productivos (Ray y Bousmina, 2005; Bordes y col, 2009a):

- *Intercalación de polímero y prepolímero en solución*; el método está basado en la disolución del polímero en un solvente donde la arcilla puede hincharse, o sea aumenta la distancia interlaminar.

- *Polimerización in situ*; en este caso la arcilla se hincha dentro de una solución del monómero precursor y en esas condiciones se inicia la polimerización, que puede ocurrir incluso en la región interlaminar.

- *Intercalación en estado fundido*; este método involucra la mezcla de arcilla y polímero en estado líquido (es decir por encima de la temperatura de fusión o temperatura de transición vítrea según corresponda).

El método de intercalación en estado fundido, comparado con las técnicas que generan nanocompuestos a partir de solución o "*casting*", es una estrategia interesante para obtener compuestos nanoreforzados ya que se pueden aplicar tecnologías normalmente utilizadas para el procesamiento en la industria plástica, como por ejemplo los procesos de extrusión e inyección, con las modificaciones necesarias para un desempeño óptimo. Este hecho no es menor a la hora de incorporar alternativas que resulten amigables con el ambiente y viables económicamente.

Como se ha mostrado, en la composición de los residuos sólidos urbanos un porcentaje importante está compuesto por envases plásticos, obtenidos a partir de polímeros sintéticos de origen petroquímico. Por lo tanto, el mercado del *packaging* o de envases es una oportunidad como un posible ámbito de aplicación de materiales biodegradables compuestos con nanoarcillas como refuerzo. El estudio y la comprensión de la relación entre *elaboración – estructura – propiedades* de un compuesto nanoreforzado es importante para el desarrollo de un polímero avanzado con mejores propiedades. El estudio de esta compleja relación se debe realizar, en principio, en equipamiento de baja producción (piloto), para luego, una vez optimizada la formulación, realizar el desarrollo y encontrar las condiciones óptimas de procesamiento a escala industrial.

1.2. OBJETIVO DE LA TESIS

En este marco, el objetivo general del presente trabajo de tesis es plantear estrategias que permitan mejorar tanto la procesabilidad del PHB, ampliando su ventana de procesamiento, como así también mejorar sus propiedades, con el propósito de obtener materiales poliméricos de PHB a escala planta piloto, enfocando a la producción de un producto que pueda utilizarse para distintas aplicaciones.

Para ello, se establecen las siguientes estrategias de trabajo:

- Modificación del PHB mediante la mezcla con PCL (PHB/PCL).

Se trabaja en mezclador discontinuo Brabender, variando la composición de la mezcla y evaluando su morfología en relación con sus propiedades (Capítulo 2).

- Modificación del PHB por el agregado de montmorillonita (MMT)

En primer lugar, se realiza la caracterización de las arcillas a utilizar (Capítulo 3). Luego, se obtienen los compuestos de PHB con montmorillonita, evaluando estructura y propiedades (Capítulo 4).

- Modificación de mezclas de PHB/PCL por el agregado de montmorillonita

Como primer paso, se obtienen compuestos de PCL/montmorillonita a fin de evaluar el efecto de dicho refuerzo sobre la PCL (Capítulo 5). Luego se estudia la modificación de mezclas PHB/PCL por el agregado de montmorillonita orgánicamente modificada, obtenidas mediante un proceso de planta piloto discontinuo y un proceso continuo. Se evalúa morfología,

estructura y propiedades térmicas analizando el efecto del procesamiento sobre el comportamiento del material (Capítulo 6).

- Obtención de películas de PHB/PCL modificadas con montmorillonita

A partir de las mezclas de PHB/PCL modificadas con montmorillonita orgánicamente modificada se obtienen, como producto final, películas por el proceso de extrusión plana. Se evalúa su morfología, estructura, propiedades térmicas, propiedades mecánicas y sus propiedades de barrera. Se evalúa el efecto del procesamiento sobre el comportamiento del material (Capítulo 7).

Capítulo 2

ESTUDIO DE MEZCLAS POLIMÉRICAS DE POLIHIDROXIBUTIRATO Y POLICAPROLACTONA

2.1. INTRODUCCIÓN

Como se ha mencionado en el Capítulo 1, la generación de materiales a partir de la mezcla de diferentes polímeros presenta varias ventajas en vista a desarrollar nuevos materiales con propiedades diferentes.

El PHB es un poliéster termoplástico biodegradable producido por fermentación bacteriana, con temperatura de fusión de 170°C aproximadamente, que presenta un comportamiento frágil, baja tenacidad y una baja estabilidad térmica.

La diferencia entre la temperatura de fusión y la temperatura de degradación en el PHB no es grande, por lo tanto la ventana de procesamiento en estado fundido es estrecha. Una estrategia para modificar sus propiedades, tal de disminuir su fragilidad, y mejorar su procesabilidad se puede plantear a través de la mezcla física de PHB con otros polímeros biodegradables (Focarete y Scandola, 2002). Como se ha descrito en el Capítulo 1, teniendo en cuenta las propiedades que se buscan mejorar en el PHB, la PCL se presenta como una alternativa interesante.

La PCL es un poliéster biodegradable, termoplástico, obtenido por polimerización de apertura de anillo (*ring opening polymerization*) a partir de ϵ -caprolactona. Presenta una temperatura de fusión y de transición vítrea bajas (58-60°C y alrededor de -60°C; respectivamente), baja viscosidad y es un polímero fácil de procesar. Es un polímero dúctil, capaz de sufrir grandes deformaciones antes de la rotura, a temperatura ambiente.

La mezcla física de PHB con PCL permitiría balancear sus propiedades para dar lugar a un material que presente buen desempeño físico-mecánico y estabilidad térmica, facilite su procesamiento, manteniendo las cualidades de un material biodegradable.

Varios autores estudiaron mezclas de PHA y PCL obtenidas por solución (Chun y Kim, 2000; Qiu y col, 2005) y mezclas en estado fundido (Gassner y Owen, 1994; Antunes y Felisberti, 2005). Los trabajos mencionados señalan que las mismas son inmiscibles en todo el rango de composiciones.

Gassner y Owen (1994) estudiaron mezclas de PHB y PCL, a partir de la mezcla exhaustiva de polvos de ambos polímeros y luego una termo compresión a 190°C, y comunicaron que no existe sinergia en las propiedades mecánicas en este sistema, es decir que las propiedades de las mezclas no son mejores que la de ambos polímeros por separado, y sus propiedades dependen de la relación entre PHB y PCL presentes en el material.

Chun y Kim (2000) y Qiu y col (2005) reportaron que PHBV y PCL mezclados en solución son inmiscibles, y mostraron que el agregado de PCL modifica las condiciones de cristalización del PHBV.

Antunes y Felisberti (2005) trabajaron en materiales con diferentes formulaciones de PHB y PCL obtenidas por mezclado en estado fundido en un mezclador discontinuo, variando la composición entre 0 y 30% de PCL. Los autores concluyeron que las mezclas resultan inmiscibles y la morfología de las mismas muestra una matriz de PHB y una fase dispersa de PCL. El porcentaje de cristalinidad del PHB disminuye en presencia de PCL, por lo tanto la PCL influye sobre la cinética de cristalización del PHB.

Lovera y col (2007) comunicaron que mezclas de PHB y PCL, realizadas por disolución en cloroformo, son inmiscibles cuando ambos polímeros presentan alto peso molecular promedio (en el orden de $2 \cdot 10^5$ g/mol). Los autores reportaron cierta miscibilidad cuando la PCL es de bajo peso molecular promedio (en el orden de 10^3 g/mol), con cambios en la temperatura de fusión y condiciones de cristalización del PHB.

El estudio de formulaciones de PHB y PCL obtenidas por el método de mezcla en estado fundido se presenta como un campo de trabajo necesario, que ayudará a establecer las posibles variables a ser utilizadas en la etapa de procesamiento en equipamientos de planta piloto.

Objetivo

El objetivo de este capítulo es estudiar la relación entre la morfología y las propiedades de mezclas de PHB/PCL obtenidas por mezclado en fundido, a fin de lograr una mejora en las propiedades y en la procesabilidad respecto al PHB puro. Para ello, se estudiará la morfología en relación con sus propiedades térmicas, mecánicas y reológicas.

2.2. PARTE EXPERIMENTAL

2.2.1. Materiales

Polihidroxibutirato

Para la obtención de las mezclas PHB/PCL se trabajó con poli-3-hidroxibutirato homopolímero (PHB) "Biocycle B1000" Lote N° 083, provisto por Industrial PHB S.A. (Brasil). De acuerdo con la información del proveedor, este PHB se obtiene a partir de la fermentación de la caña de azúcar, a través de microorganismos (bacterias del género *alcalígeno*). El material se presenta como un fino polvo de color blanco amarillento con un alto grado de pureza, de más del 99,5% y un contenido de humedad por debajo de 0,3%. El peso molecular promedio es aproximadamente 600.000 g/mol y la densidad del material es 1,2 g/cm³ (información obtenida de www.biocycle.com.br 12/02/2012).

Policaprolactona

La PCL utilizada corresponde a un grado comercial, "CAPA FB100" fabricada por Solvay Caprolactones (hoy Perstorp Caprolactones, Reino Unido). El peso molecular promedio es mayor a 100.000 g/mol (www.perstorpcaprolactones.com 05/02/2008) y la naturaleza física del material es de gránulos blancos de 3-4 mm, con una densidad de 1,15 g/cm³.

2.2.2. Obtención de las mezclas

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, a una velocidad de rotación de las muelas de 80 rpm, que de acuerdo a la geometría y dimensiones de la cámara implica una velocidad de deformación máxima de 100 s⁻¹, y el tiempo de mezclado a torque constante de 5 minutos. El procesamiento en mezclador discontinuo, como el equipo Brabender utilizado, imparte un alto esfuerzo de corte al material, produciendo la plastificación del mismo, logrando una excelente dispersión del polímero minoritario en el polímero matriz.

Respecto a la temperatura de mezclado, en nuestro sistema se presenta una limitación importante, relacionada con la baja estabilidad térmica que posee el PHB. Por este motivo, se trabajó a una temperatura de cámara próxima a la fusión del PHB, estableciéndose la misma en 170°C.

Las composiciones de las mezclas se variaron en el siguiente rango, especificado de acuerdo a la relación en peso entre PHB y PCL:

PHB/PCL 90/10, PHB/PCL 75/25, PHB/PCL 60/40, PHB/PCL 50/50, PHB/PCL 40/60 y PHB/PCL 20/80. Se procesaron PHB (PHB/PCL 100/0) y PCL (PHB/PCL 0/100) como materiales de referencia, en las mismas condiciones que las mezclas.

Los materiales se secaron durante 4 horas, a diferentes temperaturas: el PHB a 80°C y la PCL a 40°C, previamente a ser procesados en la cámara.

A partir de las mezclas obtenidas se prepararon láminas por termocompresión en una prensa calefaccionada a 180°C, de las que se obtuvieron las probetas para la medición de propiedades.

2.2.3. Métodos de caracterización

Microscopía electrónica de barrido

La morfología los materiales obtenidos fue estudiada mediante microscopía electrónica de barrido, MEB (sigla en inglés: *SEM*), trabajando con un microscopio electrónico Philips 505. Las observaciones se realizaron en superficies de fractura frágil, obtenidas en condiciones criogénicas.

Análisis térmico por calorimetría diferencial de barrido

Las propiedades térmicas se analizaron con un calorímetro diferencial de barrido (DSC) Mettler 822e/500/1473. Las condiciones de las corridas de DSC fueron las siguientes:

- Primera corrida de calentamiento desde 25°C hasta 200°C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min. Luego se mantuvieron las muestras a 200°C durante 2 minutos, a fin borrar la historia térmica de los materiales.
- Enfriamiento desde los 200°C hasta 0°C con una rampa de 10 °C/min.
- Segunda corrida de calentamiento desde 0°C hasta 200°C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

Se calculó el grado de cristalinidad mediante la siguiente ecuación:

$$X_{cr} p(\%) = \frac{\Delta H_f p * 100}{w_p * \Delta H_0} \quad (\text{ec 2.1})$$

donde $\Delta H_f p$ es el valor experimental de energía involucrada en la transición de fusión del polímero, w_p es la fracción en peso de polímero presente en el material y ΔH_0 es la energía o calor de fusión correspondiente al 100% de

cristalinidad de PCL o PHB según corresponda, un valor teórico que para este trabajo se consideró para el PHB de 146 J/g (Bibers y col, 1999), y para la PCL de 139,5 J/g (Lepoittevin y col, 2002).

Análisis térmico mecánico-dinámico

Se realizó el análisis térmico mecánico dinámico (DMTA), con un equipo Rheometric IV, desde -100°C a 150°C, con una rampa de calentamiento de 3 °C/min, y una frecuencia de 1 Hz. La geometría utilizada fue *single cantilever* (flexión con un punto apoyo).

Análisis termogravimétrico

La evaluación de la pérdida de masa en función de la temperatura, para determinar la composición y estabilidad térmica de las mezclas se realizó por termogravimetría (TG), empleando un equipo Shimadzu TG50, con una rampa de calentamiento de 20 °C/min bajo atmósfera de nitrógeno, desde 50°C hasta 600°C.

Propiedades Mecánicas

Se determinaron las propiedades mecánicas a la tracción, a 23°C, con una máquina de ensayos universales INSTRON 5569, utilizando probetas en forma de cinta de 10mm de ancho. La velocidad del ensayo fue de 1 mm/min. Las probetas fueron acondicionadas a 23°C durante 5 días previo a la realización de los ensayos.

Propiedades Reológicas

Se estudió la reología de las mezclas (reómetro Anton Paar MCR301), con geometría de platos paralelos, barriendo en frecuencia entre 0,1 Hz a 500 Hz (deformación 1%). Las determinaciones se realizaron a 180°C.

2.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.3.1. *Evaluación de la morfología de las mezclas*

Las micrografías obtenidas por MEB de las superficies de fractura de las mezclas se presentan en las Figuras 2.1, 2.2, 2.3, 2.4, 2.5 y 2.6. En ellas se puede observar la presencia de dos fases, indicativo de la inmiscibilidad de las mezclas de PHB y PCL en todo el rango de composiciones. Este resultado confirma lo informado por otros investigadores para este sistema polimérico (Gassner y Owen, 1994; Qiu y col, 2005; Antunes y Felisberti, 2005; Vogel y col, 2008).

Para PHB/PCL 90/10 y PHB/PCL 75/25 se observa una morfología de partículas esféricas de PCL (componente minoritario) dentro de la matriz de PHB (componente mayoritario) (Figura 2.1) en tanto que para PHB/PCL 20/80 se observa la morfología inversa: fase dispersa de PHB en matriz de PCL (Figura 2.6). Para las mezclas de composición PHB/PCL 60/40 (Figura 2.2), se observan partículas de fase dispersa esférica de PCL dentro de una matriz de PHB. Se presentan, además, zonas de PCL con una morfología “cilíndrica”, que evidencia la transición desde la morfología de fase dispersa de PCL hacia la estructura co-continua, que se observa en la fase de PCL en la mezcla PHB/PCL 50/50 (Figura 2.3). Esta co-continuidad se mantiene aún para mezclas de composición PHB/PCL 40/60 (Figura 2.5), donde se observa claramente la formación de una estructura en donde ambas fases presentan co-continuidad.

En la mezcla PHB/PCL 50/50 se observan oclusiones de PCL dentro de la fase continua de PHB y oclusiones de PHB dentro de la fase continua de PCL, formando una morfología tipo “salame” (Figura 2.4).

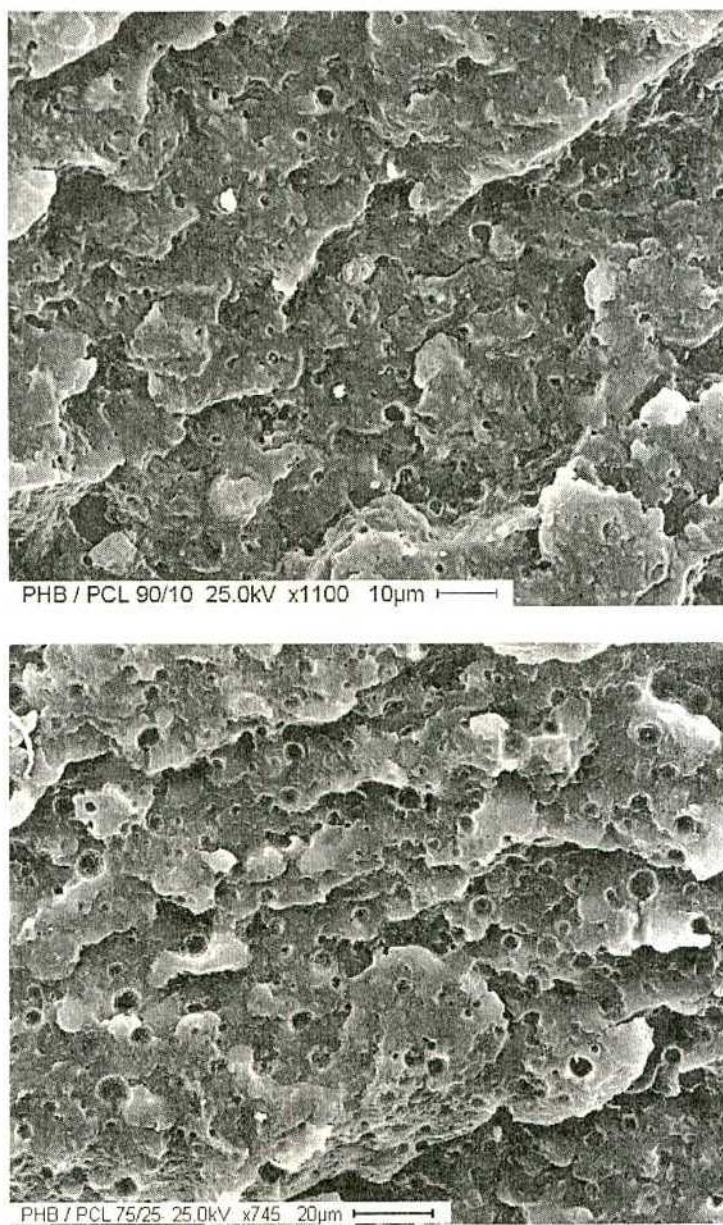


Figura 2.1: fotografías MEB de mezclas PHB/PCL 90/10 (superior) y PHB/PCL 75/25 (inferior).

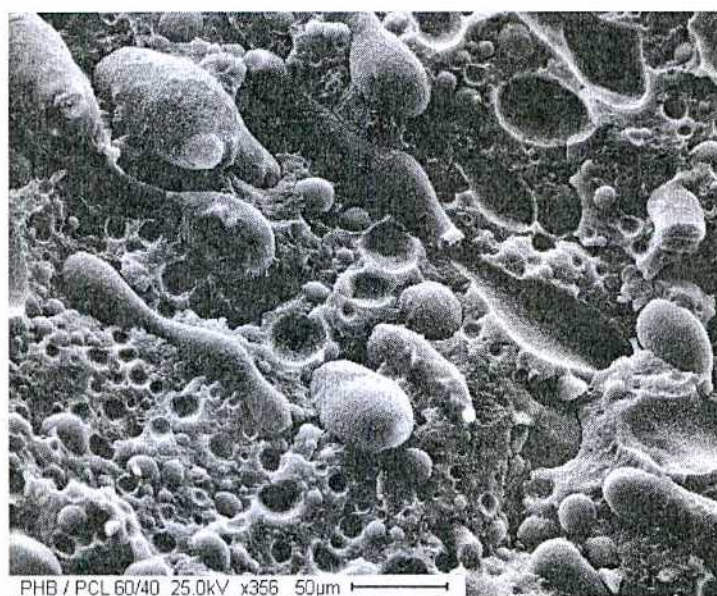


Figura 2.2: fotografía MEB de mezcla PHB/PCL 60/40, con fase dispersa PCL cilíndrica.

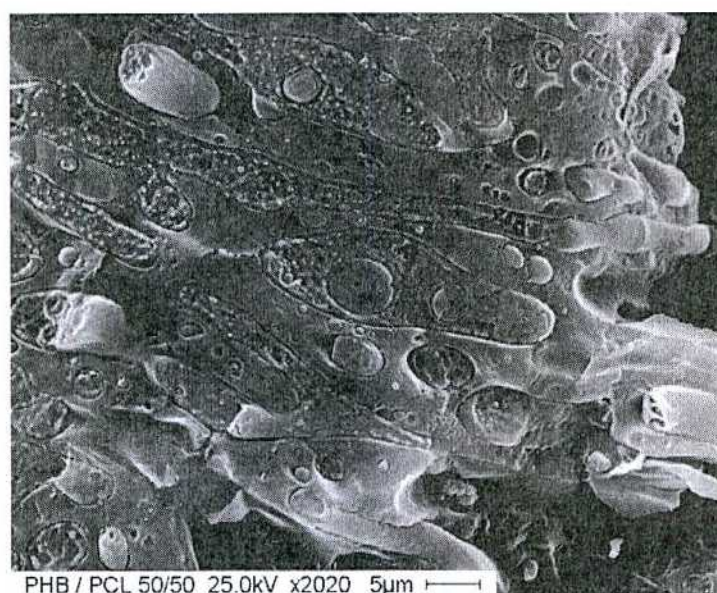


Figura 2.3: fotografías MEB de la mezcla PHB/PCL 50/50, morfología co-continua.



Figura 2.4: fotografías MEB de la mezcla PHB/PCL 50/50. Detalle de la estructura tipo “salame”.

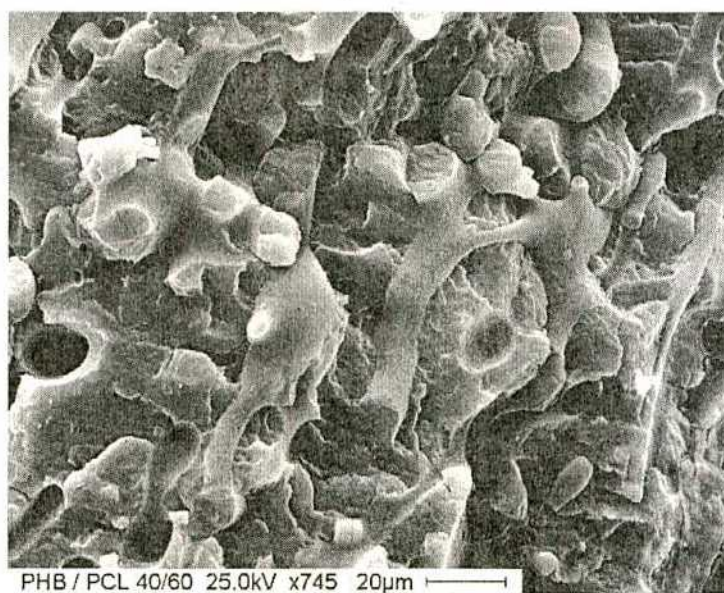


Figura 2.5: fotografía MEB de la mezcla PHB/PCL 40/60, morfología co-continua.

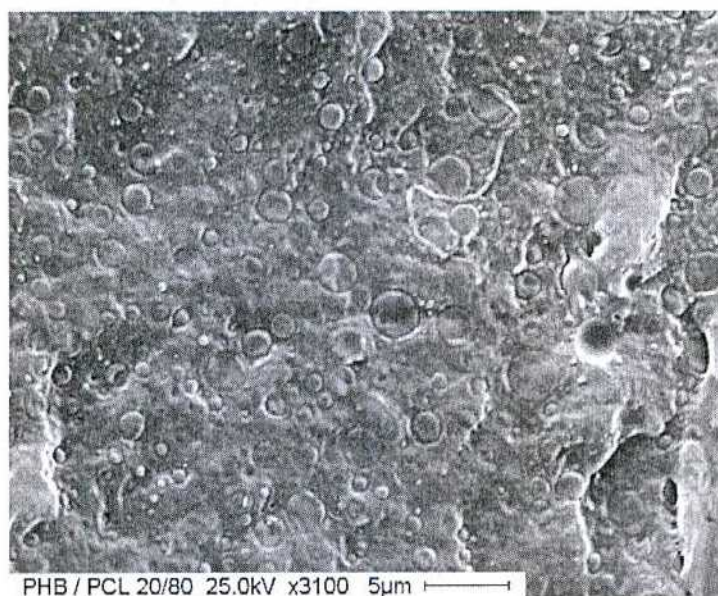


Figura 2.6: fotografía MEB de la mezcla PHB/PCL 20/80.

En el análisis realizado por SEM se comprueba la inmiscibilidad de las mezclas PHB/PCL. Otro método, indirecto y sencillo, que permite determinar la miscibilidad de mezclas poliméricas binarias es la medición de la temperatura de transición vítrea, T_g . El uso de la T_g en la determinación de la miscibilidad polímero/polímero está basado en la premisa de que la observación de una sola T_g indica que el tamaño del dominio es inferior a un diámetro mínimo, d , establecido entre $2 \text{ nm} \leq d \leq 15 \text{ nm}$ (Utracki, 1989). La medición de dos T_g cercanas a las de los componentes puros indica entonces la presencia de dos fases en la mezcla polimérica. Se realizó el análisis de los materiales obtenidos mediante análisis térmico mecánico-dinámico (DMTA), a fin de correlacionar el comportamiento frente a la temperatura con la morfología del material, y verificar la observación de las transiciones vítreas correspondientes a cada fase. En las Figuras 2.7, 2.8 y 2.9 se presentan los resultados obtenidos por DMTA comparativamente con las micrografías SEM de las mezclas.

Tanto la PCL pura como la mezcla de matriz PCL (PHB/PCL 20/80) sólo pudieron evaluarse hasta los 60°C, en donde ocurre la fusión de PCL. Sin embargo, cuando la proporción de PHB en la mezcla aumenta (PHB/PCL 40/60 y PHB/PCL 50/50) el material conserva su integridad estructural hasta aproximadamente 100°C con un valor apreciable de módulo. Si observamos las micrografías SEM, puede inferirse que estos cambios estarían asociados con los cambios en la morfología del material al variar la composición. El cambio a una estructura co-continua para las mezclas 40/60 y 50/50, permite al material mantener cierta integridad estructural (evidenciada en el valor del módulo de almacenamiento) a temperaturas superiores a la fusión de la PCL.

Gasner y Owen (1994) en una de las primeras investigaciones realizadas en mezclas de PHB/PCL, reportaron un comportamiento similar con la temperatura para mezclas preparadas mezclando por tamboreo polvos de PHB y PCL -esta última de bajo peso molecular- y luego realizando películas por termocompresión. En dicha investigación, los autores infieren que la estabilidad estructural observada por encima de la fusión de PCL, para las mezclas con menos del 60% de PCL, se debe a la existencia de una fase continua de PHB, pero no lo comprueban ya que no realizan un estudio de la morfología de las mezclas. Esta capacidad de retener su carácter sólido, observada para las mezclas con morfología co-continua, brinda al material una ventana de aplicación en un rango de temperaturas más amplio que en el caso de aquellas mezclas de matriz PCL.

Respecto a la observación de las temperaturas de transición vítrea correspondientes a cada fase, la PCL pura presenta la caída en el módulo de almacenamiento correspondiente a la transición vítrea a -60°C y el pico correspondiente en $\tan\delta$ a -45°C , en tanto que para el PHB la caída en E' se presenta a 10°C y el pico de $\tan\delta$ a 25°C (Figuras 2.7 y 2.9 respectivamente). En los gráficos obtenidos de $\tan\delta$ se aprecian los picos correspondientes a las transiciones vítreas de ambas fases para todas las mezclas. Para la mezcla 20/80 (Figura 2.7), el proceso de relajación correspondiente a la transición vítrea del PHB no es tan pronunciado, debido probablemente a la baja proporción del PHB en esta mezcla junto a la alta cristalinidad del polímero.

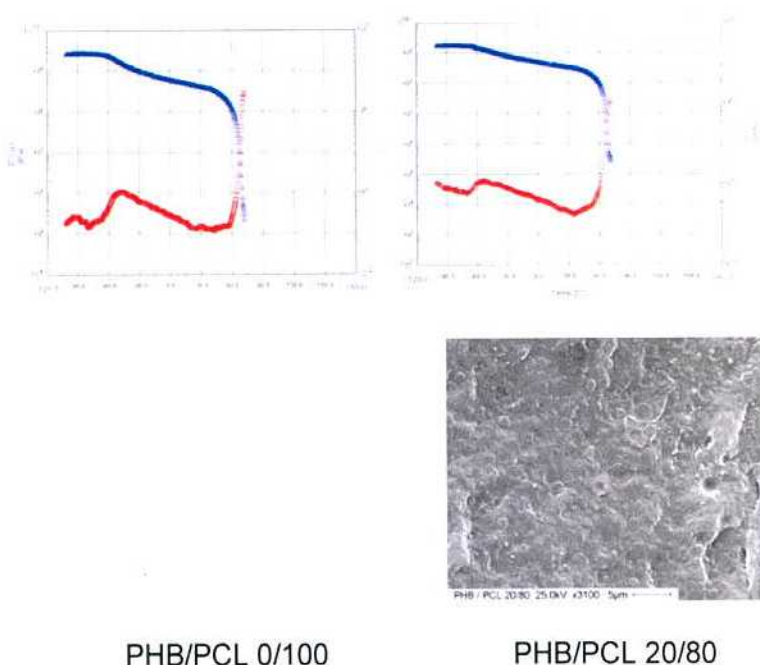


Figura 2.7: DMTA y foto de MEB de formulaciones de matriz PCL. La curva azul corresponde al módulo de almacenamiento (E') y la curva roja a la $\tan\delta$.

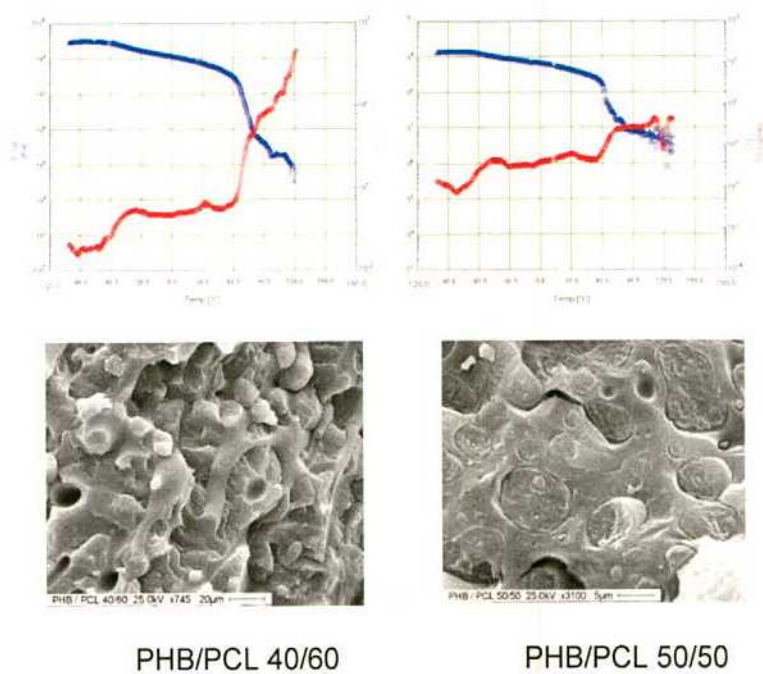


Figura 2.8: DMTA y foto de MEB de formulaciones co-continuas. La curva azul corresponde al módulo de almacenamiento (E') y la curva roja a la $\tan\delta$.

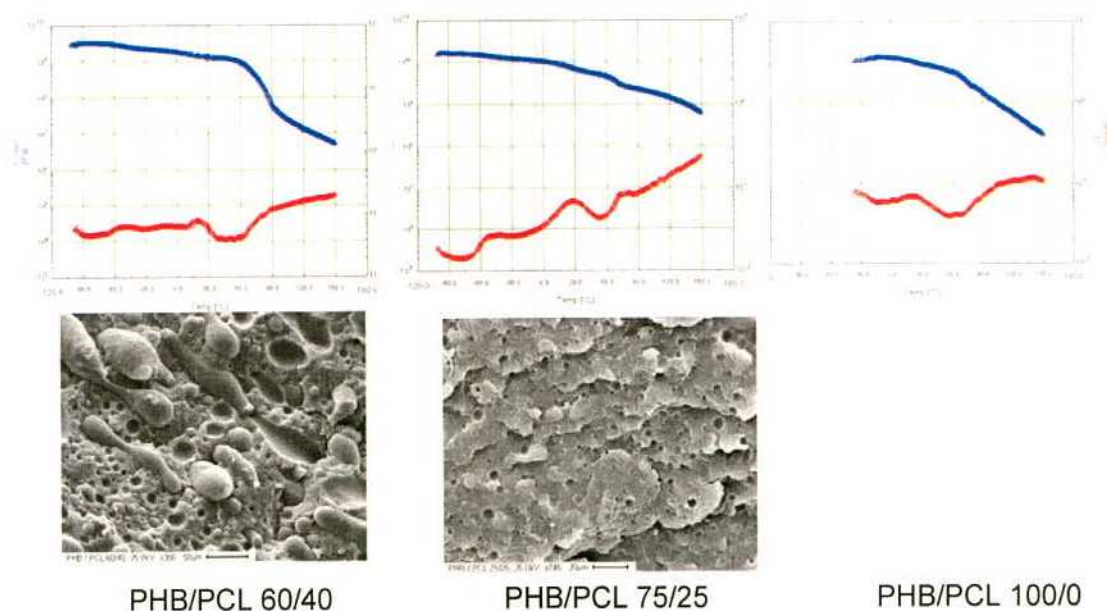


Figura 2.9: DMTA y foto de MEB de formulaciones de matriz PHB. La curva azul corresponde al módulo de almacenamiento (E') y la curva roja a la $\tan\delta$.

Examinando las micrografías obtenidas por SEM, resulta interesante analizar que para aquellas mezclas que presentan en su morfología una fase dispersa esférica en una matriz continua, se observa para PHB/PCL 20/80 (Figura 2.6) que las partículas de PHB se mantienen adheridas a la matriz de PCL, aún luego de la fractura frágil que se realiza para su observación por MEB, demostrando tener la suficiente adhesión a la matriz como para resistir la fuerza del impacto. Sin embargo, cuando la matriz es PHB (PHB/PCL 90/10 y PHB/PCL 75/25: Figura 2.1), todas las partículas de fase dispersa (PCL) se han desprendido de la matriz, evidenciando falta total de adhesión a la misma. El comportamiento observado podría explicarse por la diferencia en las temperaturas de cristalización de ambos polímeros y las diferencias durante el proceso de solidificación.

Se determinaron entonces las temperaturas de cristalización de ambos polímeros, PHB y PCL mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). En la Figura 2.10 se presentan los termogramas de las corridas de enfriamiento a una velocidad de 10 °C/min. Realizando la evaluación de las mismas, se determinó que la temperatura de inicio de la cristalización ("*onset temperature*") para el PHB es de aproximadamente 97°C, en tanto que para la PCL es 44°C, con un intervalo de 53°C entre ambas temperaturas. Esta diferencia entre los procesos de cristalización lleva a que la PCL comience a cristalizar cuando prácticamente ha finalizado el proceso de cristalización del PHB.

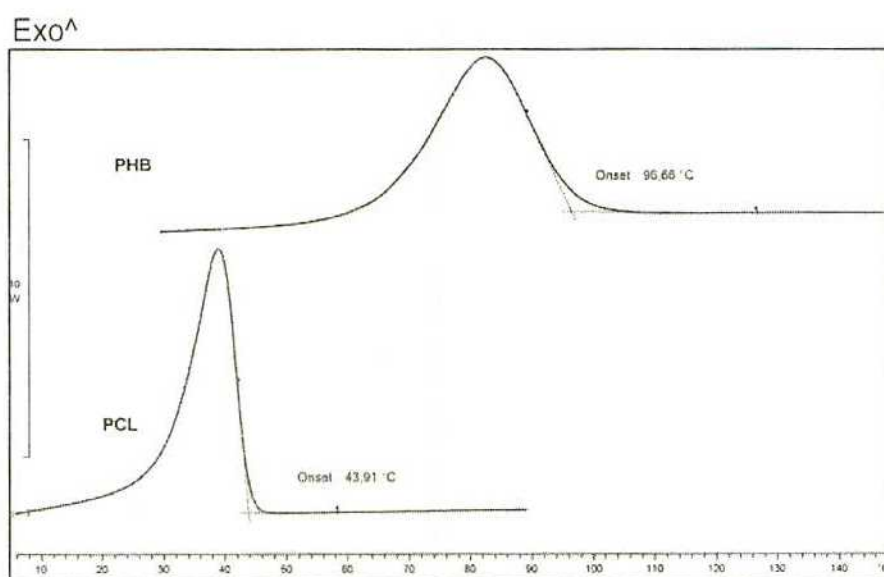


Figura 2.10: Termogramas de enfriamiento de DSC de PHB y PCL.

Para aquellas mezclas de matriz PHB, cuando el sistema se enfría desde la temperatura de mezclado, cristaliza en primer lugar la matriz de PHB, quedando las partículas de fase dispersa en estado fundido. Luego, al alcanzar la temperatura de cristalización de la PCL, la fase dispersa solidifica, por lo tanto contrae, adquiriendo un tamaño final más pequeño que el que poseía al encontrarse en estado fundido. Esto lleva a que la interfase se encuentre solicitada en tracción, creándose una interfase débil, derivando en falta de adhesión entre ambas fases.

Para la mezcla 20/80 de matriz PCL el comportamiento es diferente. Se observó que los dominios correspondientes a la fase dispersa de PHB quedaban adheridos a la matriz aún luego de la fractura frágil realizada para su observación por MEB.

Una posible explicación para la adhesión observada en las mezclas de matriz PCL, podría deberse a la unión entre las fases generadas a partir de reacciones de transesterificación entre ambos poliésteres en la zona de interfase.

Para comprobar esta hipótesis, se realizó un análisis por resonancia magnética nuclear (RMN) de protón (RMN- ^1H) y de carbono trece (RMN- ^{13}C), en un equipo Bruker Avance DPX400. Si ocurriese la formación de copoliésteres de PHB-PCL se deberían observar en RMN- ^{13}C señales en 169,9 ppm y/o 172,4 ppm (Chen y col, 2002). En la Figura 2.11 se muestran los espectros comparativos de RMN- ^{13}C para PHB y PCL, y sus mezclas.

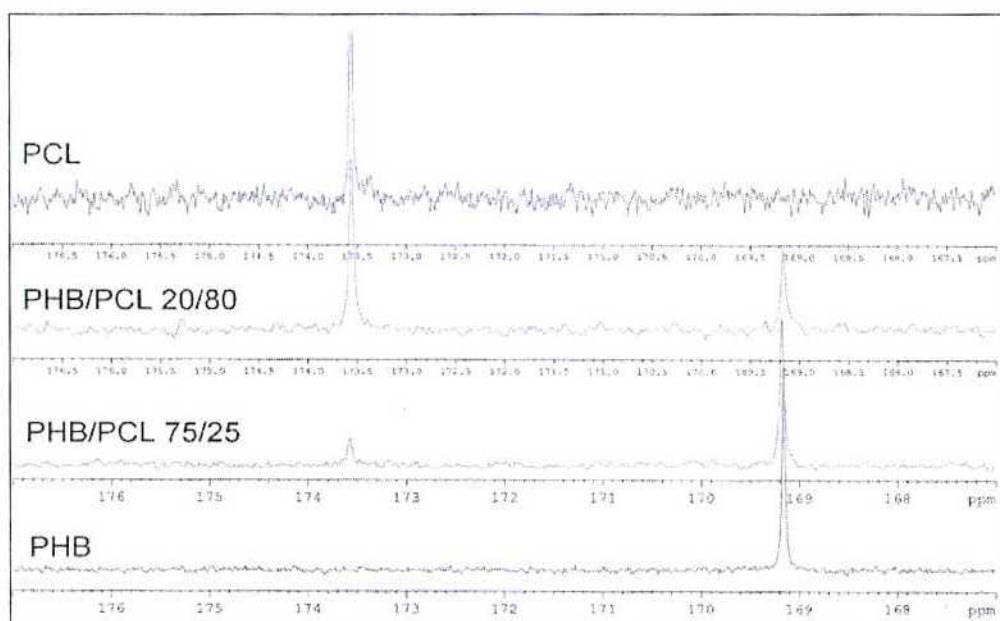


Figura 2.11: Espectros RMN- ^{13}C de las mezclas PHB/PCL 20/80, PHB/PCL 75/25 y los espectros de referencia de PHB y PCL. Rango 167 ppm – 177 ppm.

En los espectros se observa una señal a 169,2 ppm correspondiente al carbonilo del PHB homopolímero, y la señal correspondiente al carbonilo de la PCL homopolímero en 173,7 ppm (Roa y col, 2010). En los espectros de RMN- ^{13}C no se observan señales a 169,9ppm y/o 172,4 ppm, correspondientes a transesterificación, en estas condiciones de ensayo.

Podría ocurrir que las señales en el espectro de la mezcla no fueran detectadas debido a la sensibilidad de la técnica empleada, aún cuando hubiese reacciones de transesterificación entre ambos polímeros. Otra posibilidad es que esas reacciones no ocurran, y que la adhesión entre partículas dispersas de PHB en la matriz de PCL se deba a un fenómeno físico. Este fenómeno ocurriría durante el enfriamiento de la mezcla como consecuencia del intervalo existente entre las temperaturas de cristalización de ambos polímeros. Para estudiar esta hipótesis, se buscó un polímero de similares características térmicas, que sea inmiscible con la PCL y que no presente posibilidad de reacciones de transesterificación.

Se seleccionó como sustituto del PHB un polipropileno homopolímero SD6200 provisto por Petroquímica Ensenada S.A. (Argentina), de aquí en adelante PP. Este polímero, el PP, presenta inmiscibilidad con la PCL, como muestran Tjong y col (1999), quienes estudiaron las características de mezclas de PP/PCL y PP/PCL-PEG; y Campos y col (2010), quienes estudiaron la biodegradabilidad de películas de PP/PCL. El polipropileno presenta además una diferencia importante con la PCL respecto a las temperaturas de cristalización, que permite trabajar con un sistema que tiene un

comportamiento durante el enfriamiento similar a PHB/PCL. En la Figura 2.12 se muestran los termogramas de DSC de corridas de enfriamiento del PP y la PCL.

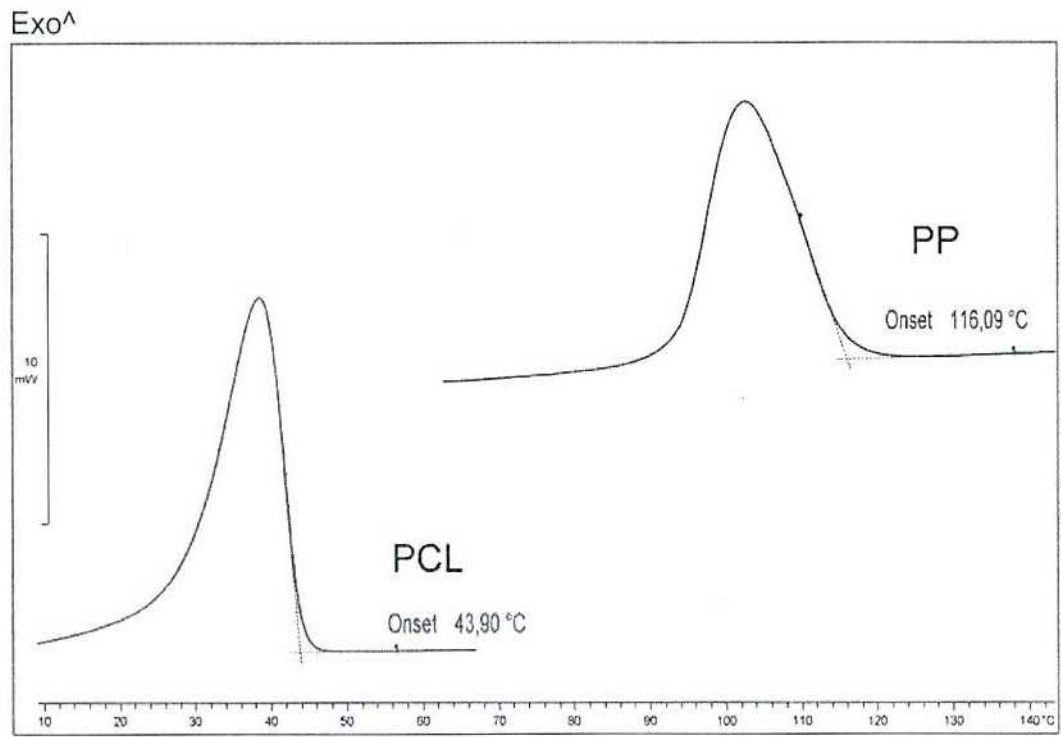


Figura 2.12: Termogramas (DSC) de corridas de enfriamiento de PP y PCL.

Se observa que existe una diferencia de 70°C aproximadamente en la temperatura de inicio de cristalización entre el PP y la PCL. Se prepararon mezclas binarias (PP/PCL 75/25 y PP/PCL 20/80) en mezclador discontinuo Brabender de composiciones similares a las estudiadas en el sistema PHB/PCL. Las condiciones de mezclado fueron similares a las seleccionadas para las mezclas PHB/PCL. Las micrografías obtenidas por MEB de la superficie de fractura de las mezclas de PP/PCL 75/25 y PP/PCL 20/80 se presentan en las Figuras 2.13 y 2.14.

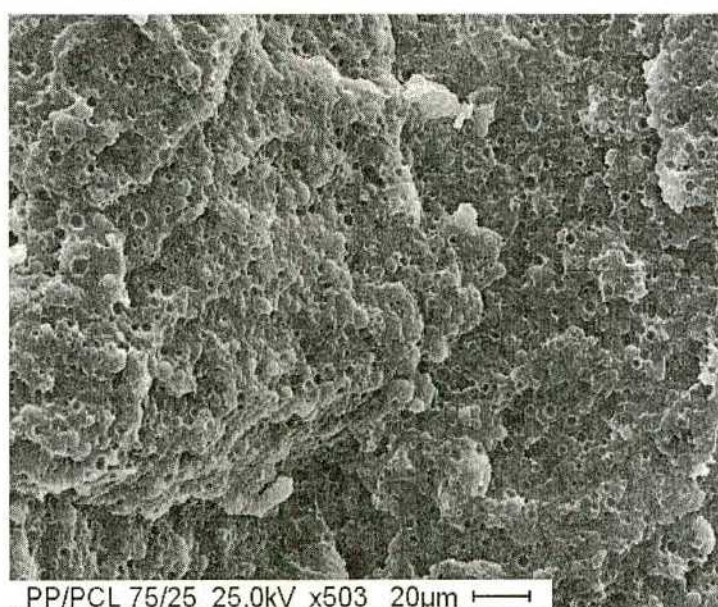


Figura 2.13: Fotografía MEB de la mezcla PP/PCL 75/25.

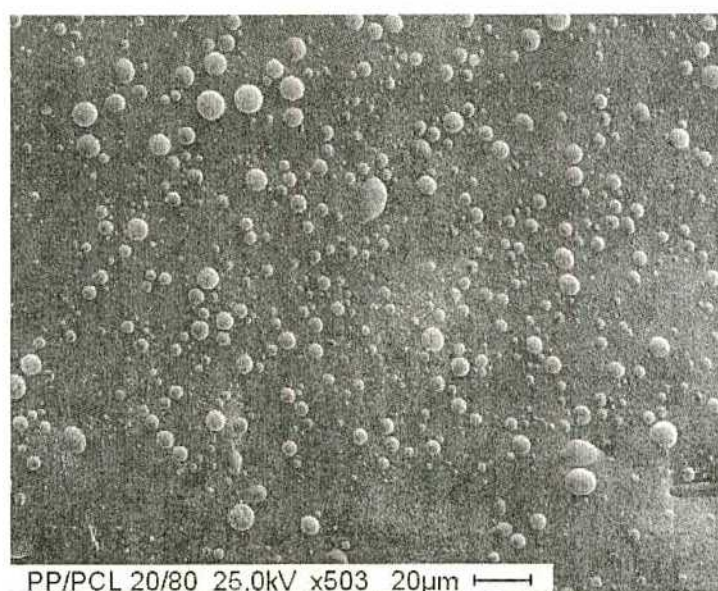


Figura 2.14: Fotografía MEB de la mezcla PP/PCL 20/80.

Se observa que para la mezcla PP/PCL 75/25 las partículas de PCL se han despegado de la matriz al igual que ocurre en la mezcla PHB/PCL 75/25. Por otro lado, para la mezcla PP/PCL 20/80 se observa que la fase dispersa de

PP permanece adherida a la matriz de PCL, tal como ocurre en la mezcla PHB/PCL 20/80. Por lo tanto se puede inferir que la adhesión observada cuando el material es de matriz PCL no se debe a reacciones de transesterificación, sino a una adhesión mecánica generada durante el proceso de enfriamiento.

Este proceso físico observado puede explicarse debido a la diferencia entre las temperaturas de cristalización de ambos polímeros. En el caso de la mezcla PHB/PCL 20/80, las partículas de PHB se encuentran dispersas en una matriz de PCL. Cuando la mezcla se enfría desde la temperatura de proceso, se produce en primer lugar la cristalización de la fase dispersa de PHB ($T_c=100^\circ\text{C}$ aproximadamente). Al continuar el enfriamiento, se produce la cristalización de la matriz de PCL ($T_c=45^\circ\text{C}$ aproximadamente), que, al cristalizar, contrae sobre las partículas rígidas de PHB. En este proceso físico, la interfase queda solicitada en compresión, lo que le confiere a las partículas dispersas cierto grado de adhesión física a la matriz.

Este fenómeno físico se esquematiza en las Figuras 2.15 y 2.16. Cuando la temperatura de cristalización de la fase dispersa es mayor a la temperatura de cristalización de la matriz ($T_{c \text{ dispersa}} > T_{c \text{ matriz}}$) una adhesión mecánica tiene lugar debido a que la interfase queda sometida a compresión, como consecuencia de la contracción de la matriz sobre las partículas ya cristalizadas de fase dispersa durante el enfriamiento (Figura 2.15). Cuando la temperatura de cristalización de la fase dispersa es menor a la temperatura de cristalización de la matriz ($T_{c \text{ dispersa}} < T_{c \text{ matriz}}$), la contracción que sufre la fase

dispersa al cristalizar cuando la matriz ya se encuentra en estado sólido, lleva a una sollicitación en tracción de la interfase con un subsecuente despegue, que produce falta de adhesión entre matriz y fase dispersa (Figura 2.16).

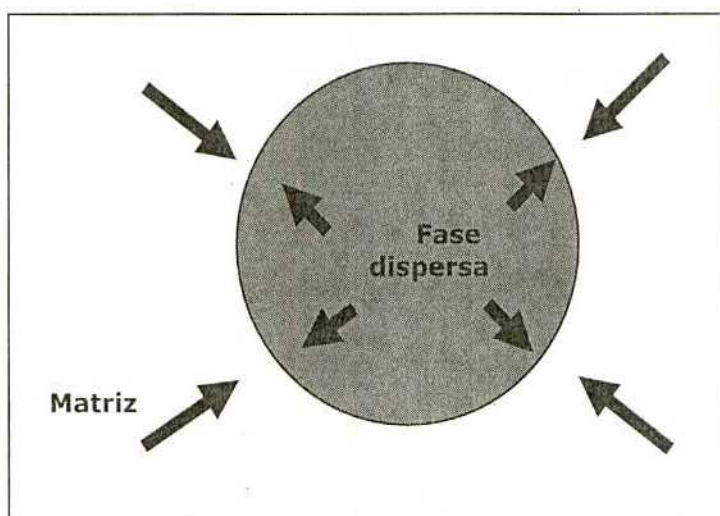


Figura 2.15: Esquema de tensiones en la interfase en un sistema de matriz y fase dispersa cuando $T_{c \text{ dispersa}} > T_{c \text{ matriz}}$.

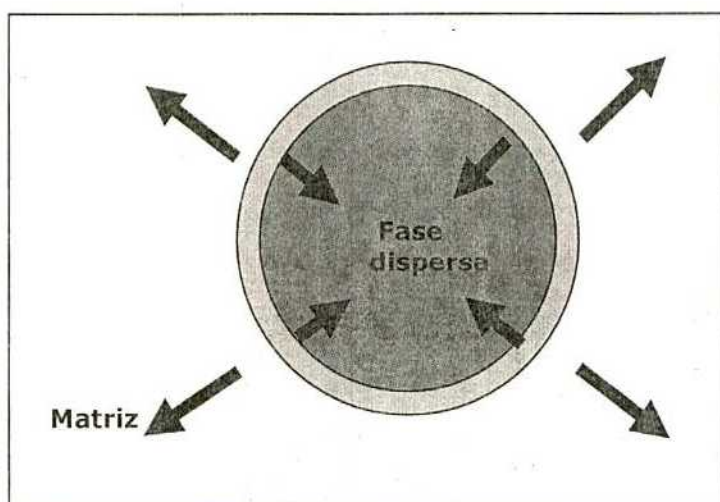


Figura 2.16: Esquema de tensiones en la interfase en un sistema de matriz y fase dispersa cuando $T_{c \text{ dispersa}} < T_{c \text{ matriz}}$.

Un comportamiento similar con la variación en la composición en mezclas binarias fue comunicado por Leclair y Favis (1996), quienes estudiaron el contacto en la interfase de mezclas binarias inmiscibles de polietileno de alta densidad y policarbonato, un sistema semicristalino/amorfo, y comunicaron pseudo adhesión cuando la matriz es polietileno de alta densidad y la fase dispersa es policarbonato. Cuando la matriz es policarbonato, el comportamiento de la mezcla es similar a un policarbonato con agujeros o burbujas.

Puede concluirse entonces que, en sistemas poliméricos del tipo semicristalino/semicristalino que presenten una diferencia entre las temperaturas de cristalización tal que permita que la fase de mayor temperatura de cristalización cristalice antes del inicio de cristalización de la fase con menor temperatura de cristalización - como es el caso de las mezclas binarias de PHB/PCL estudiadas, - puede ocurrir un mecanismo de adhesión o de “despegue” en la interfase como consecuencia de las diferencias en las temperaturas de cristalización y de la contracción que se produce durante el proceso de enfriamiento.

2.3.2. Análisis térmico por calorimetría diferencial de barrido

El comportamiento térmico de las mezclas de PHB/PCL se estudió mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). En la Figura 2.17 se presentan las corridas de enfriamiento correspondientes a las mezclas.

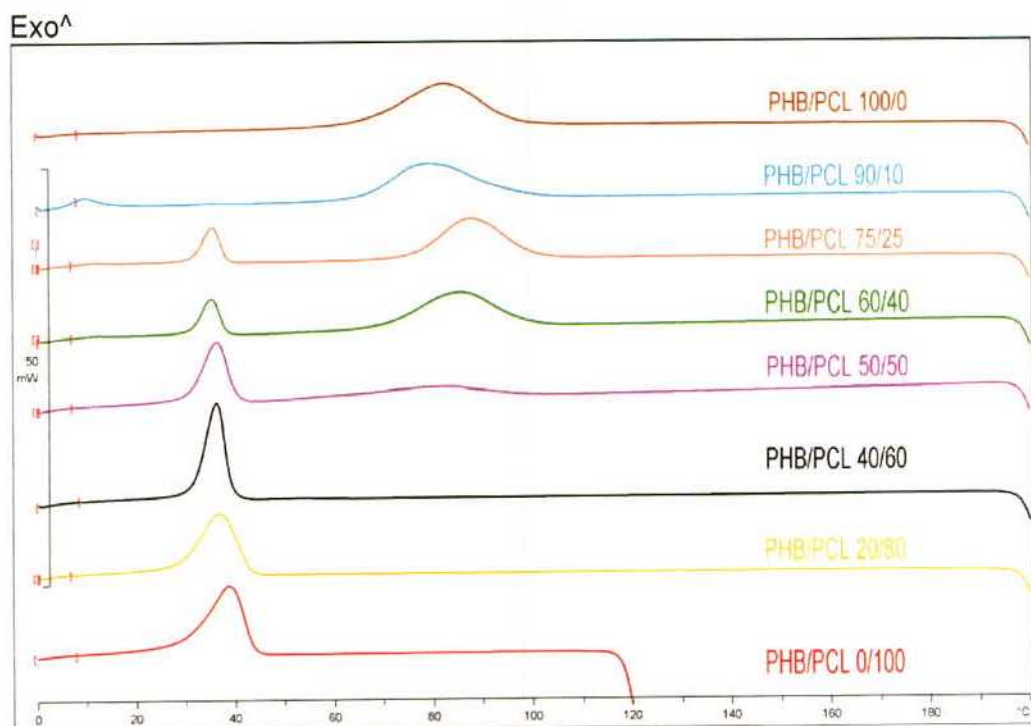


Figura 2.17: Termogramas de DSC con una rampa de enfriamiento de 10°C/min.

Se observa que cuando la fracción de PCL presente en la mezcla aumenta, el proceso de cristalización del PHB se ve desfavorecido. Un comportamiento similar fue reportado por Lovera y col (2007). Los autores explican que esto puede deberse a una reducción en la velocidad de cristalización global provocada por la transferencia de las heterogeneidades presentes en la fase de PHB a la fase de PCL, que a la temperatura de

cristalización del PHB se encuentra en estado líquido. Esta transferencia retardaría a tal punto el proceso de nucleación primaria en el PHB, que la formación de cristales sólo es posible en la subsiguiente corrida de calentamiento.

Los termogramas obtenidos en la segunda corrida de calentamiento se presentan en la Figura 2.18, y en la Tabla 2.1 se resumen los valores de temperatura de fusión y porcentaje de cristalinidad.

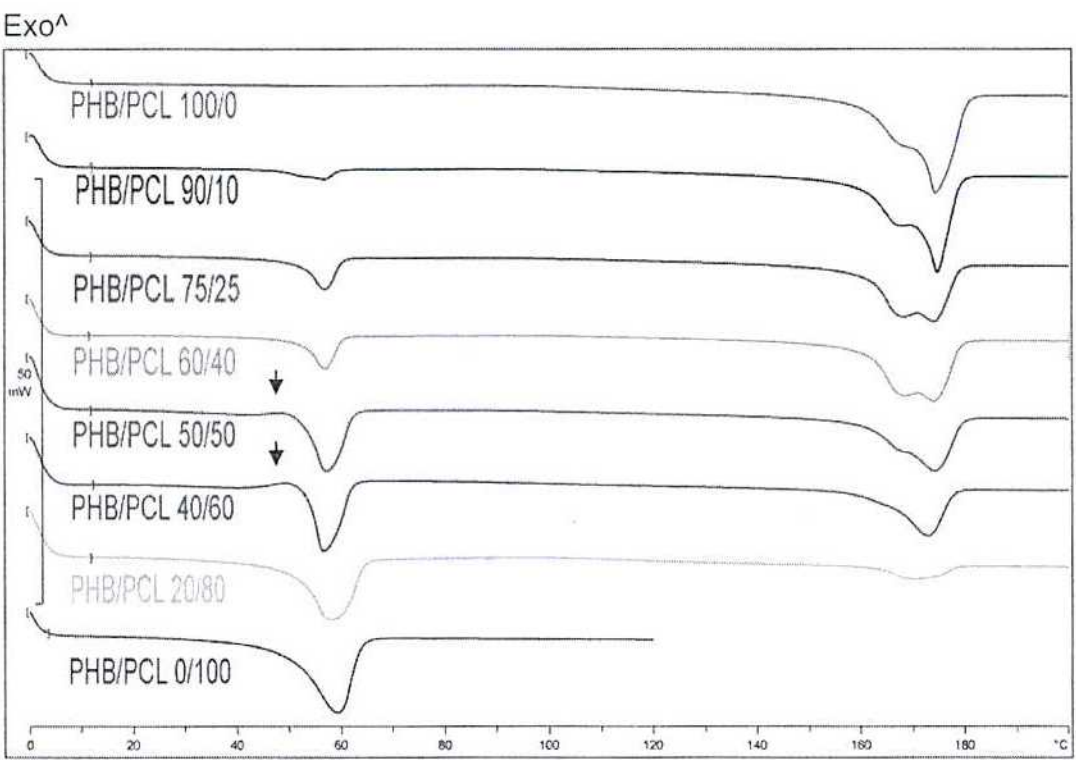


Figura 2.18: Termogramas de la segunda corrida de calentamiento a 10°C/min.

Tabla 2.1: temperaturas de fusión y porcentaje de cristalinidad determinadas en la segunda corrida de calentamiento.

PHB/PCL	Tf PCL /°C	ΔH PCL/ J/g	%crPCL	Tf PHB /°C	ΔH PHB/J/g	%crPHB
0/100	58	53	38	-	-	-
20/80	57	61	44	172	72	49
40/60	57	50	36	173	84	58
50/50	57	56	40	173	83	57
60/40	57	38	28	173	94	64
75/25	57	52	37	173	86	59
90/10	57	64	46	174	82	56
100/0	-	-	-	174	88	60

Analizando los datos obtenidos, no se observan diferencias significativas en las temperaturas de fusión de ambos polímeros con la variación en composición de la mezcla. En el sistema PHB/PCL estudiado, la presencia de una segunda fase no afecta significativamente la temperatura de fusión, tanto para el PHB como para la PCL, coincidentemente con lo observado por Gassner y Owen (1994) para este sistema polimérico. Chun y Kim (2000) y Qui y col (2005) observaron un comportamiento similar en mezclas de PHBV y PCL.

Sin embargo, las curvas de DSC de las mezclas presentan algunas diferencias como se observa en la Figura 2.18. La transición endotérmica correspondiente a la fusión del PHB muestra una doble endoterma, que se presenta con un pico y un hombro, debido a un proceso de cristalización secundaria, característico del PHB (Gunaratne y col, 2004). La forma de la endoterma cambia según la proporción de PHB/PCL.

En las corridas del segundo calentamiento correspondientes a las morfologías co-continuas, PHB/PCL 40/60 y PHB/PCL 50/50, se observa una exoterma, que se correspondería con el proceso de cristalización en frío del PHB, superpuesta a la fusión de PCL (señaladas con flechas en la Figura 2.18). El mismo comportamiento se puede observar en la endoterma de fusión de la PCL en PHB/PCL 20/80.

La cristalización en frío ya ha sido reportada para el PHB (Gunaratne y col, 2004). Estos investigadores analizaron el comportamiento térmico del PHB por DSC, realizando ensayos a diferentes velocidades de enfriamiento. Observan que, al realizar el enfriamiento a muy altas velocidades (200 °C/min), se obtiene un material prácticamente amorfo, que cristaliza en la subsecuente corrida de DSC dinámica de calentamiento a una temperatura de 46°C, proceso denominado cristalización en frío. Analizando la Figura 2.17 puede verse que cuando el porcentaje de PHB es 50% o menor, no se produce el fenómeno de cristalización del PHB. Esto lleva a que se observe en la siguiente corrida de calentamiento una recristalización en frío del PHB para las mezclas PHB/PCL 50/50, PHB/PCL 40/60 y PHB/PCL 20/80 (Figura 2.18).

Resultados similares en mezclas de PHB/PCL se encuentran documentados por Lovera y col (2007) cuando el peso molecular promedio de la PCL es 120.000 g/mol.

2.3.3. Análisis por termogravimetría

Se realizó el análisis termogravimétrico de las mezclas de estudio. En las Figuras 2.19 y 2.20 se presentan los gráficos de variación de masa (Δm) vs temperatura. Se presenta además la derivada de dicha curva (DTG), cuyo máximo indica la temperatura a la cual la velocidad de degradación es máxima ($T_{v \text{ máx}}$).

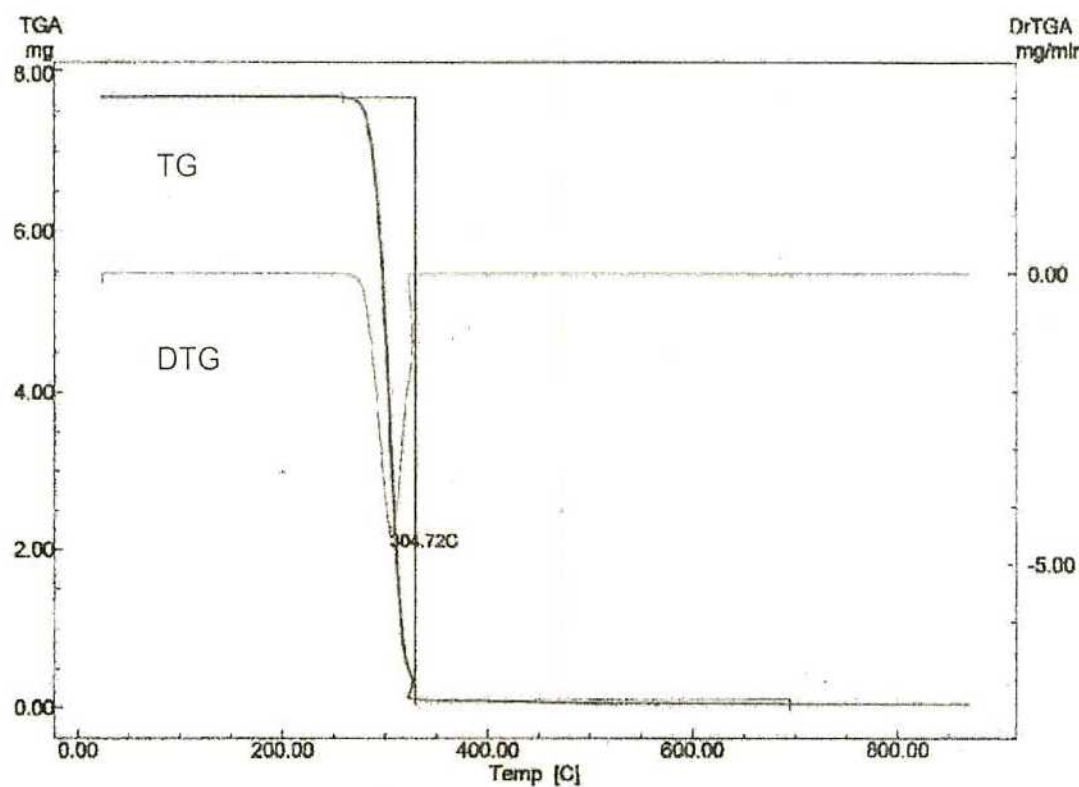


Figura 2.19: Termogravimetría de PHB. La curva azul de trazo grueso refiere a variación de masa (TG) vs temperatura, y la curva violeta de trazo delgado refiere a la derivada respecto de la temperatura de la variación de masa (DTG) vs temperatura.

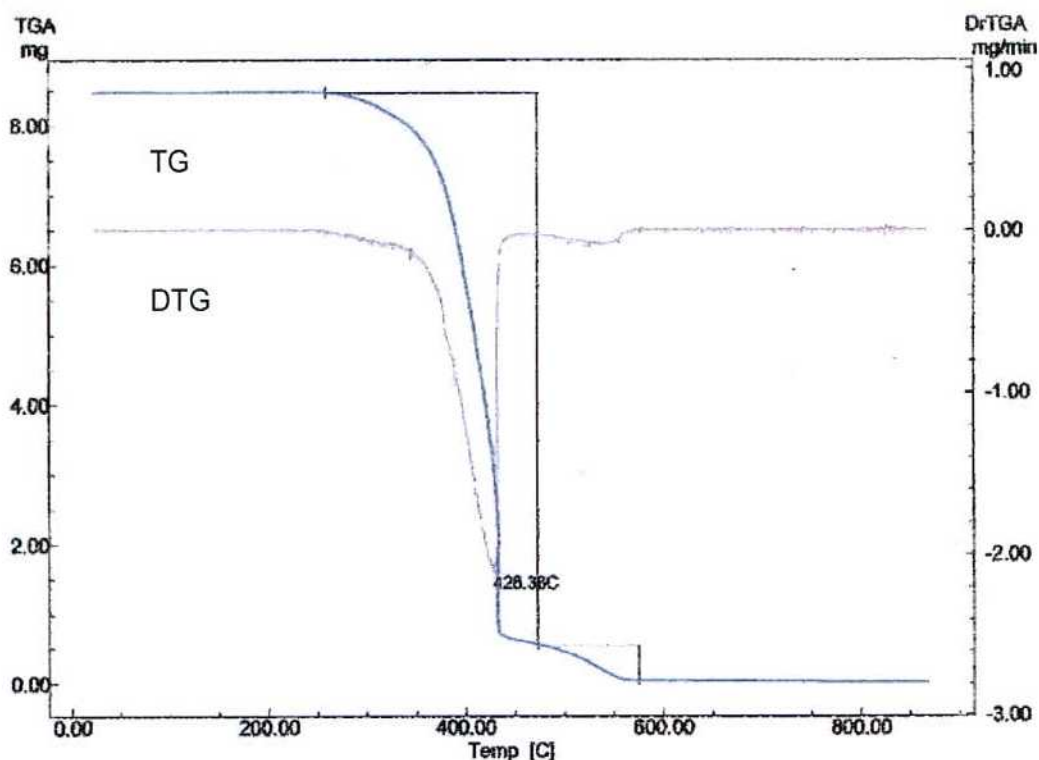


Figura 2.20: Termogravimetría de PCL. La curva azul de trazo grueso refiere a variación de masa (TG) vs temperatura, y la curva violeta de trazo delgado refiere a la derivada respecto de la temperatura de la variación de masa (DTG) vs temperatura.

Se observa que el PHB comienza a degradar aproximadamente a 300°C, donde su T_{vmax} es de 305°C. A aproximadamente los 330°C puede considerarse que todo el PHB se ha degradado. Por otro lado, el inicio de la degradación de la PCL se presenta alrededor de los 370°C, y la T_{vmax} se observa a 428°C. La diferencia observada entre los comportamientos de degradación de ambos polímeros nos permite por medio del análisis termogravimétrico de las mezclas, determinar la pérdida de peso de cada fase. En la Tabla 2.2 se presentan los valores determinados por TG de los porcentajes en peso de cada fase en las mezclas. Los resultados obtenidos

muestran concordancia, dentro del error experimental, entre los porcentajes en peso utilizados en la preparación de las mezclas con los valores nominales, lo que indica que el procedimiento de mezclado de pellets (PCL) y polvo (PHB) durante el procesamiento fue adecuado.

Tabla 2.2: Porcentajes en peso de cada polímero en la mezcla a partir de las determinaciones de TG.

PHB/PCL	% PHB	% PCL
90/10	89	8
75/25	75	22
60/40	59	39
50/50	50	49
40/60	41	59
20/80	22	77

En la Figura 2.21 se presenta un gráfico con la variación de la $T_{vm\acute{a}x}$ de cada polímero vs porcentaje de PCL en la mezcla. En el mismo puede observarse que la $T_{vm\acute{a}x}$ del PHB no tiene variación con el cambio en composición de la mezcla, indicando que la degradación del PHB no se ve influenciada con la presencia de la PCL. Por otro lado, se observa un aumento de la $T_{vm\acute{a}x}$ de la PCL a medida que aumenta el % de PCL en la mezcla, hasta un 40% de PCL. Luego permanece constante entre 40 y 60% de PCL (donde se presentan las morfologías co-continuas) aumentando para la mezcla PCL80.

El análisis de este gráfico muestra que cuanto mayor es el porcentaje de PHB en la mezcla, la $T_{vm\acute{a}x}$ de la PCL disminuye, indicando que la presencia del PHB afecta la estabilidad térmica de la PCL. Este efecto se ve atenuado cuando la morfología es co-continua.

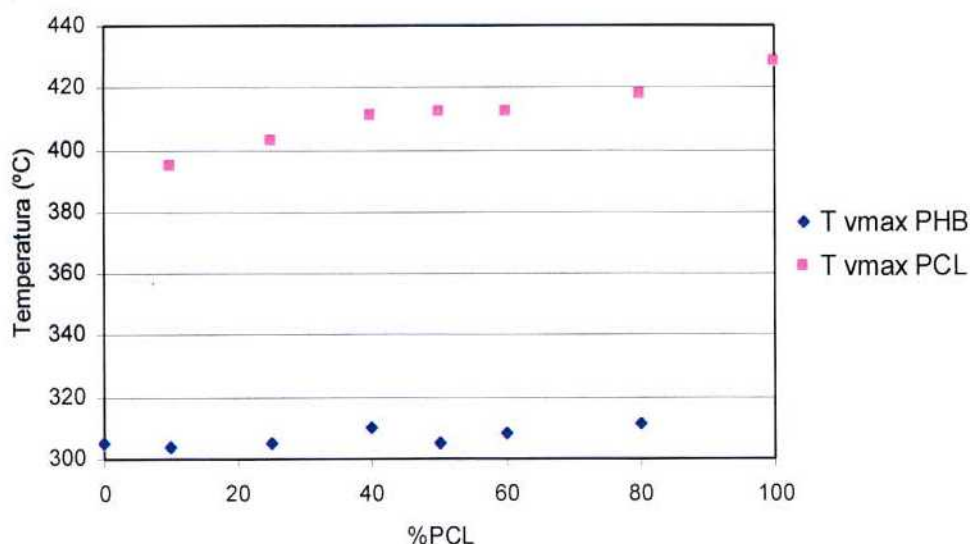


Figura 2.21: $T_{v\text{m}\acute{a}x}$ vs. % en peso de PCL en la mezcla, determinado por TG.

El PHB tiene una temperatura de degradación menor a la PCL, por lo tanto, a temperaturas mayores, en la mezcla están presentes los productos de degradación del PHB. Ariffin y col (2008) reportan que el principal mecanismo de degradación en PHB es la eliminación β debido a la presencia grupos carboxílicos y crotónicos en los extremos de cadena de los productos de degradación. Estos productos podrían difundir a través de la interfase PHB-PCL, induciendo la degradación térmica de la PCL a menor temperatura.

La superficie de interfase aumenta a medida que aumenta la fracción de PHB en la mezcla y por ende la influencia sería más relevante a mayor porcentaje de PHB. En el rango de composición correspondiente a las morfologías co-continuas, $T_{v\text{m}\acute{a}x}$ permanece constante. Este hecho puede explicarse teniendo en cuenta que no habría grandes variaciones en la superficie de contacto entre ambas fases para PHB/PCL 50/50 y PHB/PCL 40/60.

2.3.4. Estudio Reológico

En la Figura 2.22 se presenta el gráfico de viscosidad vs velocidad de deformación de las mezclas de estudio. Puede observarse que la PCL presenta un comportamiento pseudoplástico, en tanto el PHB se asemeja al comportamiento de un líquido newtoniano. La baja viscosidad y el comportamiento newtoniano que presenta el PHB podría deberse a la disminución en el peso molecular debido a la degradación termomecánica durante su procesamiento y posterior evaluación reológica a 180°C.

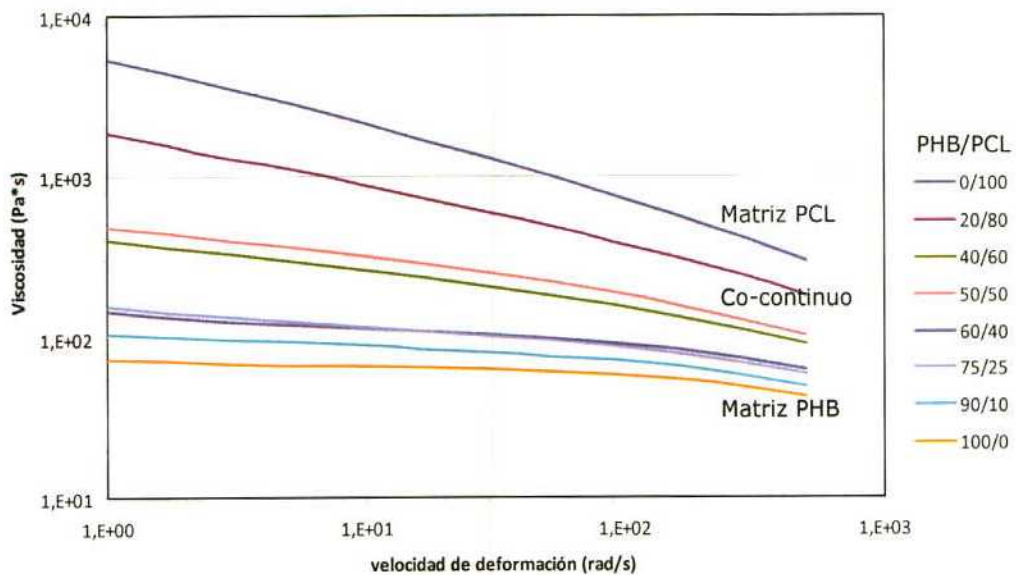


Figura 2.22: Viscosidad vs. velocidad de deformación a 180°C.

En el gráfico se pueden observar tres zonas diferentes, coincidentes con cambios en la morfología de las mezclas. Aquellas de matriz PHB presentan un comportamiento similar al PHB puro, en tanto lo mismo ocurre con la mezcla de matriz PCL, que se asemeja al comportamiento del polímero puro. Las mezclas de morfología co-continua presentan un comportamiento intermedio.

Gassner y Owen (1994) sugieren que, en estado fundido, las mezclas de PHB y PCL son inmiscibles. Qiu y col (2005) observaron por microscopía óptica que las mezclas en estado fundido a 200°C de PHBV y PCL son inmiscibles. Los cambios en la morfología, el tamaño y la forma de las fases cuando un fluido multifásico está sometido a esfuerzos y flujos de corte, influyen en los valores de viscosidad observados (Rauwendaal, 1991). Observando el comportamiento de las mezclas en la Figura 2.22, puede inferirse que las morfologías que presentan las mezclas se mantienen aún en estado fundido, manteniendo por ende su inmiscibilidad a 180 °C.

Para mezclas poliméricas de fases separadas, para el cálculo de la viscosidad pueden emplearse las siguientes reglas de mezclas (Roberson, 2007):

Modelo de aditividad:
$$\eta_{mezcla} = \phi_1 \eta_1 + \phi_2 \eta_2 \quad (\text{ec 2.2})$$

Modelo de aditividad de logaritmos:
$$\log \eta_{mezcla} = \phi_1 \log \eta_1 + \phi_2 \log \eta_2 \quad (\text{ec 2.3})$$

Modelo de fluidez:
$$\frac{1}{\eta_{mezcla}} = \frac{\phi_1}{\eta_1} + \frac{\phi_2}{\eta_2} \quad (\text{ec 2.4})$$

donde η_i refiere a la viscosidad del polímero i y ϕ_i refiere a la fracción volumétrica del polímero i en la mezcla, de manera tal que $\sum_i \phi_i = 1$.

El modelo de aditividad (ec 2.2) y el de fluidez (ec 2.4) tienen un análisis semejante a los modelos que se utilizan para estimar los valores de módulos de elasticidad en sistemas bifásicos, como son los modelos en paralelo y en serie. Como en ese caso, los modelos de aditividad y de fluidez representan dos situaciones extremas (límite superior e inferior respectivamente) en los valores de viscosidad para mezclas de polímeros.

En la Figura 2.23 se presentan los datos de viscosidad versus fracción volumétrica de PHB en la mezcla medidos a 180°C y a una velocidad de deformación de 500s⁻¹.

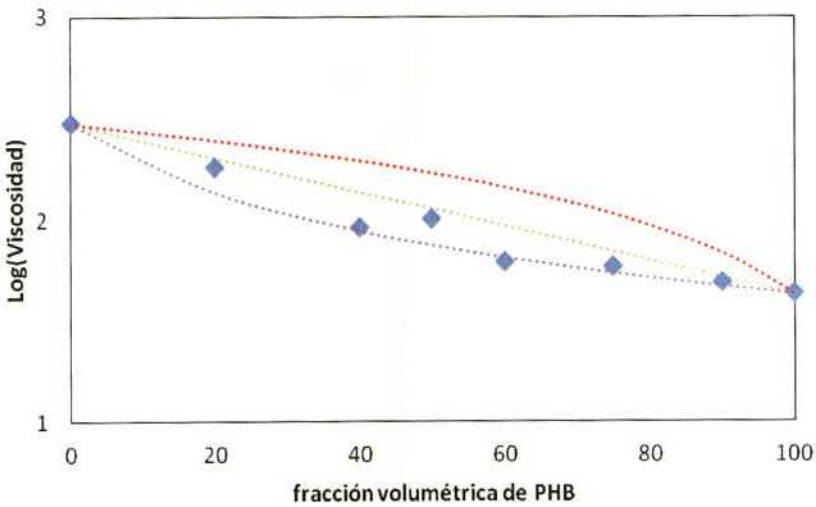


Figura 2.23: Gráfico de logaritmo de la viscosidad de la mezcla vs. fracción volumétrica de PHB medido a 180°C y 500 s⁻¹. La línea de puntos rojos representa el modelo de aditividad, la línea de puntos verdes representa el modelo de aditividad de logaritmos y la línea de puntos violeta representa el modelo de fluidez.

Con respecto a la viscosidad, se puede observar que cuando la fracción volumétrica de PHB es mayor al 60%, el comportamiento puede ser aproximado por un modelo de fluidez (ec 2.4). En los materiales de matriz PCL se puede ajustar el comportamiento de las mezclas por un modelo de aditividad logarítmica (ec 2.3).

Koning y col (1998) detallan cuatro categorías para clasificar el comportamiento de la viscosidad versus la composición y toman como referencia el modelo de aditividad logarítmica. Los autores señalan desviación positiva o negativa respecto del modelo de aditividad de logaritmos, y que el comportamiento depende de la interacción en la zona de la interfase. Una fuerte adhesión llevaría a desviaciones positivas, en tanto que una interacción débil daría desviaciones negativas. Las mezclas que no presentan desviaciones positivas o negativas se clasifican como aditivas. En nuestro sistema y en las condiciones de medición establecidas, se observan desviaciones negativas respecto al modelo de aditividad de logaritmos para las mezclas que contienen más de 60% de PHB. En cambio, en las mezclas que tienen como matriz PCL la viscosidad se puede aproximar a partir del modelo de aditividad logarítmica. De acuerdo a lo observado por MEB, sólo en el caso de la mezcla de matriz PCL se observó cierta adhesión física, que al llevar al material a estado fundido para realizar las mediciones reológicas, dicha adhesión física quedaría sin efecto. Esto concordaría con lo observado experimentalmente, donde de acuerdo a Koning y col (1998), la mezcla con matriz PCL se clasifica como aditiva, y cuando el porcentaje de PHB aumenta en la mezcla las desviaciones son negativas.

2.3.5. Propiedades mecánicas

En la Figura 2.24 se presentan las curvas tensión-deformación de los materiales estudiados, y en la Tabla 2.3 se presentan los valores obtenidos de módulo elástico, resistencia máxima en tracción y elongación a la rotura.

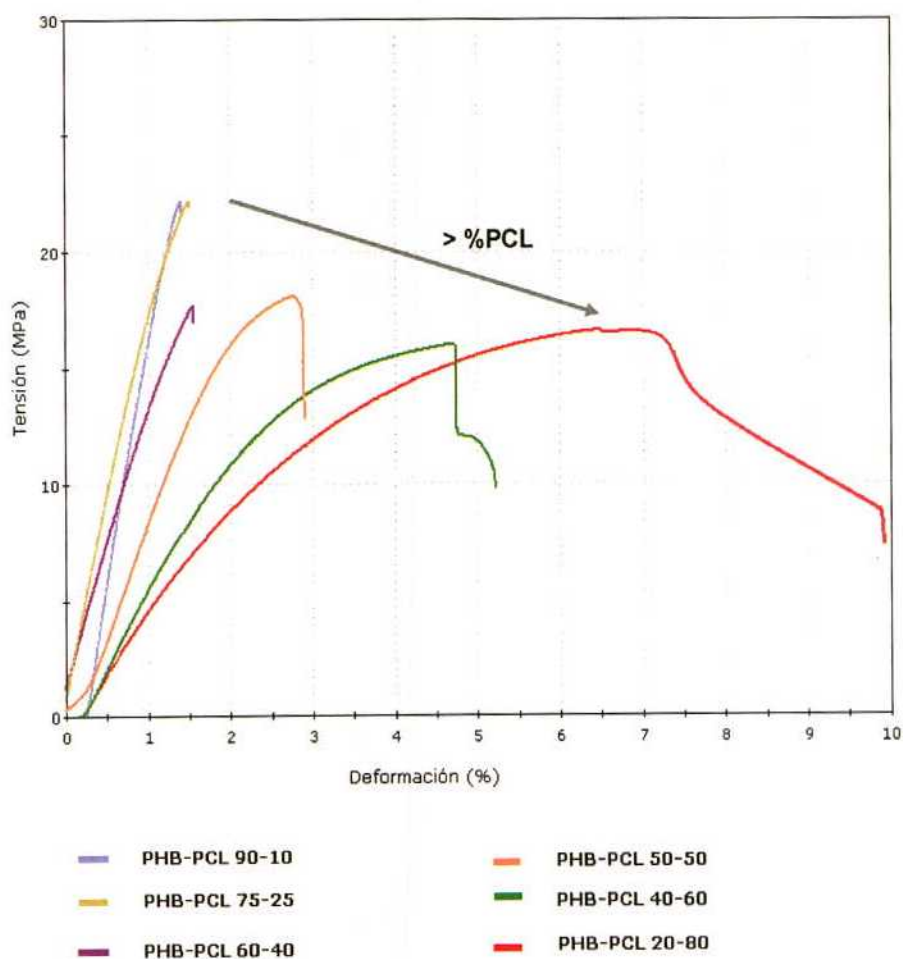


Figura 2.24: curvas Tensión – Deformación de las mezclas PHB/PCL determinadas en un ensayo de tracción.

Tabla 2.3: Propiedades mecánicas en tracción de mezclas PHB/PCL.

PHB/PCL	Resistencia máxima [MPa]*	Elongación a la rotura [%]*	Módulo [MPa]*
100/0	29,6 (6,0)	1,1 (0,2)	3060 (260)
90/10	21,3 (2,6)	1,5 (0,2)	2028 (306)
75/25	22,7 (3,0)	1,3 (0,3)	1932 (167)
60/40	17,5(1,6)	1,6 (0,2)	1194 (99)
50/50	17,2 (1,5)	2,5 (0,4)	1027 (88)
40/60	15 (0,7)	4,2 (0,7)	672 (44)
20/80	14,9 (1,7)	15,1 (3,8)	555 (66)
0/100 **	39,0 (5,9)	544 (91)	449 (17)

* Promedio (desvio estándar)

** Propiedades medidas con una velocidad de travesía o cruceta de 50mm/min

Los resultados obtenidos muestran un comportamiento dúctil cuando la PCL actúa como matriz (PHB/PCL 20/80). Para las demás composiciones se observa un comportamiento frágil, con baja elongación a la rotura, ϵ_r . Sin embargo, se observa un leve aumento de la elongación a rotura cuando la morfología de la mezcla pasa a ser co-continua y ese aumento es mayor cuanto mayor es la proporción de PCL en la mezcla.

La PCL es un polímero dúctil con alta capacidad de deformación (hasta un 500%). El agregado de PHB como fase dispersa con una débil interacción en la interfase, promueve la formación de huecos y cavidades en la matriz de PCL, disminuyendo la elongación a la rotura.

En el caso de las morfologías co-continuas, aumenta levemente la elongación a la rotura. En la Figura 2.25 se observa una imagen de MEB de la mezcla PHB/PCL 50/50 luego del ensayo de tracción, donde se puede apreciar deformación plástica atribuible a la fase de PCL.

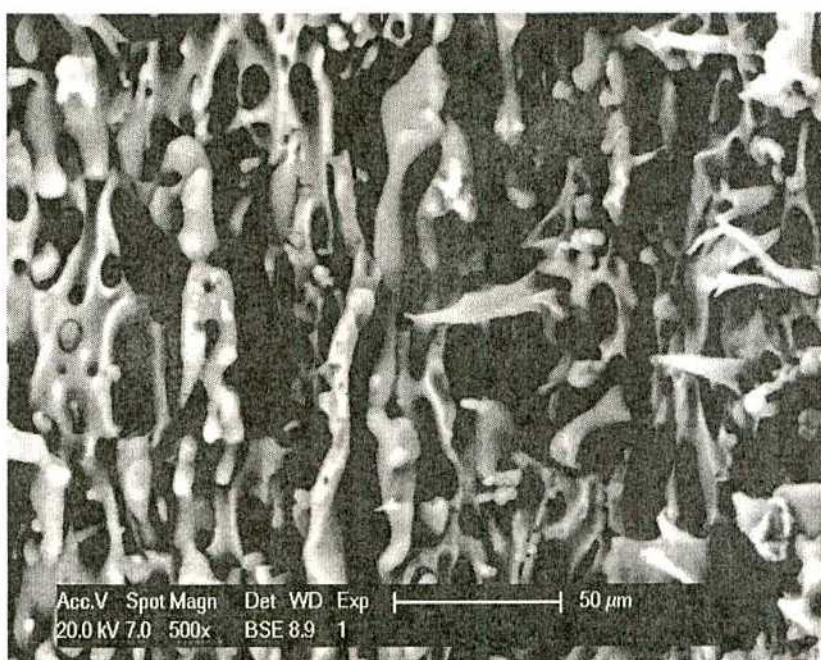


Figura 2.25: Imagen de MEB de superficie de fractura PHB/PCL 50/50 luego de ensayo de tracción.

Gassner y Owen (1994) reportaron comportamientos mecánicos similares y señalaron que las mezclas PHB/PCL mantienen ductilidad cuando la morfología de la mezcla es matriz PCL. Vogel y col (2008) observaron que mezclas de PHB y PCL con una fracción de PHB mayor al 65% (m/m) tienen 2% de elongación a rotura. Los autores señalan que la ductilidad y flexibilidad de las mezclas se logran con porcentaje de PHB menores al 40% (m/m).

En la Figuras 2.26 se presenta el gráfico de módulo tensil de cada una de las mezclas en función de la composición, determinado en los ensayos de tracción.

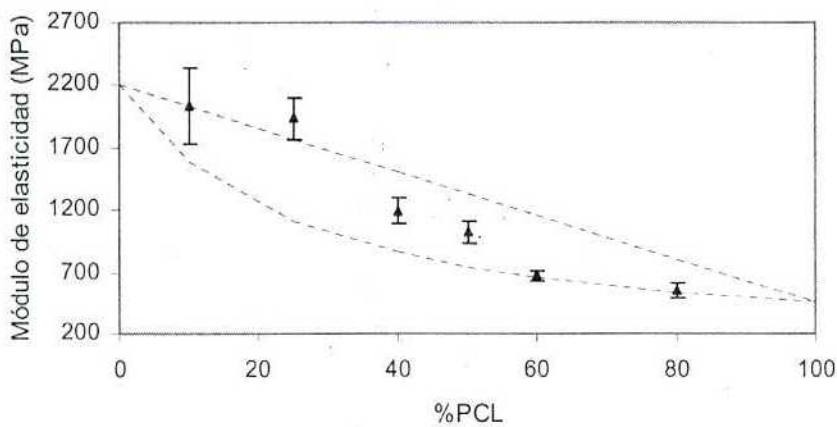


Figura 2.26: Gráfico de módulo de elasticidad vs. fracción volumétrica de PCL determinados en un ensayo de tracción. Se encuentran en línea de puntos los límites superior e inferior que marcan los modelos en paralelo y en serie respectivamente.

Se observa en la Figura 2.26 que el módulo de elasticidad disminuye conforme aumenta la proporción de PCL en la mezcla. Para la predicción del módulo elástico en un sistema heterogéneo de dos componentes, como es el caso de una mezcla heterogénea de dos fases, los modelos en paralelo y en serie representan los valores límites:

Modelo paralelo: $E_m = \phi_1 \cdot E_1 + \phi_2 \cdot E_2$ (límite superior) (ec 2.5),

Modelo en serie $E_m = E_1 \cdot E_2 / (\phi_1 \cdot E_2 + \phi_2 \cdot E_1)$ (límite inferior) (ec 2.6)

donde E_1 y E_2 son los valores de módulo de elasticidad de los polímeros constituyentes y E_m el módulo de elasticidad de la mezcla.

Estos modelos brindan los valores límites de módulo de elasticidad para una mezcla heterogénea, en donde una de las fases es continua y la segunda fase dispersa. El modelo en paralelo determina el límite superior y representa el sistema en donde la matriz es aquella de mayor módulo, en tanto el modelo en serie representa el límite inferior, para cuando la matriz es el componente de menor módulo.

Para este sistema, se observa que para las mezclas de matriz PHB con 10 y 20% de PCL, el módulo de la mezcla sigue el modelo en paralelo, observándose una desviación a dicho modelo para la mezcla con 40 % de PCL, donde la fase dispersa se presenta con morfología esférica y cilíndrica. Por otro lado, para la mezcla de matriz PCL el módulo de elasticidad sigue un comportamiento que puede ser explicado a partir de un modelo en serie. En tanto, para aquellas mezclas de morfología co-continua, la mezcla PHB/PCL 50/50 presenta un comportamiento intermedio, pero la mezcla PHB/PCL 60/40 se asemeja a un modelo en serie.

2.4. CONCLUSIONES

Se obtuvieron mezclas inmiscibles de PHB/PCL en todo el rango de composición estudiado, como indican las observaciones por MEB y los ensayos en DMTA. La morfología de las mezclas presenta co-continuidad para las composiciones entre 50 y 60% en peso de PCL.

La diferencia en las temperaturas de cristalización de PHB y PCL confiere cierta adhesión física para la morfología de fase dispersa de PHB dentro de una matriz de PCL, generada durante el proceso de enfriamiento.

Los ensayos realizados en DMTA indicaron que las mezclas con estructura co-continua mantienen su integridad estructural aún después de la fusión de la fase de PCL, hasta aproximadamente 100 °C.

El proceso de cristalización del PHB se ve desfavorecido con el agregado de PCL, probablemente debido a que inhomogeneidades presentes en el PHB - que actuarían como puntos de nucleación - se transfieren a la fase de PCL.

No se observaron diferencias significativas en las temperaturas de fusión de ambos polímeros, en todo el rango de composición estudiado.

El análisis por TG indicó una disminución de la temperatura a la cual la velocidad de degradación de la PCL es máxima a medida que aumenta el porcentaje de PHB en la mezcla. Sin embargo, en la zona correspondiente a las morfologías co-continuas este valor permanece constante. Esta variación

puede estar asociada a una migración hacia la fase de PCL de los productos de degradación de PHB, que inducirían la degradación de PCL a menores temperaturas.

Se observó que las mezclas de PHB/PCL se comportan en forma dúctil cuando la matriz es PCL. Las composiciones de matriz PHB presentan, al igual que el PHB puro, un comportamiento frágil. En el rango de co-continuidad se observa un leve aumento de la elongación a la rotura.

Capítulo 3

SELECCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ARCILLAS PARA LA FORMULACIÓN DE COMPUESTOS CON MATERIALES BIODEGRADABLES

3.1. INTRODUCCION

La montmorillonita es una esmectita que pertenece a la familia de los silicatos laminares con estructuras tipo 2:1 o también llamados filosilicatos dioctaédricos. La estructura cristalina consiste en un sándwich de dos capas de óxidos de silicio coordinados de manera tetraédrica con una capa intermedia de óxidos o hidróxido de aluminio o magnesio coordinados de manera octaédrica. El espesor de estas laminillas es de aproximadamente 1 nm, y las otras dimensiones pueden variar desde 50 nm hasta decenas de micrones. Las partículas se forman a partir de un apilamiento regular de laminillas, entre las cuales se genera un espacio llamado espacio interlaminar o galería.

La sustitución isomórfica dentro de las laminillas, por ejemplo Al^{3+} reemplazado por Mg^{2+} o Fe^{2+} , o Mg^{2+} reemplazado por Li^{1+} , genera un desbalance de cargas que es equilibrado con la presencia de cationes alcalinos o alcalinos térreos, que se ubican en las galerías. Este tipo de silicatos laminares se caracteriza por la carga a nivel superficial y la capacidad de intercambio catiónico (CIC), expresado en meq/100g. Las cargas no permanecen localmente constantes y pueden variar entre las láminas, por lo

que el CIC da un valor promedio. En la Figura 3.1 se muestra la estructura 2:1 de los filosilicatos.

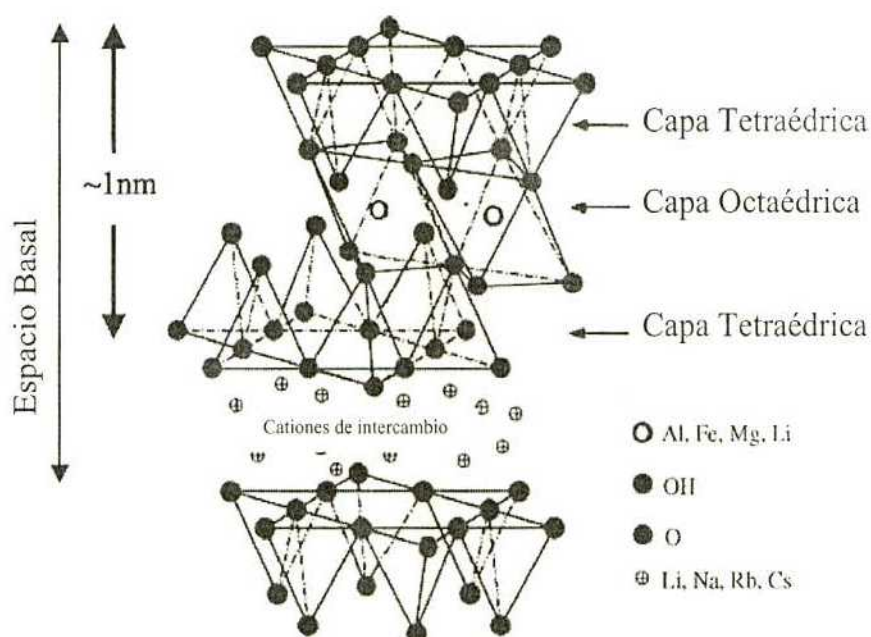


Figura 3.1: Estructura 2:1 de los filosilicatos (esquema realizado a partir de la imagen de Ray y Okamoto, 2003)

Se ha mencionado en la Introducción del presente trabajo de tesis (Capítulo 1) que existen dos estructuras a nivel nanoscópico, termodinámicamente estables: estructura intercalada y estructura exfoliada. Ambas estructuras pueden coexistir en un nanocompuesto polimérico (Ray y Bousmina, 2005) y se cree que las propiedades finales de estos compuestos estarían relacionadas con la alta relación de aspecto de las láminas de silicato (Alexandre y Dubois, 2000).

Teniendo en cuenta que la estructura de un nanocompuesto polimérico preparado con este tipo de carga depende principalmente de la compatibilidad polímero – arcilla, y que los silicatos laminares son solamente miscibles con polímeros hidrofílicos (Pavlidou y Papaspyrides, 2008), se comenzó a reemplazar los cationes alcalinos que se encuentran en la región de intergalería, por surfactantes orgánicos catiónicos tales como las sales cuaternarias de la familia de los alquil amonio (Alexandre y Dubois, 2000; Liu, 2007).

Existen en el mercado diversas montmorillonitas orgánicamente modificadas con distintas características y por lo tanto resulta adecuado evaluar los modificadores utilizados en esos productos y seleccionar aquel que sea conveniente para usar en compuestos con PHB y PCL, que son los polímeros empleados en este trabajo de tesis.

Objetivo

El objetivo de esta parte del trabajo es seleccionar una montmorillonita comercial con el modificador orgánico que resulte apropiado para la generación de nanocompuestos de arcilla y los polímeros seleccionados, y comparar las características estructurales de la montmorillonita orgánicamente modificada comercial seleccionada con una montmorillonita comercial natural. Con este objetivo, se realizó una caracterización de las dos bentonitas mediante análisis químico, microscopia óptica (MO), microscopía electrónica de barrido (MEB), difracción de rayos X (DRX), determinación de superficie específica y análisis térmico diferencial (ATD).

3.2. PARTE EXPERIMENTAL

3.2.1. Selección de la montmorillonita orgánicamente modificada

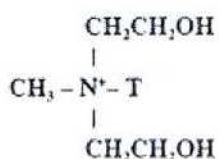
La selección de la arcilla a utilizar durante el desarrollo del trabajo de tesis, se realizó entre las siguientes montmorillonitas disponibles de la línea Cloisite® (provistas por Southern Clay Products):

-montmorillonita natural, Cloisite® Na (denominada Na-M), que tiene al sodio como catión compensador.

-montmorillonitas orgánicamente modificadas con sales de amonio cuaternarias:

- Cloisite® 30B (30B-M)
- Cloisite® 93A (93A-M)
- Cloisite® 15A (15A-M)
- Cloisite® 10A (10A-M).

La Figura 3.2 muestra la estructura química de la sal cuaternaria de amonio utilizada como modificador en 30B-M; T indica ramificaciones carbonadas consistentes en $\approx 65\%$ C18; $\approx 30\%$ C16; $\approx 5\%$ C14 (boletín técnico de Cloisite® 30B, Southern Clay Products). La concentración de la sal de amonio es 90 meq/100g arcilla según indica el proveedor.

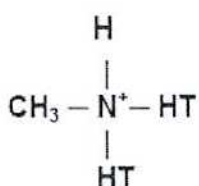


Where T is Tallow (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14)

Anion: Chloride

Figura 3.2: grupo de amonio cuaternario utilizado en el intercambio catiónico para la arcilla modificada 30B-M (imagen tomada de Southern Clay Products, Inc.- www.nanoclay.com – 02/12/10).

La Figura 3.3 muestra la estructura química de la sal cuaternaria de amonio utilizada como modificador en 93A-M; T y HT indica ramificaciones carbonadas consistentes en ≈ 65% C18; ≈ 30% C16; ≈ 5% C14 (boletín técnico de Cloisite® 93A, Southern Clay Products). La concentración de la sal de amonio es 95 meq/100g arcilla según indica el proveedor.

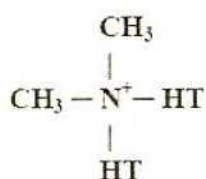


Where HT is Hydrogenated Tallow (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14)

Anion: HSO_4

Figura 3.3: grupo de amonio cuaternario utilizado en el intercambio catiónico para la arcilla modificada 93A-M (imagen tomada de Southern Clay Products, Inc.- www.nanoclay.com – 02/05/11).

La Figura 3.4 muestra la estructura química de la sal cuaternaria de amonio utilizada como modificador en 15A-M; HT indica ramificaciones carbonadas consistentes en $\approx 65\%$ C18; $\approx 30\%$ C16; $\approx 5\%$ C14 (boletín técnico de Cloisite® 15A, Southern Clay Products). La concentración de la sal de amonio es 125 meq/100g arcilla según indica el proveedor.

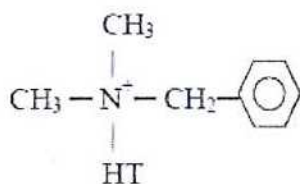


Where HT is Hydrogenated Tallow ($\sim 65\%$ C18; $\sim 30\%$ C16; $\sim 5\%$ C14)

Anion: Cloro

Figura 3.4: grupo de amonio cuaternario utilizado en el intercambio catiónico para la arcilla modificada 15A-M (imagen tomada de Southern Clay Products, Inc.- www.nanoclay.com – 02/05/11).

La Figura 3.5 muestra la estructura química de la sal cuaternaria de amonio utilizada como modificador en 10A-M; HT indica ramificaciones carbonadas consistentes en $\approx 65\%$ C18; $\approx 30\%$ C16; $\approx 5\%$ C14 (boletín técnico de Cloisite® 10A, Southern Clay Products). La concentración de la sal de amonio es 125meq/100g arcilla según indica el proveedor.



Where HT is Hydrogenated Tallow (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14)

Anion: Cloro

Figura 3.5: grupo de amonio cuaternario utilizado en el intercambio catiónico para la arcilla modificada 10A-M (imagen tomada de Southern Clay Products, Inc.- www.nanoclay.com – 02/05/11).

Los polímeros biodegradables seleccionados para esta tesis son dos poliésteres, PHB y PCL. Analizando las estructuras químicas de las diversas sales cuaternarias de amonio presentes en las arcillas, observamos que 30B-M posee dos grupos terminales hidroxilos que - a priori - indicarían una mayor afinidad con los poliésteres.

Se ha publicado que las montmorillonitas modificadas 93A-M y 15A-M pueden ser apropiadas para reforzar polímeros hidrofóbicos como las poliolefinas, por ejemplo polietileno y polipropileno (Rohlmann y col, 2008; Touati y col, 2011). Por otro lado, Janigová y col (2010) publicaron estudios sobre cristalización en nanocompuestos de PCL/15A-M y PCL/10A-M obtenidos por mezcla en estado fundido, reportando que las nanoarcillas actúan como agentes de nucleación en condiciones isotérmicas cuando se encuentran en baja proporción, y que el proceso de cristalización se ve retardado cuando la proporción es del orden del 10%.

D'Amico y col (2012) estudiaron el sistema PHB y la arcilla 15A-M y reportan que el nanocompuesto logrado tiene una mayor estabilidad térmica respecto del polímero base, aunque respecto a sus propiedades reportan sólo un leve aumento en el módulo de elasticidad.

Los nanocompuestos de PCL y 30B-M han sido estudiados por diversos investigadores (Di Maio y col, 2004; Ludueña y col, 2007), así como los nanocompuestos de PHB y 30B-M (Erceg y col, 2008; Bordes y col, 2008). Bordes y col (2009a) han recopilado diversos sistemas de nano-biocompuestos a partir de poliésteres biodegradables de diversos orígenes y arcillas. Los autores reportan nanocompuestos intercalados de PHB y 30B-M, por mezcla en estado fundido, y nanocompuestos intercalados y exfoliados en sistemas de PCL y 30B-M.

Ludueña y col (2011) comunican que los nanocompuestos a partir de PCL y 5% de 30B-M presentan mejores propiedades respecto de los nanocompuestos de PCL/93A-M y PCL/10A-M entre otros.

De acuerdo a las características de la sal modificada de amonio y a la revisión bibliográfica realizada, se seleccionó a la arcilla orgánicamente modificada 30B-M como posible refuerzo de los polímeros biodegradables, PHB y PCL, que se utilizaron en este trabajo de tesis.

Se trabajó además con la montmorillonita natural Na-M a efectos de hacer un análisis comparativo para evaluar la mejora en las propiedades del

compuesto al intercambiar el ión sodio por una sal de amonio cuaternaria, apropiada para el sistema en estudio.

En este capítulo se presenta la caracterización físico-química de las arcillas seleccionadas Na-M y 30B-M. Las mismas se utilizaron tal cual fueron recibidas.

3.2.2. Métodos de caracterización

Se realizaron análisis químicos (ICP-AES) en Na-M y 30B-M. Se trató térmicamente a 550°C durante 3 horas a la arcilla 30B-M (30B-M_{550X3h}) con el objetivo de eliminar la parte orgánica. Cervantes-Uc y col (2007) reportaron que a 500°C no se evidencia por FTIR la presencia del modificador orgánico presente en 30B-M.

La superficie total específica fue determinada por absorción de vapor de agua (S_{agua}) a una humedad relativa del 56% como describen Torres Sanchez y Falasca (1997), mientras que la superficie específica externa total fue determinada por absorción de nitrógeno (S_{N_2}) (método de Brunauer-Emmet-Teller, BET, a -96°C) utilizando un equipo Quanta Chrome Autosorb. Se calcula la superficie de la intergalería (S_I) a partir de:

$$S_I = S_{\text{agua}} - S_{N_2} \quad (\text{ec 3.1})$$

Dado el carácter hidrofóbico de la arcilla orgánicamente modificada, se tomó una segunda molécula de prueba, el etilenglicol (S_{EG}), para determinar la superficie total específica siguiendo la metodología empleada por Carter y col. (1965). Se calculó el parámetro C de la ecuación de BET, la cual esta relacionada con la actividad superficial de la muestra cuando es utilizada como carga o refuerzo. El tamaño de poro se determinó a partir de la absorción del ancho de poro promedio de $4V/A$ por los métodos BET y BJH (Barret, Joyer y Halenda).

El tamaño de partícula fue determinado por scattering dinámico de luz utilizando un equipo Brookhaven 90Plus/Bi-MAS Multi Angle Particle Sizing, operado con una longitud de onda $\lambda=635$ nm, láser de estado sólido de 15mW, ángulo de scattering 90° , temperatura de trabajo $25^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$. Se determinó el diámetro de esfera aparente equivalente D_{ap} . Para ello, las muestras fueron dispersadas en una solución de etanol y agua en relación 1 a 1 de manera de obtener suspensiones al 1% m/m.

La morfología de las arcillas fue observada en un microscopio electrónico de barrido (MEB) Phillips 515.

Un equipo Philips 3020 fue utilizado para obtener los patrones de difracción de rayos X. Las condiciones de operación fueron: 40kV y 30mA, radiación correspondiente a la línea K_α del cobre, filtro de níquel. Los registros se realizaron en el rango de 2θ de 3° - 70° , con un salto de $0,02^\circ$ de ancho y con un tiempo de cuenta de 2 segundos por salto. Las muestras semi-orientadas se secaron al aire durante 12 horas en un ambiente con humedad relativa del 47% y se analizaron utilizando la técnica de montaje de polvos. El parámetro cristalográfico analizado fue la reflexión correspondiente a la distancia $d(001)$, que caracteriza a la región intergalería y que puede ser estimada a partir de la ley de Bragg (ec 3.2):

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (\text{ec 3.2})$$

donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia entre los planos de la red cristalina y, θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

Se calculó el tamaño de cristalita mediante la fórmula de Scherrer (ec 3.3), observando el ancho de la reflexión del pico correspondiente al plano (001) (Cullity, 1978):

$$D = 0.9 \lambda / \beta \cos\theta \quad (\text{ec 3.3})$$

donde D es el tamaño de cristalita, λ es la longitud de onda de la radiación incidente, β es el ancho a mitad de altura del pico considerado y θ es su posición.

Se observaron las temperaturas características de las montmorillonitas por análisis térmico diferencial (ATD) en un equipo STA 409/c Netzsch, tomando muestras de 200mg, en las siguientes condiciones de trabajo: rampa ascendente de temperatura 10 °C/min, en crisoles de alúmina calcinadas como referencia de material inerte, en una atmósfera de aire y una sensibilidad en la medición de 500 μ V.

3.3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.3.1. *Parámetros físico-químicos*

Asumir que estructuras intercaladas o exfoliadas son obtenidas en nanocompuestos poliméricos reforzados con silicatos laminares, predispone solamente a hacer referencia comercial de la arcilla a utilizar con una mínima caracterización posterior. Sin embargo el tamaño de partícula, la distribución de tamaños y el área superficial específica pueden influir en las propiedades de los compuestos poliméricos cargados con partículas. Por lo tanto, resulta adecuado realizar una caracterización de las partículas a utilizar. En particular, el tamaño de partícula puede determinar la estructura y los procesos de deformación micromecánica en un compuesto (Schlumpf, 1983; Vollenberg y Heikens, 1989; Pukanszky, 2005), ya sea por la tendencia a formar agregados cuando se trata de partículas pequeñas, o por la tendencia a desprenderse de una matriz que se encuentra bajo los efectos de una tensión externa (Kadar y col, 2006) cuando las partículas son de mayor tamaño.

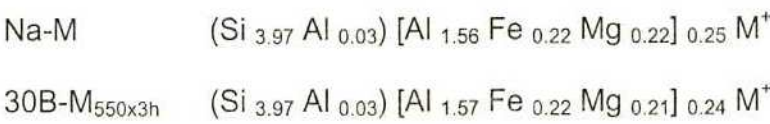
En un primer paso, anterior a la caracterización de las arcillas, se realizaron análisis químicos para determinar las materias primas de partida. Estos análisis se llevaron adelante en las muestras Na-M y 30B-M_{550x3h}. Los resultados obtenidos están resumidos en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1: Análisis químico de las montmorillonitas. Los valores se expresan en % de cada compuesto.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	MgO	K ₂ O	TiO ₂	BaO	MnO	Cr ₂ O ₃	P ₂ O ₅	LOI
Na-M	56,70	19,15	4,18	3,55	0,13	2,11	0,05	0,11	<0,01	0,01	<0,01	0,02	12,05
30B-M_{550x3h}	62,10	21,10	4,57	0,38	0,06	2,24	0,06	0,13	<0,01	0,01	<0,01	0,05	7,40

Se observan similares porcentajes en ambas arcillas, principalmente en aquellos elementos, como el Fe y el Mg, que pueden encontrarse en las capas octahédricas. La disminución de los porcentajes de Na₂O y CaO para 30B-M_{550x3h} puede indicar que la sal cuaternaria de amonio es el reemplazo de los cationes Na⁺ y Ca⁺⁺ en la intergalería. Los bajos valores de pérdida por calcinación (LOI) revelan que el agua de la intergalería no es completamente removida en el proceso de intercambio con la sal de amonio. El bajo valor de LOI revela no sólo la sustitución del agua por intercalación de amonio cuaternario, sino también el tratamiento térmico seguido ante el análisis químico de la muestra 30B-M_{550x3h}.

La fórmula estructural, siguiendo la metodología descrita por Siguin y col (1994), a partir de la composición química (%) de ambas arcillas es:



La coincidencia en las fórmulas estructurales obtenidas permite concluir que ambas arcillas provienen de la misma materia prima de origen. La Tabla 3.2 resume los parámetros físico-químicos de ambas arcillas.

Tabla 3.2: Valores de área superficial (S_{N_2} , S_{agua} y S_i), tamaño de poro (BET), ancho de poro (BJH) y diámetro aparente (D_{ap}).

	$S_{N_2}[m^2/g]$	Valor C	BET [μm]	BJH [μm]	$S_{agua}[m^2/g]$	$S_i (S_{agua}-S_{N_2})$	$S_{EG}[m^2/g]$	$D_{ap} [\mu m]$
Na-M	19,3	102	1,2	1,5	483	464	550	2,6
30B-M	10,0	21	1,7	2,7	91	81	95	4,8

Los resultados obtenidos para el área superficial por adsorción de nitrógeno en la muestra Na-M están de acuerdo con los valores determinados por otros autores en materiales similares (Kadar y col, 2006; Altin y col, 1999; Lombardi y col, 2003). La disminución observada en el valor de superficie específica (S_{N_2}) para 30B-M, respecto de Na-M fue reportada por Kadar y col (2006). Sin embargo esos valores por adsorción de N_2 son bajos respecto de los valores teóricos de área superficial para una arcilla completamente exfoliada, la cual es estimada en $750m^2/g$ (Santamarina y col, 2002).

La superficie del poro o accesibilidad de la superficie interna por parte de las moléculas de nitrógeno fueron las elegidas para interpretar los bajos valores determinado por el tamaño de partícula, asumiendo una forma esférica. El aumento de ancho de poro promedio (30% y 56% determinadas por los métodos BET y BJH respectivamente) para 30B-M respecto de Na-M está en acuerdo con lo supuesto previamente. El calor de adsorción de moléculas de nitrógeno sobre la superficie de un sólido se encuentra reflejado en el valor de C de la ecuación de BET (Lowell y col, 2004). La disminución del valor de C

indica una fuerte actividad superficial entre Na-M y el nitrógeno respecto de 30B-M, lo cual se corresponde con lo esperado.

Los parámetros obtenidos para la absorción de nitrógeno muestran una buena correlación, pero el carácter hidrofílico de Na-M y la presencia de sal cuaternaria de amonio en 30B-M llevan a la subevaluación de los datos, lo cual indica la imposibilidad de entrar en la zona de intergaloría por parte de las moléculas de prueba. Este hecho genera un cálculo subestimado del valor de superficie interna.

Los valores de área superficial obtenidos por adsorción de agua y etilenglicol, para Na-M están de acuerdo con lo determinado para otras montmorillonitas de similar composición química (Lombardi y col, 2002; Magnoli, 2008) y coinciden con valores para arcillas completamente exfoliadas (Santamarina y col, 2002) obtenidos por adsorción de N_2 . Los resultados de S_{agua} y S_{EG} obtenidos para 30B-M respecto Na-M indican la presencia del grupo amino cuaternario en 30B-M.

Los valores de D_{ap} sugieren que las partículas de Na-M forman agregados de menor tamaño respecto de 30B-M, no habla de la diferencia de carácter hidrofóbico entre ambas arcillas (Drown y col, 2007). Si los valores de D_{ap} de Na-M hubiesen sido mayores que 30B-M eso hubiese estado relacionado con la transformación de agregados discretos en redes extendidas, debido a la disminución de las interacciones atractivas y consecuentemente a mayor exfoliación de 30B-M.

3.3.2. Morfología

La Figura 3.5 muestra micrografías de MEB de Na-M y 30B-M. Las montmorillonitas Na-M and 30B-M tienen un tamaño promedio de $2\mu\text{m}$. Se observan en la muestra de Na-M laminillas con curvatura, observadas por Lee y Kim (2002) que difieren de los agregados observados en 30B-M, cuyas láminas son planas.

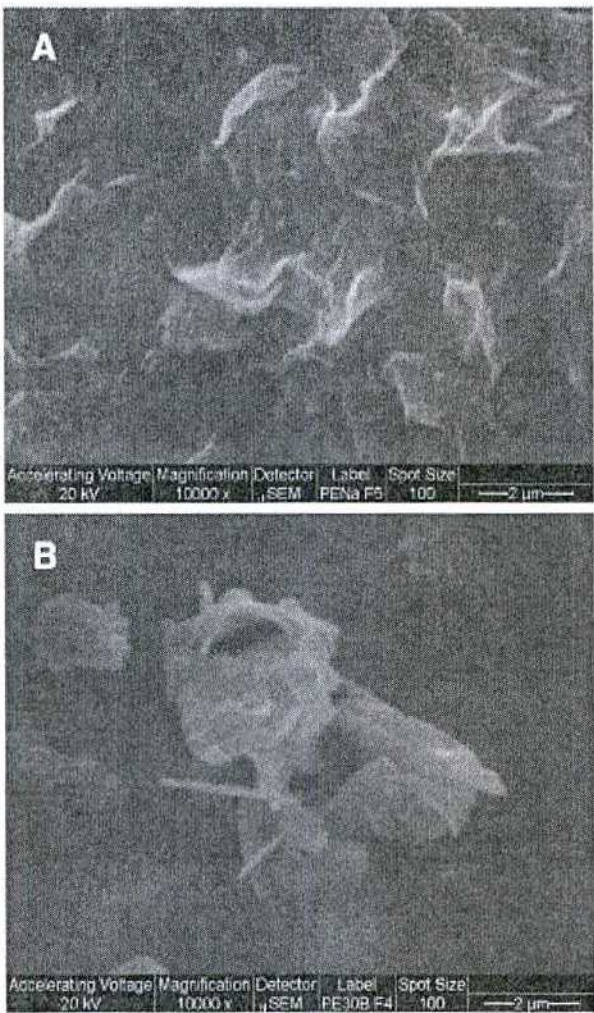


Figura 3.5: Imágenes de MEB de (A) Na-M y (B) 30B-M (la barra indica $2\mu\text{m}$).

Para ambas arcillas se observa una morfología pseudo hexagonal, con un tamaño de partícula de 2 micrones. Las micrografías de MEB muestran que el principal tipo de interacción es borde – borde y la morfología de las partículas de 30B-M presenta una relación de aspecto mayor que Na-M, lo que indica el alto grado de dispersión de 30B-M, hecho que está de acuerdo con los valores de D_{ap} obtenidos.

3.3.3. Difracción de rayos X

La Figura 3.6 muestra los patrones de DRX de las muestras estudiadas Na-M y 30B-M.

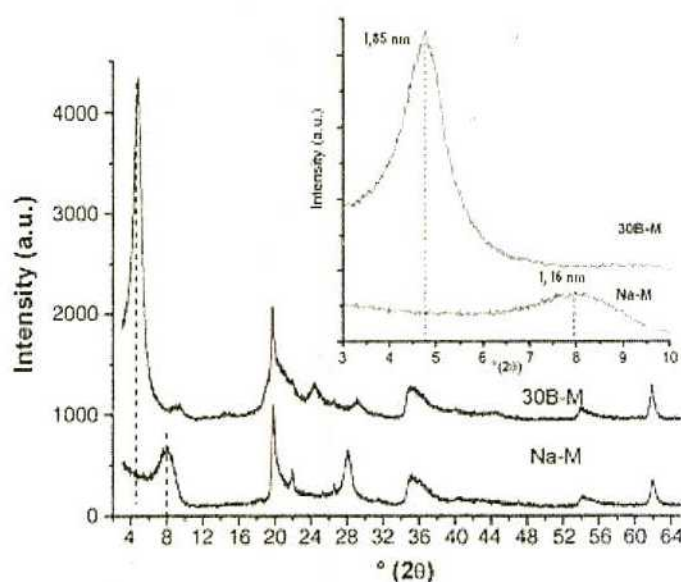


Figura 3.6: Patrones de DRX de las muestras Na-M y 30B-M.

En la Figura 3.6 se observa un salto de la reflexión correspondiente al plano basal (001) de la montmorillonita de 4.78° a 7.6° (2θ), equivalente a un salto en la distancia interplanar $d(001)$ de 1.16 nm a 1.85 nm, lo que indica que

la presencia del amonio cuaternario aumenta la distancia intergalería en 30B-M. El espacio generado en la intergalería, que puede calcularse como la diferencia entre el valor de $d(001)$ obtenido para la arcilla modificada (1,85nm) y el valor para la arcilla de referencia (1,16nm), es de 0,69nm.

El tamaño de la molécula del amonio cuaternario fue estimado mediante el software HyperChem release 7.5. Las dimensiones estimadas de la molécula del amonio cuaternario son: 0,53 x 0,60 x 2,59 nm³. Utilizando el modelo estructural idealizado propuesto por Lagaly (1986) y Favre y Lagaly (1991) de conformación extendida, se observa una diferencia de 0,1nm entre el espesor de intergalería determinado a partir de DRX y las dimensiones estimadas de la molécula de amonio cuaternario. Esta diferencia puede ser asignada a la agitación térmica que permite cambios en la conformación de las cadenas de carbono una capa a otra, indicado por otros autores utilizando simulación molecular dinámica en sistemas de montmorillonita con CIC cerrada y surfactantes de masa molar similares (Hackett y col, 1998; Paul y col, 2005).

Los parámetros cristalográficos derivados de las reflexiones de (001) se encuentran en la Tabla 3.3, que muestra variaciones de la posición ($2\theta_{CuK\alpha}$), espacio interplanar $d(001)$, ancho de mitad de pico y tamaño de cristalita de las muestras.

Tabla 3.3: Parámetros cristalográficos medidos a partir de patrones de DRX en muestras de arcillas semiorientadas. La radiación utilizada es la correspondiente a la línea $K\alpha$ del cobre.

Pico (001)	Posición [2 θ]	d (001) [nm]	Ancho de pico [Δ°2 θ]	Tamaño de cristalita [nm]
Na-M	7,60	1,16	1,79	1,14
30B-M	4,78	1,85	0,98	7,75

El tamaño de los cristales, determinados a partir de los parámetros cristalográficos se correlacionan con S_w y S_{EG} (las partículas pequeñas poseen alta área superficial), pero no con el valor S_{N2} . Este hecho y la diferencia en los valores de D_{ap} indican la diferencia en el grado de delaminación o exfoliación de las muestras (Carrado, 2000).

3.3.4. Análisis térmico diferencial

Los tratamientos térmicos y mecánicos usados para la fabricación de compuestos hacen necesario el conocimiento de la evolución de los procesos de degradación de las arcillas orgánicamente modificadas. En la Figura 3.7 se muestran las curvas de ATD, termogravimetría (TG) y la derivada de primer orden de la curva de termogravimetría (DTG) de las muestras de Na-M y 30B-M (A y B respectivamente).

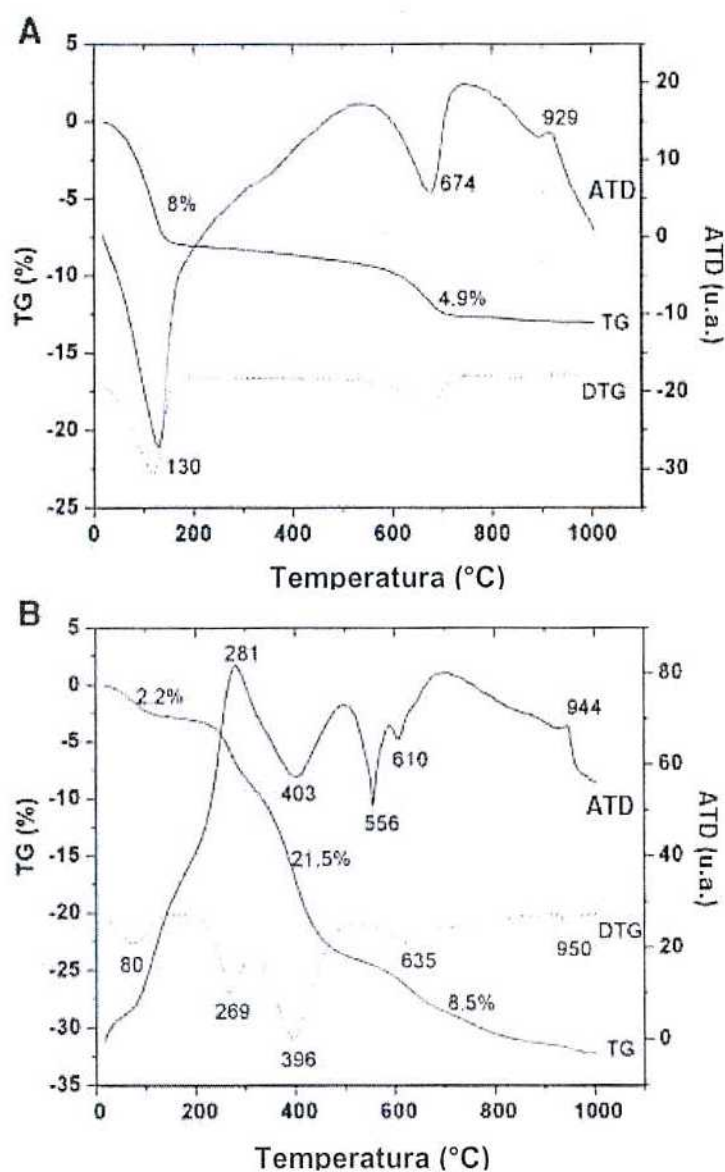


Figura 3.7: Análisis térmico de termogravimetría y ATD: (A) Na-M y (B) 30B-M.

Na-M muestra la típica pérdida de agua libre a 130°C (8% m/m) y agua estructural a 674°C (5% m/m) (Ton-That y col, 2004; Cervantes-Uc y col, 2007; Belardi y col, 2007; Vazquez y col 2008). El pico exotérmico que se observa a 929°C es debido a la recristalización luego de la descomposición de las capas a alta temperatura (Acemana y col, 1999).

Para la arcilla orgánicamente modificada 30B-M, cuyo surfactante posee dos grupos hidroxilo en su estructura, se observa una pérdida de agua a 80°C (2% m/m). La diferencia entre los valores de agua liberada por las arcillas indica la presencia de las sales de alquil amonio, utilizadas como sustituyentes, en la zona de galería de la muestra 30B-M. Entre los 200°C y 600°C se observa una pérdida de masa de 21,5%. Cervantes-Uc y col (2007) reportan la descomposición de las sales de alquil amonio a 403°C y 556°C, por lo tanto la pérdida de masa vista en 30B-M no es solamente agua estructural. El pico ubicado en 610°C pertenece a la liberación del agua estructural, que en la muestra Na-M se encuentra en 674°C. El pico exotérmico observado a 281°C se encuentra asociado a la liberación de CO₂ indicada también por Cervantes-Uc y col (2007) y la transición que se observa a 944°C está relacionada con el proceso de recristalización de las capas de montmorillonita.

La estabilidad térmica de ambas muestras indica que sólo el agua libre sería afectada durante el proceso de obtención del nanocompuesto.

3.4. CONCLUSIONES

Las arcillas seleccionadas Na-M y 30B-M tienen la misma materia prima de origen, por lo tanto las diferencias que se pueden observar entre ambas arcillas puede ser adjudicada a la modificación orgánica de 30B-M.

El área superficial de 30B-M no pudo ser determinada por absorción de diferentes moléculas de prueba debido al carácter hidrofóbico de esta arcilla modificada.

Los análisis de ATD y termogravimetría de Na-M y 30B-M indican que la estabilidad térmica de las arcillas permitiría utilizarlas en la condiciones de procesamiento de los compuestos poliméricos.

Capítulo 4

COMPUESTOS DE POLIHIDROXIBUTIRATO Y MONTMORILLONITA

4.1. INTRODUCCION

El PHB es un ejemplo de polímero biocompatible y biodegradable, que posee una alta temperatura de fusión y alta cristalinidad (Maiti y col, 2007). Sin embargo, sus propiedades mecánicas y otras propiedades tales como la estabilidad térmica, la permeabilidad a los gases, la resistencia a los solventes, y las propiedades frente a la llama a veces no son suficientes para algunas aplicaciones. El refuerzo con nanopartículas para formar nanocompuestos de polihidroxicanoatos, como por ejemplo nanoarcillas (Wang y col, 2005; Maiti y col, 2007; Carli y col, 2011), sílica coloidal (Ohashi y col, 2009) o nanotubos de carbono (Carli y col, 2011), ha proporcionado los medios para mejorar el desempeño de estos materiales, incluyendo la posibilidad de controlar la biodegradación.

Los nanocompuestos de PHB y arcillas pueden obtenerse por dos vías: en solución de cloroformo (Lim y col, 2003; Erceg y col, 2008; D'Amico y col, 2012) o por mezclado en fundido (Bordes y col, 2008; Carli y col, 2011). Dadas las características biotecnológicas del proceso de obtención de los polihidroxicanoatos no se han encontrado trabajos en los cuales se trabaje en la formación de nanocompuestos por polimerización *in situ*.

Lim y col (2003) han estudiado compuestos intercalados de PHB y Cloisite® 25A obtenidos por el método de disolución en cloroformo y comunicaron que cuando la proporción de Cloisite® 25A en el PHB aumenta, la arcilla tiende a formar aglomerados y deja de ser nanocompuesto. Los autores informaron además que la estabilidad térmica del PHB aumenta cuando el porcentaje de Cloisite® 25A no supera el 3%. Erceg y col (2009) informaron que la estabilidad térmica del PHB puede aumentar cuando forma nanocompuesto con 30B-M (por disolución en cloroformo) hasta una concentración máxima de arcilla admitida de 7%. D'Amico y col (2012) trabajaron con PHB y las arcillas Cloisite® Na (natural) y Cloisite® 15A (orgánicamente modificada) y reportaron que 4% (m/m) de Cloisite® 15A se dispersa mejor que la arcilla natural y que mejora la estabilidad térmica del PHB, con un leve aumento del módulo de elasticidad.

Bordes y col (2008) trabajaron el sistema PHB/ Cloisite® 30B y generaron nanocompuestos por el método de dispersión en estado fundido. Los autores reportaron que se logra una buena dispersión cuando la arcilla esta en una concentración por debajo del 3% (m/m) y que la arcilla actúa como agente nucleante, aumentando la velocidad de cristalización pero que el proceso de recristalización o cristalización en frío se ve desfavorecido. Las propiedades mecánicas tienen un máximo cuando la concentración de arcilla en el PHB es 1% (m/m). Carli y col (2011) reportaron aumento del módulo de Young en nanocompuestos de PHBV/ Cloisite® 30B y una disminución de la resistencia mecánica para concentraciones de arcilla mayores a 3% (m/m).

Objetivo

El objetivo de este capítulo es la preparación de compuestos de PHB y montmorillonita natural Na-M y orgánicamente modificada 30B-M por mezclado en estado fundido, a fin de evaluar comparativamente la mejora en sus propiedades al utilizar una arcilla modificada. Se estudian las propiedades térmicas, reológicas y mecánicas, estabilidad térmica y comportamiento frente al fuego en relación con su estructura, determinada por MET y DRX.

4.2. PARTE EXPERIMENTAL

4.2.1. Materiales

Se trabajó con un polihidroxibutirato homopolímero comercial (PHB) "Biocycle 1000" Lote 083, provisto por Industrial PHB S.A. (Brasil).

Las arcillas utilizadas para la obtención de los compuestos fueron Cloisite® Na (denominada Na-M) y Cloisite® 30B (denominada 30B-M), provistas por Southern Clay Products (EEUU).

4.2.2. Obtención de los compuestos PHB / MMT

Optimización de las condiciones de procesamiento

La mejora en las propiedades debida a la incorporación de partículas minerales de arcilla en una matriz polimérica dependen generalmente de la dispersión y del grado de intercalación / exfoliación, que están relacionados con la modificación química de la arcilla, la interacción polímero – arcilla y adecuadas condiciones de procesamiento.

Como se ha mencionado en la Introducción del presente trabajo de tesis (Capítulo 1) existen dos nanoestructuras posibles: estructura intercalada, en donde el polímero se introduce en la zona de intergalería manteniendo un cierto grado de orden, y la estructura exfoliada, en donde el polímero se introduce en la zona de intergalería y dispersa las laminillas de arcilla en la matriz polimérica.

Una de las variables a determinar para la obtención y estudio de los nanocompuestos de PHB, es el porcentaje de arcilla a utilizar como refuerzo en el polímero. Ray y Bousmina (2005) señalaron que el 5% de nanoarcillas es un valor de referencia de refuerzo. Koning y col (1992) reportaron que el PHB homopolímero puro cristaliza lentamente cuando es enfriado desde el estado fundido, obteniendo un material que muestra fragilización y efectos de envejecimiento y señalaron que algunas mejoras en la procesabilidad se han logrado con el agregado de agentes nucleantes.

A través de los estudios de actividad de nucleación propuestos por Dobrev y Gutzow (1993a, 1993b) se puede evaluar si un sustrato es activo o no desde el punto de vista de la nucleación. En el Anexo 1 del presente trabajo de tesis se muestra que la arcilla 30B-M resulta un sustrato activo cuando se encuentra nanoestructurada en el PHB en concentraciones entre 3% y 5% (m/m).

Por lo tanto, teniendo en cuenta la posible mejora de la procesabilidad del PHB mediante el agregado de 30B-M, se selecciona una concentración de 5%(m/m) como porcentaje de refuerzo.

Se encuentra bien documentado que la modificación orgánica influye en el grado de dispersión de las partículas de montmorillonita en una matriz polimérica. Dennis y col (2001) estudiaron el efecto de los esfuerzos de corte en el grado de delaminación y dispersión de partículas de montmorillonita en un compuesto polimérico. En condiciones de corte muy

altas, no generaron la delaminación apropiada de las partículas de arcilla en el sistema polipropileno/Cloisite30B. Los autores explican que las cadenas de polímero deben entrar en los espacios de intergalería de la arcilla, para mejorar la delaminación. Este proceso es más efectivo cuanto mayor sea el tiempo de residencia durante el proceso y menor el peso molecular del polímero. Por lo tanto, el tiempo de mezcla es una variable que tiene influencia en el proceso de obtención de un nanocompuesto.

Para determinar el tiempo apropiado de mezclado a fin de obtener una mejor delaminación e intercalación/exfoliación de la montmorillonita, se prepararon materiales compuestos de PHB con 5% de Na-M y 30B-M en una cámara de mezclado Brabender de 30cm³ de capacidad y muelas contrarrotantes, a 165°C, trabajando con dos tiempos de mezclado: 10 y 30 minutos. Se fijó la velocidad de rotación de las muelas en 50rpm. El PHB y las arcillas se secaron bajo vacío a 60°C durante 24 horas antes de ser utilizados. Los compuestos obtenidos se denominarán PHBNa y PHB30B, de acuerdo a la arcilla utilizada.

En la Figura 4.1 se presentan las micrografías obtenidas por MET de los compuestos PHBNa y PHB30B a 10 y 30 minutos. Luego de 10 minutos se observa una dispersión de características similares en PHBNa y PHB30B (Figuras 4.1A y 4.1B). Para PHB30B a 10 minutos, se observa (a mayores magnificaciones) algún grado de intercalación, pero la dispersión es pobre. Aumentando el tiempo de mezcla a 30 minutos, el compuesto PHB30B presenta mejor distribución y dispersión a nivel (Figura 4.1C), por lo que un

tiempo de 30 minutos resulta más adecuado respecto a obtener una mejor dispersión e intercalación de la arcilla. Sin embargo, al realizar el mezclado durante 30 minutos, resulta relevante estudiar aspectos relacionados con la degradación térmica del PHB.

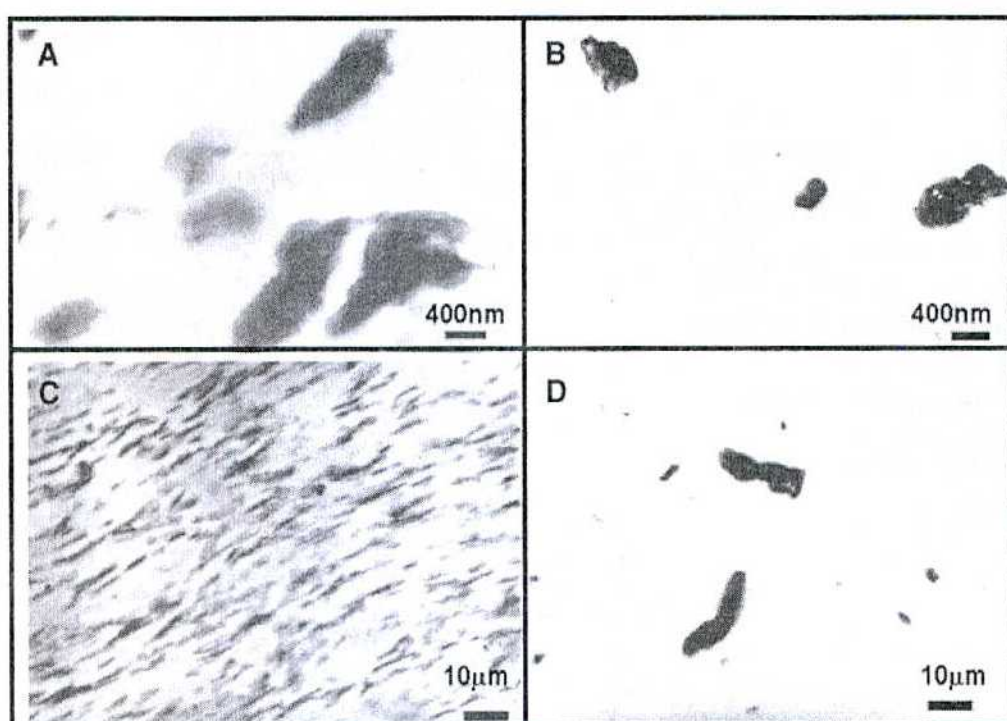


Figura 4.1: Imágenes de MET. (A) PHB30B 10 min; (B) PHBNa 10 min; (C) PHB30B 30 min; (D) PHBNa 30 min.

La degradación térmica durante el procesamiento de PHB se produce incluso a temperaturas inferiores a la fusión. Este hecho se traduce en una estrecha ventana de trabajo para el procesamiento de este polímero. Se ha sugerido que la degradación térmica del PHB se produce por una reacción de corte de cadena (*non- radical random chain scission*), con una disminución en el peso molecular (Aoyagi y col, 2002; Yamaguchi y Arakawa, 2006). Debido

a que un tiempo de mezcla de 30 min, podría producir la degradación térmica de PHB, se midieron las propiedades mecánicas a la tracción de PHB y sus compuestos con el fin de evaluar la influencia de las condiciones de procesamiento (tiempo de mezcla) sobre sus propiedades. En la Tabla 4.1 se muestran los resultados de los ensayos de tracción realizados en probetas de 10 mm de ancho y 0,2 mm de espesor (troqueladas a partir de láminas obtenidas por termocompresión a 180°C), a una velocidad de ensayo de 1 mm/min, de los materiales procesados durante 30 minutos.

Tabla 4.1: Propiedades mecánicas a la tracción. Tiempo de mezcla 30 min.

Muestra	Modulo elástico [GPa]	Resistencia mecánica [MPa]
PHB	3,06 (0,26)*	29,6 (6,0)*
PHB comercial	2,5 – 3,0	30 - 40

* Promedio (desvío estándar)

No se observa diferencias en la resistencia a la tracción y el modulo elástico en tracción para el PHB procesado durante 30 minutos en comparación con la hoja de datos técnicos del PHB comercial (de acuerdo con la Hoja de datos técnicos de PHB Industrial SA, Brasil; Módulo elástico 2,5–3,0GPa; Resistencia mecánica 30–40MPa). En un polímero semicristalino, como es el caso del PHB, la proporción de fase amorfa y cristalina influye fuertemente en las propiedades mecánicas (Rosen, 1993). Para estudiar el efecto de la disminución de peso molecular debido a la degradación térmica sobre la cristalinidad y, por ende, sobre las propiedades mecánicas, se realizó un análisis térmico por DSC del PHB no procesado, tal cual fue recibido, y del PHB procesado durante 30 minutos a 165°C.

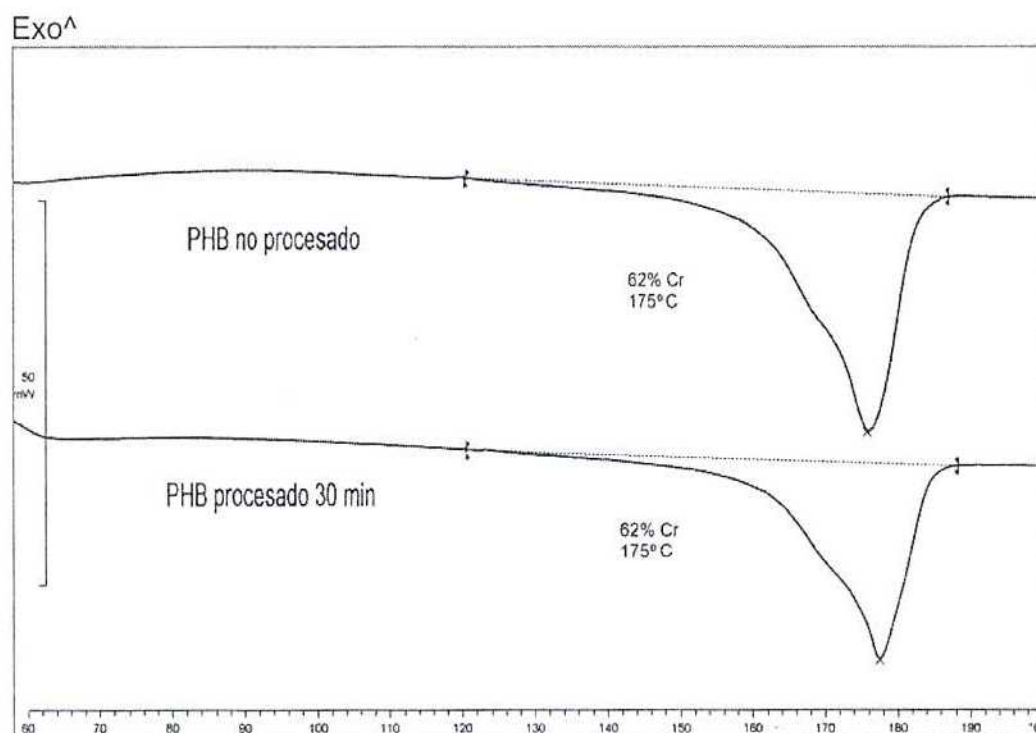


Figura 4.2: Termogramas de DSC de PHB no procesado y PHB procesado 30 min.

Los termogramas de DSC muestran que no hay diferencias significativas en el calor de fusión, en la temperatura de fusión y en la forma de la endoterma correspondiente a la fusión (Figura 4.2). En función de estos resultados, podemos inferir que la disminución del peso molecular debido a la degradación térmica durante la mezcla no mostró una influencia significativa en la estructura cristalina del PHB. Estructuras cristalinas similares conducen a propiedades mecánicas similares del material procesado durante 30 minutos y sin procesar.

La inclusión del modificador orgánico presente en la arcilla 30B-M también podría afectar la estabilidad térmica del PHB. Bordes y col (2009b) estudiaron

la influencia del modificador sobre la degradación del PHB. Los autores reportan una disminución en la estabilidad térmica del PHB cuando el contenido de surfactante es del orden del 3%. En el presente trabajo el nanocompuesto contiene 5% en masa de 30B-M, por lo que el contenido de modificador orgánico (0,90meq/g 30B-M) es del orden del 1%. Los resultados muestran que esta cantidad de surfactante no tuvo efecto significativo sobre las propiedades mecánicas del nanocompuesto (Tabla 4.1).

Teniendo en cuenta los resultados descriptos, las condiciones de procesamiento seleccionadas para la preparación de compuestos de PHB en mezclador discontinuo fueron 165°C, velocidad de rotación de las muelas 50rpm y 30 minutos de tiempo de mezcla a torque constante. En estas condiciones se logró la plastificación del PHB en la cámara por el calor generado por los esfuerzos de corte o calor viscoso (a pesar de estar por debajo de la temperatura de fusión).

El PHB fue procesado en las mismas condiciones que los compuestos a modo de referencia, con el propósito de comparar sus propiedades con las propiedades de los compuestos.

4.2.3. Caracterización de los materiales compuestos

Análisis térmico por calorimetría diferencial de barrido

Las propiedades térmicas se analizaron con un calorímetro diferencial de barrido Mettler 822e/500/1473. Las condiciones de las corridas de DSC fueron las siguientes:

- Primera corrida de calentamiento desde 30°C hasta 200°C con una rampa de calentamiento de 10°C/min. Las muestras se mantuvieron a 200°C durante 2 minutos, con el objetivo de borrar la historia térmica del material.
- Enfriamiento desde los 200°C hasta 30°C con una rampa de 10°C/min.
- Segunda corrida de calentamiento desde 30°C hasta 200°C con una rampa de calentamiento de 10°C/min.

Se evaluó además la estabilidad térmica de los materiales en ensayos dinámicos de DSC, determinando la temperatura de inicio de oxidación en atmósfera de oxígeno (OOT). La metodología empleada siguió los lineamientos planteados en la norma ASTM E-2009 (método de ensayo A). La velocidad de calentamiento de las corridas fue de 10°C/min. Se calculó el grado de cristalinidad a partir de la ecuación:

$$X_{cr}(\%) = \frac{\Delta H_f * 100}{w_{PHB} * \Delta H_0} \quad (\text{ec 2.1})$$

donde ΔH_f es el valor experimental de energía involucrada en la transición de fusión, w_{PHB} es la fracción en peso de PHB presente en el material y ΔH_0 es la energía o calor de fusión correspondiente al 100% de cristalinidad de PHB y se consideró para realizar los cálculos el valor de 146J/g (Bibers y col, 1999).

Análisis termogravimétrico

Se realizó análisis por termogravimetría con un equipo Mettler TG50, utilizando una rampa de calentamiento de 20 °C/min bajo atmósfera de nitrógeno, desde 50°C hasta 600°C. Las muestras se ensayaron en crisoles de alúmina.

Microscopía óptica con luz polarizada

Se observaron muestras de los materiales obtenidos cristalizadas en condiciones isotérmicas por microscopía óptica con luz polarizada (MOP). Las muestras se prepararon fundiendo cada material sobre un portaobjeto y luego se enfriaron hasta 100°C, manteniéndolas a esa temperatura durante 40 minutos a fin de lograr la cristalización controlada en condiciones isotérmicas. Las muestras así cristalizadas se observaron luego a temperatura ambiente en un microscopio óptico Leitz Wetzlar con luz polarizada y se tomaron fotografías.

Difracción de rayos X

Los espectros de DRX fueron obtenidos en un equipo Philips 3020. Las condiciones de operación fueron: 40 kV y 30 mA, radiación correspondiente a la línea K_{α} del cobre, filtro de níquel. Los registros se realizaron en el rango de 2θ de 3°-70°, con un salto de 0,02° de ancho y con un tiempo de cuenta de 2 segundos por salto. El parámetro cristalográfico analizado fue la reflexión correspondiente a la distancia $d(001)$, que caracteriza a la región intergalaría. Las muestras se prepararon a partir de láminas obtenidas en un proceso de moldeo por termo-compresión en una prensa calefaccionada a 180°C.

Microscopía electrónica de transmisión

Las observaciones de MET se llevaron a cabo en un equipo Jeol 100- CX, operado a 100 kV. Las muestras se cortaron en láminas delgadas, de 50 nm de espesor aproximadamente, con un crio-ultra micrótopo (LEICA UST) operado a -90°C.

Comportamiento frente al fuego

Se analizó el comportamiento frente al fuego de los materiales obtenidos. La metodología de evaluación se realizó siguiendo los lineamientos de la norma UL-94 (*Vertical Burning Test*). Para la realización de este ensayo las probetas del material a evaluar, de 10 mm de ancho y 2 mm de espesor, se colocan de manera vertical frente a la llama.

Propiedades mecánicas

Se realizaron ensayos mecánicos de tracción a temperatura ambiente en una máquina universal de ensayos mecánicos INSTRON modelo 1125, a una velocidad de desplazamiento de 1 mm/min. Las probetas utilizadas fueron cintas de 10 mm de ancho, 100 mm de largo y 0,5 mm de espesor. Las probetas se acondicionaron durante 5 días a 25°C previo al ensayo.

4.3. RESULTADOS Y DISCUSION

4.3.1. Caracterización térmica de los compuestos de PHB

Las curvas de cristalización en condiciones no isotérmicas desde el estado fundido (Figura 4.3) indican un aumento en la temperatura de cristalización (T_c) para los compuestos respecto del PHB.

El tiempo de cristalización, que se puede definir a partir de:

$$t_c = (T_{in} - T_{fin}) / r \quad (\text{ec. 4.1})$$

donde $r = 5^\circ\text{C}/\text{min}$, y T_{in} y T_{fin} son las temperaturas de inicio y fin de la exoterma de cristalización respectivamente.

Se observa que el tiempo de cristalización disminuye con el agregado de arcilla, siendo menor para el PHB30B (Figura 4.4). Esto indicaría que la MMT orgánicamente modificada, 30B-M, induce la cristalización (aumento de T_c) y aumenta la cinética de nucleación y crecimiento (menor t_c) de los cristales de PHB.

Exo^

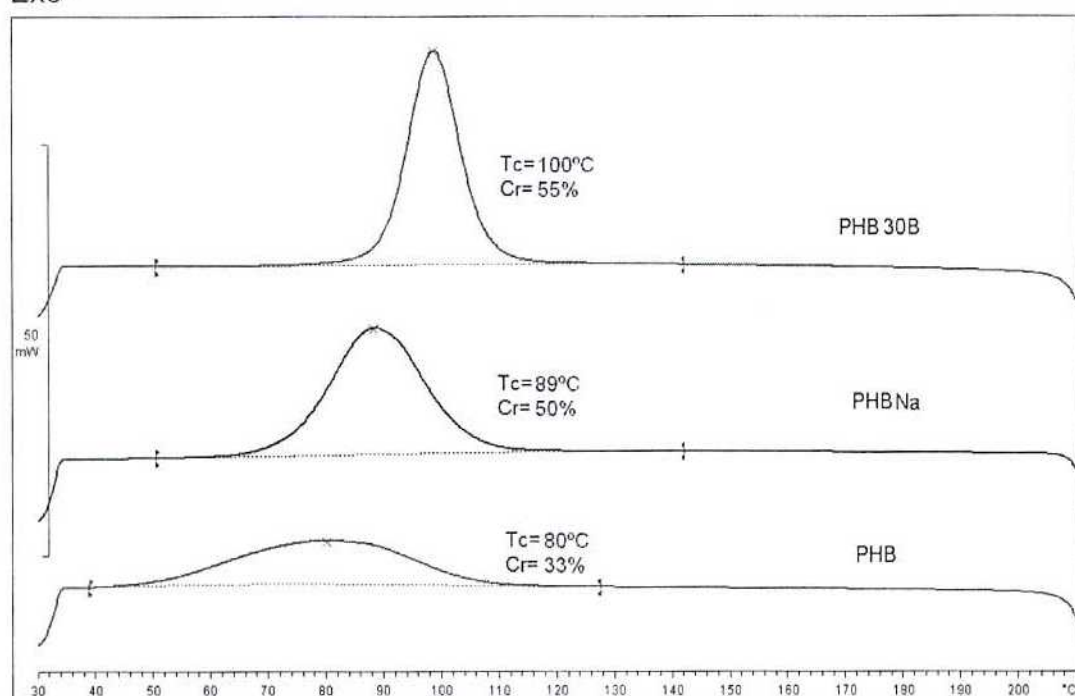


Figura 4.3: Termogramas de DSC de la corrida de enfriamiento de PHB, PHBNa y PHB30B.

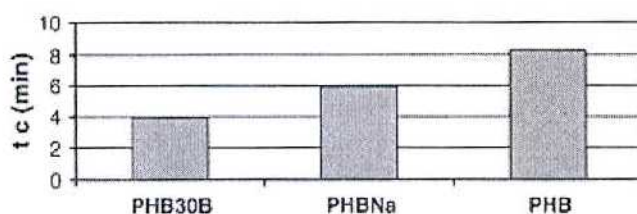


Figura 4.4: Tiempo de cristalización de PHB, PHBNa y PHB30B.

Los termogramas de DSC del PHB y sus compuestos (Figura 4.5) mostraron una doble endoterma de fusión en las corridas de calentamiento, característica del PHB debida a un reordenamiento cristalino durante el calentamiento, como se ha mencionado anteriormente (Capítulo 1).

Exo^

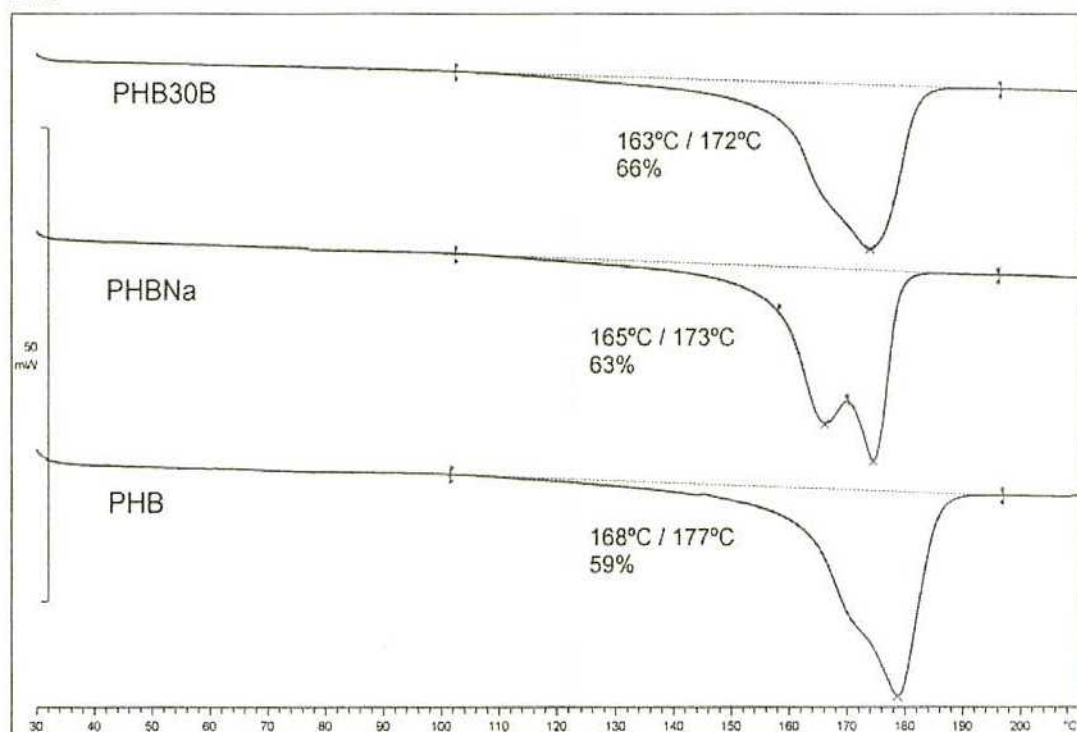


Figura 4.5: Termogramas de DSC de la segunda corrida de calentamiento de PHB, PHBNa y PHB30B.

En el caso de los compuestos de PHB, la temperatura correspondiente al máximo de la endoterma de fusión es inferior a la del PHB. Wang y col (2005) estudiaron nanocompuestos de PHBV y una montmorillonita orgánicamente modificada y reportaron también el descenso de la temperatura de fusión del polímero. No se observa una diferencia significativa en el porcentaje de cristalinidad de PHBNa y PHB30B.

En la Tabla 4.2 se resumen los resultados del análisis térmico.

Tabla 4.2: Propiedades térmicas de PHB y compuestos de PHB

	Corrida de enfriamiento		Segunda corrida calentamiento	
	$T_c (^{\circ}\text{C})$	%crist.	$T_f (^{\circ}\text{C})$	% crist.
PHB	81	33	168/177	59
PHBNa	89	50	165/173	63
PHB30B	100	55	163/172	66

Las micrografías ópticas con luz polarizada (MOP) (Figura 4.6) de las muestras cristalizadas a 100°C, indican diferencias en el tamaño de las esferulitas, siendo de mayores dimensiones para el PHB, y de menor tamaño en el caso de PHB30B. Wang y col (2005) observaron una tendencia similar en compuestos de PHBV y nanoarcillas, marcando que a medida que aumenta la proporción de nanoarcilla disminuyen la temperatura y la entalpía de fusión del PHBV.

Durante el proceso de enfriamiento del PHB en presencia de montmorillonita, los cristales pueden crecer en la superficie de las capas de arcilla, por lo tanto las arcillas actuarían como semillas para el crecimiento de las esferulitas, en un proceso de nucleación heterogénea. En las mismas condiciones, las esferulitas de PHBNa están presentes en menor cantidad con tamaños mayores que las esferulitas de PHB30B, lo que podría indicar que existe una mayor superficie expuesta de 30B-M, esto es que la distribución, dispersión e intercalación en la matriz polimérica, de la arcilla orgánicamente modificada es más efectiva.

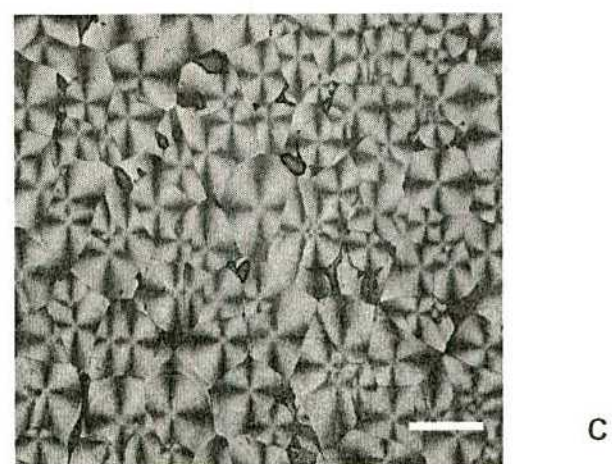
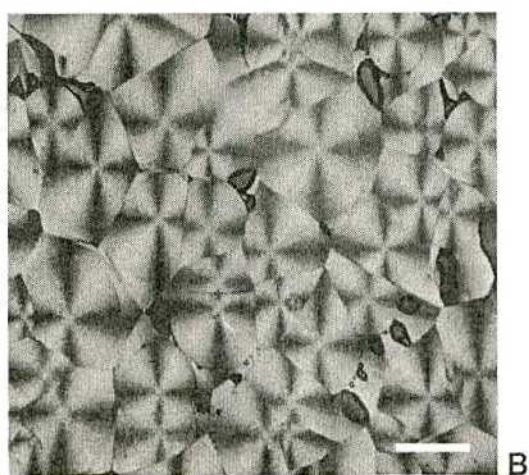
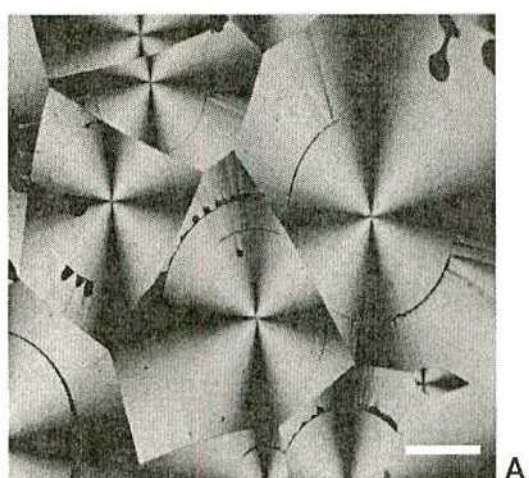


Figura 4.6: Imágenes de MOP de (A) PHB, (B) PHBNa, (C) PHB30B. La barra blanca indica 50 micrones.

De acuerdo a lo descripto, la arcilla 30B-M se presentaría como un mejor agente nucleante para el PHB comparado con Na-M. En el Anexo 1 de este trabajo de tesis se muestra que la arcilla 30B-M es un sustrato más activo para el PHB cuando se encuentra en una concentración entre 3% y 5% m/m en los compuestos de PHB30B.

Las diferencias observadas en la temperatura de cristalización (T_c), tiempo de cristalización (t_c) y el tamaño de esferulita indican que las arcillas actuaron como agentes de nucleación, aumentando la velocidad de cristalización del polímero. Un comportamiento similar fue observado por Maiti y col (2007) y Bordes y col (2008).

D'Amico y col (2012) trabajaron con compuestos de PHB y una arcilla orgánicamente modificada (Cloisite® 15A). Los autores comunicaron que la incorporación de 4% m/m de Cloisite® 15A, aumenta la velocidad de cristalización pero no actúa como agente nucleante. Choi y col (2003) comunicaron que la arcilla 30B-M actúa como agente nucleante en nanocompuestos intercalados de copolímeros PHB-co-PHV y 30B-M, evidenciado en un aumento de la temperatura de cristalización y un aumento en la velocidad de cristalización.

En la Figura 4.7 se presentan los termogramas obtenidos en el análisis termogravimétrico de PHB, PHBNa y PHB30B. Se presentan, además, las curvas obtenidas al realizar la derivada de primer orden de la curva de TG (DTG), cuyo máximo se corresponde con la máxima velocidad de degradación.

En ellas, se puede ver cómo el máximo de dicha derivada se desplaza a menores temperaturas para PHBNa, respecto a PHB. Se observa además que el compuesto PHBNa inicia la degradación a menor temperatura que PHB (T_{onset}). En cambio, la presencia de 30B-M no afecta significativamente el comportamiento térmico del PHB en atmósfera de nitrógeno.

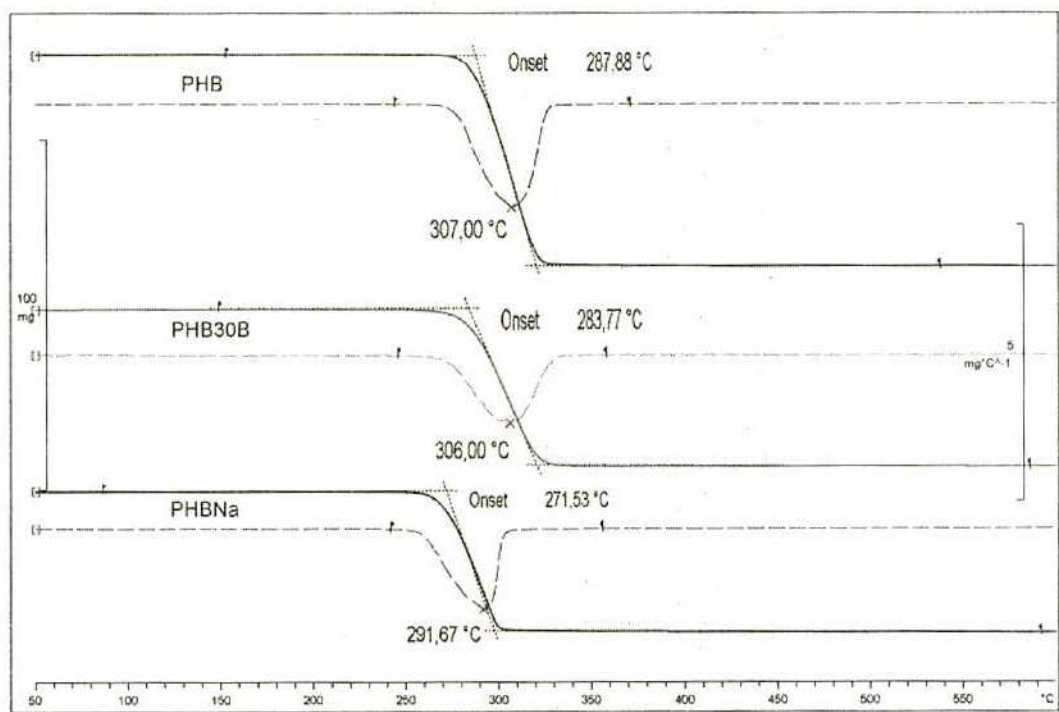


Figura 4.7: Termogramas de TG de PHB, PHBNa y PHB30B. Las líneas punteadas indican las curvas de DTG.

Para analizar la estabilidad térmica se realizaron ensayos dinámicos en atmósfera oxidante para evaluar la temperatura de inicio de la oxidación (OOT). En la Tabla 4.3 se encuentran resumidos los valores hallados. El comportamiento que se observa es similar al presentado en las determinaciones de TG.

Tabla 4.3: Temperatura de inicio de degradación (OOT) de PHB, PHBNa y PHB30B.

Muestra	OOT [°C]
PHB	277
PHBNa	260
PHB30B	273

Hablott y col (2008) estudiaron el efecto de los modificadores orgánicos de las arcillas sobre el PHB y propusieron mecanismos de degradación. Los autores plantean que los modificadores orgánicos afectan la estabilidad térmica durante el procesamiento. Sin embargo, los resultados aquí presentados no muestran diferencia de comportamiento con el agregado de arcilla orgánicamente modificada, que resulta más adecuada respecto del uso de la montmorillonita natural. Erceg y col (2008) estudiaron la cinética de degradación de nanocompuestos de PHB y 30B-M, preparados por el método de intercalación en solución, y mostraron aumento de la estabilidad térmica para concentraciones de arcilla por debajo del 7%.

En función del análisis térmico realizado, se puede concluir que la presencia de 30B-M disminuye la temperatura de fusión del PHB aumentando la ventana de trabajo o procesabilidad del PHB, manteniendo la estabilidad térmica.

4.3.2. Estudio de la estructura de los materiales compuestos por Difracción de Rayos X y Microscopía Electrónica de Transmisión

La Figura 4.9 muestra los patrones de DRX obtenidos de películas de PHB con 5% de arcilla (Na-M y 30B-M), PHBNa y PHB30B. En ambos casos se observa un leve corrimiento en la reflexión correspondiente a los planos (001) de las arcillas hacia valores menores de 2θ , indicando una expansión interlaminar de 0,13 nm. Este corrimiento se observa para el compuesto PHBNa desde 1,10 nm en la arcilla pura hasta 1,23 nm en el compuesto PHBNa. En el caso del compuesto PHB30B, desde 1,85 nm en la arcilla 30B-M pura a 1,98 nm en el compuesto PHB30B. Este hecho indicaría la presencia de PHB en la zona de intergaloría de las arcillas.

Se observa simetría en la reflexión de los planos (001) en la arcilla de Na-M que se conserva en el compuesto PHBNa. Este comportamiento similar observado en las reflexiones correspondientes a los planos (001) fue también reportado por Cui y col. (2008) para compuestos de polipropileno y arcillas naturales, donde se observaron presencia de tactoides. Sin embargo, en el caso de 30B-M se observa un ensanchamiento en la reflexión de (001) de PHB30B y una disminución en la intensidad del mismo. Vaia y Giannelis (1997) explicaron que este comportamiento se debe a una disminución en el grado de coherencia de los apilamientos laminares, lo que se traduce en un sistema con mayor desorden. Lo observado por DRX indicaría parcial dispersión de las laminillas de silicatos, coexistiendo estructuras intercaladas y laminillas aisladas.

La reflexión correspondiente al plano (001) del compuesto PHB30B muestra la existencia de al menos dos poblaciones de distancias de intergaloría, con reflexiones correspondientes a 1,98 nm y 1,39 nm. Este desdoblamiento fue observado por Pozsgay y col (2004), quienes analizaron patrones de difracción de alto ángulo (WAXS) de arcillas y compuestos de polipropileno con 5% de arcilla. La reflexión correspondientes al espaciamiento de 1,39 nm podría ser indicativa del colapso del espacio interlaminar debido probablemente a la degradación térmica de los iones alquil-amonio durante el procesamiento del nanocompuesto (Ryu y col, 2002), a una reflexión de orden superior o a heterogeneidades en las conformaciones del modificador orgánico alojado en la región de intergaloría.

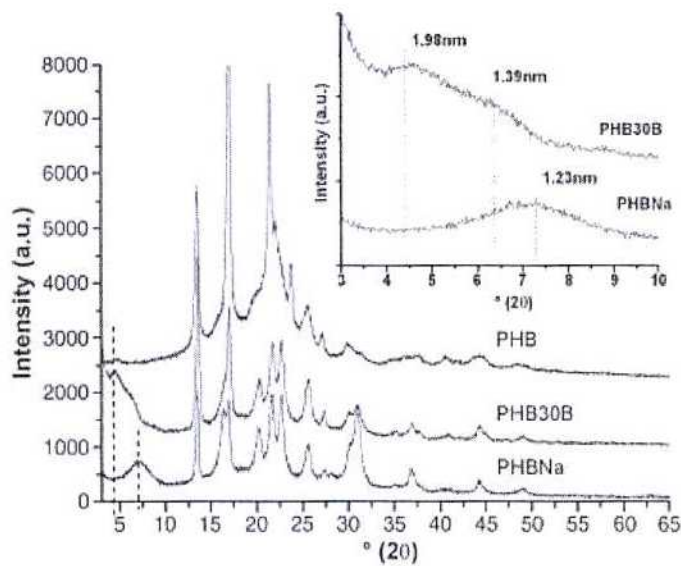


Figura 4.9: Patrones de DRX de las muestras de PHB, PHB30B y PHBNa.

Las micrografías obtenidas por MET permiten evaluar la distribución y dispersión obtenida en los compuestos PHB30B y PHBNa. A bajos aumentos (Figura 4.10) se observa que la arcilla 30B-M se distribuye y dispersa más

eficientemente que la Na-M, que forma tactoides en la matriz polimérica. La micrografía con mayor aumento (Figura 4.11) de PHB30B muestra una nanoestructura intercalada, tal como evidenciaron los estudios por DRX y el apilamiento de laminillas en el extremo de uno de los tactoides de Na-M.

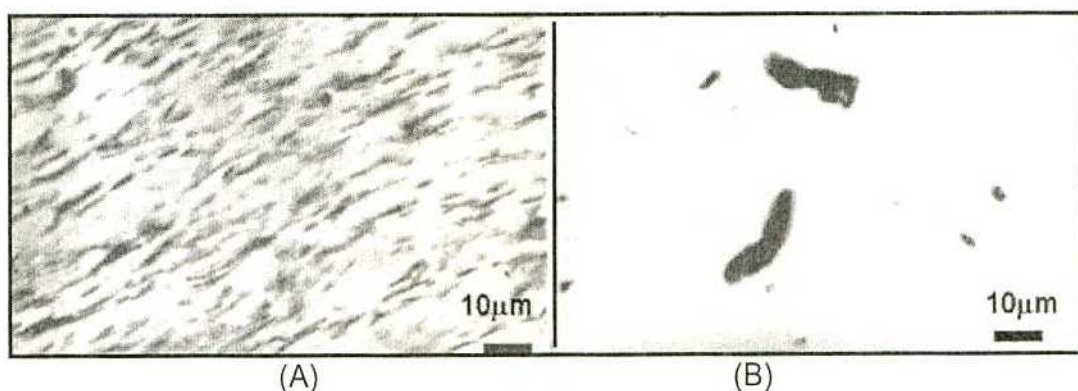


Figura 4.10: Imágenes de MET (A) PHB30B, (B) PHBNa.

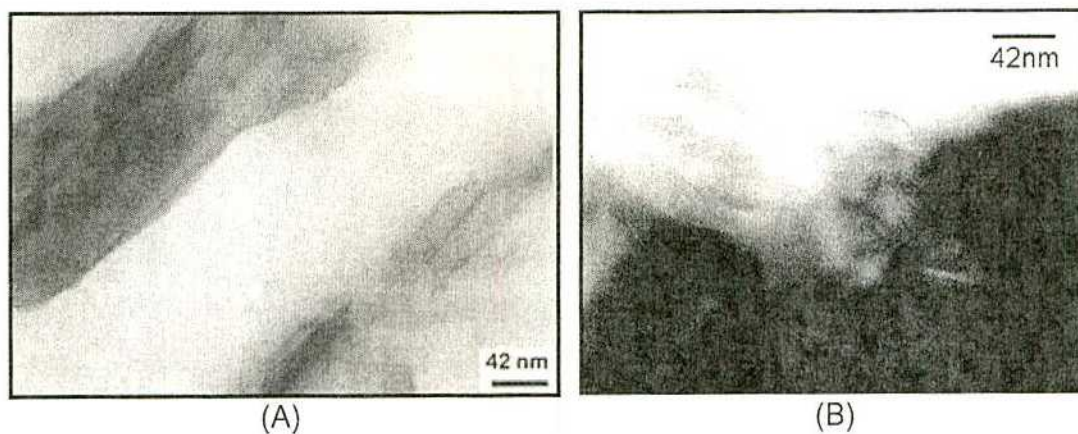


Figura 4.11: Micrografía de MET de alta magnificación de los compuestos (A) PHB30B, (B) PHBNa. La barra indica 42 nanómetros

El aumento de la distancia de intergalería, observado por MET y DRX, confirma la existencia de intercalación del polímero en las galerías de la arcilla 30B-M. Las imágenes de MET permiten observar además cierto grado de

exfoliación en el compuesto PHB30B. Esta intercalación / exfoliación de la arcilla 30B-M corrobora lo analizado respecto al comportamiento térmico de los compuestos.

4.3.3. Comportamiento frente al fuego

La evaluación del comportamiento frente al fuego de los materiales obtenidos se realizó siguiendo los lineamientos de las normas usualmente empleadas para evaluar materiales plásticos. Durante el desarrollo del ensayo, para las probetas de PHB y PHBNa se observó un fuerte goteo del material inflamado y las probetas al final del ensayo se encontraron totalmente consumidas por la combustión. Para PHB30B no se observó el goteo, y la probeta finalizó su combustión sin que se desprendiera material en llamas. La probeta quemada de PHB30B mantiene su integridad al final de la prueba. En la Figura 4.12 se muestra una probeta de PHB30B luego de someterla al ensayo de fuego.

La diferencia en el comportamiento frente al fuego observada entre las probetas de PHB y PHBNa, respecto de las probetas de PHB30B, puede explicarse teniendo en cuenta la distribución, dispersión e intercalación / exfoliación de la arcilla orgánicamente modificada en la matriz polimérica, que conduce a una percolación de estas partículas y a la formación de una red que permite conservar la integridad estructural del material, aún luego de combustión completa. Varios autores encontraron resultados similares para nanocompuestos de poliuretano (Berta y col 2006) y para nanocompuestos de policaprolactona (Lepoittevin y col 2002).

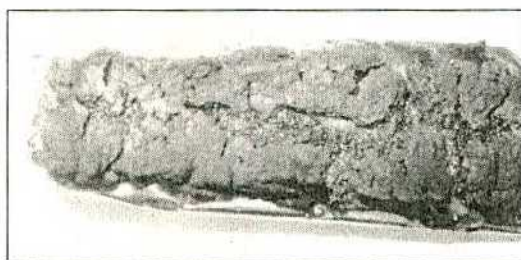


Figura 4.12: probeta de PHB30B luego del ensayo frente a fuego. Ancho de la muestra 10mm.

4.3.4. *Propiedades Mecánicas*

La evaluación de las propiedades mecánicas en tracción, presentadas en la Tabla 4.3, muestra que la adición de las partículas de arcilla tiene influencia sobre las propiedades mecánicas de los compuestos. El módulo de PHB30B y PHBNa aumentó respecto al PHB, indicando el efecto rigidizante del agregado de las arcillas.

El módulo superior de PHB30B se puede explicar a partir de la mejor distribución, dispersión e intercalación / exfoliación de la arcilla 30B-M, lo que lleva a una mayor área de interacción entre la arcilla y el polímero. Maiti y col. (2007) y Bordes y col. (2008) observaron un aumento similar en el módulo elástico en nanocompuestos de PHB preparados por intercalación en estado fundido. Zhang y col (2007) reportaron un módulo elástico mayor en nanocompuestos de P(HB-co-HH) con el agregado de hasta 5% de arcilla. Observaron también que la mayor cantidad de arcilla no mejoró proporcionalmente los valores del módulo de Young y resistencia a la tracción.

Una tendencia similar se observó para otros sistemas, tales como PLA / montmorillonita (Chang y col, 2003).

Tabla 4.3: propiedades mecánicas en tracción del PHB, PHBNa y PHB30B.

	Modulo elástico [GPa]*	Resistencia mecánica [MPa]*
PHB	3,06 (0,26)	29,6 (6,0)
PHBNa	3,20 (0,25)	24,9 (4,8)
PHB30B	3,44 (0,13)	27,0 (4,6)

* Promedio (desvío estándar)

Los valores de resistencia en tracción de los nanocompuestos no mostraron diferencias significativas respecto al valor medido para el PHB procesado, aunque los valores de ambos compuestos están por debajo. Para un sistema de similares características, Bordes y col (2008) reportaron un aumento del 15% en la resistencia a la tracción luego de la adición de MMT orgánicamente modificada, y el mismo comportamiento fue observado para otros sistemas en base a poliésteres alifáticos biodegradables (Lee y Kim, 2002).

Pavlidou y Papaspyrides (2008) señalaron que la relación de la exfoliación / intercalación es el principal factor responsable de la modificación de propiedades mecánicas en nanocompuestos. Las imágenes de MET de PHB30B muestran un grado alto de intercalación, responsable del aumento en el módulo elástico, pero de acuerdo con Pavlidou y Papaspyrides (2008), la relación de exfoliación / intercalación no sería lo suficientemente alta como

para aumentar la resistencia a la tracción en comparación con los valores del PHB. Por otro lado, Carli y col (2011) reportan una disminución de la resistencia mecánica en nanocompuestos de PHBV y 30B-M. Los autores adjudicaron esa disminución a la degradación del modificador orgánico de 30B-M que debilita a la matriz polimérica.

4.4. CONCLUSIONES

La modificación orgánica de la arcilla 30B-M y las condiciones de proceso utilizadas en este trabajo favorecen el acceso del PHB en la intergaloría de la arcilla 30B-M, evidenciado en las observaciones de MET y DRX.

Las arcillas agregadas al 5% actúan como agentes de nucleación, aumentando la velocidad de cristalización del polímero. Este efecto es mayor para la arcilla orgánicamente modificada 30B-M.

La presencia de 30B-M nanoestructurado en el PHB disminuye la temperatura de fusión del polímero manteniendo la estabilidad térmica, lo que implica un aumento en la ventana de procesamiento en estado fundido.

Se generó un nanocompuesto de PHB con 5% de 30B-M con poblaciones de nanoestructuras, intercaladas y exfoliadas, que serían las responsables de cambios en las propiedades térmicas de los compuestos, de los altos valores de módulo elástico observados y de la mejora en el comportamiento frente al fuego de las muestras de PHB30B.

La integridad estructural observada en el compuesto PHB30B en su comportamiento frente al fuego, puede explicarse debido a la formación de una red de laminillas de arcilla, a través de un fenómeno de percolación.

Capítulo 5

COMPUESTOS DE POLICAPROLACTONA Y MONTMORILLONITA

5.1. INTRODUCCION

Las propiedades de los nanocompuestos de matriz PCL han sido estudiadas por diferentes investigadores. En la década del 90 el grupo del profesor Giannelis comenzó a trabajar en nanocompuesto de PCL y arcillas obtenidos mediante intercalación por polimerización (Bordes y col, 2009a). Dicha línea de trabajo se basa en la polimerización de ϵ -caprolactona en presencia de silicatos laminares y sugieren que el proceso de polimerización por apertura de anillo puede ser catalizado por las arcillas

Se pueden encontrar en la bibliografía trabajos realizados en compuestos de matriz PCL con distintos tipos de nanopartículas tales como: silicatos laminares modificados con cationes orgánicos (Ray y Bousmina, 2005; Di Maio y col, 2004; Ludueña y col, 2007), nanopartículas de dióxido de silicio (Avella y col, 2006), nanotubos de carbono (Chrissafis y col, 2007).

En el caso particular de los silicatos laminares o arcillas, la tendencia es elegir o seleccionar arcillas modificadas con cationes orgánicos. Sin embargo, se trabaja también con arcillas naturales como nanorefuerzo de compuestos de PCL obtenidos por procesos de fabricación a partir de disolución (Wu y col, 2009).

Bordes y col (2009a) recopilaron diversos sistemas PCL-arcillas obtenidos por varios procesos. Los autores señalaron que la nanoestructura que predomina es la intercalada, independientemente si el nanocompuesto fue obtenido por polimerización in situ, por disolución en cloroformo o mezcla en estado fundido.

En la industria plástica, los procesos de transformación y obtención de compuestos y formulaciones se basan principalmente en procesos que se realizan con el polímero en estado fundido, para aprovechar el carácter termoplástico que estos presentan.

Lepoittevin y col (2002) estudiaron los sistemas PCL/Cloisite®Na, PCL/Cloisite®25A, PCL/Cloisite30B obtenidos por mezcla en estado fundido. Los autores señalaron la formación de microcompuesto en el sistema PCL/Cloisite®Na y la formación de nanocompuestos en los sistemas PCL/Cloisite®25A y PCL/Cloisite®30B, que fueron corroborados por difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión. Como resultados principales marcan el aumento del módulo elástico hasta un porcentaje de arcilla del 5% (m/m), una disminución en la resistencia mecánica y un aumento en la estabilidad térmica de los materiales. Desde el punto de vista reológico muestran que los nanocompuestos tienen un comportamiento tipo sólido (*solid-like behaviour*).

Ludueña y col (2007) estudiaron el sistema PCL/Cloisite30B con varios porcentajes (m/m) de arcilla por dos métodos: disolución en dos solventes

(diclorometano y una mezcla 50% v/v de diclorometano-dimetilformamida) y mezcla en estado fundido. Los autores reportaron que es posible obtener por ambos procesos nanoestructuras intercaladas y exfoliadas. Las propiedades mecánicas de los nanocompuestos obtenidas por mezcla en estado fundido resultan mejores respecto del método de disolución y para 5% de Cloisite®30B el módulo elástico del compuesto resulta máximo.

Objetivo

El objetivo de este capítulo es la preparación de compuestos de PCL y 5% de montmorillonita por mezclado en estado fundido, trabajando con una arcilla natural y otra orgánicamente modificada, a fin de evaluar comparativamente la mejora en sus propiedades al utilizar una arcilla modificada. Se estudia la estructura por MET y DRX, las propiedades térmicas, reológicas y mecánicas, la permeabilidad al oxígeno y su comportamiento frente al fuego.

5.2. MATERIALES Y METODOS

5.2.1. *Materiales*

Se trabajó con una policaprolactona (PCL) comercial, CAPA FB 100, fabricada por Solvay Caprolactones (hoy Perstorp Caprolactones, Reino Unido) (peso molecular >100.000 g/mol, de acuerdo a la cartilla técnica del producto).

Las arcillas utilizadas para la obtención de los compuestos fueron Cloisite®Na (denominada Na-M) y Cloisite®30B (denominada 30B-M), provistas por Southern Clay Products (EEUU).

5.2.2. *Obtención de los compuestos PCL / montmorillonita*

Las montmorillonitas y la PCL se secaron en estufa bajo vacío a 80°C y 40°C respectivamente, por un período de 16 horas previo al uso. Los compuestos de matriz PCL con 5% de montmorillonita, que denominaremos PCLNa y PCL30B según corresponda, se prepararon en un mezclador discontinuo Brabender Plasticorder utilizando la técnica de intercalación en fundido. La temperatura de la cámara de mezclado utilizada fue de 100°C, la velocidad de rotación de las muelas 90 revoluciones por minuto y el tiempo de mezcla fue de 10 minutos. Las condiciones de trabajo seleccionadas fueron similares a las utilizadas por otros investigadores en sistemas PCL/arcilla (Ludueña y col., 2007; Di Maio y col, 2004). La PCL fue procesada en las mismas condiciones que los compuestos, con el propósito de comparar las propiedades del polímero base con las propiedades de los compuestos.

A partir de los materiales se obtuvieron películas de 500 micrones aproximadamente, por termocompresión en una prensa calefaccionada a 120°C, que luego se utilizaron para la obtención de probetas.

5.2.3. Caracterización de los compuestos

Análisis térmico por calorimetría diferencial de barrido

El análisis térmico de los materiales se realizó por calorimetría diferencial de barrido en un equipo Mettler 822e/500/1473. Las condiciones de las corridas de DSC fueron las siguientes:

- Primera corrida de calentamiento desde 30°C hasta 100°C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min. Las muestras fueron mantenidas a 100°C durante 2 minutos, con el objetivo de borrar la historia térmica del material.
- Enfriamiento desde los 100°C hasta 0°C con una rampa de 10 °C/min.
- Segunda corrida de calentamiento desde 0°C hasta 100°C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

Se calculó el grado de cristalinidad a partir de la ecuación 2.1 (ec 2.1) y el calor de fusión correspondiente al 100% de cristalinidad de PCL se consideró para realizar los cálculos el valor de $\Delta H_0 = 139,5 \text{ J/g}$ (Lepoittevin y col, 2002).

Se evaluó además la estabilidad térmica de los materiales en ensayos dinámicos de DSC, determinando la temperatura de inicio de oxidación en atmósfera de oxígeno (OOT). La metodología empleada siguió los lineamientos planteados en la norma ASTM E-2009 (método de ensayo A). La velocidad de calentamiento de las corridas fue de 10 °C/min.

Análisis termogravimétrico

Se realizó el análisis por termogravimetría con un equipo Shimadzu TG50, utilizando una rampa de calentamiento de 20 °C/min bajo atmósfera de nitrógeno desde 50°C hasta 600°C. Las muestras se ensayaron en crisoles de alúmina.

Difracción de rayos X

Se tomaron los espectros de difracción de rayos X con un difractómetro Philips PW 1730/10. Las condiciones de operación fueron: 40 kV y 20 mA, radiación correspondiente a la línea K α del cobre ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), filtro de níquel. Se colectaron datos de 2θ entre 3° y 60°, con un ancho de paso de 0,02° y un tiempo de conteo de 1,0 segundo por paso. Los espectros de los materiales se obtuvieron de muestras a partir de placas realizadas por termocompresión.

Microscopía electrónica de transmisión

Se tomaron imágenes de microscopía electrónica de transmisión en un equipo Jeol 100 – CX, operado a 100kV. Se prepararon láminas delgadas de aproximadamente 40 nm de espesor, con un crio-ultra micrótopo Leica UST operado a -70°C para las muestras y a -120°C para la cuchilla diamantada.

Propiedades mecánicas en tracción

Se realizaron ensayos de tracción a 23°C con probetas tipo Dumbell, obtenidas de las láminas moldeadas por termocompresión, en una máquina

universal de ensayos mecánicos INSTRON modelo 5569. La velocidad de ensayo fue de 50 mm/min. Se determinaron los valores de módulo tensil, resistencia mecánica y elongación a la rotura.

Comportamiento frente al fuego

Se analizó el comportamiento frente al fuego de los materiales. La metodología de evaluación se realizó siguiendo los lineamientos de la norma UL-94. Las probetas del material a evaluar se colocaron de manera vertical frente a la llama.

Propiedades reológicas

Se determinaron propiedades reológicas a 80°C utilizando un reómetro Anton Paar Rheometer Physica MCR-301, con geometría de platos paralelos (probetas 25 mm de diámetro y de 1 mm de espesor). Se realizaron barridos en frecuencia de 0,1 Hz a 500 Hz con una amplitud de deformación de 1% de forma tal de estar dentro del rango lineal viscoelástico.

Permeabilidad al oxígeno

La permeabilidad al oxígeno se midió siguiendo los lineamientos de la norma ASTM D3985. El equipo utilizado fue un OX-TRAN 2/61 MOCON. Se acondicionaron los materiales durante 48 horas a 23°C y 0% de humedad relativa. Los ensayos se realizaron con probetas de 10 cm² y en las siguientes condiciones: concentración de oxígeno 21%, flujo de nitrógeno 10 cm³/s, flujo de oxígeno 20 cm³/s.

5.3. RESULTADOS Y DISCUSION

5.3.1. Análisis térmico

En la Tabla 5.1 se resumen las propiedades térmicas de los compuestos de PCL estudiados. Los termogramas correspondientes a la corrida de enfriamiento y segunda corrida de calentamiento se presentan en las Figuras 5.1 y 5.2. En el análisis de los resultados obtenidos no se evidencian cambios en el comportamiento térmico de los materiales estudiados, ya que no se observaron diferencias significativas tanto en las temperaturas de fusión y cristalización como en el porcentaje de cristalinidad con el agregado de las arcillas e independientemente de la modificación orgánica de la misma. Estos resultados indicarían que, para la PCL utilizada en este trabajo, el agregado de montmorillonita, tanto de Na-M como 30B-M, no tiene efecto de agente de nucleación. Para verificar este resultado, se realizó el análisis de actividad de nucleación, propuesto por Dobrev y Gutzow (1993a, 1993b), presentado en el Anexo 1 de este trabajo de Tesis. Los resultados presentados en el Anexo 1, corroboran que las arcillas seleccionadas no modifican el proceso de cristalización de la PCL.

Tabla 5.1: Propiedades térmicas de PCL y compuestos de PCL

	Corrida de enfriamiento		Segunda corrida calentamiento	
	T_c (°C)	%crist.	T_f (°C)	% crist.
PCL	43	35	55	42
PCLNa	43	38	57	45
PCL30B	43	37	55	42

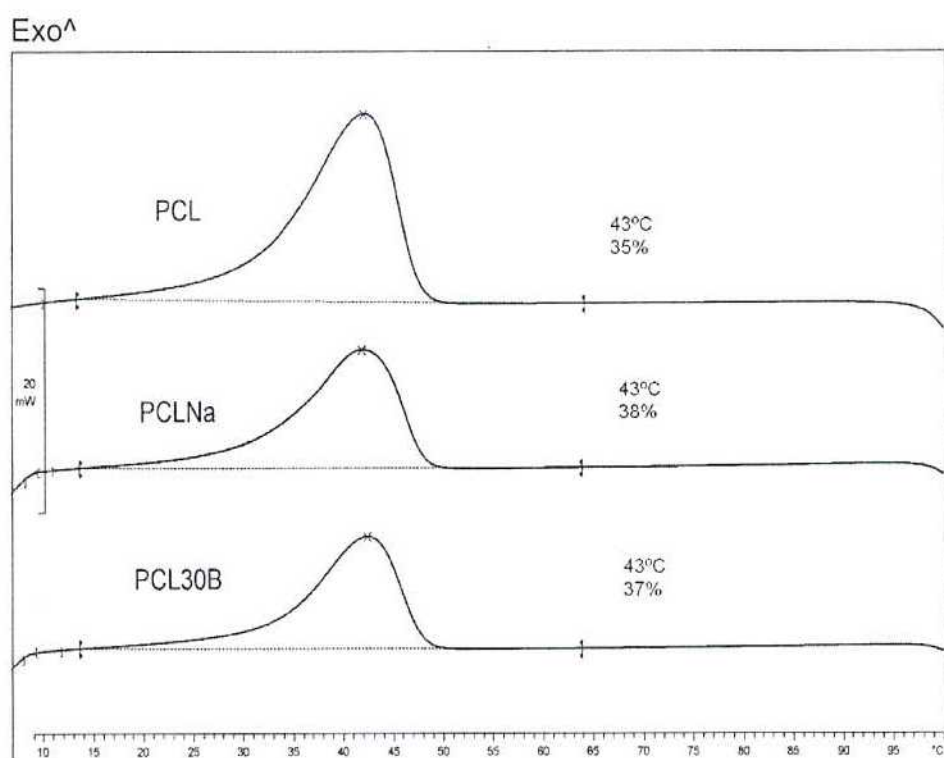


Figura 5.1: Termogramas de DSC de la corrida de enfriamiento de PCL, PCLNa y PCL30B. Se indica temperatura y % de cristalización.

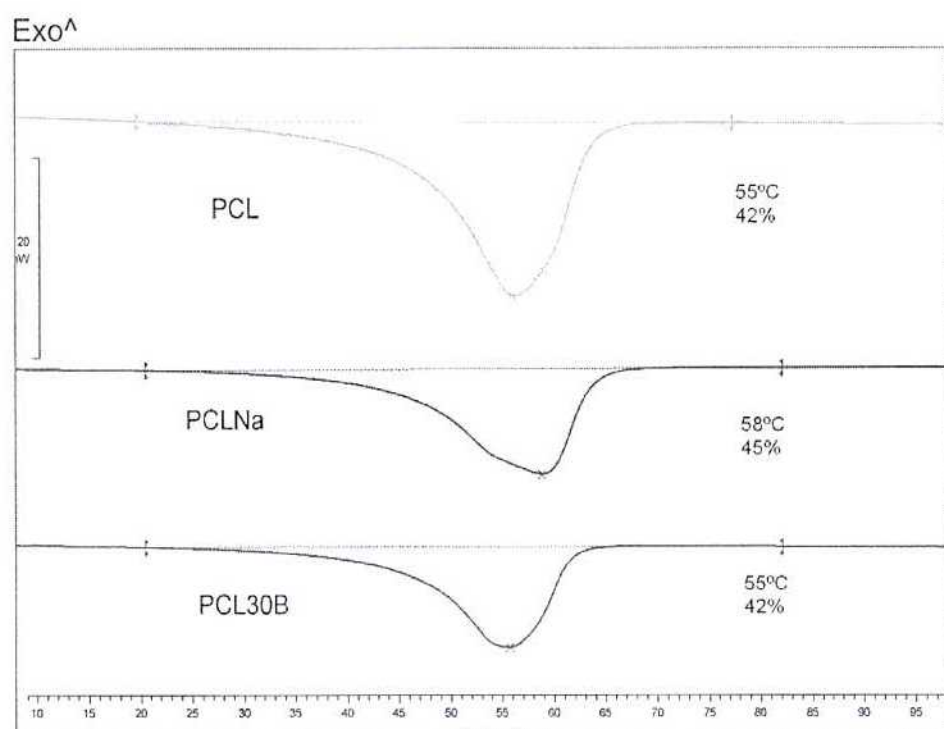


Figura 5.2: Termogramas de DSC de la segunda corrida de calentamiento de PCL, PCLNa y PCL30B. Se indica temperatura y % de cristalización.

Labidi y col (2010) y Fukushima y col (2009) estudiaron compuestos de PCL con 5% de 30B-M, obtenidos por mezcla en fundido, y Ludueña y col (2007) los mismos compuestos pero obtenidos en solución. Estos autores publicaron resultados similares a los encontrados en el presente trabajo.

Sin embargo, se han reportado diversos trabajos en donde el agregado de arcilla afecta el comportamiento térmico de los compuestos. Lepoittevin y col (2002) observaron que la temperatura de fusión no cambia en presencia de las arcillas orgánicamente modificadas 25A-M y 30B-M, pero cuando se incorpora 30B-M en una matriz de PCL, en un compuesto obtenido por mezcla en fundido, el porcentaje de cristalinidad disminuye.

Di Maio y col (2004) reportaron que la arcilla 30B-M actúa como agente nucleante de la PCL, aunque los cristales de PCL que se forman en el nanocompuesto son levemente diferentes a los formados en la PCL sin arcilla.

Wu y col (2009) encontraron, en compuestos de PCL y montmorillonita sódica preparados en solución, un aumento en la temperatura de cristalización (corrida de enfriamiento) y en la temperatura de fusión (segunda corrida de calentamiento), pero no encontraron diferencias en el porcentaje de cristalinidad. Reportaron además diferencias en el tamaño de las esferulitas al observarlas en un microscopio óptico.

Janigová y col (2010) prepararon compuestos de PCL con diversas arcillas (Cloisite10A, Cloisite15A y CloisiteNa) por el método de mezclado en fundido. Los autores comunicaron que las tres arcillas utilizadas aceleran la el proceso de cristalización de la PCL y que la influencia depende del grado de dispersión de las arcillas en la PCL.

En nuestro sistema de estudio se comprobó que las arcillas utilizadas no ejercen efecto nucleante. La diferencia observada respecto a lo reportado por otros investigadores podría estar relacionada con que los aditivos incorporados en la formulación de la PCL comercial utilizada podrían estar actuando como nucleantes más efectivos que las arcillas seleccionadas.

Estabilidad térmica

La temperatura de inicio de oxidación (OOT) es una medida de la estabilidad térmica a la oxidación, evaluada en condiciones de corrida dinámica, a una determinada velocidad de calentamiento, en un ambiente oxidante. En la Tabla 5.2 se presentan los valores de OOT obtenidos para PCL y sus compuestos.

Tabla 5.2: OOT de PCL, PCLNa y PCL30B.

	OOT (°C)
PCL	236
PCLNa	236
PCL30B	248

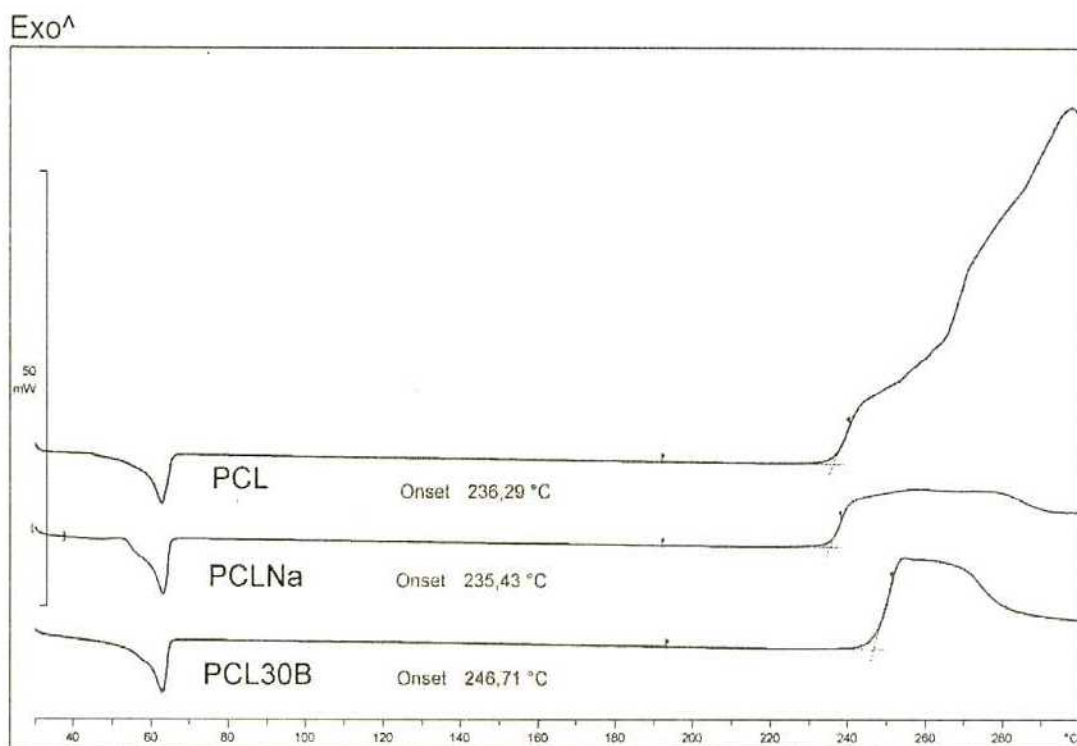


Figura 5.3: Termogramas de DSC de PCL, PCLNa y PCL30B en atmósfera de oxígeno con valores de OOT.

El termograma correspondiente a este análisis se presenta en la Figura 5.3. Se observa que PCL y PCLNa tienen temperaturas de OOT similares, sin embargo para PCL30B se presenta un incremento de 12°C en la OOT. Esto indicaría que la arcilla 30B-M mejora la estabilidad térmica de la PCL en un ambiente oxidante. Pavlidou y Papaspyrides (2008) remarcan que la estabilidad térmica en nanocompuestos de PCL y montmorillonitas orgánicamente modificadas aumenta sistemáticamente con el incremento de la carga. Resulta interesante observar el aspecto de los termogramas obtenidos. En la Figura 5.3 se puede ver que los compuestos presentan una exoterma de oxidación menor que la correspondiente a PCL, indicando que las arcillas modificarían la cinética de oxidación del polímero.

A partir de lo analizado en los ensayos de OOT, puede inferirse que, por un lado el tipo de arcilla modifica la temperatura a la cual se inicia el proceso de oxidación, en tanto que la presencia de arcilla disminuye la velocidad de oxidación, luego de iniciada la misma (pendiente mas pronunciada para PCL a partir de los 250-260°C).

Análisis termogravimétrico

Los termogramas obtenidos en el análisis termogravimétrico realizado para PCL, PCLNa y PCL30B se presentan en las Figuras 5.4, 5.5 y 5.6, respectivamente. Se observa en los tres materiales dos discontinuidades en el patrón de degradación de la PCL, mostrada en la curva de pérdida de masa en función de la temperatura. Alexandre y Dubois (2000) indican que la primera discontinuidad (alrededor de los 400°C) se relaciona con el corte de cadena en la matriz PCL, a través de los grupos éster, con liberación de dióxido de carbono, agua y ácido. La segunda transición (alrededor de los 500°C) se debe a la formación de ϵ -caprolactona (monómero cíclico) a través de un proceso de depolimerización.

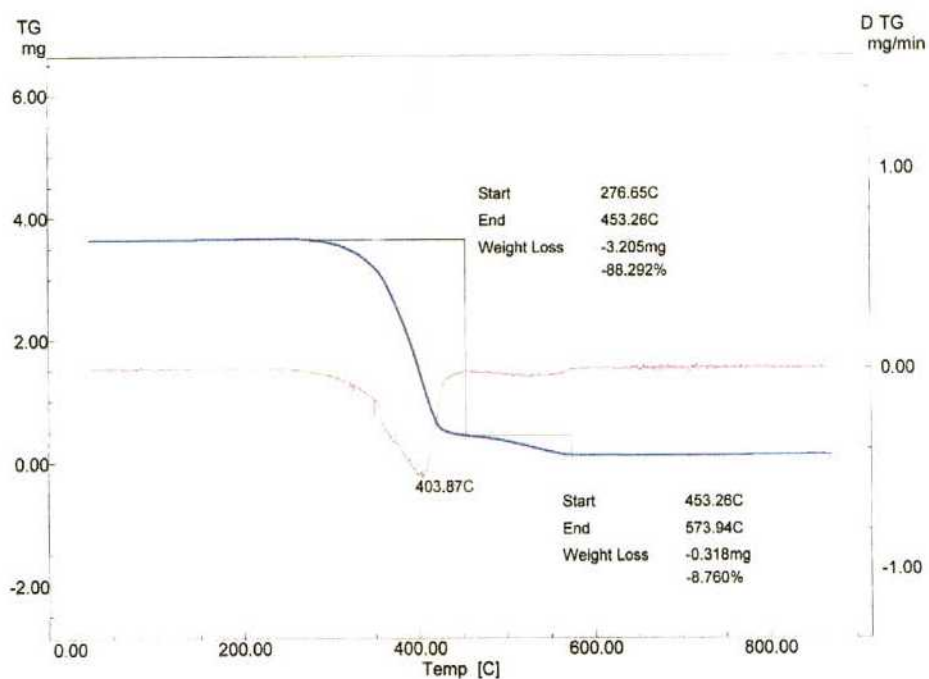


Figura 5.4: Termogravimetría de PCL. La curva azul corresponde a TG y la curva roja corresponde a DTG.

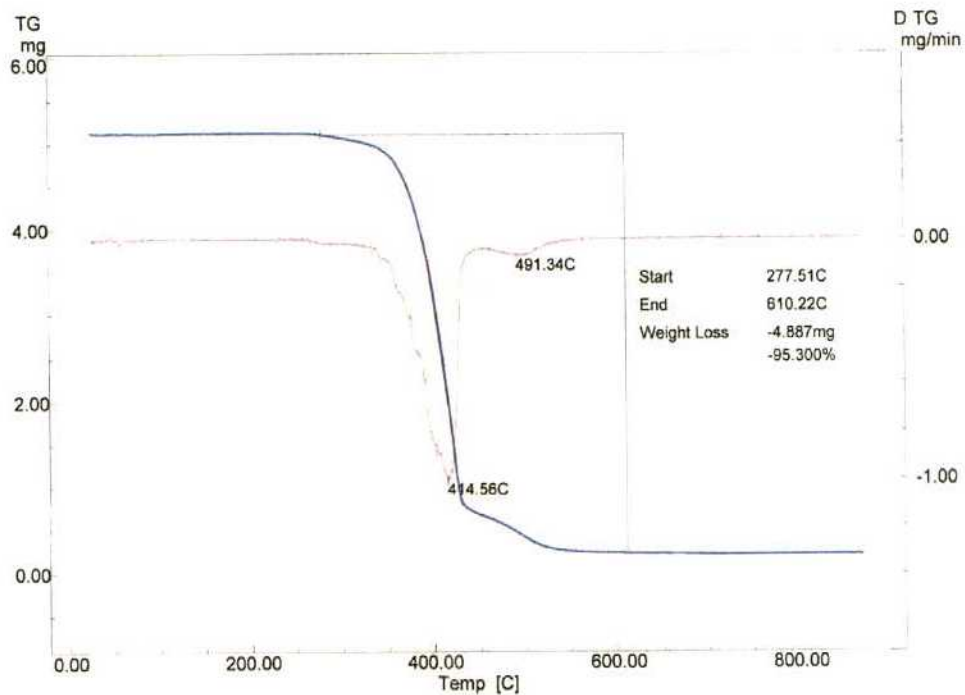


Figura 5.5: Termogravimetría de PCLNa. La curva azul corresponde a TG y la curva roja corresponde a DTG.

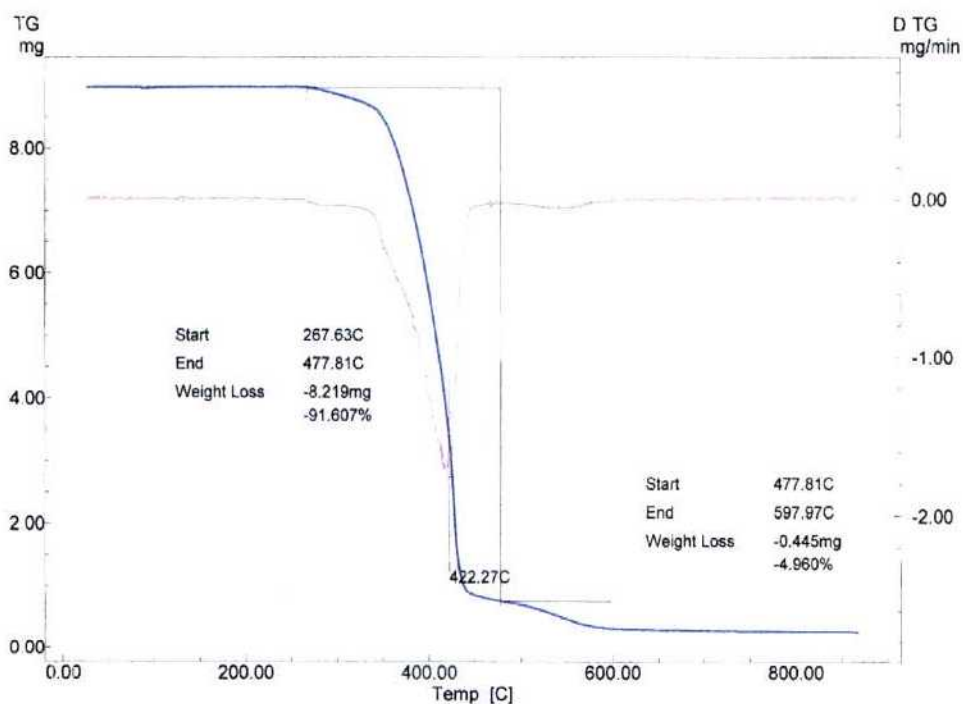


Figura 5.6: Termogravimetría de PCL30B. La curva azul corresponde a TG y la curva roja corresponde a DTG.

Tabla 5.3: TG de PCL y compuestos de PCL

	DTG $T_{\text{máximo}} (^{\circ}\text{C})$
PCL	404
PCLNa	415
PCL30B	422

En las curvas obtenidas a partir de la derivada de primer orden, DTG, se observa que la presencia de la montmorillonita aumenta la temperatura correspondiente al máximo del pico de DTG, correspondiente a la máxima velocidad de degradación. En la Tabla 5.3 se resumen los valores determinados en los ensayos de TG. Se observa que PCL30B posee mayor estabilidad térmica que PCL y PCLNa, corroborando lo observado en la medición de OOT.

5.3.2. Estudio de la estructura por DRX y MET

Los espectros de DRX obtenidos para PCLNa y Na-M se presentan en la Figura 5.11. Se puede observar a bajos valores de 2θ un corrimiento leve de la reflexión correspondiente a la familia de planos (001) en PCLNa respecto de Na-M.

De acuerdo a la ley de Bragg, esa diferencia se relaciona con un salto de 1,18 nm a 1,34 nm en la distancia de intergaloría, lo cual podría deberse a una leve o baja intercalación del polímero, o podría estar vinculado a la presencia de humedad durante la etapa del procesamiento. Esta última explicación se encuentra reforzada cuando se observa que no hay cambios en la forma de la reflexión (001) en PCLNa respecto a Na-M y la intensidad de la reflexión en el compuesto es aún apreciable (comportamiento observado también por Ludueña y col, 2011).

Por otro lado, Lepoittevin y col (2003) reportaron intercalación en nanocompuestos de PCLNa, obtenidos a partir de un concentrado de Na-M en PCL (fabricado por el proceso de polimerización de PCL *in situ*) y PCL mezclados en estado fundido a 130°C.

Se observa en PCL30B (Figura 5.12) que el pico correspondiente a la reflexión de los planos (001) tiene una menor intensidad y un marcado ensanchamiento con respecto a 30B-M, tal como se observó en el compuesto PHB30B. Vaia y Giannelis (1997) explican que este comportamiento se debe a

la disminución en el grado de coherencia de las laminillas de arcilla, lo que es característico de un sistema con menos orden. Resultados similares se reportan en nanocompuestos de PCL con 5% de Cloisite30B (Lepoittevin y col, 2002; Ludueña y col, 2011).

Las diferencias que se observan en los espectrogramas de DRX de los compuestos de PCL pueden atribuirse a una mejor interacción entre el polímero y la montmorillonita orgánicamente modificada, lo que permite obtener una mejor dispersión a escala nanométrica y una mejor intercalación / exfoliación de 30B-M en la matriz de PCL, generando un nanocompuesto.

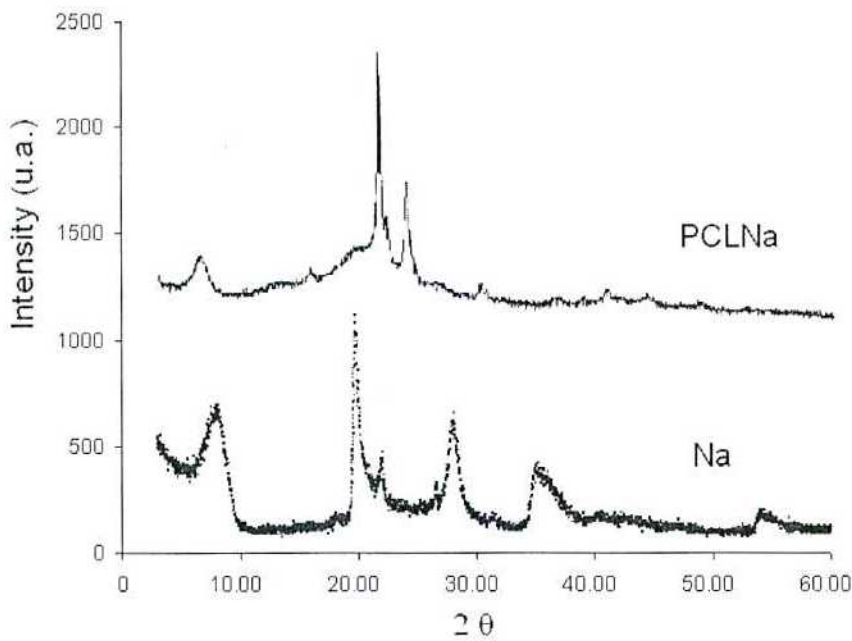


Figura 5.11: Difractogramas de PCLNa y Na-M.

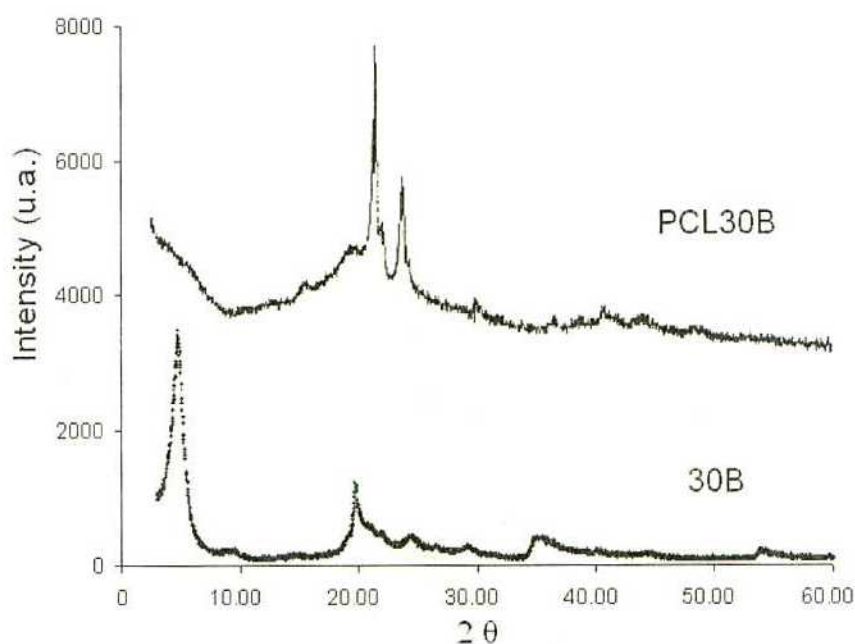


Figura 5.12: Difractogramas de PCL30B y 30B-M.

Las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión, MET, de los compuestos se presentan en la Figura 5.13. Para el compuesto PCLNa se pueden observar aglomerados de la arcilla (Figura 5.13a). La Figura 5.13b, correspondiente a una imagen del compuesto PCL30B, muestra una estructura con mayor distribución y dispersión de partículas y de menor tamaño, con algunos aglomerados, pequeños comparados con los observados en PCLNa. Debido a las características de las muestras no se pudieron obtener láminas lo suficientemente delgadas que hubiera permitido observar a mayores aumentos, en las condiciones de operación del MET utilizadas.

Las imágenes de MET están de acuerdo con la información obtenida de los espectros de DRX. La modificación orgánica en 30B-M permite una mejor dispersión de las laminillas de MMT en la matriz de PCL, llegando a nivel nanoscópico, respecto de la montmorillonita sódica o natural (Na-M).

La dispersión lograda de 30B-M y su mejor intercalación en PCL30B respecto a PCLNa, puede explicar la mejora en la estabilidad térmica observada. Esta mejora en la estabilidad térmica de la policaprolactona mediante nanocompuestos también fue observada por Wu y col (2009) pero en compuestos de PCL con 4% de montmorillonita sódica, obtenidos por solución, utilizando N,N-dimetilformamida (DMF) como dispersante. En este caso, el método de obtención en solución permite que la arcilla sódica presente una buena dispersión e intercalación que permite lograr una mejora en la estabilidad térmica respecto de la PCL, tal como se muestra en el sistema de estudio de este trabajo de tesis. Esta mejora en la estabilidad térmica ha sido reportada además por Tasdelen (2011), en compuestos en los que se une químicamente la PCL a la montmorillonita, mediante un método que se encuentra dentro de los denominados "*click chemistry*", caracterizados por su alta especificidad, que permite una excelente intercalación y exfoliación de la arcilla.

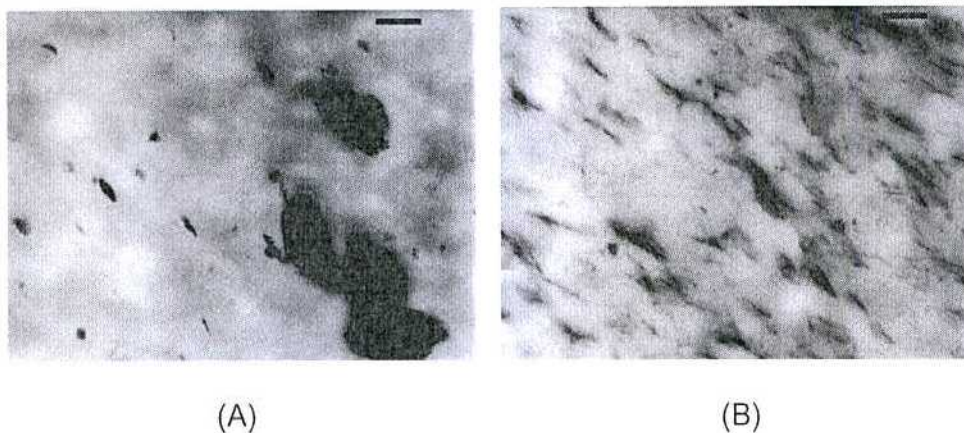


Figura 5.13: Imágenes de MET. (A) PCLNa; (B) PCL30B (en la parte superior derecha, barra negra = 0,6 μm).

5.3.3. Comportamiento frente al fuego

La evaluación del comportamiento frente al fuego fue realizado por el mismo procedimiento utilizado para los compuestos de PHB/arcilla desarrollado en el capítulo 4. Se prepararon probetas de PCL, PCLNa y PCL30B para ser expuestas en el ensayo de comportamiento a la llama.

Las probetas de PCL y PCLNa presentaron un goteo de material fundido y en llamas, hasta que la combustión de las mismas fue completa. Sin embargo, las probetas PCL30B no presentaron goteo a pesar de encontrarse en combustión. Un comportamiento similar fue observado para nanocompuestos de PCL (Lepoittevin y col, 2002), en nanocompuestos de poliuretano (Berta y col, 2006) y en nanocompuestos de PHB, tal como se documentó en el Capítulo 4 del presente trabajo de tesis. En las Figuras 5.14, 5.15 y 5.16 se muestran fotografías de los materiales durante el ensayo. Luego del ensayo, las probetas de PCL30B mantienen integridad estructural. En la Figura 5.16 se presenta una imagen de las probetas de PCL30B donde se pueden observar el aspecto antes y después del ensayo de fuego.

La diferencia en el comportamiento frente al fuego observado para PCL30B comparado con PCL y PCLNa puede ser explicada a partir de la formación de una red como consecuencia de la percolación de las laminillas de 30B-M, que contribuye a mantener la integridad estructural del compuesto; mientras que para PCLNa, el mayor tamaño de las partículas de la arcilla de sodio y la presencia de tactoides no permiten llegar a la percolación y, por ende, a la formación de una red.

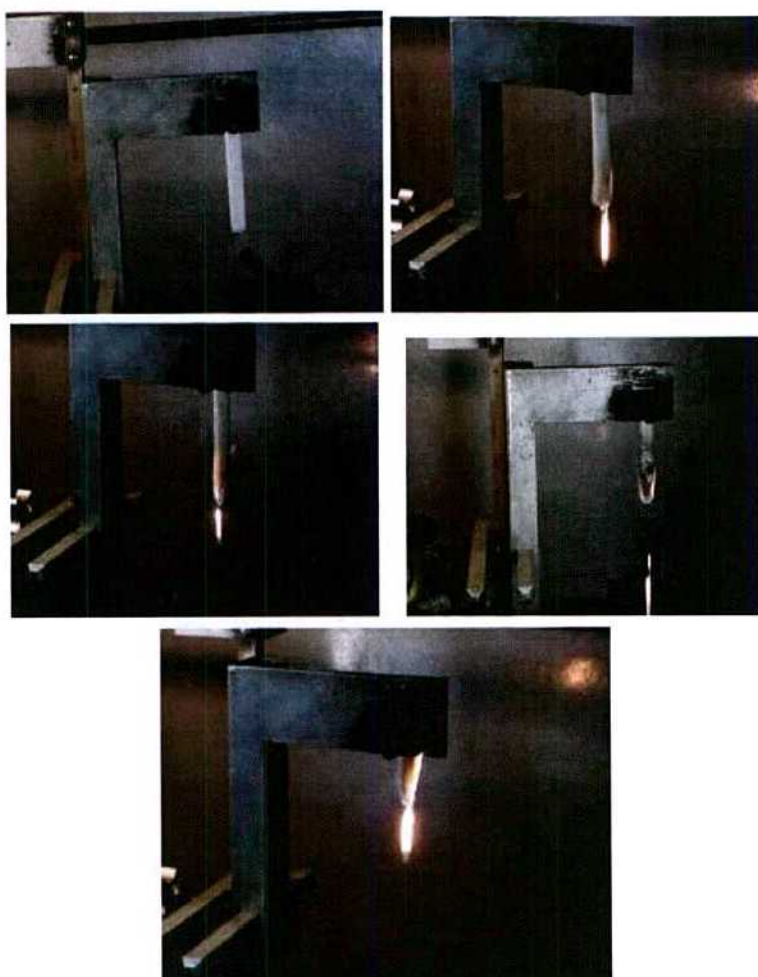


Figura 5.14: Ensayo de comportamiento a la llama de PCL.

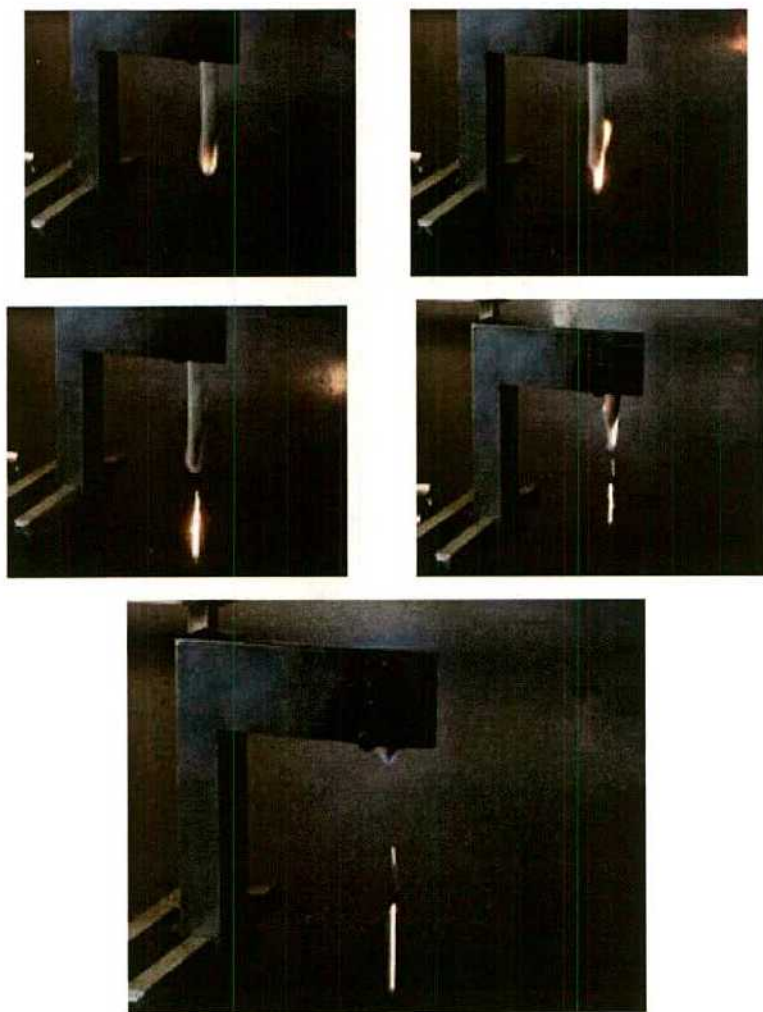


Figura 5.15: Ensayo de comportamiento a la llama de PCLNa.

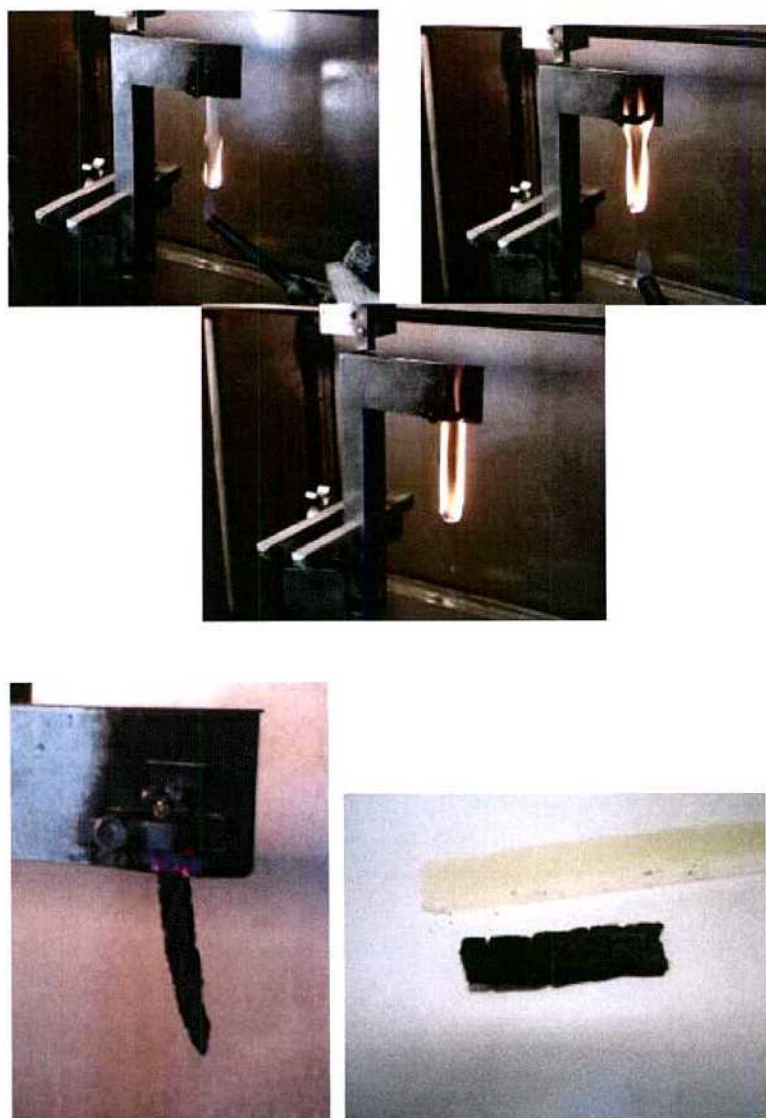


Figura 5.16: ensayo de comportamiento a la llama de PCL30B y probetas antes y luego del ensayo de fuego.

5.3.4. Propiedades Mecánicas

Se evaluaron las propiedades mecánicas en tracción de PCL y los compuestos PCLNa y PCL30B. Los valores determinados a partir de las curvas tensión-deformación de módulo elástico en tracción o módulo tensil, resistencia máxima en tracción y elongación a la rotura se presentan en la Tabla 5.4.

Tabla 5.4: Propiedades mecánicas de PCL y compuestos de PCL

	Módulo tensil [MPa]*	Resistencia máxima [MPa]*	Elongación a rotura [%]*
PCL	449 (17)	39,0 (5,9)	544 (91)
PCLNa	566 (34)	38,5 (5,2)	513 (77)
PCL30B	743 (89)	26,2 (5,4)	374 (85)

*Promedio (desvío estandard)

Se observa un aumento en el módulo tensil en los compuestos respecto de PCL (65% para PCL30B y 25% para PCLNa). La mejor dispersión e intercalación/exfoliación de la arcilla 30B-M podría explicar este hecho, que también fue observado por otros autores (Pavlidou y Papaspyrides, 2008; Labidi y col, 2010; Diamini y col, 2011). Labidi y col (2010) reportan un aumento de 100% en el módulo elástico a la tracción en compuestos de PCL con 5% de Cloisite30B preparado mediante un proceso de extrusión.

La PCL es un polímero que se comporta de manera dúctil con una gran capacidad de deformación (544% de elongación a rotura). El agregado de arcilla reduce la capacidad de elongación en un 6% y 30% para Na-M y 30B-M, respectivamente. Sin embargo se observa, contrariamente a lo esperado, una disminución de la resistencia mecánica en el compuesto PCL30B respecto de

PCL e incluso PCLNa. Una tendencia similar en el comportamiento mecánico para nanocompuesto de PCL fue reportada por otros investigadores (Leppoitevin y col, 2002; Ludueña y col, 2011; Diamini y col, 2011).

La imagen de microscopía de transmisión del compuesto PCL30B muestra la dispersión lograda, responsable del aumento en el módulo tensil, pero de acuerdo con lo propuesto por Pavlidou y Papaspyrides (2008), la relación exfoliación/intercalación no sería lo suficientemente grande para generar un aumento en la resistencia mecánica del compuesto respecto de los valores obtenidos para PCL, similar a lo comentado en el Capítulo 4 donde se estudiaron compuestos de PHB.

Nuestros resultados indican que el nanocompuesto obtenido PCL30B combina rigidez y buena ductilidad, que son requerimientos deseados para aplicaciones como por ejemplo material para envases.

Se observó un efecto óptico interesante en las probetas de PCL y los compuestos del PCL luego de realizar los ensayos mecánicos de tracción. Las probetas de PCL, luego del ensayo, son películas transparentes (Figura 5.17a), probablemente debido a la ruptura de la estructura cristalina presente y la formación de una nueva estructura de cristales lo suficientemente pequeños tal que no dispersan la luz. Por otro lado, las probetas traccionadas de PCLNa presentaron un color blanco (Figura 5.17b), en tanto que las probetas de PCL30B son películas transparentes con pequeñas zonas de color blanco (Figura 5.17c).

Se realizó un análisis térmico de las probetas antes y después del ensayo de tracción. Se observó un descenso en el porcentaje de cristalinidad en las probetas traccionadas de PCL y los compuestos, pero no se observaron cambios en las temperaturas de fusión. Como la temperatura de fusión en polímeros está relacionada, entre otros factores, con el espesor de los cristales (Young y Lovell, 1991), puede considerarse que la PCL y los compuestos luego de ser traccionados presentan tamaños de cristales similares, de acuerdo a lo observado por DSC. Por lo tanto, las diferencias ópticas observadas no están relacionadas con diferencias en el tamaño de los cristales, sino que podrían estar asociadas al tamaño de las partículas de montmorillonita en los compuestos.

Para el compuesto PCLNa, que presenta pobre intercalación y dispersión, el tamaño de partícula es del orden de los micrones tal como se evidencia en las imágenes de MET, y la luz que incide en ese sistema se dispersa dando lugar a un material opaco con aspecto blanco a la vista.

El compuesto PCL30B tiene un tamaño de partícula mucho menor, del orden de los nanómetros, y una mejor dispersión que justifica la transparencia del material, al no dispersar la luz incidente, brindando un aspecto comparable al observado en PCL. Las zonas blancas observadas en PCL30B podrían estar relacionadas con que la dispersión de 30B-M en la matriz no es homogénea, dejando lugar a la presencia de partículas de mayor tamaño o aglomerados de 30B-M.

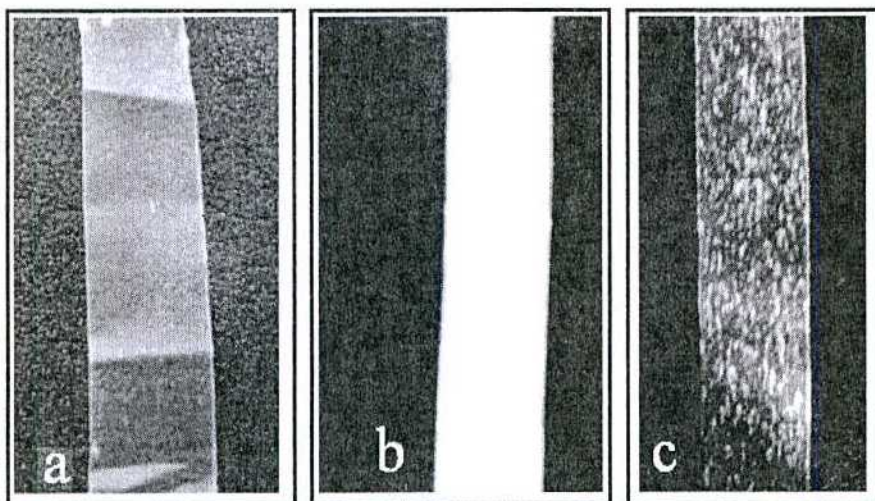


Figura 5.17: Vista de las probetas luego del ensayo de tracción: (a) PCL; (b) PCLNa; (c) PCL30B.

5.3.5. Propiedades Reológicas

El comportamiento reológico de los materiales obtenidos se estudiaron a 80°C. En la Figura 5.18 se presentan las curvas de flujo (viscosidad versus velocidad de deformación de corte). Se observan en PCL, PCLNa y PCL30B un comportamiento de "*shear thinning*", donde la viscosidad disminuye con el aumento de la velocidad de deformación.

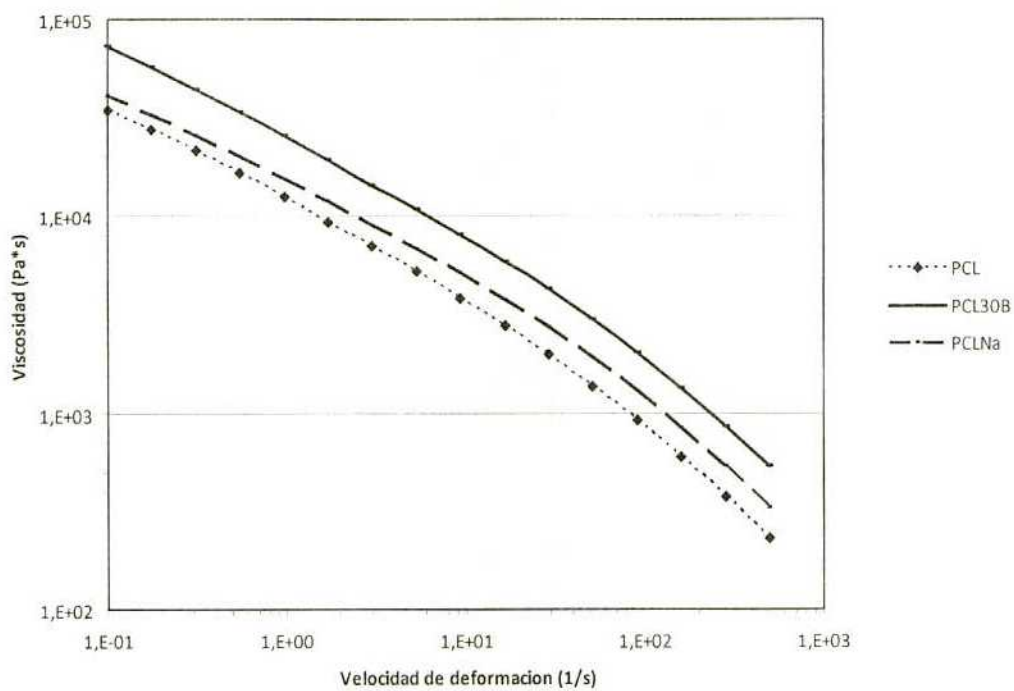


Figura 5.18: Curvas de flujo de PCL, PCLNa y PCL30B.

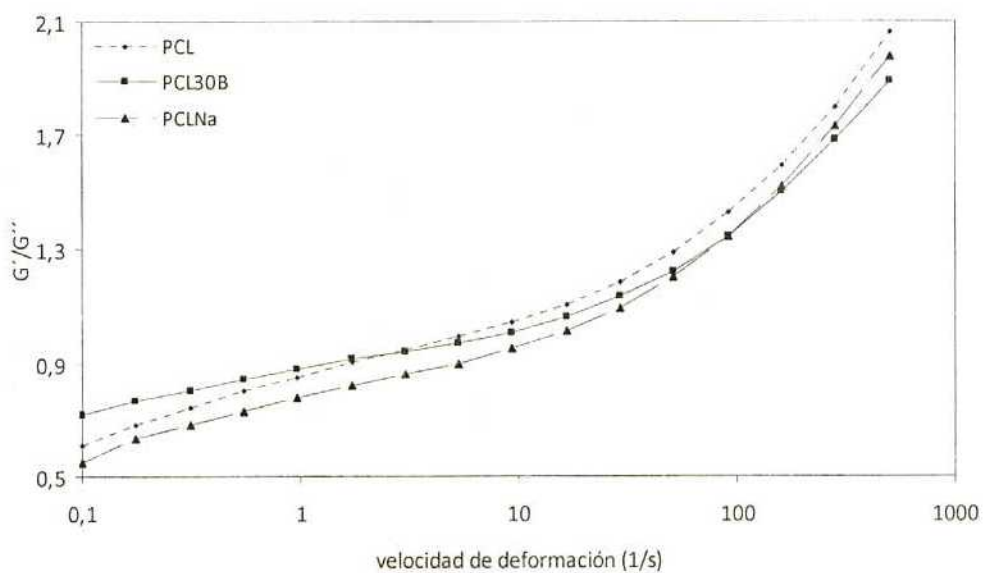


Figura 5.19: G'/G'' versus velocidad de deformación de PCL, PCLNa y PCL30B.

Los resultados muestran que los compuestos poseen una viscosidad más alta respecto de PCL, donde PCL30B posee los valores más altos. Un comportamiento similar se observa para los valores de módulo de almacenamiento y módulo de pérdida, G' y G'' respectivamente, en todo el rango de frecuencias estudiado.

En la Figura 5.19 se muestra un gráfico del cociente entre módulo de almacenamiento y módulo de pérdida (G'/G'') versus velocidad de deformación. El comportamiento observado para la relación G'/G'' con el aumento de la velocidad de deformación sigue la misma tendencia para PCL y PCLNa. Sin embargo, PCL30B presenta un comportamiento diferente. A bajas velocidades de deformación predomina el comportamiento elástico, siendo la relación G'/G'' mayor para los compuestos PCL30B respecto de PCLNa y PCL. A altas velocidades de deformación el comportamiento viscoso de PCL30B tiene mayor preponderancia, a diferencia de lo que ocurre en el compuesto PCLNa y la matriz PCL. Esto muestra que el comportamiento viscoelástico de los compuestos de PCL cambia con el tipo de montmorillonita utilizado. Este hecho podría explicarse a partir de la orientación de las laminillas de arcilla en PCL30B. A bajas frecuencias, las laminillas de 30B-M se encuentran orientadas de manera aleatoria y generan una estructura percolada en la matriz de PCL. La red de arcilla lleva a un incremento del componente elástico, que modifica el comportamiento viscoelástico del material. A altas frecuencias esa estructura se rompe, provocando un aumento más pronunciado en el cambio del módulo de pérdida, de manera de G'/G'' disminuye respecto de los valores observados para PCL y PCLNa.

5.3.6. Permeabilidad al oxígeno

En la Tabla 5.5 se presentan los valores de velocidad de transmisión de oxígeno (*Oxygen transmission rate*, OTR) y permeabilidad. Se observa una clara disminución de la permeabilidad al oxígeno cuando la montmorillonita se encuentra en la matriz de PCL, y esa disminución es aún mayor para la arcilla 30B-M, tal como se observa para el compuesto PCL30B, donde se logra una mejor dispersión e intercalación/exfoliación de la arcilla llegando a escala nanométrica, y alcanzando una disminución del valor de permeabilidad de hasta el 50%.

Tabla 5.5: valores de velocidad de transmisión de oxígeno (OTR) y permeabilidad al oxígeno de películas de PCL y los compuestos.

	OTR	Espesor	Permeabilidad
	(cm ³ /m ² /d)	(μm)	(10 ⁵ cm ³ μm/m ² /d/atm)
PCL	135	673	4,32
PCLNa	114	527	2,86
PCL30B	94	495	2,22

Nuevamente, se observa que la modificación orgánica de la arcilla utilizada influye en las propiedades del material como consecuencia de lograr una mejor interacción con la matriz polimérica, y por ende una mejor dispersión e intercalación. Un modelo que pretende explicar la disminución de la permeabilidad a partir de la estructura del compuesto, se encuentra analizando el camino libre medio que realiza un elemento en el material. En este caso, podemos considerar que PCLNa es un micro compuesto, mientras que PCL30B es un compuesto nanoestructurado, con partículas que presentan una

alta relación de aspecto. Esto genera en el material un camino tortuoso a los gases en general y al oxígeno en particular, disminuyendo de esta manera la difusión aparente. En la Figura 5.20 se muestran esquemas que representan cualitativamente la diferencia en el camino de difusión entre un material compuesto tradicional y un nanocompuesto.

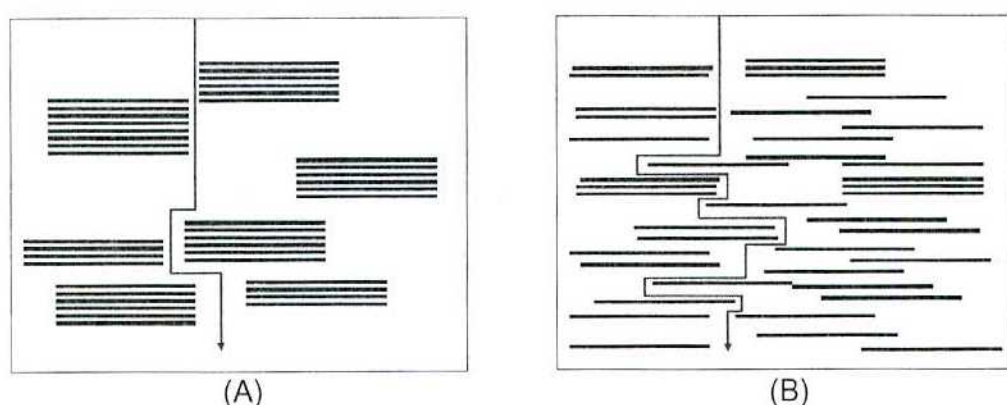


Figura 5.20: Esquemas de camino de difusión. (A) microcompuesto. (B) nanocompuesto.

Los resultados obtenidos en nuestro sistema, concuerdan con lo informado por otros autores (Myllymaki y col, 1998; Sonesson, 2003; Bordes y col, 2008). Gorrasi y col (2003) observaron también una disminución en los valores de permeabilidad al vapor de agua en nanocompuestos de PCL y montmorillonita exfoliada, respecto de compuestos microestructurados e intercalados de matriz PCL. En otros sistemas, Plackett y col (2006) reportan una disminución del 30% en los valores de permeabilidad al oxígeno en películas obtenidas en un proceso de extrusión de un material de matriz PCL/PLA y 30B-M (Plackett y col, 2006) y una disminución de hasta el 50% en películas obtenidas por el método en solución o casting.

5.4. CONCLUSIONES

Se prepararon compuestos de policaprolactona por mezclado en estado fundido en una cámara de mezclado a 100°C. Se utilizaron dos arcillas como carga, una montmorillonita natural Na-M y una montmorillonita orgánicamente modificada 30B-M.

Los resultados obtenidos por las técnicas de difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión indican que la modificación orgánica presente en 30B-M promueve una mejora en la afinidad entre la policaprolactona y la arcilla, logrando una mejor intercalación / exfoliación

El agregado tanto de la arcilla natural como la arcilla orgánicamente modificada no tiene efecto sobre las propiedades térmicas de la PCL.

El agregado de 5% de la arcilla orgánicamente modificada es responsable de un aumento significativo del módulo tensil, de la mejora en la estabilidad térmica a la oxidación, la disminución de la permeabilidad al oxígeno por la generación de un camino tortuoso y de la modificación en el comportamiento reológico.

Tanto el comportamiento reológico como el comportamiento frente al fuego del compuesto PCL30B, puede explicarse a partir de la formación de una red tridimensional, como consecuencia de la percolación de las partículas de arcilla. Esta red brinda integridad estructural al material cuando se lo somete a la acción del fuego.

Capítulo 6

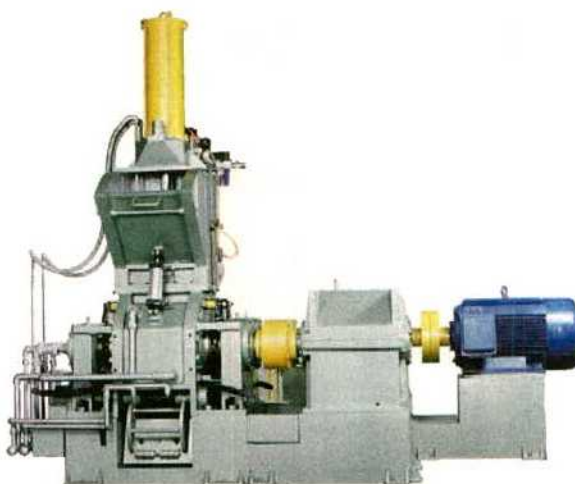
ESTUDIO DE MEZCLAS DE PHB/PCL Y MONTMORILLONITA ORGÁNICAMENTE MODIFICADA

6.1. INTRODUCCIÓN

Procesamiento de polímeros en planta piloto

En la industria plástica actual existen varias tecnologías para el procesamiento de materiales termoplásticos que pueden involucrar principalmente dos grupos de equipamiento: mezcladores discontinuos y mezcladores continuos.

Los mezcladores discontinuos o también llamados mezcladores internos por lotes, como por ejemplo los mezcladores Banbury (Figura 6.1) o Brabender (Figura 6.2) son el tipo más antiguo de dispositivos de mezclado empleados en el procesamiento de polímeros. Actualmente se utilizan ampliamente en la industria del procesamiento de compuestos y formulaciones, tanto en materiales plásticos como en compuestos de caucho.



<http://www.topmachinebiz.com/product/243333/Banbury-Internal-Mixer.htm> (26/07/11)

Figura 6.1: Mezclador discontinuo tipo Banbury.

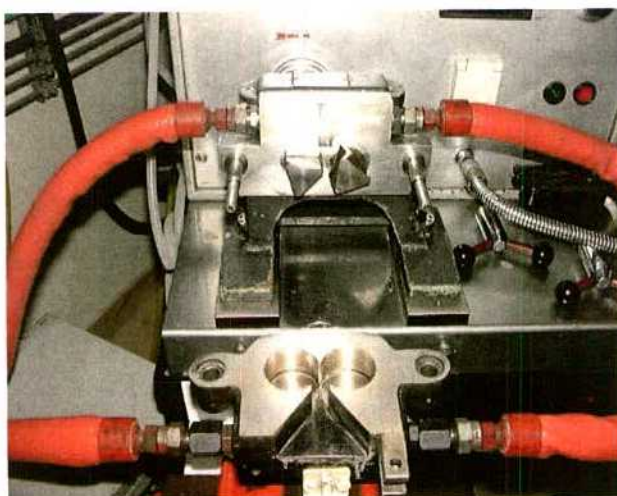


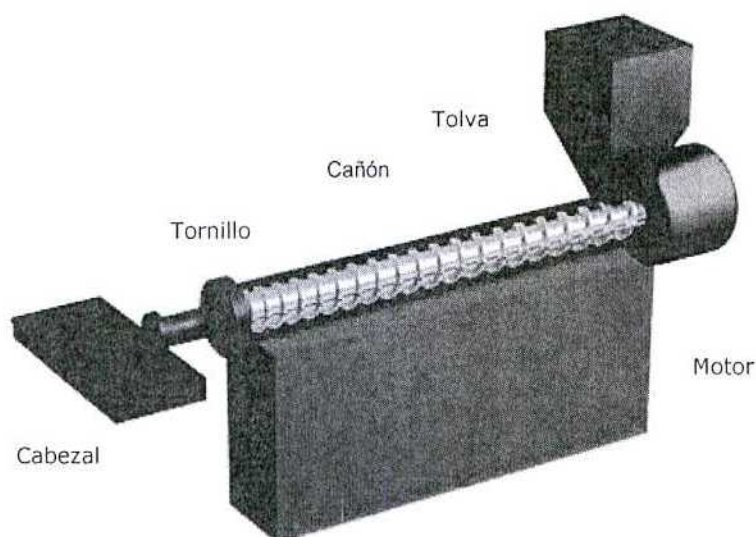
Figura 6.2: Cámara de mezclado discontinuo Brabender

En el grupo de los mezcladores continuos, la extrusora es indiscutiblemente el equipo más importante de la industria de transformación de polímeros. En este tipo de proceso, cuando el material es extrudado se lo empuja o fuerza a pasar por una abertura o restricción, en donde adquiere una determinada forma (Rauwendaal, 2001).

El funcionamiento del equipo se puede resumir en las siguientes etapas elementales:

- Transporte de sólidos particulados (en tolvas o conductos)
- Plastificación
- Transporte de material fundido
- Flujo de presión en restricciones

En la realidad casi todas estas operaciones elementales están incluidas en los distintos procesos de transformación de polímeros. En la Figura 6.3 se muestra un esquema de una extrusora de plásticos.



http://content.answers.com/main/content/wp/en/thumb/b/be/400px-Extruder_with_sheet_die.jpg
(01/04/2008)

Figura 6.3: Esquema de una extrusora.

El motor es el elemento cuya función es mover el tornillo dentro del cañón o camisa. Está compuesto por el motor en sí, más un acople lo suficientemente grandes para proporcionar un movimiento circular de

velocidad variable, con altos niveles de esfuerzo y presiones. El motor puede ser de dos tipos: eléctrico o hidráulico. El motor eléctrico debe poseer características de gran capacidad para aplicar torque y trabajar a velocidades lentas.

El cañón o camisa es el elemento externo que rodea al tornillo extrusor, el cual tiene varias funciones: ayuda al transporte del polímero resina junto con el tornillo y promueve el calentamiento de los gránulos o *pellets* hasta su plastificación, por medio del calor generado por esfuerzos de fricción, también llamado calor viscoso. Para variar la temperatura del cañón, se utilizan resistencias eléctricas, pero además se colocan ventiladores cuya función es soplar aire a la superficie para disminuir la temperatura si ésta llegara a subir demasiado.

Para controlar la temperatura del cañón existen termocuplas conectadas a dispositivos controladores de temperatura cuya función es mantener la temperatura constante, haciendo funcionar las resistencias o los ventiladores según sea necesario. La función de estos elementos calefactores es mantener en las distintas zonas el calor viscoso generado.

El tornillo es el elemento móvil del cañón, una de las partes más importantes ya que contribuye a realizar las funciones de transportar, calentar, plastificar o fundir y mezclar el material polimérico termoplástico. La forma y dimensiones del tornillo son elementos básicos para el buen desempeño de la extrusora debido a que éstos determinan la capacidad de

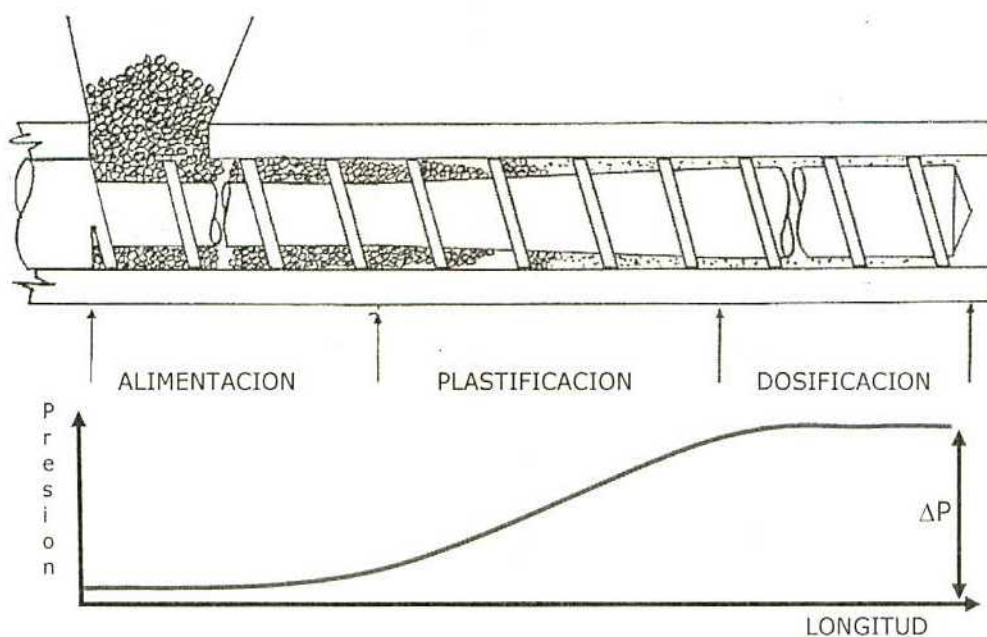
plastificación (kg/h) y el tipo de material a utilizar. El diámetro del tornillo es el que indica cuánto plástico es posible transportar de un extremo a otro.

El tornillo (Figura 6.4) generalmente tiene tres zonas:

- alimentación,
- transición o plastificación o compresión y,
- dosificación o bombeo.

La zona de alimentación es donde entra el polímero en estado sólido, en forma de gránulos o *pellets*. En la zona de transición es donde se produce la plastificación del polímero, o sea el pasaje del estado sólido al estado líquido. La sección de dosificación es la parte del tornillo donde el material en estado fundido se homogeniza en viscosidad y temperatura, es presurizado y conducido hacia la zona del cabezal.

El cabezal de la extrusora es la herramienta que va unida a la salida del cañón, y su función es dar la forma al polímero en estado fundido de acuerdo al producto que se desea realizar. Este puede ser por ejemplo de sección circular con un diámetro pequeño, tal de obtener un extrudado que luego se corta en forma de pequeños cilindros, denominados *pellets* o gránulos. Puede ser también de sección plana, utilizado para la obtención de láminas, en un proceso denominado extrusión plana.

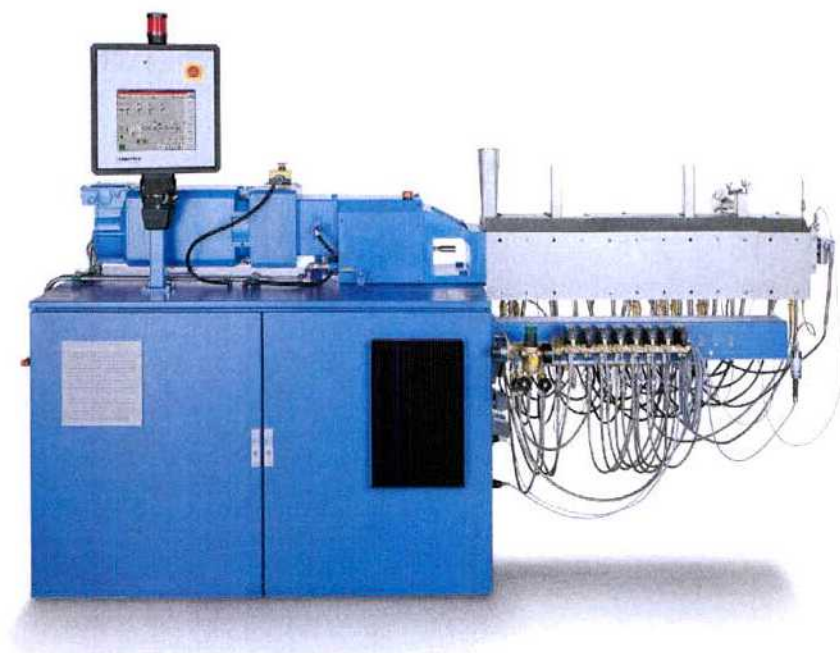


<http://www.tecnomaq.com.mx/fotos/4-extrusor.jpg> (03/04/08)

Figura 6.4: Tornillo de extrusión y gráfico de presión versus distancia desde la tolva hacia el cabezal.

Las extrusoras pueden ser de un solo tornillo, denominadas extrusoras monotornillo, o de dos tornillos, denominadas extrusoras doble tornillo. Estas últimas son consideradas como mezcladores continuos de alta eficacia, debido a que permiten la generación de altos esfuerzos de corte, logrando una excelente dispersión de los componentes a mezclar. En algunos casos este tipo de extrusoras se caracterizan por la versatilidad dada a través del diseño de tornillos modulares, con diferentes secciones o elementos cambiables, tal que permite un diseño adecuado para cada aplicación. Estas características hacen que este tipo de extrusora sea el equipamiento más utilizado para la obtención de formulaciones, materiales compuestos o

mezclas de polímeros. En la Figura 6.5 se muestra una imagen de un equipo doble tornillo, como el utilizado en este trabajo.



http://konsens-archiv.de/coperion/coperion_2004-0502-e.htm (25/10/11)

Figura 6.5: imagen de una extrusora doble tornillo Werner & Plfeiderer ZSK25 WLE.

La filosofía del diseño de las extrusoras doble tornillo se puede resumir en los siguientes puntos (Rauwendaal, 1991):

- Incorporar y homogeneizar aditivos sin someter al material a temperaturas cercanas a la degradación.
- Generar altas tensiones de corte para favorecer la dispersión de pigmentos, cargas o refuerzos.
- Homogeneizar dos o más materiales de viscosidades diferentes, disminuyendo la estratificación final del material.
- Proveer una historia termomecánica uniforme en el material generado.
- Tener un control preciso sobre el proceso de mezclado.

Materiales Compuestos - Formulación de Polímeros

Las tecnologías modernas de producción requieren el desarrollo de materiales con combinaciones de propiedades que no pueden obtenerse a partir de materiales convencionales. De esta necesidad surgen los materiales compuestos, que son sistemas integrados por dos o más constituyentes, donde generalmente una matriz continua rodea a una fase dispersa que es la que soporta el esfuerzo mecánico impuesto al material.

En los capítulos anteriores se han estudiado mezclas de PHB/PCL y nanocompuestos PHB/30B-M y PCL/30B-M, donde las matrices son fases homogéneas. En este punto resulta de interés estudiar qué efecto produce la presencia de 30B-M en las mezclas PHB/PCL, que es el objetivo del presente capítulo. Para ello, las mezclas PHB/PCL modificadas por el agregado de arcilla orgánicamente modificada serán procesadas por un proceso discontinuo y un proceso continuo.

Mezclas poliméricas modificadas con arcillas

El efecto del agregado de arcillas sobre la morfología de mezclas inmiscibles se encuentra bien documentado. La morfología de las mezclas es modificada por la incorporación de las arcillas, que pueden actuar como emulsificantes, disminuyendo el tamaño de la fase dispersa (Fang y col, 2007; Filippone y col, 2008; Filippone y col, 2010), o como un promotor de coalescencia de acuerdo con lo publicado por Wu y col (2006), quienes estudiaron el efecto del agregado de una arcilla orgánicamente modificada en mezclas de polibutilentereftalato (PBT) y polietileno (PE).

Fang y col (2007) reportaron la presencia de arcilla organofílica en la interfase de una mezcla inmiscible de policaprolactona y polioxidoetileno, y remarcaron el efecto emulsificante de la misma. Filippone y col (2008) estudiaron mezclas de polietileno de alta densidad y poliamida 6 reforzados con arcillas modificadas, concluyendo que las arcillas orgánicamente modificadas actúan como compatibilizantes pero no de la manera clásica, es decir que modifican la morfología pero no son promotoras de adhesión superficial.

Martins y col (2009) estudiaron el efecto del agregado de arcillas comerciales orgánicamente modificadas, Cloisite20A y Cloisite30B, en mezclas de polipropileno y EVA. Los autores reportaron que las arcillas residen en la fase de EVA principalmente y en la interfase, adjudicando las variaciones de las propiedades mecánicas a la estrategia procesamiento, a partir del cual se obtiene el compuesto, que influye en la morfología que adoptan las arcillas en el material.

Filippone y col (2010) estudiaron el efecto del agregado de la arcilla comercial Cloisite15A en mezclas de poliamida 6 y polietileno de alta densidad y mostraron que la arcilla seleccionada se ubica preferentemente en la fase de poliamida 6 y que el tamaño de fase dispersa disminuye conforme aumenta el contenido de arcilla en la mezcla.

Se encuentran trabajos en donde se muestra que, además de los cambios en la morfología, la presencia de la arcilla intercalada y/o exfoliada puede

modificar las propiedades mecánicas, la estabilidad térmica, la permeabilidad a los gases y la inflamabilidad de las mezclas de polímeros (Wang y col, 2003; Chen y col, 2005; Zhenyang y col, 2007).

Objetivo

El objetivo de este capítulo es estudiar el efecto del agregado de la arcilla 30B-M en mezclas PHB/PCL, analizando morfología y propiedades térmicas de los materiales obtenidos en un proceso discontinuo (mezclador discontinuo) y en un proceso continuo (extrusora doble tornillo).

Se seleccionaron como sistemas de estudio tres composiciones que representan las diferentes morfologías observadas en estas mezclas:

- Matriz dúctil de PCL con fase dispersa de PHB: mezcla PHB/PCL 20/80
- Morfología co-continua: mezcla PHB/PCL 50/50.
- Matriz frágil de PHB con fase dispersa de PCL: mezcla PHB/PCL 75/25

Las mezclas y compuestos se denominarán a lo largo del capítulo de la siguiente manera:

20/80/0, mezcla PHB/PCL 20/80 sin el agregado de montmorillonita,

50/50/0, mezcla PHB/PCL 50/50 sin el agregado de montmorillonita,

75/25/0, mezcla PHB/PCL 75/25 sin el agregado de montmorillonita,

20/80/5, mezcla PHB/PCL 20/80 con el agregado de 5% (m/m) de 30B-M,

50/50/5, mezcla PHB/PCL 50/50 con el agregado de 5% (m/m) de 30B-M,

75/25/5, mezcla PHB/PCL 75/25 con el agregado de 5% (m/m) de 30B-M.

Para el procesamiento de las mezclas y sus compuestos por un proceso discontinuo se trabajó en mezclador discontinuo Brabender. La obtención de las mezclas por un proceso continuo se realizó utilizando una extrusora doble tornillo Werner & Pfleiderer ZSK25.

A fin de evaluar el efecto del agregado de la arcilla orgánicamente modificada a las mezclas, se estudió la morfología por MEB y MET y el comportamiento térmico por DSC de los materiales obtenidos por los dos procesos.

Los gránulos obtenidos en la extrusora doble tornillo serán utilizados, en la etapa final de este trabajo, para la obtención de películas por extrusión plana de las mezclas y sus compuestos (Capítulo 7).

6.2. PARTE EXPERIMENTAL

6.2.1. Materiales

Los materiales utilizados fueron:

- PHB homopolimero Biocycle 1000 Lote 122 (PHB Industrial, Brasil)
- PCL CAPA FB 100 (Solvay Caprolactones; hoy Perstorp Caprolactones, Reino Unido).
- Montmorillonita orgánicamente modificada, Cloisite30B, 30B-M (Southern Clay Products, EE.UU.).

Los materiales fueron secados en estufa previo a su utilización (PHB y 30B-M a 80°C durante 3 horas y la PCL a 40°C durante 4 horas).

6.2.2. Métodos de caracterización

Microscopía electrónica de barrido

La morfología se estudió mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) (microscopio SEM Philips 505). Las observaciones se realizaron en superficies de fractura frágil, generadas en condiciones criogénicas, de probetas obtenidas por termocompresión a 180°C de 5 mm x 12 mm de sección y 55 mm de largo.

A partir de las fotos obtenidas por MEB, se midieron tamaños de partícula utilizando un procesador de imágenes Image Tool 3.0.

Índice de fluidez

Se determinó el índice de fluidez de todos los materiales obtenidos en extrusora doble tornillo, siguiendo los lineamientos de la norma ASTM D1238 en la condición 190°C/2,16kg.

Microscopía electrónica de transmisión

Se tomaron imágenes de microscopía electrónica de transmisión (MET) en un equipo Jeol 100 – CX, operado a 100kV. Se prepararon láminas delgadas de aproximadamente 60 nm de espesor para el MET, con un crioultra micrótomo Leica UST operado a -70°C para las muestras y a -120°C para la cuchilla diamantada.

Difracción de rayos X

Se tomaron los espectros de difracción de rayos X con un difractómetro Philips 3020. Las condiciones de operación fueron las siguientes: 40kV y 30mA, radiación correspondiente a la línea K α del cobre ($\lambda = 1,54\text{\AA}$), filtro de níquel. Se colectaron datos de 2θ desde 1,5° hasta 20°, con un ancho de paso de 0,02° y un tiempo de conteo de 2 segundos por paso. Las muestras fueron preparadas a partir de láminas obtenidas en un proceso de moldeo por termocompresión en una prensa calefaccionada a 180°C.

Análisis térmico por calorimetría diferencial de barrido

Las propiedades térmicas se analizaron con un calorímetro diferencial de barrido Mettler 822e/500/1473.

Se realizaron análisis dinámicos, con rampas de calentamiento y enfriamiento, con el objetivo de estudiar las transiciones térmicas de las mezclas y sus respectivos compuestos. Las condiciones de las corridas de DSC fueron las siguientes:

- Primera corrida de calentamiento desde 25°C hasta 200°C con una rampa de calentamiento de 10°C/min. Luego se mantuvieron las muestras a 200°C durante 2 minutos, con el objetivo de borrar la historia termo – mecánica de las mezclas.
- Enfriamiento desde los 200°C hasta 0°C con una rampa de 10°C/min.
- Segunda corrida de calentamiento desde 0°C hasta 200°C con una rampa de calentamiento de 10°C/min.

Para la determinación del porcentaje de cristalización se tomaron como valores de calor de solidificación/fusión, ΔH_0 , de un cristal de PCL 139,5J/g (Lepoittevin y col, 2002) y para el cristal de PHB 146J/g (Bibers y col, 1999).

6.3. OBTENCIÓN DE LOS COMPUESTOS

6.3.1. *Procesamiento en mezclador discontinuo*

Para la obtención de los compuestos con las mezclas seleccionadas, se trabajó con un mezclador discontinuo Brabender Plasticorder, con una cámara de mezclado de 30 cm³ de capacidad y muelas contrarrotantes. Los materiales fueron secados en estufa previo a su utilización (PHB y 30B-M a 80°C durante 3 horas y la PCL a 40°C durante 3 horas). Los compuestos se prepararon incorporando 5% de la montmorillonita orgánicamente modificada 30B-M.

Se fijaron la velocidad de rotación de las muelas en 80 rpm, que de acuerdo a la geometría y dimensiones de la cámara implica una velocidad de deformación máxima de 100 s⁻¹, y el tiempo de mezclado a torque constante de 5 min. La temperatura de trabajo en la cámara fue de 170°C. Las condiciones de trabajo son semejantes a las utilizadas en el Capítulo 2.

Debido a un cambio de lote en el material PHB provisto por la misma empresa, se decidió repetir las mezclas seleccionadas sin arcilla, a fin de realizar la comparación utilizando el mismo lote de materia prima.

6.3.2. Procesamiento en mezclador continuo

Para la obtención de los gránulos del compuesto PHB/PCL en un proceso continuo se utilizó una extrusora doble tornillo Werner & Plfeiderer ZSK25 WLE, Alemania (Figura 6.5). El diseño del equipo corresponde a un sistema co-rotante interpenetrado.

A continuación de la extrusora se dispuso una batea con agua para el enfriamiento del material extraído, y al final de la línea se coloca un equipo denominado peletizadora (Cisca, serie ARA, Argentina) que permite obtener, mediante una operación de corte, los gránulos. Este método de corte se conoce en la industria plástica como “corte en frío” y permite obtener gránulos de forma cilíndrica (Figura 6.6).

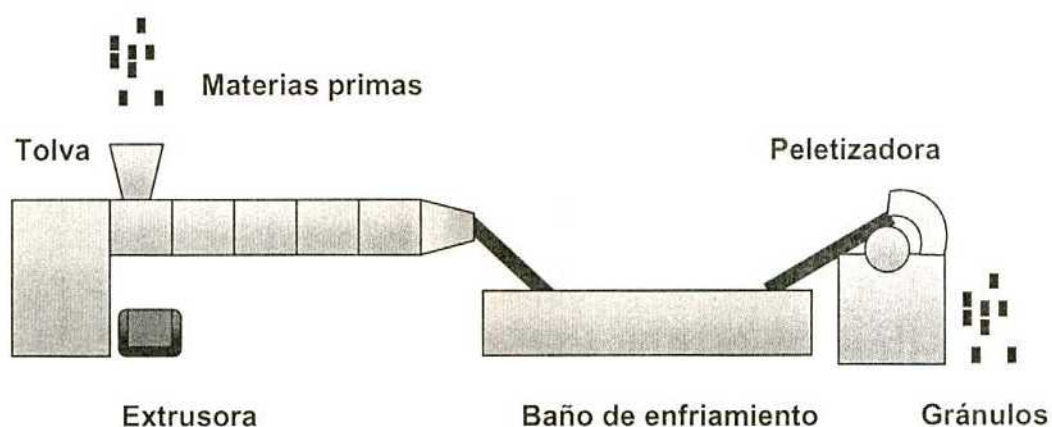


Figura 6.6: esquema de la línea de extrusión doble tornillo utilizada en la producción de gránulos.

La configuración de los tornillos utilizada en la preparación de las mezclas y compuestos es la que se encuentra esquematizada en la Figura 6.7. El

material ingresa a la extrusora por la tolva (flecha roja) y en la zona 1 se encuentran elementos de transporte, donde las partículas de polímero van incrementando su temperatura. Luego se encuentra la zona de plastificación (zona 2), en donde los materiales pasan del estado sólido al fluido con una primera estación de mezclado intensivo (zona 3). A continuación, hay una primera zona de descompresión para evacuar gases y eventual humedad (zona 4). En la zona 5 se encuentran elementos de mezclado dispersivo, en donde se generan altas sollicitaciones al corte. Luego se presenta nuevamente una zona de descompresión (zona 6), previa a los elementos de mezclado distributivo al final de la zona 7. En la zona 8 se encuentran elementos de transporte, y finalmente en la zona 9 el material mezclado, homogéneo en viscosidad y temperatura, se presuriza y es forzado a pasar por el cabezal.

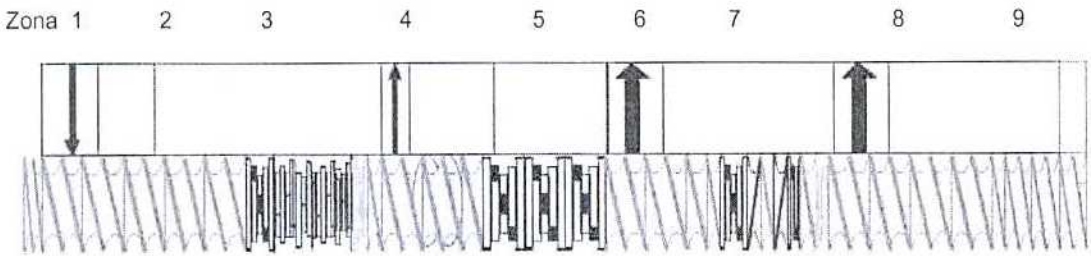


Figura 6.7: Configuración de los tornillos utilizada en la producción de las mezclas y compuestos.

A partir de los materiales provistos y las formulaciones seleccionadas se realizaron lotes de un kilogramo de cada una de las mezclas y compuestos de acuerdo a las proporciones en peso que correspondiesen. Los compuestos se prepararon incorporando 5% de la montmorillonita

orgánicamente modificada 30B-M. Las materias primas se tamborearon en seco a temperatura ambiente, previo a la extrusión.

Debido a que los componentes presentes en las mezclas son de distinta naturaleza y tamaño (por un lado los gránulos de PCL, por el otro el polvo de PHB y la arcilla 30B-M provista también como un fino polvo), se puso especial atención en la dosificación de las formulaciones en la extrusora, minimizando la probabilidad de generar segregación dentro de cada uno de los lotes y de esa manera mantener una alimentación continua y homogénea. La alimentación de la extrusora doble tornillo se realizó mediante una dosificación volumétrica tal de asegurar una velocidad de producción de dos kilogramos por hora.

El perfil de temperaturas para cada material se estableció a partir de las siguientes consideraciones:

- Generar condiciones de plastificación adecuadas para los dos polímeros involucrados, teniendo en cuenta la diferencia de temperaturas de fusión.
- Disminuir la brecha entre los valores de viscosidad de los polímeros teniendo en cuenta la susceptibilidad del PHB a la degradación térmica.
- La disminución de la temperatura en la última zona de la extrusora es debido a que se busca aumentar la viscosidad del fundido (sobre todo en los materiales de matriz PHB), de forma de mejorar la resistencia del material en estado fundido y favorecer la estabilidad del proceso durante el enfriamiento y el posterior proceso de granulado.

La mezcla 20/80/0 y su respectivo compuesto se procesaron con el siguiente perfil de temperaturas desde la tolva hacia el cabezal: 150°C, 170°C, 175°C, 180°C, 170°C, 165°C; y con una velocidad de rotación de los tornillos de 100 revoluciones por minuto.

La mezcla 50/50/0 y su respectivo compuesto se procesaron con el siguiente perfil de temperaturas desde la tolva hacia el cabezal: 150°C, 170°C, 175°C, 170°C, 170°C, 165°C; y con una velocidad de rotación de los tornillos de 100 revoluciones por minuto.

La mezcla 75/25/0 y su respectivo compuesto se procesaron con el siguiente perfil de temperaturas desde la tolva hacia el cabezal: 150°C, 170°C, 175°C, 170°C, 170°C, 160°C; y con una velocidad de rotación de los tornillos de 100 revoluciones por minuto.

En todos los casos el tiempo de residencia del material en la máquina se mantuvo en un rango comprendido entre 2 y 3 minutos.

6.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.4.1. *Evaluación de las condiciones de procesamiento en mezclador continuo*

Durante el proceso de extrusión se procedió a la inspección visual de los materiales a la salida del cabezal de la extrusora doble tornillo. El objetivo fue observar el aspecto de los materiales a través de la evaluación de la resistencia de fundido que presentan. Este tópico es de importancia debido a las operaciones posteriores que involucran el enfriamiento del fluido polimérico y el corte en la pelletizadora para obtener los gránulos.

Se verificó que la resistencia de fundido de todos los materiales disminuye a medida que aumenta la fracción de PHB presente en el material. El agregado de la arcilla no modificó de manera significativa este efecto, es decir que el comportamiento de 20/80/0 resultó similar al comportamiento de 20/80/5.

Para caracterizar este comportamiento se determinaron los índices de fluidez de los materiales. El índice de fluidez es un parámetro muy utilizado en la industria plástica para caracterizar la capacidad de fluir de las formulaciones y compuestos poliméricos termoplásticos. En la Tabla 6.1 se resumen los valores de índice de fluidez determinados en los materiales procesados, donde se puede ver que la proporción de PHB presente en la mezcla afecta al índice de fluidez de los materiales. La presencia de 5% de 30B-M en los compuestos no modifica de manera significativa la capacidad de fluir de los mismos, lo que implica que las mezclas y sus respectivos

compuestos pueden ser procesados en condiciones similares. En la Figura 6.8 se muestran los gránulos obtenidos para la mezcla 50/50/0.

Tabla 6.1: Valores de Índice de fluencia medidos en condición 190°C/2,16kg en unidades de g/10min.

Mezcla	Índice de fluidez	Mezcla +30B	Índice de fluidez
75/25/0	28	75/25/5	25
50/50/0	19	50/50/5	17
20/80/0	9,2	20/80/5	8,7

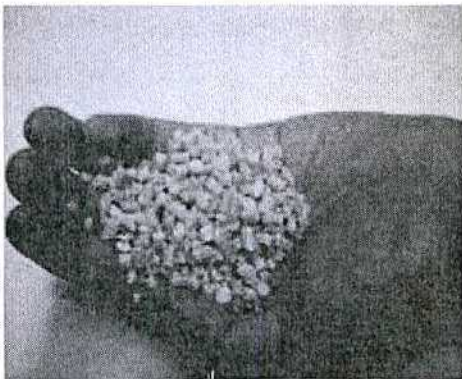


Figura 6.8: Gránulos de la mezcla PHB/PCL/30B-M 50/50/0 obtenidos en mezclador continuo.

6.4.2 Morfología

6.4.2.1. Estudio comparativo de las mezclas PHB/PCL sin arcilla según el proceso de obtención

En la Figuras 6.9, 6.10 y 6.11 se muestran comparativamente las imágenes de MEB obtenidas para las mezclas 75/25/0, 20/80/0 y 50/50/0 procesadas en mezclador discontinuo y las imágenes de MEB de las mezclas obtenidas en mezclador continuo. El estudio muestra que las mezclas de PHB y PCL, procesadas tanto en mezclador continuo o discontinuo, son inmiscibles en todas las composiciones estudiadas.

Luego del procesamiento en mezclador discontinuo, se observa para la mezcla 75/25/0 una morfología de fase dispersa esférica de PCL dentro de una matriz de PHB. En la Figura 6.9B se observan los huecos en donde se encontraban alojadas las partículas de fase dispersa de PCL, con tamaño promedio de $5,9\mu\text{m}$ de diámetro. En tanto que para 20/80/0 (Figura 6.10B) se observa la morfología inversa: fase dispersa de PHB, $1,2\mu\text{m}$ de diámetro de t promedio, en matriz de PCL. En esta composición la fase dispersa se mantiene adherida a la matriz. La mezcla PHB/PCL 50/50/0 (Figura 6.11B) presenta claramente la formación de una estructura de morfología co-continua.

Comparando las mezclas obtenidas en mezclador continuo con aquellas preparadas en mezclador discontinuo puede observarse que se obtiene para cada composición el mismo tipo de morfología. En el caso de la mezcla 75/25/0 el tamaño de la fase dispersa disminuye al procesarlo en doble tornillo ($1,6\mu\text{m}$

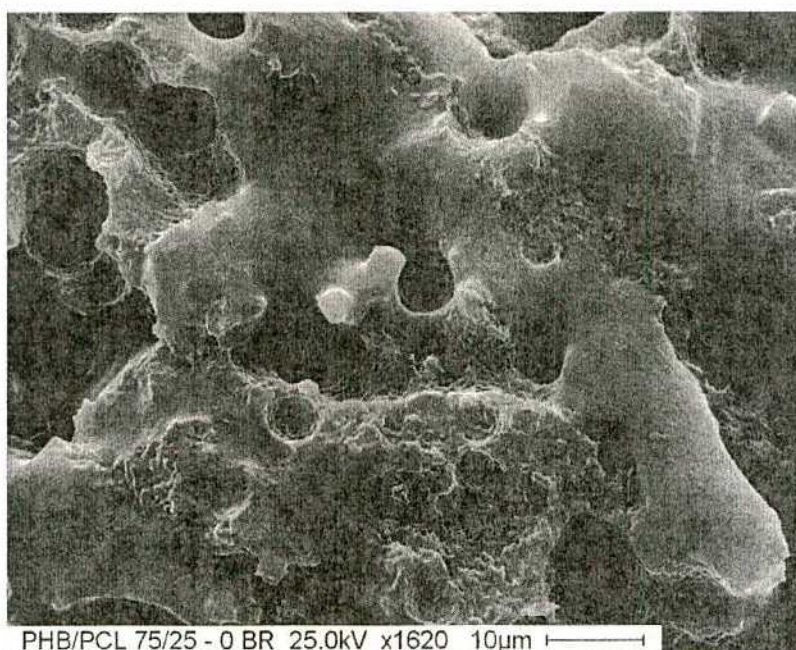
de diámetro de fase dispersa obtenido en mezclador continuo versus 5,9 μm obtenido en mezclador discontinuo), en tanto que para la mezcla 20/80/0 no se observan cambios significativos (1,5 μm de diámetro de fase dispersa obtenido en mezclador continuo versus 1,2 μm obtenido en mezclador discontinuo). El PHB tiene menor viscosidad que la PCL, y el trabajo termomecánico del mezclador continuo es mayor respecto al realizado por un mezclador discontinuo. Por lo tanto para este sistema de PHB y PCL podría considerarse que, en las condiciones de procesamiento utilizadas, el tamaño de la fase dispersa es más susceptible a los efectos del trabajo termomecánico cuando la viscosidad de la matriz es más baja que la de la fase dispersa.

En la Figura 6.11 se observa la co-continuidad de la mezcla 50/50/0 obtenida por ambos procesos. Es interesante remarcar que en la mezcla 50/50/0 procesada en mezclador continuo una de las fases se ha desprendido de la superficie, tal como ocurre en la mezcla 75/25/0. En esta última se ha explicado, en el capítulo 2 de este trabajo, que este fenómeno es consecuencia de las diferencias en las temperaturas de cristalización. Para el caso de la mezcla 50/50/0 preparada en mezclador discontinuo Brabender, no se observa en la mezcla co-continua el desprendimiento de ninguna de las fases. Sin embargo este fenómeno sí está presente en la mezcla cuando se obtiene a través de la extrusión doble tornillo. Esto podría estar relacionado con el proceso de enfriamiento que se utiliza durante el procesamiento en doble tornillo. En este proceso, el material extrudado se enfría en un baño de agua, por lo que el proceso de enfriamiento es más rápido respecto al del mezclador discontinuo, que se enfría en aire a temperatura ambiente. De acuerdo a lo

observado, el enfriamiento más rápido derivaría en una interfase sometida a esfuerzos de tracción con la subsecuente falta de adhesión y desprendimiento del material.



A



B

Figura 6.9: imágenes MEB de la mezcla 75/25/0. Fotografía superior (A) mezcla obtenida en mezclador continuo. Fotografía inferior (B) mezcla obtenida en mezclador discontinuo.

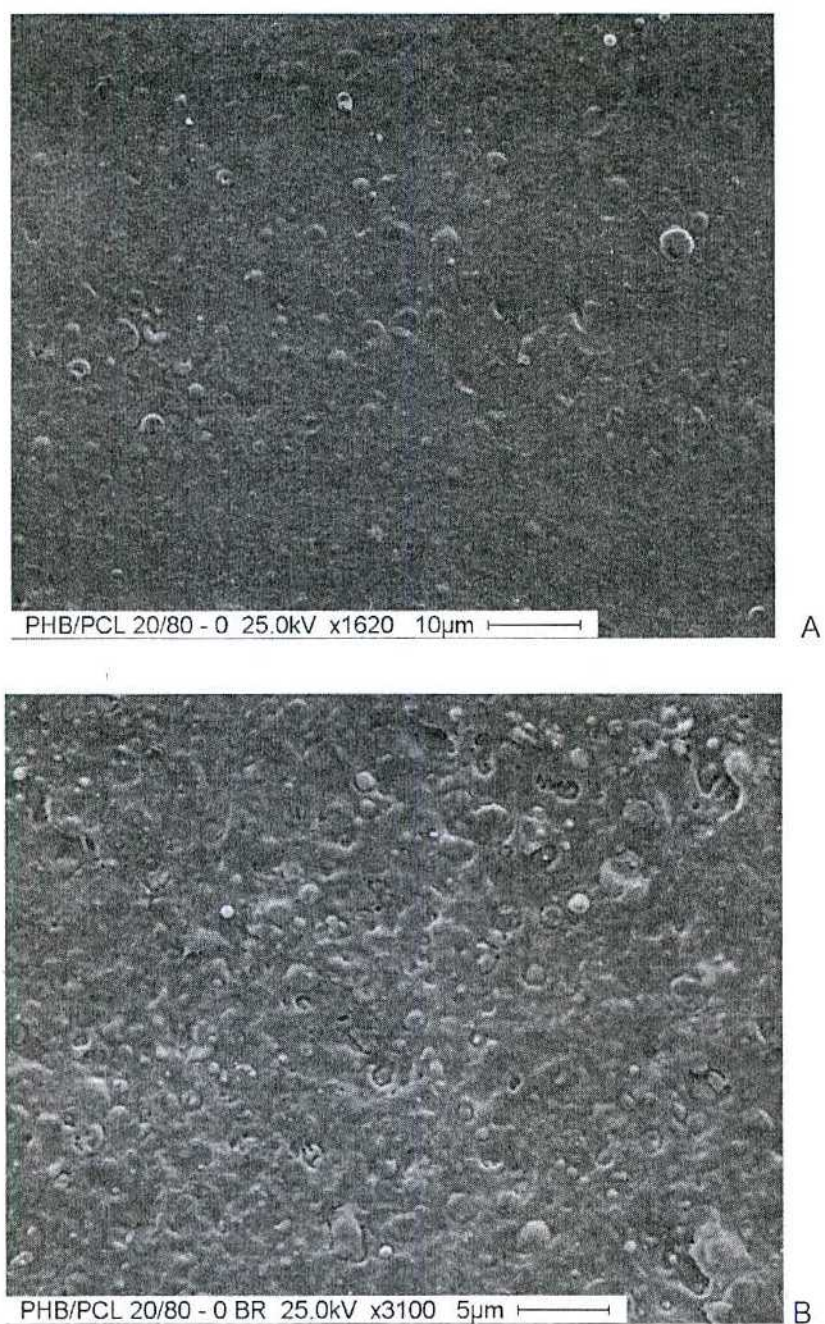
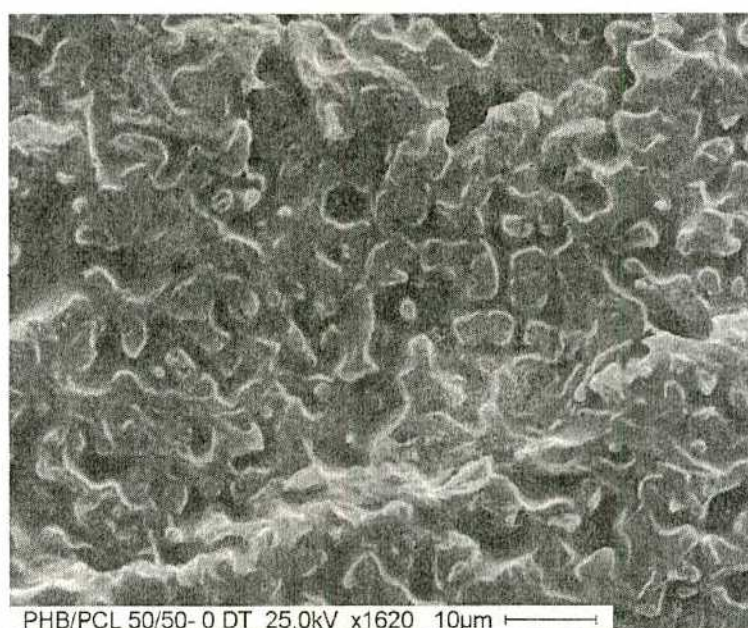
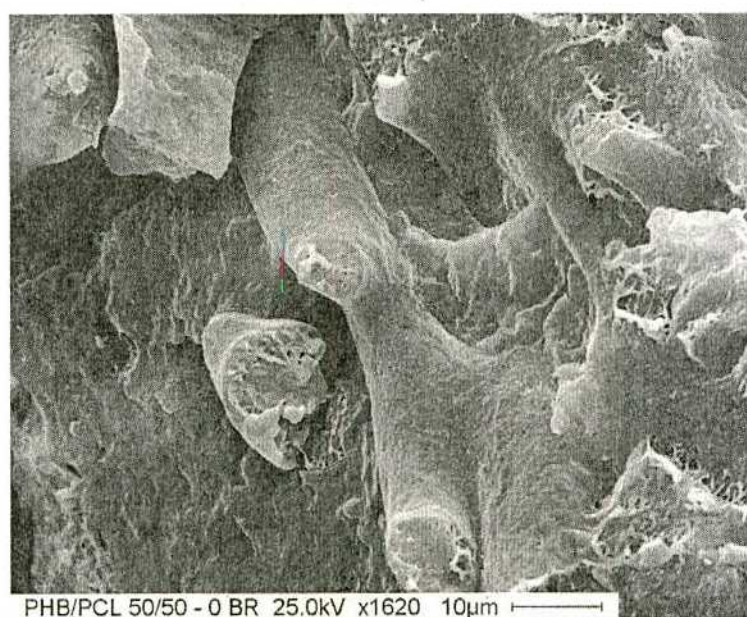


Figura 6.10: imágenes de MEB de la mezcla 20/80/0. Fotografía superior (A) mezcla obtenida en mezclador continuo. Fotografía inferior (B) mezcla obtenida en mezclador discontinuo.



A



B

Figura 6.11: imágenes MEB de la mezcla 50/50/0. Fotografía superior (A) mezcla obtenida en mezclador continuo. Fotografía inferior (B) mezcla obtenida en mezclador discontinuo.

6.4.2.2. Efecto del agregado de la arcilla y estudio comparativo según el proceso de obtención

Procesamiento en mezclador discontinuo

Las micrografías obtenidas por MEB de la superficie de fractura de las mezclas sin y con arcilla realizadas en mezclador discontinuo se presentan en las Figuras 6.12, 6.13 y 6.14. En todas ellas se observa que el agregado de arcilla modifica la morfología y el aspecto superficial de estas mezclas heterogéneas.

Para la mezcla 20/80/0 de matriz PCL (Figura 6.12) vuelve a comprobarse el fenómeno de adhesión física que ocurre durante el enfriamiento debido a las diferencias en las temperaturas de cristalización entre ambos polímeros semicristalinos (tal cual fue discutido en el capítulo 2). Se observa una disminución del tamaño de la fase dispersa de PHB con el agregado de la arcilla en el compuesto 20/80/5 ($0,5\mu\text{m}$ de diámetro promedio). Se observa un cambio en el aspecto superficial de la muestra y puede apreciarse que las partículas de fase dispersa en el compuesto ya no adquieren una forma perfectamente esférica.

La mezcla 50/50/0, que presenta una estructura co-continua, ve modificada su morfología con el agregado de la arcilla, presentando a la misma composición de mezcla una fase dispersa no continua. Al igual que en el compuesto 20/80/5, el aspecto superficial se modifica, observándose una

superficie muy rugosa y una fase dispersa cuya forma no es perfectamente esférica.

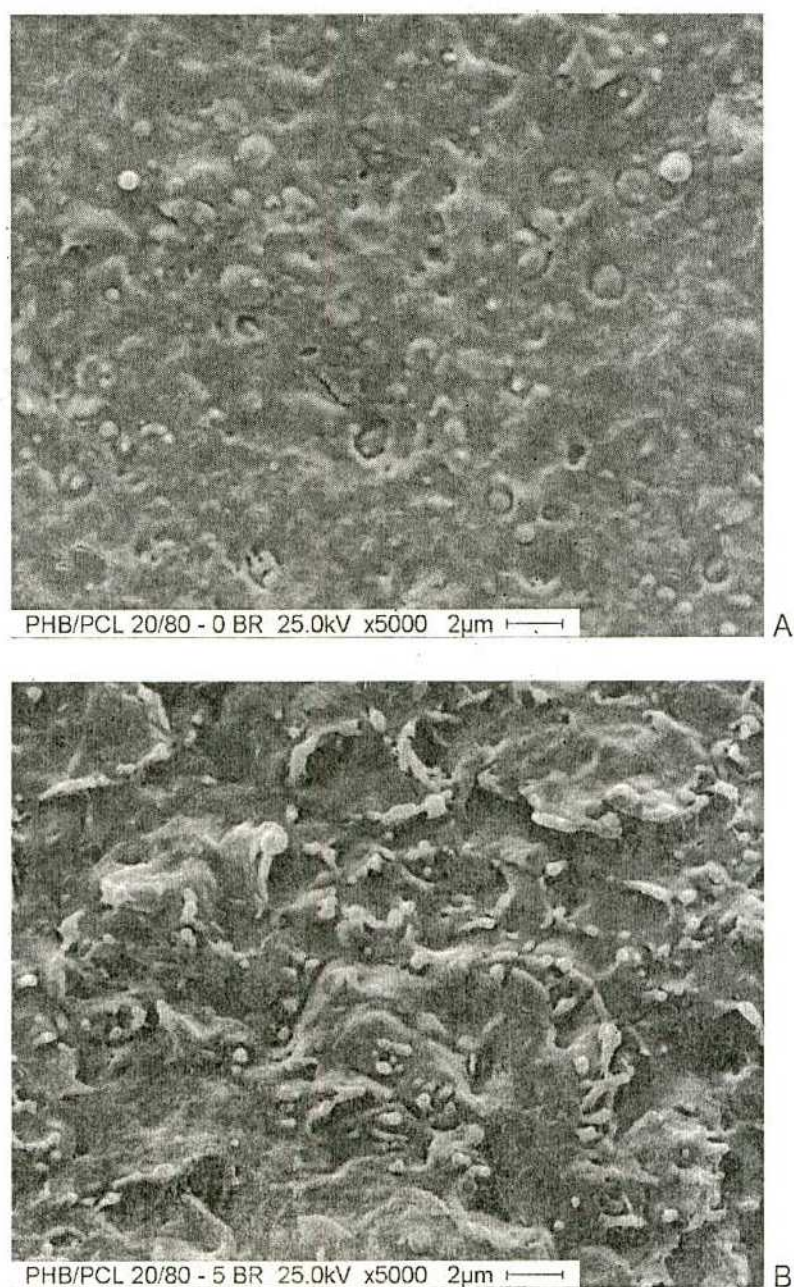


Figura 6.12: Fotografías MEB de mezcla 20/80/0 (A) y el compuesto 20/80/5 (B) obtenidos en mezclador discontinuo.

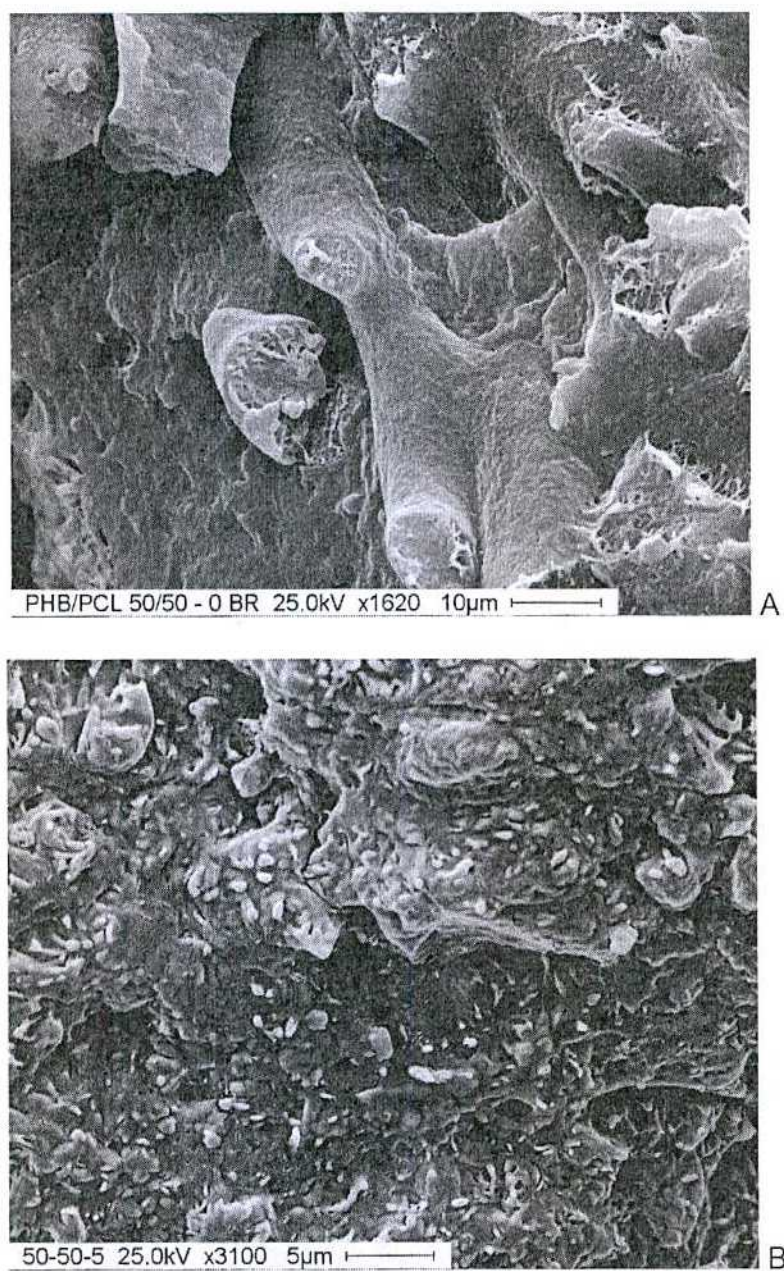


Figura 6.13: Fotografías MEB de la mezcla 50/50/0 (A) y el compuesto 50/50/5 (B) obtenidos en mezclador discontinuo.

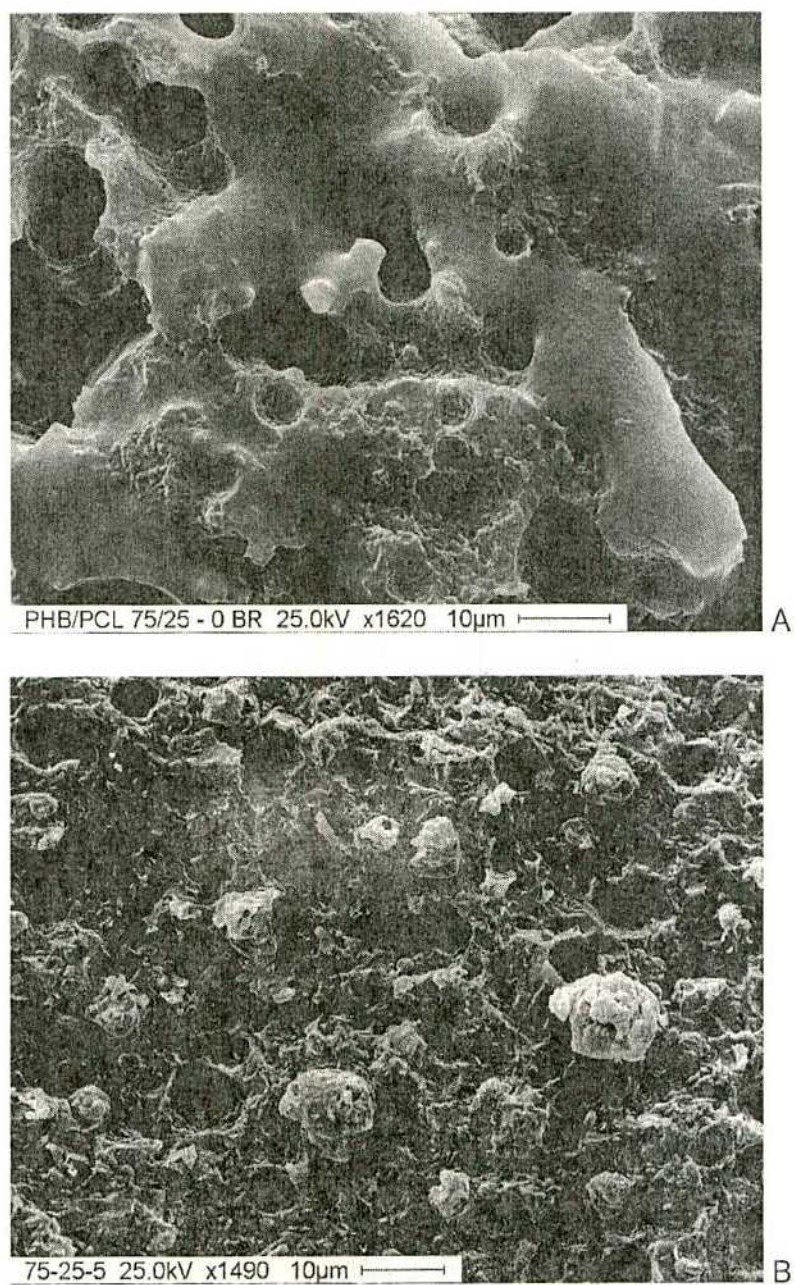


Figura 6.14: Fotografías MEB de la mezcla 75/25/0 (A) y el compuesto 75/25/5 (B) obtenidos en mezclador discontinuo.

En la mezcla 75/25/0, tal como se observara en el Capítulo 2, todas las partículas de PCL se han desprendido de la matriz de PHB evidenciando la falta de adhesión. En este caso, no hay un cambio apreciable en el tamaño de los agujeros formados por el desprendimiento de la fase dispersa con el agregado de la arcilla. Se observa que con la incorporación de 30B-M la rugosidad superficial se modifica. Esto podría influir sobre la probabilidad de desprendimiento de la fase dispersa (PCL) frente a la fractura frágil que sufre el material al preparar la muestra para la evaluación por MEB. La rugosidad superficial permitiría un mayor anclaje mecánico de la fase dispersa, tal como parece evidenciarse en ciertos aglomerados observados en la superficie del compuesto 75/25/5.

El efecto del agregado de diferentes arcillas orgánicamente modificadas a mezclas PHB/PCL de composición 80/20 ha sido reportado por Sanchez-García y col (2008). Los autores observaron morfologías similares a las presentadas en este trabajo, en el compuesto PHB/PCL 80/20 con 4% de Nanoter 2212, una caolinita modificada, (NanoBioMatters SL, España); y tamaños de fase dispersa más grandes en compuestos de PHB/PCL 80/20 con 4% de Cloisite20A (Southern Clay Products, EE.UU.). Tal como se ha discutido en el Capítulo 3 del presente trabajo, la modificación orgánica de la Cloisite30B lleva a una mejor interacción con los poliésteres PHB y PCL, respecto a la modificación que presenta la Cloisite20A, actuando como un agente emulsificante más eficiente.

En la Figura 6.15 se presenta una micrografía obtenida por MET del compuesto 50/50/5. En ella puede observarse la ubicación preferencial de la arcilla 30B-M en la interfase, provocando el efecto emulsificante ya descrito, y encontrándose además que la arcilla se ubica preferencialmente en una de las fases. Se pueden apreciar en la micrografía MET diferentes poblaciones de tamaño de arcilla, desde laminillas aisladas hasta apilamientos de espesores del orden de 50 a 100 nanómetros.

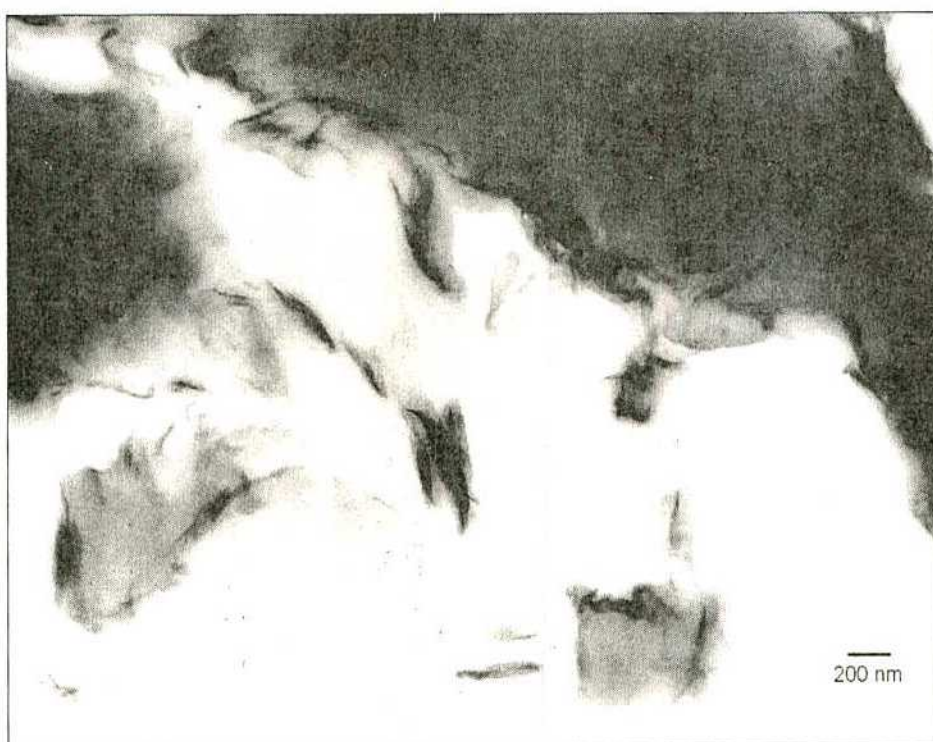


Figura 6.15: imagen MET en donde se evidencia la presencia de 30B-M en la interfase.

El mecanismo propuesto que explica el efecto observado sobre la modificación en la morfología de las mezclas, se basa en la ubicación preferencial de la arcilla en la interfase entre las dos fases presentes en la

mezcla inmiscible, como puede comprobarse por MET. Este fenómeno provoca un efecto emulsificador tal que, al reducir la tensión interfacial existente entre ambos polímeros inmiscibles, se produce una marcada disminución en el tamaño de las fases, llegando - como en el caso de morfologías co-continuas - a cambiar el tipo de morfología presente en la mezcla. Este mismo efecto lleva a la modificación en la forma de la fase dispersa. La disminución de la tensión interfacial permite el aumento de la superficie de contacto entre ambas fases, cambiando su forma esférica a una forma esferoidal más irregular.

Procesamiento en mezclador continuo

Analizando las micrografías de MEB presentadas en las Figuras 6.16, 6.17 y 6.18, donde se comparan las mezclas y sus respectivos compuestos obtenidos en extrusora doble tornillo, se observa que el agregado de 5% de 30B-M provoca una marcada disminución en el tamaño de la fase dispersa, así como un cambio de morfología en la mezcla 50/50/0 (originalmente co-continua).

Para la mezcla PHB/PCL 20/80 se observa una disminución del tamaño de fase dispersa cuando se agrega 5% (m/m) de 30B-M (Figura 6.16), de manera similar a lo observado en esta formulación cuando fue procesada en mezclador discontinuo. El diámetro promedio de fase dispersa en 20/80/0 es 1,5 μm versus 0,5 μm determinado en 20/80/5.

En el caso de la mezcla PHB/PCL 50/50/0 la estructura co-continua cambia hacia una morfología de matriz y fase dispersa (50/50/5), de igual modo al descrito en las formulaciones realizadas en mezclador discontinuo.

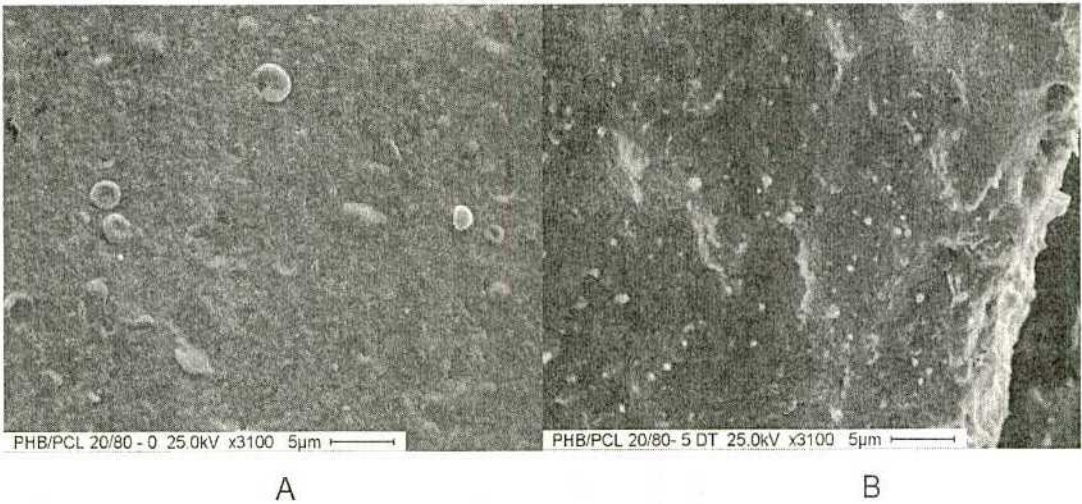


Figura 6.16: imágenes MEB de las mezclas 20/80/0 (A) y 20/80/5 (B) obtenidos en mezclador continuo.

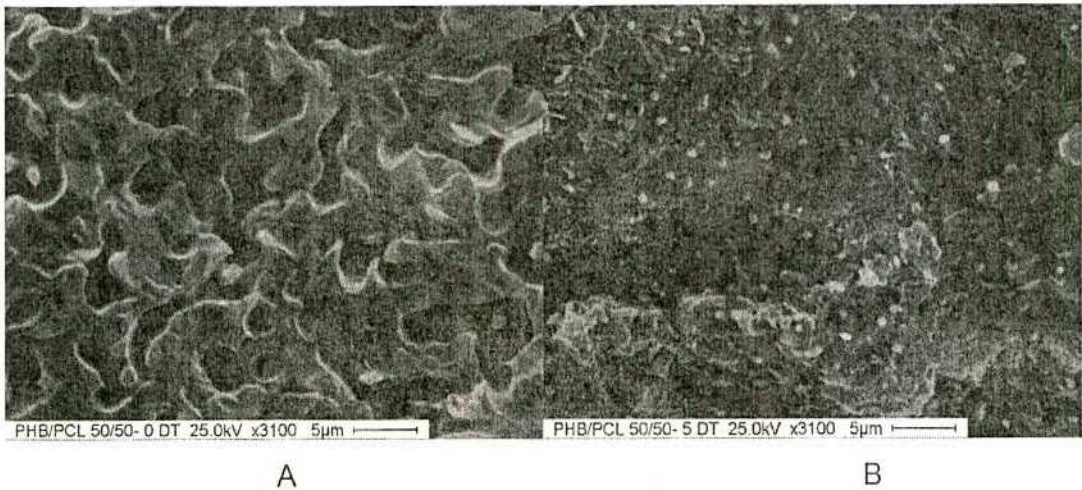


Figura 6.17: imágenes MEB de las mezclas 50/50/0 (A) y 50/50/5 (B) obtenidos en mezclador continuo.

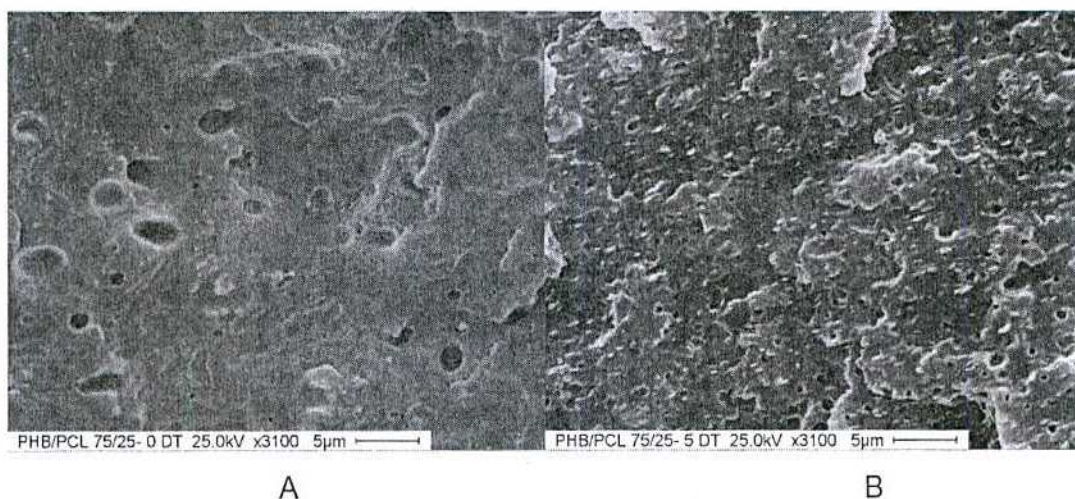


Figura 6.18: imágenes MEB de las mezclas 75/25/0(A) y 75/25/5 (B) obtenidos en mezclador continuo.

En la Figura 6.18 se observa, a diferencia de lo estudiado en mezclador discontinuo (Figura 6.14), una marcada disminución del tamaño de los huecos donde se encontraba alojada la fase dispersa en 75/25/5 ($0,75 \mu\text{m}$ de diámetro promedio) respecto de 75/25/0 ($1,55 \mu\text{m}$ de diametro promedio). Por lo tanto, en estas formulaciones se puede concluir que la morfología puede verse modificada por las condiciones de proceso y por la presencia 5% (m/m) de 30B-M.

6.4.3. Difracción de Rayos X

Procesamiento en mezclador discontinuo

En las Figuras 6.19, 6.20 y 6.21 se muestran los difractogramas obtenidos por DRX de las mezclas y sus compuestos procesadas en mezclador discontinuo. Los resultados se presentan comparando el compuesto contra su respectivo blanco, es decir 20/80/5 contra 20/80/0, 50/50/5 contra 50/50/0 y 75/25/5 contra 75/25/0. Se presenta además como referencia el difractograma correspondiente a la arcilla 30B-M.

Las reflexiones observadas en todos los materiales en valores de 2θ 13,50° y 16,86° son características de la estructura cristalina ortorrómbica del PHB cuando las cadenas poliméricas toman la conformación de alfa hélice en cristal (Iwata y col, 2006).

En el caso del compuesto obtenido a partir de la mezcla de matriz PCL, 20/80/5, el espectro de DRX (Figura 6.19) muestra que la reflexión correspondiente al plano (001) de 30B-M, 4,78° ~1,85 nm, se desdobra y se ensancha en varias reflexiones principales en valores 2,80°; 4,58°; 7,46°, que se corresponden con distancias de intergalería 3,15 nm; 1,92 nm; 1,18 nm respectivamente. La reflexión observada a 2,80° indica que en este sistema se da lugar la intercalación del polímero entre las laminillas de la arcilla. Las otras dos reflexiones podrían corresponder a reflexiones de orden superior, a heterogeneidades de la distribución de espesores interlaminares por problemas de interacción del polímero con el modificador orgánico o al colapso del

espacio de intergalería debido a la degradación del modificador orgánico a la temperatura de proceso (Cervantes-Uc y col, 2007).

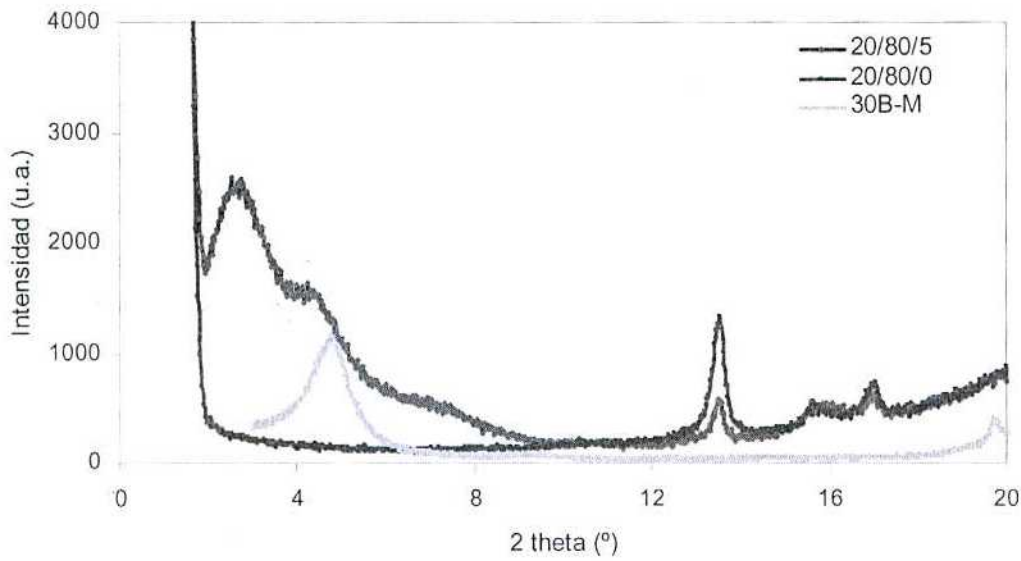


Figura 6.19: Espectros de DRX de 20/80/0, 20/80/5 y la arcilla 30B-M realizadas en cámara de mezclado discontinuo.

En la Figura 6.20 se presentan los espectros de DRX de las películas 50/50/0, 50/50/5 y la arcilla 30B-M. Se observa un corrimiento de la reflexión del plano (001) correspondiente a 30B-M, con baja intensidad y ensanchamiento, en la película 50/50/5. La reflexión correspondiente al plano (001) muestra un máximo de 2 theta a 2,28° (correspondiente a 3,87 nm). Se observaron además reflexiones de muy baja intensidad en valores de 2 theta de 4,34° y 6,68° (2,03 nm y 1,32 nm respectivamente). El corrimiento de la reflexión correspondiente al plano (001) indica formación de una nanoestructura intercalada en el compuesto 50/50/5 (Figura 6.15). Teniendo en cuenta la ley de Bragg, se puede observar que las reflexiones ubicadas en 2

theta $4,34^\circ$ y $6,68^\circ$ podrían estar asociadas a reflexiones de orden superior (con $n=2$ y $n=3$, respectivamente).

En la Figura 6.21 se presentan los espectros de DRX de las películas 75/25/0, 75/25/5 y la arcilla 30B-M. Se observa, como en los anteriores casos un corrimiento de la reflexión del plano (001) correspondiente a 30B-M, con baja intensidad y ensanchamiento, en 75/25/5. La reflexión correspondiente al plano (001) muestra un máximo de muy baja intensidad a un valor de 2θ de $2,26^\circ$ (correspondiente a 3,90 nm). Se observaron además reflexiones de muy baja intensidad, respecto a los anteriores compuestos, en valores de 2θ de $4,12^\circ$ y $6,38^\circ$ (2,14 nm y 1,38 nm respectivamente), que mediante un análisis similar al realizado en el material 50/50/5 podrían estar asociadas a reflexiones de orden superior (aplicando la ley de Bragg con $n=2$ y $n=3$ respectivamente).

Como se ha mencionado anteriormente, el corrimiento de la reflexión del plano (001) indica intercalación de la arcilla 30B-M en la mezcla polimérica de PHB/PCL. El ensanchamiento en la reflexión del plano (001) observado indicaría parcial dispersión de las laminillas de silicatos, coexistiendo en el compuesto estructuras intercaladas y laminillas aisladas (Alexandre y Dubois, 2000). Estos resultados están de acuerdo con lo observado en las imágenes de MET de 50/50/5 (Figura 6.15), donde pueden distinguirse laminillas de tamaño nanométrico.

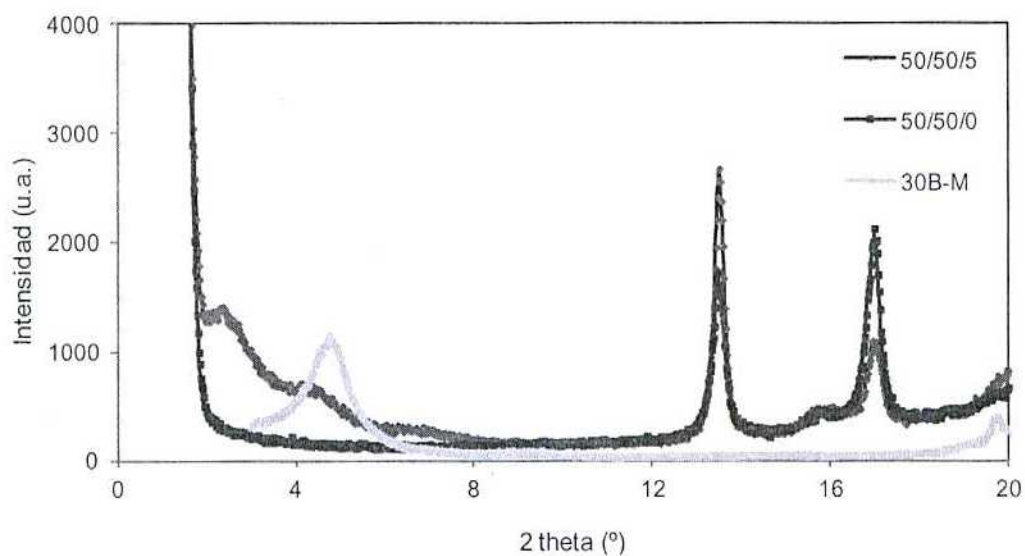


Figura 6.20: Espectros de DRX de 50/50/0, 50/50/5 y la arcilla 30B-M realizadas en cámara de mezclado discontinuo.

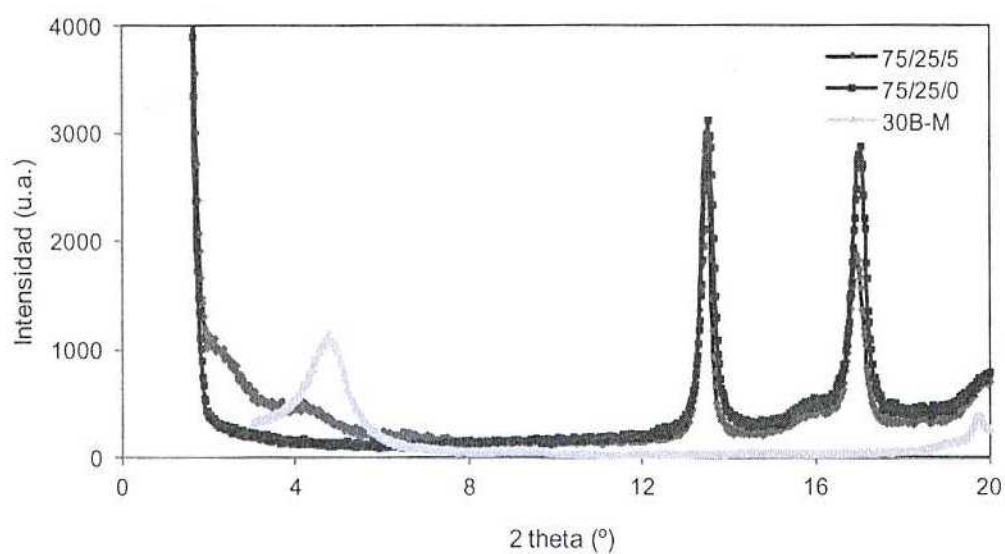


Figura 6.21: espectros de DRX de 75/25/0, 75/25/5 y la arcilla 30B-M realizadas en cámara de mezclado discontinuo.

Se puede ver que en los compuestos, la intensidad de las reflexiones adjudicadas a 30B-M disminuye a medida que aumenta la fracción de PHB en la mezcla. Teniendo en cuenta que la proporción de arcilla es constante para todos los compuestos estudiados y que la intensidad de la reflexión del plano (001) de 30B-M indica grado de coherencia y orden de las laminillas de arcilla, se puede concluir que la dispersión a escala nanométrica de 30B-M mejora, esto es que la relación exfoliación/intercalación es mayor cuanto mayor es la fracción de PHB.

Procesamiento en mezclador continuo

En las Figuras 6.22, 6.23 y 6.24 se muestran los difractogramas obtenidos por DRX de las mezclas y sus compuestos por extrusión doble tornillo. Los resultados se presentan comparando el compuesto contra su respectivo blanco, es decir 20/80/5 contra 20/80/0, 50/50/5 contra 50/50/0 y 75/25/5 contra 75/25/0 y se presenta además el difractograma correspondiente a la arcilla 30B-M.

En el caso del compuesto obtenido a partir de la mezcla de matriz PCL, 20/80/5, el espectro de DRX (Figura 6.22) muestra que la reflexión correspondiente al plano (001) de 30B-M, $4,78^\circ \sim 1,85 \text{ nm}$, se desdobra y se ensancha en varias reflexiones principales en valores $2,40^\circ$; $4,30^\circ$; $6,70^\circ$ que se corresponden con distancias de intergaloría $3,70 \text{ nm}$; $2,05 \text{ nm}$; $1,32 \text{ nm}$ respectivamente. La reflexión observada a $2,40^\circ$ indica que en este sistema se da lugar la intercalación del polímero entre las laminillas de la arcilla. Las otras

dos reflexiones pueden corresponder a reflexiones de orden superior ($n=2$ y $n=3$ respectivamente) e indicarían la presencia de estructuras ordenadas.

Si se comparan los valores de los máximos de las reflexiones de la mezcla 20/80/5 obtenida en mezclador continuo con los valores obtenidos en mezclador discontinuo ($2,80^\circ$; $4,58^\circ$; $7,46^\circ$ respectivamente), se observa que las reflexiones principales se corren a menores valores de 2θ para el caso del procesamiento en mezclador continuo, lo que implica que las condiciones de procesamiento en este caso promueven una mayor separación entre las laminillas de arcilla. De acuerdo a estas observaciones, podríamos inferir que la reflexión observada en 2θ $7,46^\circ$ en mezclador discontinuo, se correspondería con una reflexión de orden superior y no al colapso de las laminillas debido a un efecto de degradación.

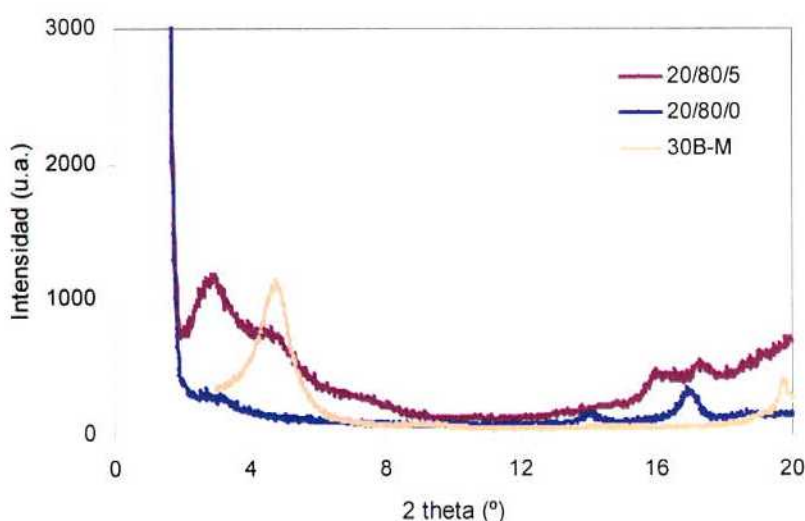


Figura 6.22: espectros de DRX de 20/80/0, 20/80/5 y la arcilla 30B-M realizadas en mezclador continuo.

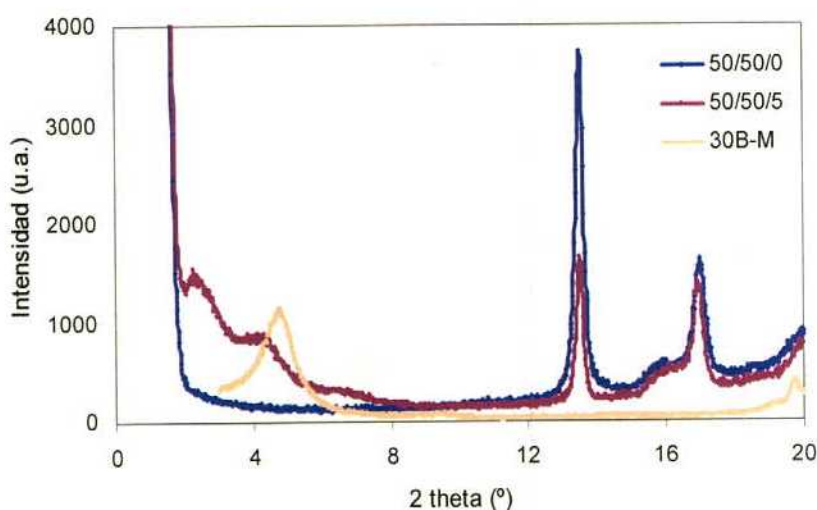


Figura 6.23: espectros de DRX de 50/50/0, 50/50/5 y la arcilla 30B-M realizadas en mezclador continuo.

En la Figura 6.23 se presentan los espectros de DRX de las películas 50/50/0, 50/50/5 y la arcilla 30B-M. Se observa un corrimiento de la reflexión del plano (001) correspondiente a 30B-M, con baja intensidad en la película 50/50/5. La reflexión correspondiente al plano (001) muestra un máximo de 2 theta a $2,50^\circ$ (correspondiente a 3,52 nm). Se observaron además reflexiones en valores de 2 theta de $4,44^\circ$ y $6,90^\circ$ (1,99 nm y 1,28 nm respectivamente). Nuevamente el corrimiento de la reflexión correspondiente al plano (001) indica formación de una nanoestructura intercalada en el compuesto 50/50/5. En esta composición no se observa una diferencia respecto a lo observado en mezclador discontinuo.

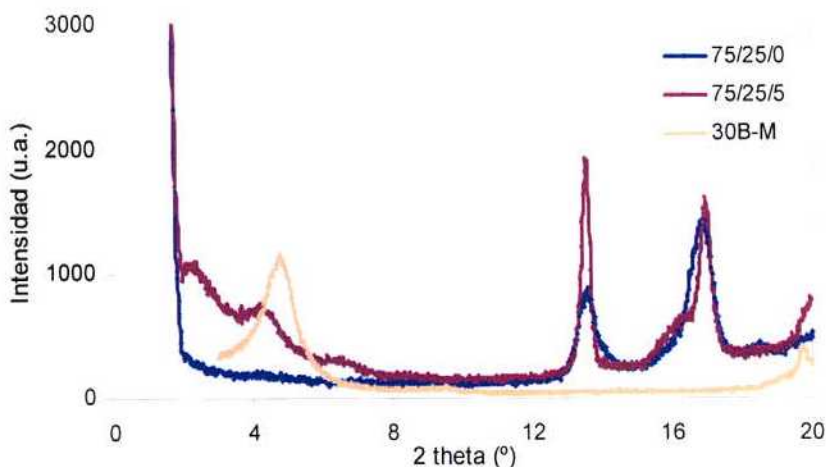


Figura 6.24: espectros de DRX de 75/25/0, 75/25/5 y la arcilla 30B-M realizadas en mezclador continuo.

En la Figura 6.24 se presentan los espectros de DRX de las películas 75/25/0, 75/25/5 y la arcilla 30B-M. Se observa también un corrimiento de la reflexión del plano (001) correspondiente a 30B-M, con baja intensidad y ensanchamiento, en 75/25/5. La reflexión correspondiente al plano (001) muestra un máximo a un valor de 2 theta de $2,32^\circ$ (correspondiente a 3,90 nm). Se observaron además reflexiones de muy baja intensidad, respecto a los anteriores compuestos, en valores de 2 theta de $4,34^\circ$ y $6,54^\circ$ (2,03 nm y 1,34 nm respectivamente) que pueden ser reflexiones de orden superior de los planos (001), tomando $n=2$ y $n=3$ respectivamente en la ley de Bragg.

Fornes y col (2003) estudiaron diversos modificadores orgánicos de arcillas para ser utilizados en nanocompuestos poliméricos y reportaron que la descomposición térmica de los surfactantes puede producir efectos no deseables en el compuesto. Un indicador de degradación es la disminución de

la distancia de intergalería de la arcilla orgánicamente modificada, dificultando la interacción con el polímero, que se evidenciaría en los espectros de DRX.

Los resultados similares hallados en los compuestos, independientemente del proceso de obtención utilizado, permiten concluir que en todos los casos las reflexiones de menor intensidad (rango de 2θ de 4° a 7°) no se corresponde con el colapso de laminillas por degradación térmica; sino que se corresponderían con reflexiones de orden superior respecto del plano (001) de la arcilla y permite inferir que los compuestos presentan nanoestructura intercalada con un alto grado de orden.

Se observa además, a partir del análisis de todos los espectros de DRX obtenidos, la tendencia de un mayor espacio de intergalería en los nanocompuestos obtenidos en mezclador continuo respecto de los nanocompuestos obtenidos en cámara de mezclado, por lo tanto el procesamiento en mezclador continuo favorece la intercalación/exfoliación de 30B-M en mezclas de PHB/PCL.

Nota: cabe resaltar que el grado intercalación-exfoliación logrado durante el procesamiento de PHB/PCL/30B-M puede mejorarse a través de la optimización de la configuración de los tornillos de la extrusora doble tornillo. En el presente trabajo sólo se dispuso de la configuración descripta y empleada.

6.4.4. Análisis térmico por calorimetría diferencial de barrido

Procesamiento en mezclador discontinuo

En las Figuras 6.25, 6.26 y 6.27 se muestran los termogramas de las corridas de enfriamiento de DSC de las mezclas y sus respectivos compuestos obtenidos en mezclador discontinuo, donde se indican las temperaturas de los máximos de las exotermas y el porcentaje de cristalinidad involucrado. En la Tabla 6.2 se resumen los valores promedios de temperatura de inicio de cristalización y porcentaje de cristalización determinados en la corrida de enfriamiento.

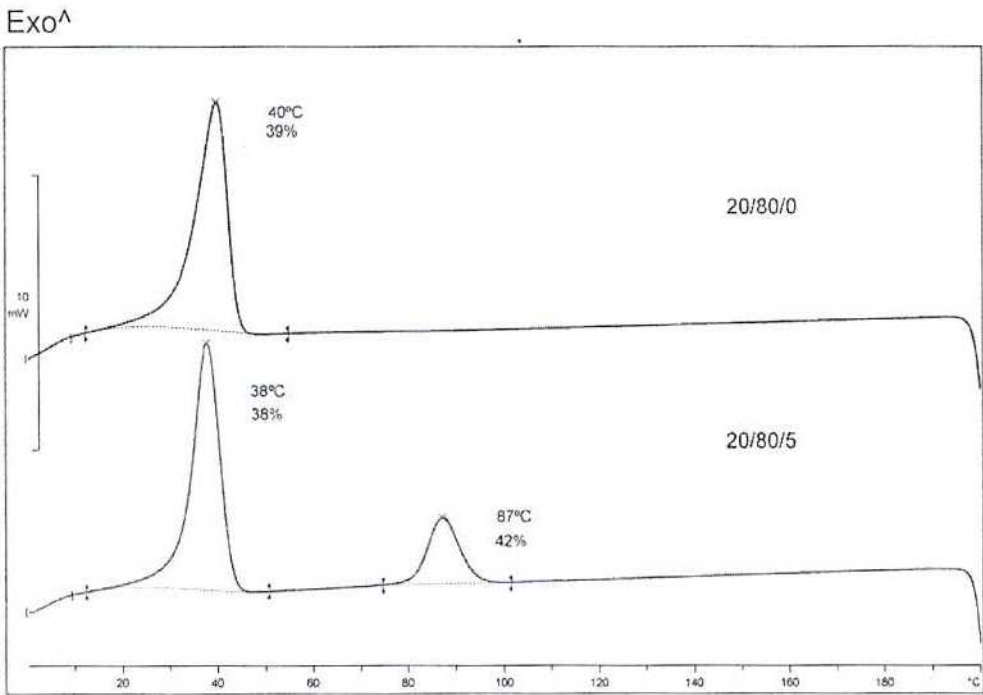


Figura 6.25: Termogramas de las corridas de enfriamiento de la mezcla 20/80/0 y el compuesto 20/80/5 obtenidos en mezclador discontinuo.

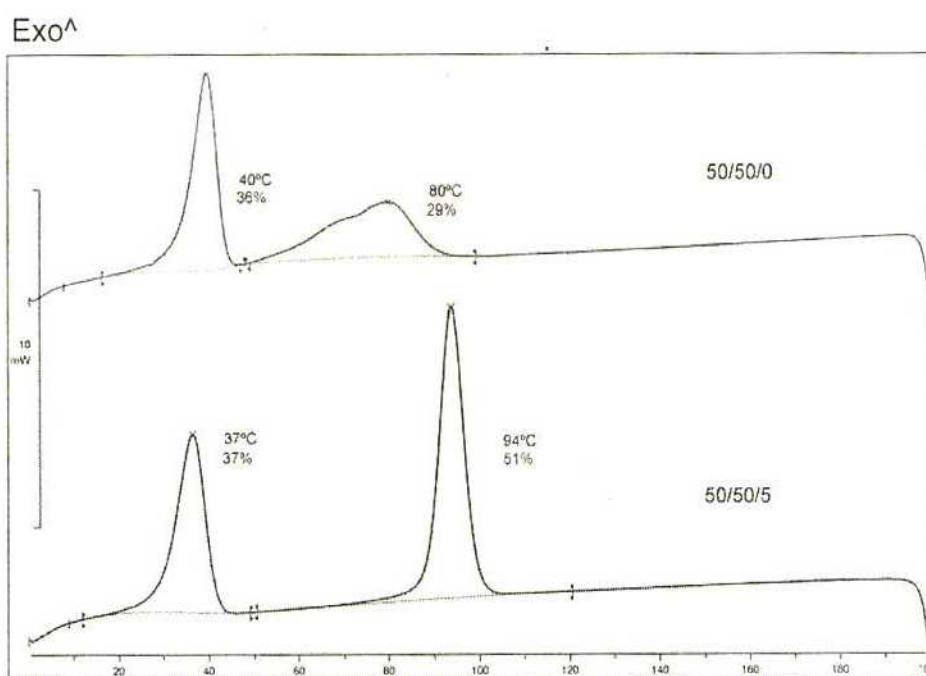


Figura 6.26: Termogramas de las corridas de enfriamiento de la mezcla 50/50/0 y el compuesto 50/50/5 obtenidos en mezclador discontinuo.

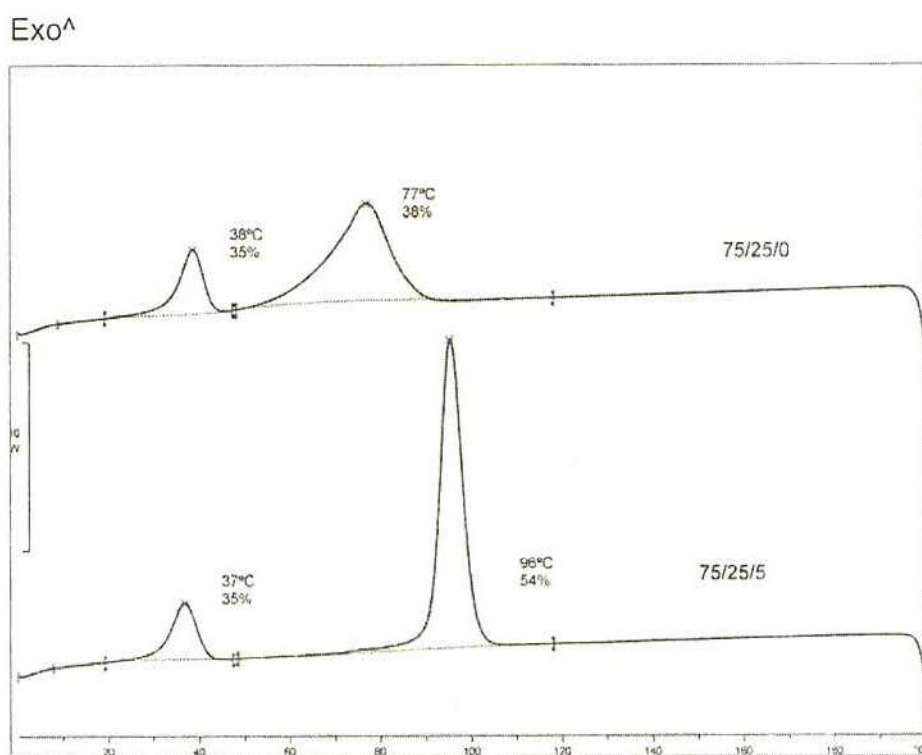


Figura 6.27: Termogramas de las corridas de enfriamiento de la mezcla 75/25/0 y el compuesto 75/25/5 obtenidos en mezclador discontinuo.

Tabla 6.2: valores promedios de temperaturas de cristalización (T_c) y porcentaje de cristalización determinados en la corrida de enfriamiento (proceso mezclador discontinuo).

	T_{cPCL} ($^{\circ}C$)	ΔH_{PCL} (J/g)	%crPCL	T_{cPHB} ($^{\circ}C$)	ΔH_{PHB} (J/g)	%crPHB
20/80/0	40	51	37	-	-	-
20/80/5	38	53	38	87	63	41
50/50/0	40	50	36	80	44	30
50/50/5	37	51	36	94	76	52
75/25/0	38	48	34	77	56	38
75/25/5	37	51	37	96	80	55

Se observó en todos los casos que la arcilla 30B-M induce el proceso de cristalización en el PHB, aumentando la temperatura de cristalización y aumentando el porcentaje de cristalinidad (visualizado en la energía involucrada en la transición térmica). Por otro lado, el agregado de 30B-M a las mezclas no modifica el comportamiento térmico de la PCL en las corridas de enfriamiento.

Lo observado en las mezclas y sus respectivos compuestos corrobora el estudio realizado sobre actividad de nucleación de la arcilla 30B-M, presentado en el Anexo 1 de este trabajo, donde se comprueba el efecto nucleante que provoca el agregado de 5% de arcilla 30B-M en el PHB, y que este efecto no se observa cuando se agrega la arcilla a la PCL.

Al estudiar los compuestos de PHB y montmorillonita (Capítulo 4), se observó la influencia del agregado de la arcilla orgánicamente modificada 30B-M sobre la cristalización del PHB. En cambio, al estudiar los compuestos de PCL y 30B-M (Capítulo 5), se concluye que la presencia de la arcilla no afecta el comportamiento térmico de la PCL.

En las micrografías obtenidas por TEM (Figura 6.15), puede verse que la arcilla, además de alojarse en la interfase, lo hace preferencialmente en una de las fases. De acuerdo a lo estudiado para los compuestos de PHB y de PCL, el hecho de que en las mezclas con arcilla se vea favorecida la cristalización del PHB, está indicando que la arcilla se ha alojado preferencialmente en la fase de PHB en estas mezclas, ya que si se hubiera alojado en la fase de PCL, no se hubieran observado modificaciones respecto a la cristalinidad en ninguna de las dos fases. Este razonamiento está de acuerdo con lo observado en las determinaciones de difracción de Rayos X.

En las Figuras 6.28, 6.29 y 6.30 se presentan los termogramas correspondientes a la segunda corrida de calentamiento de las mezclas y sus compuestos obtenidos en mezclador discontinuo. En la Tabla 6.3 se resumen los valores de temperatura de fusión y porcentaje de cristalinidad determinados en la segunda corrida de calentamiento.

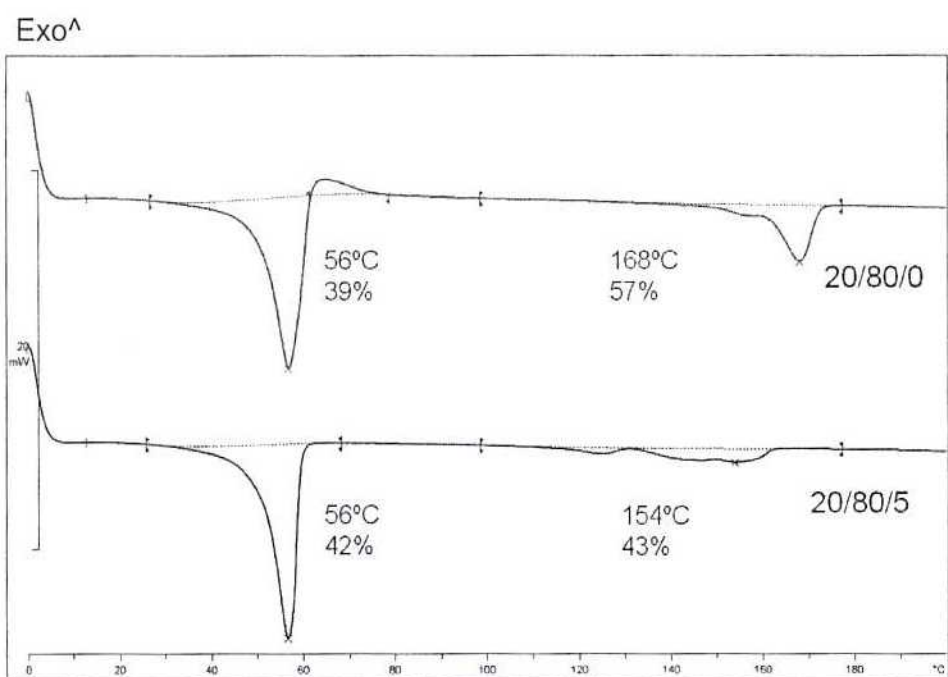


Figura 6.28: Termogramas de la segunda corrida de calentamiento de la mezcla 20/80/0 y el compuesto 20/80/5 obtenidos en mezclador discontinuo.

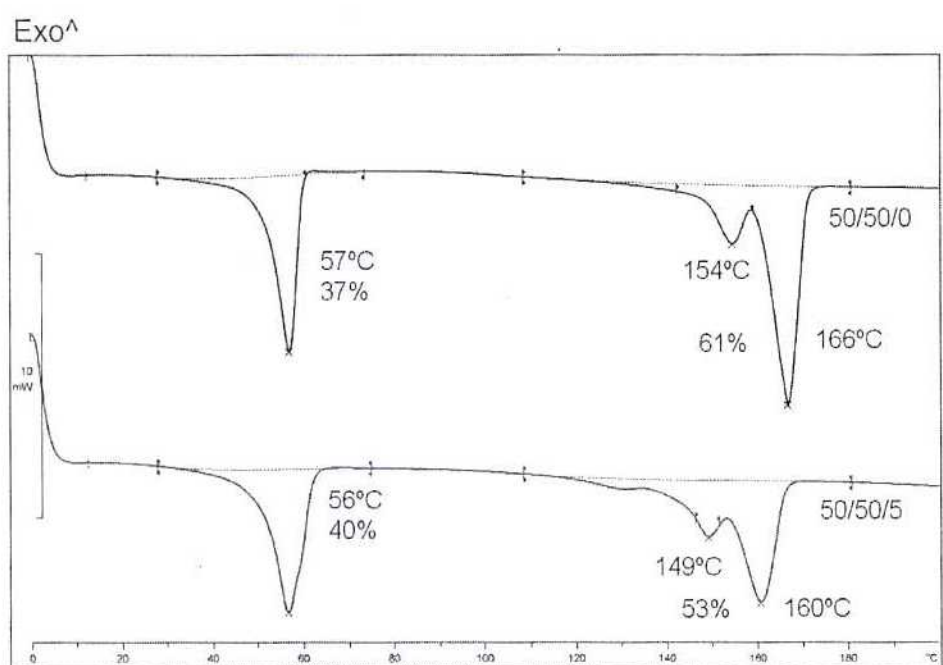


Figura 6.29: Termogramas de la segunda corrida de calentamiento de la mezcla 50/50/0 y el compuesto 50/50/5 obtenidos en mezclador discontinuo.

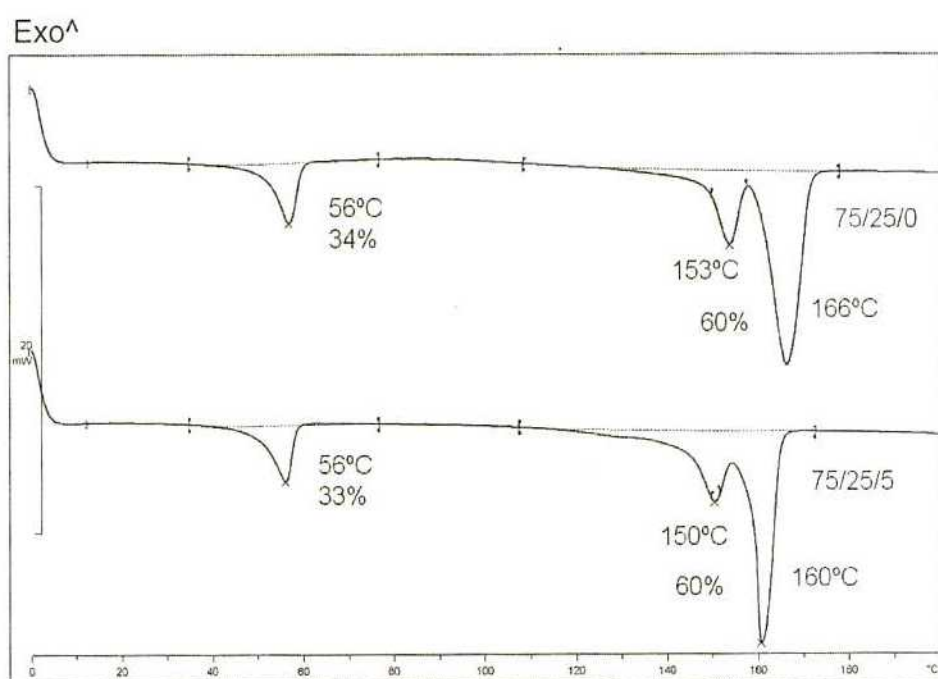


Figura 6.30: Termogramas de la segunda corrida de calentamiento de la mezcla 75/25/0 y el compuesto 75/25//5 obtenidos en mezclador discontinuo.

Tabla 6.3: valores promedios de temperaturas de fusión (T_f) y porcentaje de cristalinidad determinados en la segunda corrida de calentamiento (proceso mezclador discontinuo).

	$T_{f_{PCL}} (^{\circ}C)$	$\Delta H_{PCL} (J/g)$	%crPCL	$T_{f_{PHB}} (^{\circ}C)$	$\Delta H_{PHB} (J/g)$	%crPHB
20/80/0	56	54	39	168	85	58
20/80/5	56	59	42	154	63	43
50/50/0	57	50	36	166/155	89	61
50/50/5	56	54	39	160/149	77	53
75/25/0	57	52	37	166/154	90	62
75/25/5	56	50	36	161/151	88	60

A partir de los datos de análisis térmico presentados en las corridas de calentamiento se puede observar que la presencia de la arcilla 30B-M no afecta a la temperatura de fusión y el porcentaje de cristalinidad de la PCL. En el caso del PHB se puede ver que las temperaturas correspondientes a los máximos de las endotermas de fusión se corren hacia valores menores cuando 30B-M esta presente en el material. Lo observado en las mezclas es coincidente con lo observado en el estudio de los nanocompuestos de PHB y PCL, presentados en los Capítulos 4 y 5 respectivamente. Este resultado reafirma la conclusión de que la arcilla se encuentra localizada en la fase de PHB en las mezclas.

Si se comparan los porcentajes de cristales de PHB formados durante la corrida de enfriamiento (Tabla 6.2) y que luego funden en la segunda corrida de calentamiento (Tabla 6.3), se observa que existe una diferencia apreciable entre estos valores en las mezclas, pero en los compuestos esa diferencia es mínima. Esto indica que en el caso de los compuestos, el proceso de cristalización tiene lugar durante el enfriamiento, inducido por la presencia de las arcillas. En tanto que en las mezclas, la fase de PHB no cristaliza completamente durante el enfriamiento, proceso que se complementa con una posterior cristalización en frío en la segunda corrida de calentamiento, llevando a un aumento en la cantidad de cristales respecto a los obtenidos al finalizar el enfriamiento. La cristalización en frío puede observarse en los hombros presentes en las endotermas de la PCL de las mezclas PHB/PCL 20/80 y 50/50 (Figuras 6.25 y 6.26 respectivamente). Esto explica las diferencias observadas y el aumento en los porcentajes de cristalinidad para las mezclas sin arcilla en la segunda corrida de calentamiento.

El análisis del comportamiento térmico en mezclas poliméricas que se han modificado con arcillas ha sido investigado por otros autores. Jafari y col (2012) trabajaron con mezclas preparadas por extrusión doble tornillo de polipropileno y politrimetilentereftalato con dos arcillas orgánicamente modificadas (Cloisite®20A y Cloisite®30B) y un compatibilizante polimérico, y estudiaron morfología y propiedades térmicas. Observaron que la arcilla Cloisite30B tiene preferencia a estar presente en la fase de politrimetilentereftalato, y que Cloisite®20A se aloja en la interfase solamente. Las propiedades térmicas de ambos polímeros mostraron ser dependientes del tipo de arcilla, las cuales pueden actuar como agente nucleante, y de la presencia del compatibilizante polimérico.

Mural y col (2011) estudiaron mezclas de polipropileno y poliestireno de alto impacto más un compatibilizante y la arcilla modificada Cloisite®20A. Reportaron la presencia de Cloisite®20A en la interfase del poliestireno de alto impacto y el polipropileno y que la arcilla no modifica la temperatura de cristalización de la fase de polipropileno. Yu y col (2007) estudiaron compuestos a partir de mezclas de PLLA y PCL con arcilla orgánicamente modificada Nanomer I.34TCN de Nanocor (EE.UU.). Los autores comunicaron que en ese sistema la arcilla se distribuye de manera aleatoria y que disminuye el punto de fusión de ambos polímeros en los compuestos.

En el sistema estudiado en el presente trabajo de tesis la arcilla se aloja en la interface y preferencialmente en la fase de PHB y modifica sus propiedades térmicas.

Procesamiento en mezclador continuo

En las Figuras 6.31, 6.32 y 6.33 se presentan los termogramas de las corridas de enfriamiento obtenidas por DSC de las mezclas y sus respectivos compuestos obtenidos en mezclador continuo, donde se indican las temperaturas correspondientes a los máximos de las exotermas y el porcentaje de cristalinidad involucrado (valores promedio). En la Tabla 6.4 se resumen los valores promedio de temperatura de cristalización y porcentaje de cristalización determinados.

En las corridas de enfriamiento se observó en todos los casos que la arcilla 30B-M induce el proceso de cristalización en el PHB, de manera similar a lo observado en los materiales generados en cámara de mezclado. Se observaron además porcentajes de cristalinidad similares entre los dos procesos, por lo que puede inferirse que el cambio de proceso no afectó la cristalización de las mezclas y compuestos. Se observan diferencias en los resultados por los dos procesos en el caso de la mezcla 75/25/0, que pueden deberse a problemas en la etapa de dosificación de las materias primas, debido a las diferencias en la naturaleza física de ambos polímeros (PCL en polvo y PHB en gránulos) durante el procesamiento en doble tornillo.

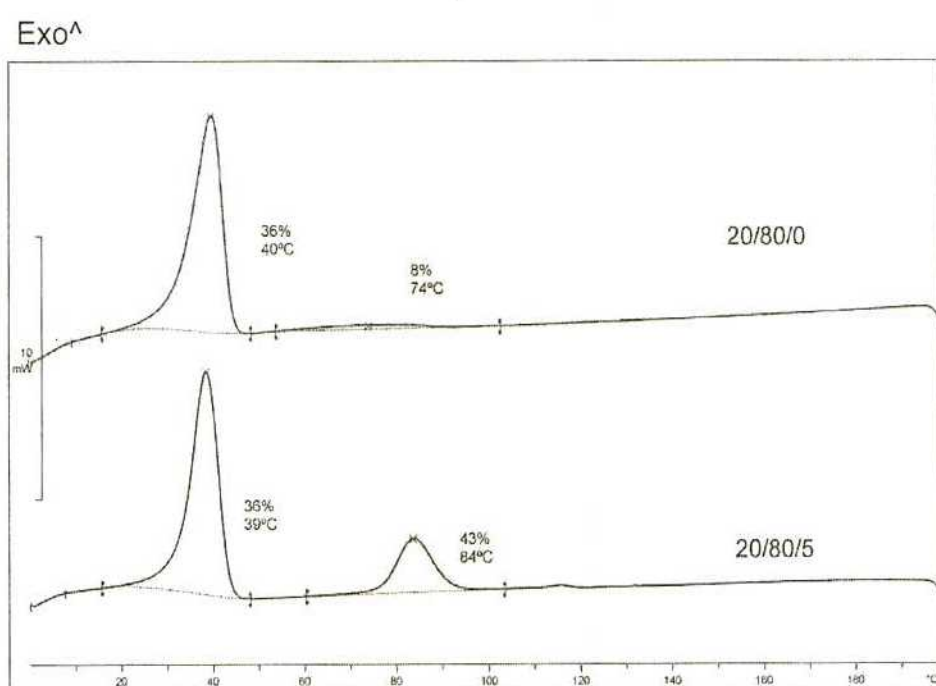


Figura 6.31: Termogramas de las corridas de enfriamiento de la mezcla 20/80/0 y el compuesto 20/80/5 obtenidos en mezclador continuo.

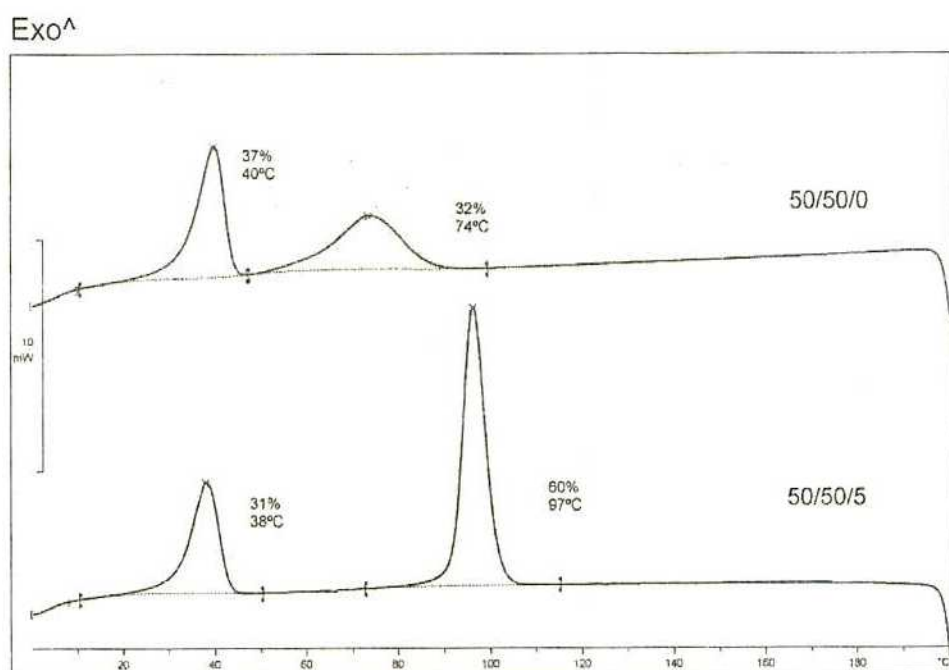


Figura 6.32: Termogramas de las corridas de enfriamiento de la mezcla 50/50/0 y el compuesto 50/50/5 obtenidos en mezclador continuo.

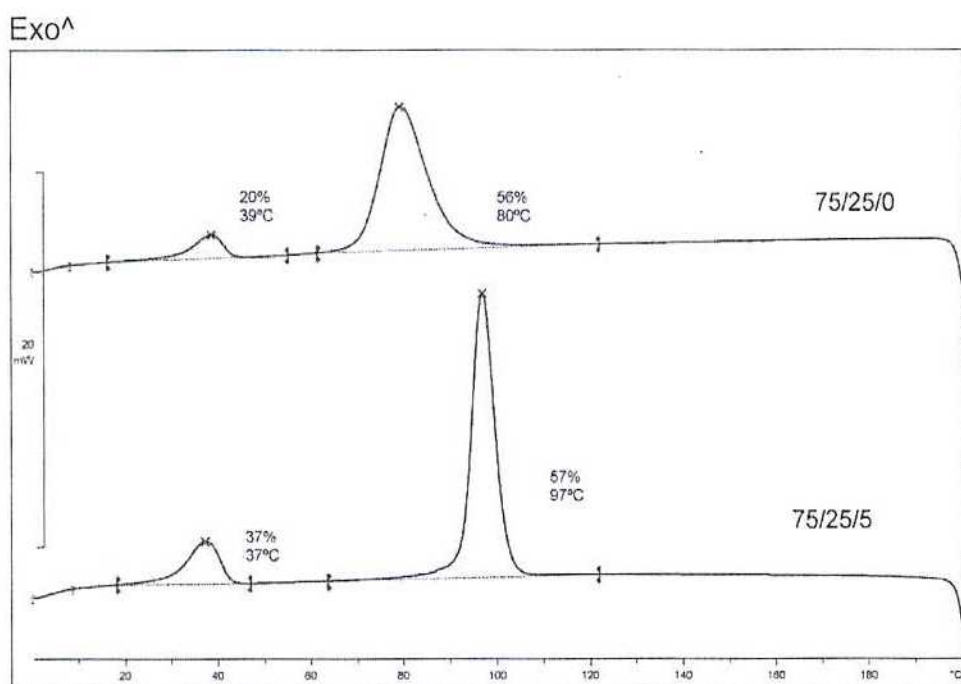


Figura 6.33: Termogramas de las corridas de enfriamiento de la mezcla 75/25/0 y el compuesto 75/25/5 obtenidos en mezclador continuo.

Tabla 6.4: temperaturas de cristalización (T_c) y porcentaje de cristalización determinados en la corrida de enfriamiento (obtenidos en mezclador continuo).

	T_{cPCL} (°C)	ΔH_{PCL} (J/g)	%crPCL	T_{cPHB} (°C)	ΔH_{PHB} (J/g)	%crPHB
20/80/0	40	50	36	74	12	8
20/80/5	39	48	36	84	59	43
50/50/0	40	52	37	74	47	32
50/50/5	38	41	31	97	83	60
75/25/0	39	36	26	80	82	56
75/25/5	37	41	31	97	80	58

En las Figuras 6.34, 6.35 y 6.36 se presentan los termogramas correspondientes a la segunda corrida de calentamiento de las mezclas y sus compuestos. En la Tabla 6.5 se resumen los valores promedio de temperatura de fusión y porcentaje de cristalinidad determinados en dichas corridas.

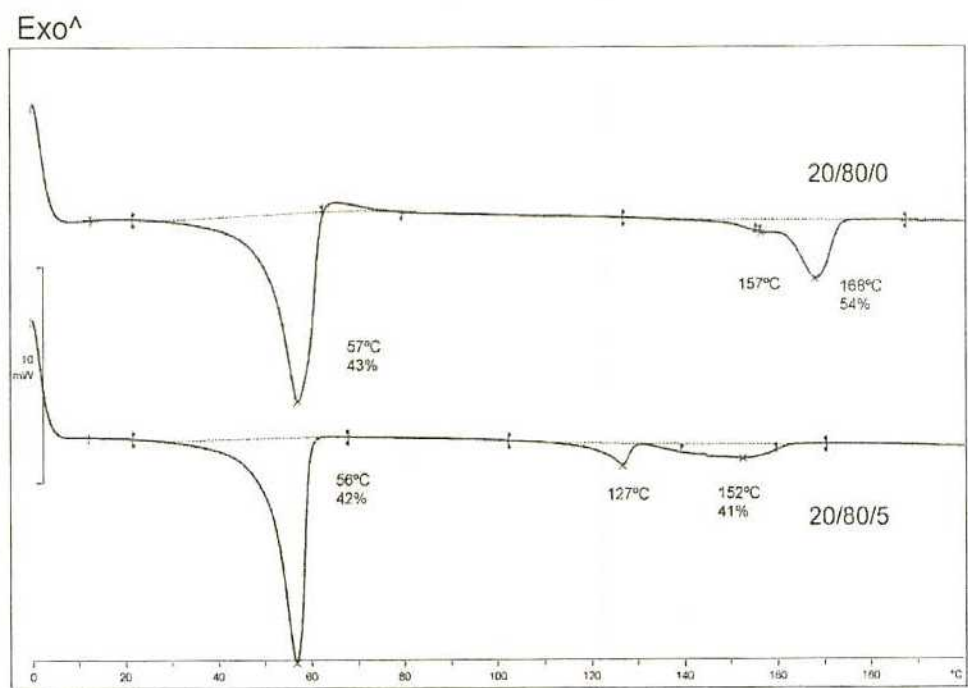


Figura 6.34: Termogramas de la segunda corrida de calentamiento de la mezcla 20/80/0 y el compuesto 20/80/5 obtenidos en mezclador continuo.

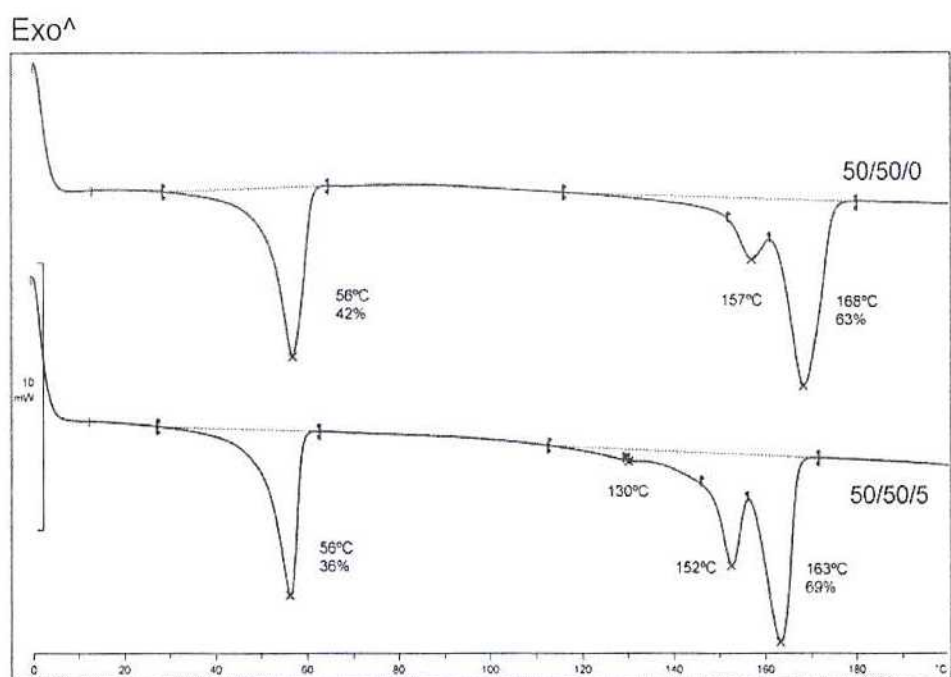


Figura 6.35: Termogramas de la segunda corrida de calentamiento de la mezcla 50/50/0 y el compuesto 50/50/5 obtenidos en mezclador continuo.

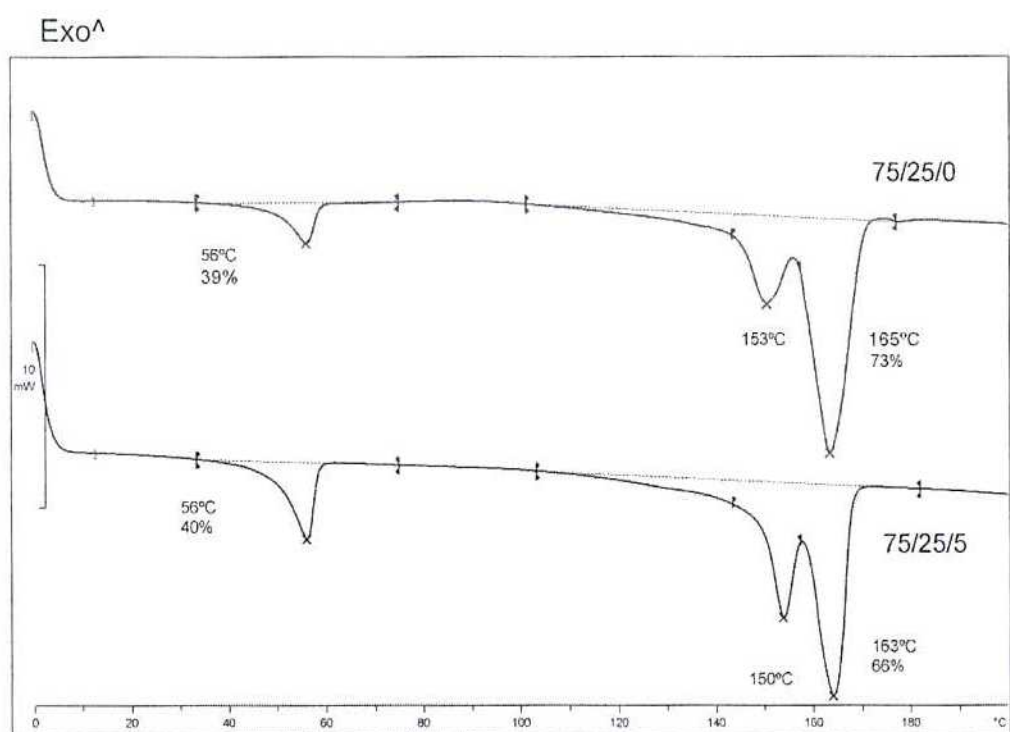


Figura 6.36: Termogramas de la segunda corrida de calentamiento de la mezcla 75/25/0 y el compuesto 75/25/5 obtenidos en mezclador continuo.

Tabla 6.5: Temperaturas de fusión (Tf) y porcentaje de cristalinidad determinados en la segunda corrida de calentamiento (obtenidos en mezclador continuo).

	Tf _{PCL} (°C)	ΔH _{PCL} (J/g)	%crPCL	Tf _{PHB} (°C)	ΔH _{PHB} (J/g)	%crPHB
20/80/0	57	60	43	168/157	79	54
20/80/5	56	55	42	152/127	57	41
50/50/0	56	59	42	168/157	92	63
50/50/5	56	54	39	163/152	95	69
75/25/0	56	56	41	165/153	107	73
75/25/5	56	53	40	163/151	92	66

A partir de los datos de análisis térmico presentados en las corridas de calentamiento se puede observar que la presencia de la arcilla 30B-M no afecta a la temperatura de fusión y el porcentaje de cristalinidad de la PCL. En el caso del PHB se comprueba que las temperaturas correspondientes a los máximos de las endotermas de fusión se corren hacia valores menores cuando 30B-M esta presente en el material, coincidente con lo observado en los compuestos procesados en cámara de mezclado discontinuo (sección 6.4.4.1).

El efecto de emusificación observado por MEB y la influencia sobre el comportamiento térmico de la fase de PHB sugieren que, como en el caso del procesamiento en mezclador discontinuo, en los compuestos obtenidos en doble tornillo la arcilla se localiza en la interfase y en la fase de PHB.

Analizando los porcentajes de cristales de PHB formados durante la corrida de enfriamiento, que luego funden en la segunda corrida de calentamiento se observó el mismo comportamiento que en el caso de las mezclas realizadas en mezclador discontinuo. En ambos procesos, existe una diferencia considerable en los porcentajes de cristalinidad medidos en las corridas de enfriamiento y calentamiento para las mezclas, no así para los compuestos. Esto se atribuye a que el proceso de cristalización tiene lugar durante el enfriamiento, inducido por la presencia de las arcillas, en tanto que en las mezclas la fase de PHB no cristaliza completamente durante el enfriamiento, tal como fue explicado en la sección 6.4.4.2.

La disminución de la temperatura de fusión observada en el PHB, permitiría someter al material a menor temperatura en un posterior procesamiento en las máquinas utilizadas en la industria plástica, aumentando la ventana de trabajo y disminuyendo la probabilidad de degradación térmica.

6.5. CONCLUSIONES

Se realizaron mezclas de PHB/PCL y compuestos con 5% de 30B-M en mezclador discontinuo (cámara de mezclado) y mezclador continuo (extrusión doble tornillo).

Para este sistema PHB y PCL, en las condiciones de procesamiento utilizadas, el tamaño de la fase dispersa es más susceptible a los efectos del trabajo termomecánico cuando la viscosidad de la matriz es más baja que la de la fase dispersa.

El agregado de arcilla 30B-M a las mezclas PHB/PCL modifica la morfología de las mismas, independientemente del tipo de procesamiento utilizado, debido al efecto emulsificante provocado por la localización de la arcilla en la interfase. Se observó además para el sistema estudiado que la arcilla 30B-M se localiza preferencialmente en la fase de PHB. En el caso de la mezcla de estructura co-continua, ocurre un cambio a una morfología del tipo matriz-fase dispersa.

La disminución de la tensión interfacial con el agregado de la arcilla permite que exista una mayor superficie de contacto entre ambas fases, llevando a una disminución del tamaño de la fase dispersa. El efecto de disminución es mayor en los materiales obtenidos en mezclador continuo.

Los resultados obtenidos por DRX indican la existencia de estructuras intercaladas y exfoliadas para las tres composiciones estudiadas. La relación exfoliación/intercalación es mayor cuanto mayor es la proporción de PHB en la mezcla.

El procesamiento en mezclador continuo favorece la intercalación y exfoliación de 30B-M en mezclas de PHB/PCL, respecto al procesamiento en mezclador discontinuo.

La temperatura de fusión del PHB disminuye en presencia de 30B-M, lo que permitiría procesar a las mezclas PHB/PCL a menor temperatura en las máquinas utilizadas en la industria plástica, aumentando la ventana de trabajo del PHB y disminuyendo la probabilidad de degradación térmica.

El comportamiento térmico de los materiales obtenidos no se vio afectado por el cambio en el procesamiento.

Capítulo 7

PRODUCCIÓN DE PELÍCULAS DE PHB/PCL MODIFICADAS CON ARCILLA

7.1. INTRODUCCION

La extrusora es indiscutiblemente la máquina más importante en la industria de transformación de polímeros (Rauwendaal, 2001). Las principales características de una extrusora han sido detalladas en el Capítulo 6.

Cuando el material es extrudado, se lo empuja o fuerza a pasar por una abertura o restricción, denominado cabezal, que está localizado en el extremo de salida de la extrusora, en donde adquiere la forma final de película, lámina, tubo o perfil según corresponda. El proceso de extrusión plana o "*cast film extrusion*" (de acuerdo con la denominación utilizada en la industria plástica) es utilizado para la fabricación de láminas o películas. La diferencia entre lámina y película está dada por el espesor: cuando el mismo está por debajo de 0,5 mm se denomina película, cuando es mayor se refiere a lámina (Rauwendaal, 2001). Los cabezales de extrusión plana para la producción de películas o láminas son similares en esencia. Se pueden reconocer los siguientes elementos:

- Canal de entrada.
- Distribuidor (*manifold*).
- Canal de salida (*land*).

En la Figura 7.1 se muestran diversas geometrías de canal utilizadas en este tipo de cabezales.



Figura 7.1: Diversos diseños de cabezal para película plana (imagen de Rauwendaal, 2001).

El cabezal con canal Distribuidor T tiene como ventaja la facilidad en el mecanizado pero tiene una gran desventaja: el polímero fundido no tiene homogeneidad en viscosidad y temperatura, con posibilidades de degradación térmica en materiales con alta viscosidad. Un cabezal para extrusión plana con una configuración del tipo Percha tiene como ventaja que disminuye la probabilidad de que ocurra degradación térmica por zonas muertas y uniformidad en las propiedades del fluido polimérico, pero tiene mayor costo debido a la complejidad del mecanizado. La configuración Cola de Pescado tiene como características que es posible lograr mayor uniformidad en las propiedades del fluido polimérico respecto del Distribuidor T con menor dificultad de mecanizado respecto de la configuración Percha.

A continuación del cabezal se ubica el sistema de enfriamiento y la estación de tiro. En la Figura 7.2 se presenta un esquema típico de una línea

de extrusión plana y en la Figura 7.3 se muestran imágenes fotográficas de la línea de extrusión plana utilizada en este trabajo de tesis.

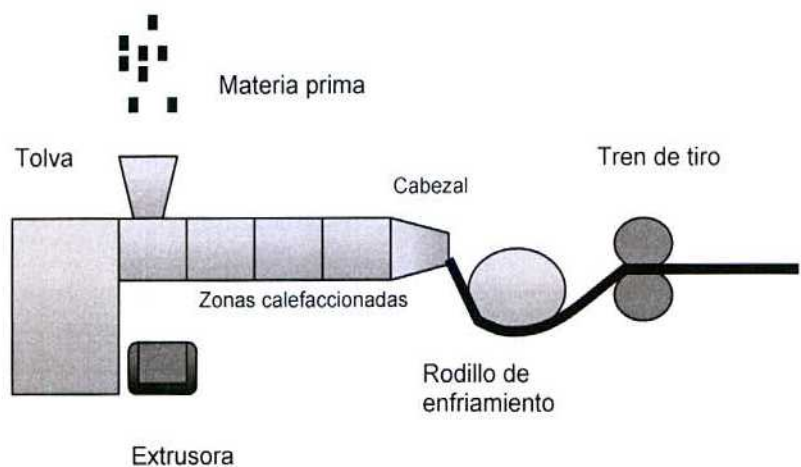


Figura 7.2: Esquema de línea de extrusión plana.

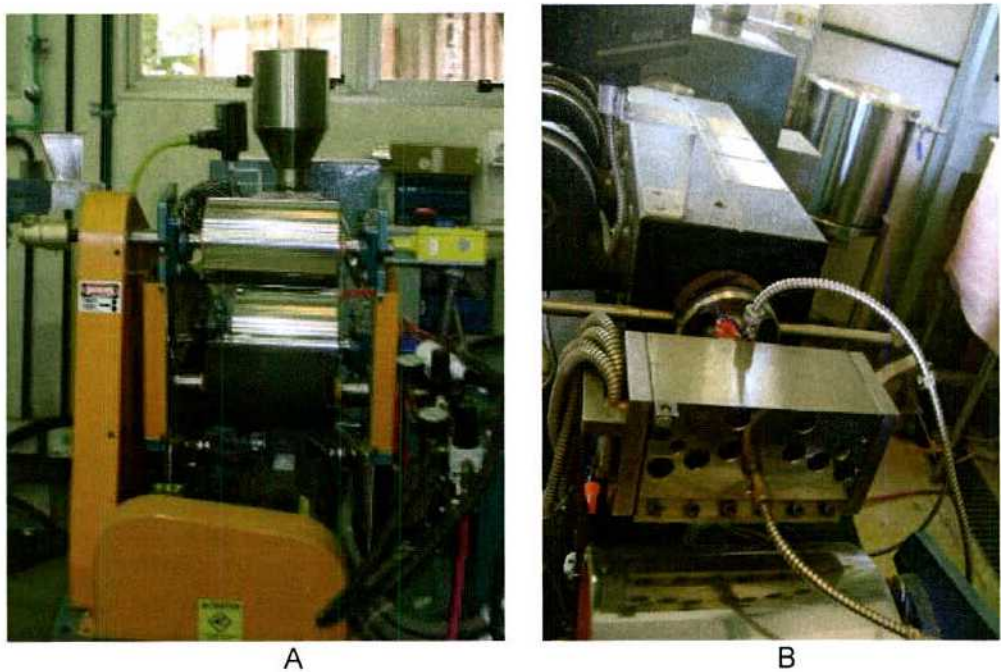


Figura 7.3: Línea de extrusión plana. (A) vista frente, (B) detalle de la zona del cabezal y rodillo de enfriamiento.

Objetivo

El objetivo de este capítulo es la obtención de películas de mezclas PHB/PCL y sus compuestos con montmorillonita orgánicamente modificada por extrusión plana, evaluando la morfología y las propiedades mecánicas y de barrera de los productos obtenidos.

7.2. PARTE EXPERIMENTAL

7.2.1. Materiales

Los gránulos de los materiales para obtener las películas por extrusión plana se obtuvieron en mezclador continuo (extrusión doble tornillo) en las condiciones detalladas en el capítulo 6 y se denominarán de la siguiente manera:

- 20/80/0, mezcla PHB/PCL 20/80 sin el agregado de montmorillonita,
- 50/50/0, mezcla PHB/PCL 50/50 sin el agregado de montmorillonita,
- 75/25/0, mezcla PHB/PCL 75/25 sin el agregado de montmorillonita,
- 20/80/5, mezcla PHB/PCL 20/80 con el agregado de 5% (m/m) de 30B-M,
- 50/50/5, mezcla PHB/PCL 50/50 con el agregado de 5% (m/m) de 30B-M,
- 75/25/5, mezcla PHB/PCL 75/25 con el agregado de 5% (m/m) de 30B-M.

7.2.2. Obtención de películas de mezclas y compuestos

El procesamiento empleado en la obtención de película involucró una extrusora monotornillo Killion KL-100 con un cabezal plano y un sistema de enfriamiento consistente en un rodillo enfriador ("*Chill Roll*") montado sobre el tren de tiro, que permite obtener películas por el sistema de extrusión plana o "*cast film extrusion*". En esta disposición se controlaron las tres zonas de temperaturas de la extrusora y la temperatura del cabezal. El tornillo utilizado es estándar de diámetro 25 mm y con una relación entre el largo y el diámetro, L:D, 24:1. El diseño del cabezal tiene una configuración del tipo percha (Figura 7.1).

Dada la baja estabilidad térmica del PHB se evitó el uso de mallas y filtros para que el tiempo de residencia del material dentro de la máquina no fuera mayor.

A partir de las formulaciones seleccionadas se obtuvieron películas por extrusión plana. Cada lote de gránulos obtenidos por extrusión doble tornillo fue secado a 40 °C durante 16 horas previo a ser utilizado y homogeneizados mediante tamboreo en seco a temperatura ambiente, previo a ser colocados en la tolva de la extrusora.

- La mezcla PHB/PCL 20/80 y su compuesto se procesaron con el siguiente perfil de temperaturas desde la tolva hacia el cabezal: 152°C, 180°C, 170°C y 165°C.

- La mezcla PHB/PCL 50/50 y su respectivo compuesto se procesaron con el siguiente perfil de temperaturas desde la tolva hacia el cabezal: 132°C, 167°C, 175°C y 165°C.

- La mezcla PHB/PCL 75/25 y su respectivo compuesto se procesaron con el siguiente perfil de temperaturas desde la tolva hacia el cabezal: 140°C, 175°C, 165°C y 160°C.

La velocidad de rotación de tornillo se fijó para todas las mezclas en 60 revoluciones por minuto.

Las diferencias en los perfiles de temperatura tienen en cuenta consideraciones similares a las planteadas para la extrusión en doble tornillo:

- Generar condiciones de plastificación adecuadas para los dos polímeros involucrados, teniendo en cuenta la diferencia de temperaturas de fusión.
- La disminución de la temperatura en la última zona de la extrusora para la composición de mezcla de matriz PHB (PHB/PCL 75/25) es debida a que se busca aumentar la viscosidad del fundido, de esa manera se mejora la resistencia del material en estado fundido y se ve favorecida la estabilidad del proceso.

En todos los casos el tiempo de residencia del material en la máquina se mantuvo en un rango comprendido entre 1,5 y 2 minutos. La velocidad de deformación en corte máxima que genera el equipo extrusor sobre el material se puede calcular a partir de la siguiente expresión:

$$\dot{\gamma} = \frac{\pi * D * N}{60 * h} \quad (\text{ec 7.1})$$

donde D es el diámetro del tornillo en milímetros, N la velocidad de giro del tornillo en revoluciones por minuto y h es la distancia mínima entre la camisa y el tornillo (también denominada luz y que en equipo utilizado es 0,2 mm) medida también en milímetros. Para el equipo utilizado y las condiciones de trabajo propuestas se obtiene una velocidad de deformación máxima de 400 s^{-1} .

7.2.3. Métodos de caracterización

Microscopía electrónica de barrido

La morfología se estudió mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) (microscopio SEM Philips 505). Las observaciones se realizaron en superficies de fractura frágil, generadas en condiciones criogénicas. A partir de las fotos obtenidas por MEB, se midieron tamaños de partícula utilizando un procesador de imágenes Image Tool 3.0.

Microscopía electrónica de transmisión

Se tomaron imágenes de microscopía electrónica de transmisión (MET) en un equipo Jeol 100 – CX, operado a 100kV. Se prepararon láminas delgadas de aproximadamente 40nm de espesor para el MET, con un crio-ultra micrótopo Leica UST operado a -70°C para las muestras y a -120°C para la cuchilla diamantada.

Difracción de rayos X

Se tomaron los espectros de difracción de rayos X con un difractómetro Philips PW 1730/10. Las condiciones de operación fueron las siguientes: 40kV y 30mA, radiación correspondiente a la línea K α del cobre ($\lambda = 1,54\text{\AA}$), filtro de níquel. Se colectaron datos de 2θ desde $1,5^\circ$ hasta 20° , con un ancho de paso de $0,02^\circ$ y un tiempo de conteo de 2 segundos por paso. Los espectros se obtuvieron de muestras obtenidas de las películas sin ningún tratamiento termomecánico de preparación de muestra.

Análisis térmico por calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Las propiedades térmicas se analizaron con un calorímetro diferencial de barrido Mettler 822e/500/1473.

Se realizaron análisis dinámicos en atmósfera de nitrógeno con rampas de calentamiento y enfriamiento, con el objetivo de estudiar las transiciones térmicas de las mezclas y sus respectivos compuestos. Las condiciones de las corridas de DSC fueron las siguientes:

- Primera corrida de calentamiento desde 25°C hasta 200°C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min. Luego se mantuvieron las muestras a 200°C durante 2 minutos, con el objetivo de borrar la historia termo – mecánica de las mezclas.
- Enfriamiento desde los 200°C hasta 0°C con una rampa de 10 °C/min.
- Segunda corrida de calentamiento desde 0°C hasta 200°C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

Para la determinación del porcentaje de cristalización se tomaron como valores de calor de solidificación/fusión, ΔH_0 , de un cristal de PCL 139,5 J/g (Lepoittevin y col, 2002) y para el cristal de PHB 146 J/g (Bibers y col, 1999).

Se realizaron también corridas dinámicas en atmósfera de oxígeno con el objetivo de estudiar la estabilidad térmica de las películas obtenidas a partir de las mezclas de PHB/PCL seleccionadas y sus respectivos compuestos. Las condiciones de las corridas de DSC fueron las siguientes:

-
- Corrida de calentamiento desde 30°C hasta 500°C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min en atmosfera de oxígeno.

En todos los casos se determinaron las temperaturas de inicio de degradación en atmosfera de oxígeno (OOT). La metodología empleada siguió los lineamientos planteados en la norma ASTM E-2009 (método de ensayo A).

Propiedades mecánicas en tracción

Se realizaron ensayos de tracción de las láminas obtenidas por extrusión plana a 25°C con probetas tipo cintas de 15mm de ancho en una máquina universal de ensayos mecánicos INSTRON modelo 5569. La velocidad de ensayo fue 1 mm/min y 10 mm/min según corresponda.

Se determinaron los valores de módulo tensil, 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).

Permeabilidad al oxígeno y al vapor de agua

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.

Se acondicionaron los materiales durante 48 horas a 23°C y 0% de humedad relativa. Los ensayos se realizaron con probetas de 10 cm³ y en las

siguientes condiciones: concentración de oxígeno 21%, flujo de nitrógeno 10 cm³/s, flujo de oxígeno 20 cm³/s.

La permeabilidad al vapor de agua se determinó a partir de un procedimiento modificado de la norma ASTM E96 con una humedad relativa de 52%.

7.3. Resultados y discusión

7.3.1. Procesamiento

Con el objetivo de analizar las características de las películas que se estaban produciendo, las mismas fueron observadas durante el proceso de extrusión a la salida del cabezal.

En todos los casos se lograron buenas condiciones de procesamiento en máquina. Sin embargo, las películas obtenidas a partir de los materiales 75/25/0 y 75/25/5, cuyos espesores promedio fueron de 120 micrones, resultaron muy rígidas y extremadamente frágiles. Por estas características no pudieron obtenerse probetas de las láminas obtenidas a partir de composiciones 75/25/0 y 75/25/5, debido al resquebrajamiento del material. Por lo tanto, la evaluación de propiedades y el análisis que se desarrolla a continuación corresponde a las películas obtenidas a partir de los siguientes materiales: 20/80/0, 20/80/5, 50/50/0 y 50/50/5.

En la Figura 7.4 se muestra la película obtenida con el material 50/50/0. Puede observarse que dicha película puede manipularse y doblarse sin inconvenientes ni resquebrajamientos

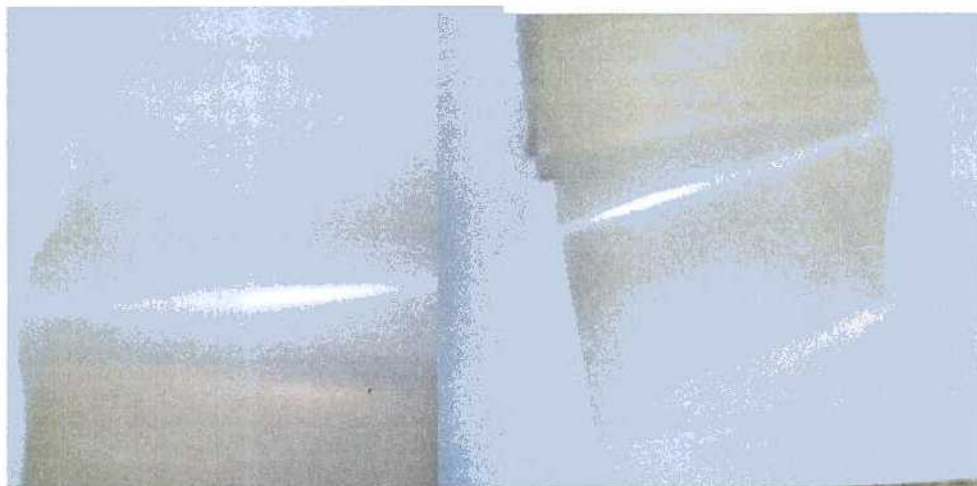


Figura 7.4: Imágenes de la película obtenida con el material 50/50/0.

7.3.2. Morfología

En las Figuras 7.5 y 7.7 se presentan las micrografías obtenidas por MEB de las películas 20/80/0, 20/80/5, 50/50/0 y 50/50/5. En ellas se comprueba que los materiales obtenidos a partir de las mezclas de PHB y PCL y sus compuestos, procesados en una primera etapa en extrusora doble tornillo y luego sometidos a un proceso de extrusión plana para la producción de películas, son inmiscibles en las formulaciones estudiadas.

En la película obtenida a partir del material 20/80/0 (Figura 7.5A) se observa una morfología de fase dispersa de PHB en una matriz de PCL, tal como ya ha sido descrita para los materiales procesados en mezclador discontinuo Brabender y en extrusora doble tornillo. Es interesante destacar que el posterior procesamiento de la mezcla 20/80/0 por extrusión en un equipo monotornillo seguido de la obtención de la película, que ya ha tenido un proceso en doble tornillo, lleva a una disminución en el tamaño de la fase

dispersa. Esta disminución en el tamaño de la fase dispersa con un posterior procesamiento puede explicarse de acuerdo a lo propuesto por Elmendorp y Van der Vegt (1991). Dichos autores señalan que la morfología de un sistema inmiscible será determinada por el equilibrio de la velocidad de solidificación y la separación de fases luego de terminar el proceso de mezcla, en lugar de estar regulado por la hidrodinámica de dos fases. En los procesos utilizados para la obtención de las mezclas y sus compuestos se trabajó con diferentes medios de enfriamiento: aire a temperatura ambiente (procesamiento en cámara de mezclado), agua (baño de agua en procesamiento doble tornillo) y un rodillo metálico (cilindro hueco en el cual circula agua) durante la extrusión plana. En este contexto, la velocidad de enfriamiento es mayor en el cilindro metálico, por lo que disminuye la probabilidad de que la fase dispersa pueda coalescer, por lo tanto el tamaño de fase es más pequeño en la película plana. Se observa además que la fase dispersa se presenta como partículas esféricas y como pequeños cilindros, formados a partir de la fase dispersa que ha sido estirada y orientada durante la extrusión de la película.

De la observación de la micrografía, es posible visualizar una determinada orientación, correspondiente a la dirección en la que se realizó la extrusión de la película, dirección longitudinal o dirección máquina, DL.

En la película obtenida a partir del material 20/80/5 (Figura 7.5B) se observa una disminución del tamaño de fase dispersa respecto a la mezcla, llegando a un tamaño de diámetro promedio de $0,4\ \mu\text{m}$ (desviación estándar $0,14\ \mu\text{m}$) y cuya forma no es perfectamente esférica, como consecuencia de la

modificación interfacial provocada por el agregado de arcilla, como ya ha sido observado en los compuestos obtenidos con los anteriores procesamientos.

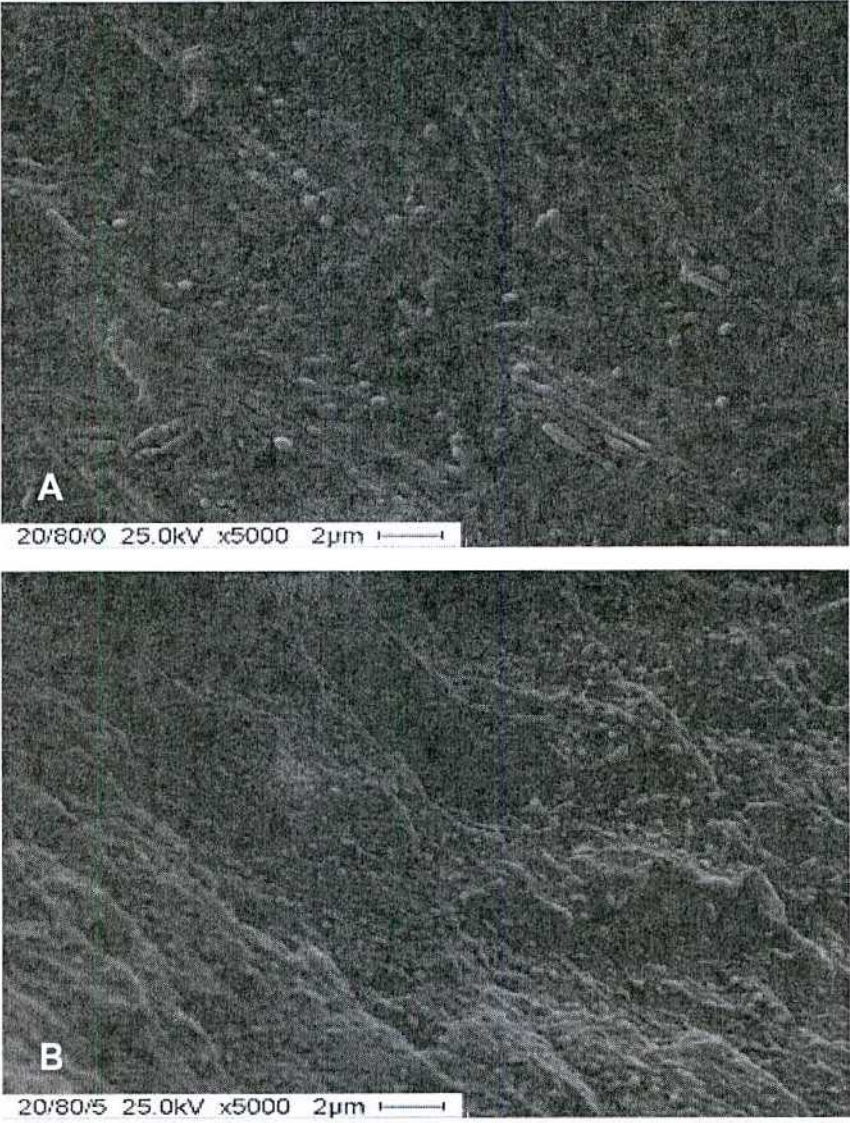


Figura 7.5: imágenes de MEB de películas (A) 20/80/0 y (B) 20/80/5.

La Figura 7.6 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, indicado con las marcas azules en la imagen. Esto lleva a la disminución en la tensión interfacial que redunda en los cambios observados por MEB 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, indicado con las marcas rojas.

Esta tendencia de la arcilla 30B-M a localizarse preferencialmente en la interfase y en la fase de PHB ya ha sido comprobada en los compuestos obtenidos en mezclador discontinuo, cuyos resultados se han presentado en el Capítulo 6.

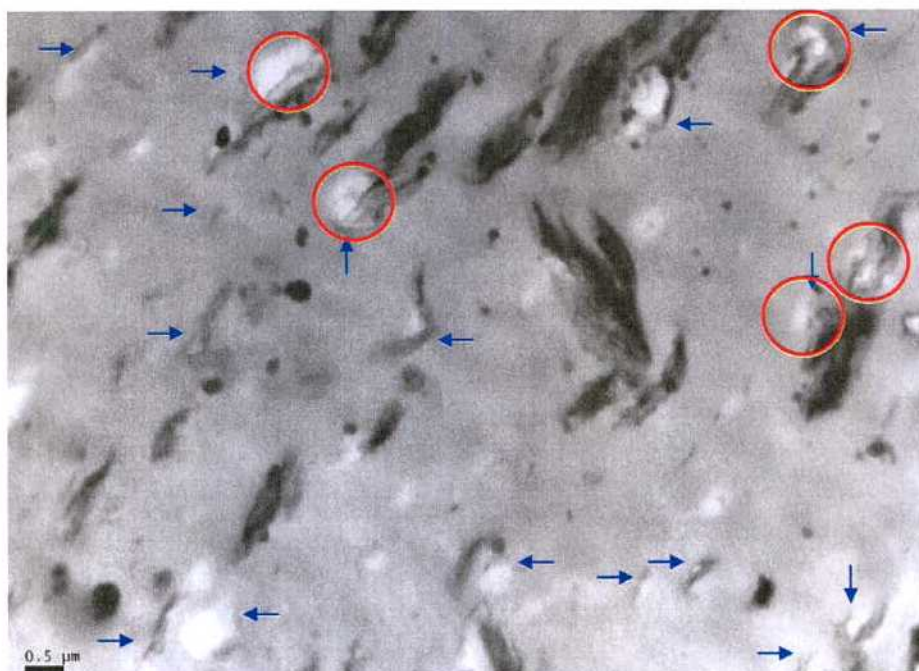


Figura 7.6: Imagen de MET de la película 20/80/5. Las marcas azules indican la presencia de 30B-M en la interfase, las marcas rojas muestran a 30B-M dentro de la fase dispersa. La barra indica 500nm.

En la Figura 7.7 se presentan las imágenes de MEB de las películas 50/50/0 y 50/50/5. La película 50/50/0 presenta claramente la formación de una morfología co-continua, que se modifica con el agregado de la arcilla hacia una morfología de matriz y fase dispersa, coincidente con lo observado en cámara de mezclado y en extrusión doble tornillo. Al analizar las imágenes obtenidas por MET de la película 50/50/5 (Figuras 7.8 y 7.9) se observa la localización de la arcilla 30B-M en la interfase, con la consiguiente disminución en la tensión interfacial. Esto permite que la fase dispersa adquiera formas más irregulares, aumentando el área superficial de contacto con la otra fase. 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 (Figura 7.9).

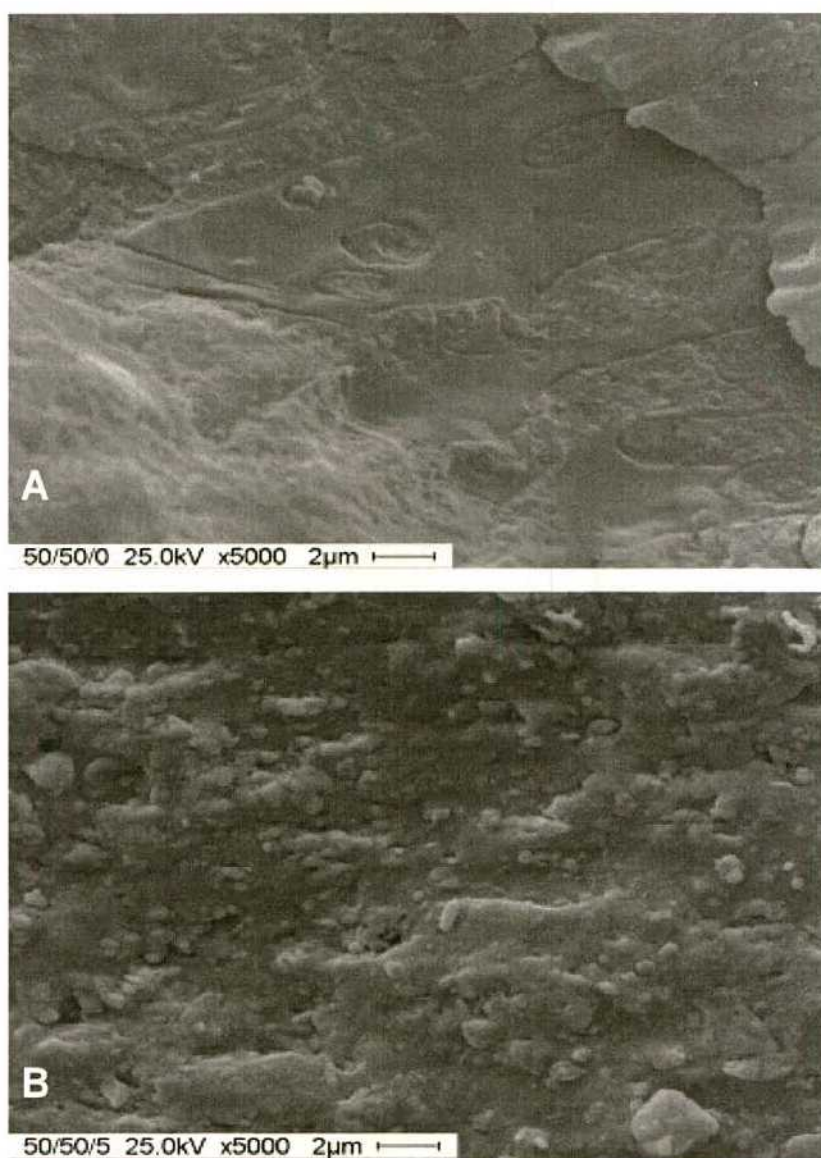


Figura 7.7: imágenes de MEB de películas (A) 50/50/0 y (B) 50/50/5.

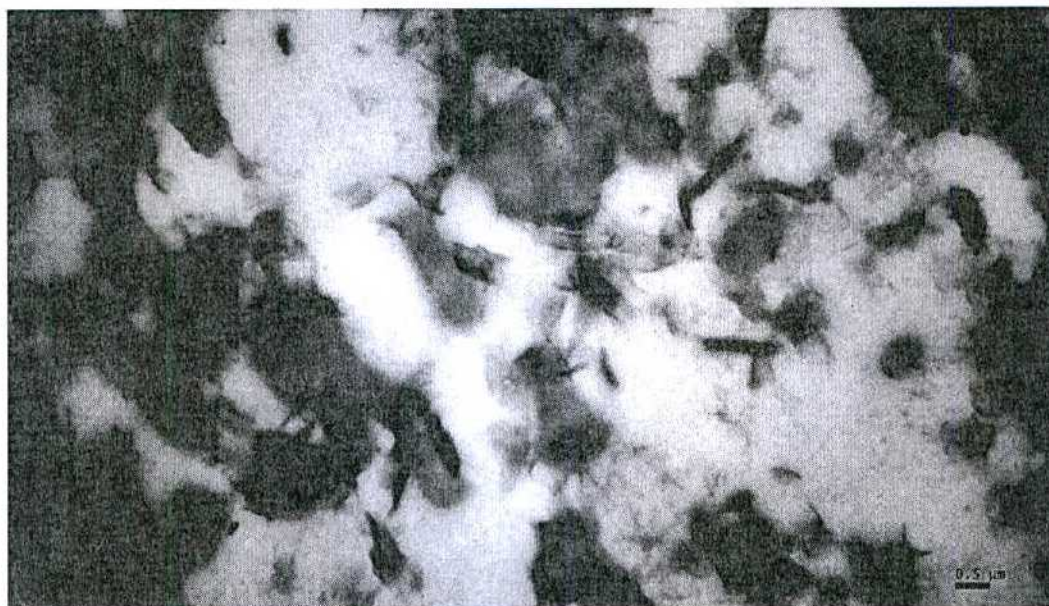


Figura 7.8: Imagen MET de de la película 50/50/5. La barra negra indica 500nm.

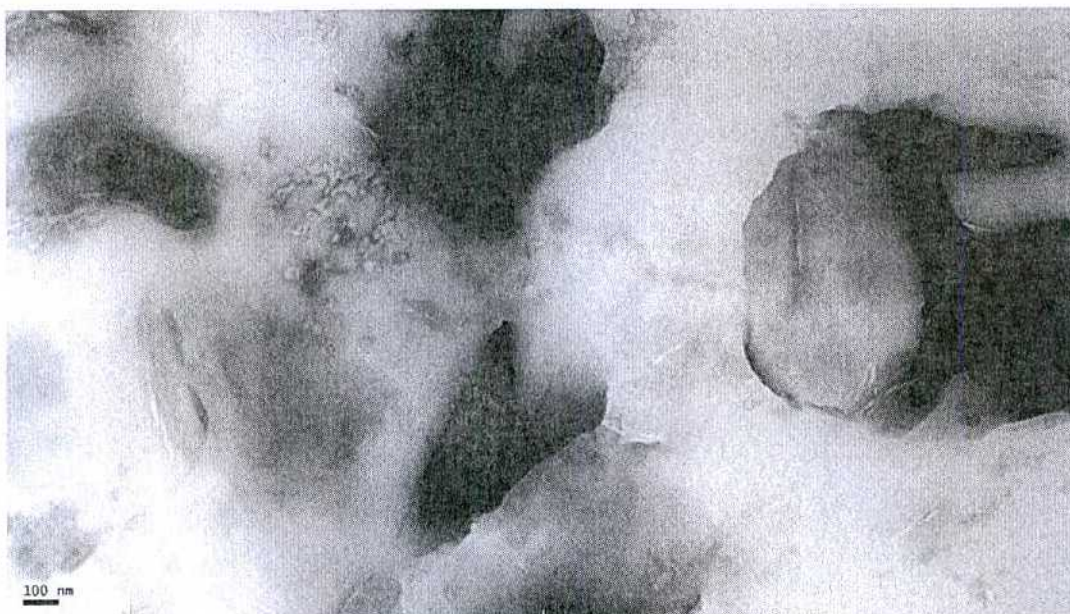


Figura 7.9: Imagen MET de alto aumento de la película 50/50/5. La barra negra indica 100nm.

7.3.3. Difracción de Rayos X

En las Figuras 7.10 y 7.11 se muestran los difractogramas obtenidos por DRX de las mezclas y sus compuestos. Los resultados se presentan comparando el compuesto contra su respectivo blanco, es decir 20/80/5 contra 20/80/0 y 50/50/5 contra 50/50/0. Se presenta además el difractograma correspondiente a la arcilla 30B-M.

En el caso del compuesto obtenido a partir de la mezcla de matriz PCL, 20/80/5, las imágenes de MET mostraron que la arcilla 30B-M no se dispersaba homogéneamente. Sin embargo, el espectro de DRX (Figura 7.10) muestra que la reflexión correspondiente al plano (001) de 30B-M, $4,78^\circ \sim 1,85 \text{ nm}$, se desdobra y se ensancha en varias reflexiones principales en valores $3,21^\circ$; $5,15^\circ$; $7,87^\circ$, que se corresponden con distancias de intergalería $2,75 \text{ nm}$; $1,71 \text{ nm}$; $1,11 \text{ nm}$ respectivamente. La reflexión observada a $3,21^\circ$ indica que en este sistema se da lugar la intercalación del polímero entre las laminillas de la arcilla. Las otras dos reflexiones pueden corresponder a reflexiones de orden superior e indicarían la presencia de estructuras ordenadas. La intensidad que presentan las reflexiones estudiadas indica coherencia de gran número de laminillas, tal como se evidencia en las nanoestructuras observadas en la micrografía de MET de 20/80/5 (Figura 7.6).

En la Figura 7.11 se presentan los espectros de DRX de las películas 50/50/0, 50/50/5 y la arcilla 30B-M.

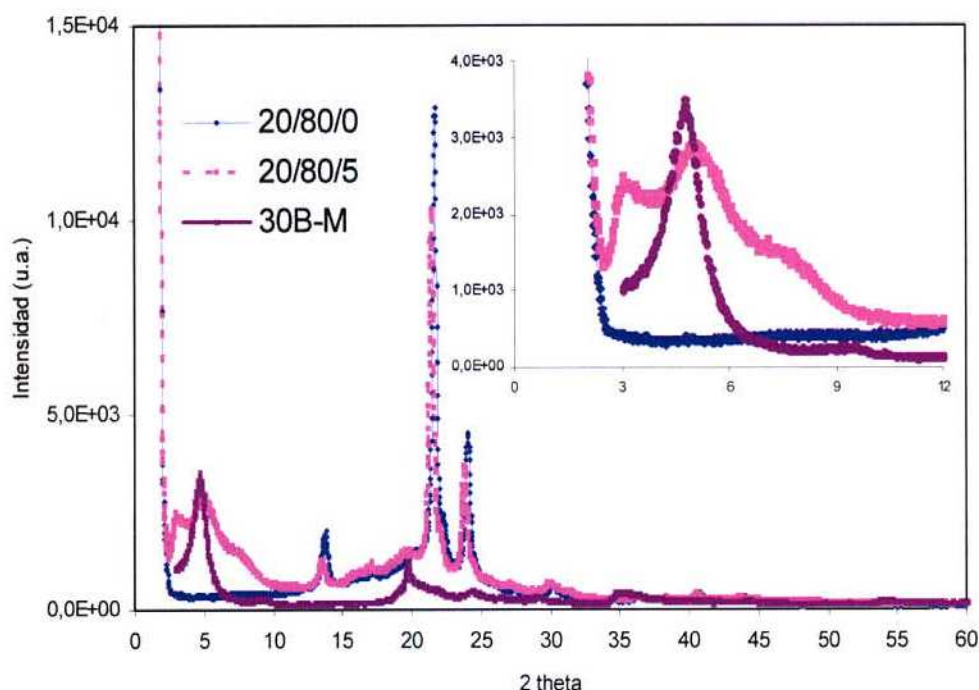


Figura 7.10: Espectros de DRX de las películas 20/80/0, 20/80/5 y la arcilla 30B-M.

Se observa en la Figura 7.11 un corrimiento de la reflexión del plano (001) correspondiente a 30B-M, con baja intensidad y ensanchamiento, en la película 50/50/5. La reflexión correspondiente al plano (001) muestra un máximo de 2 theta a $4,67^\circ$ (correspondiente a 1,88 nm). Se observaron además reflexiones de muy baja intensidad en valores de 2 theta de $2,79^\circ$ y $3,40^\circ$ (3,15 nm y 2,59 nm respectivamente). El ensanchamiento en la reflexión correspondiente al plano (001) indicaría parcial dispersión de las laminillas de silicatos, coexistiendo en el compuesto estructuras intercaladas y laminillas aisladas (Alexandre y Dubois, 2000). Estos resultados están de acuerdo con lo observado en las imágenes de MET de 50/50/5, donde pueden distinguirse laminillas de tamaño nanométrico.

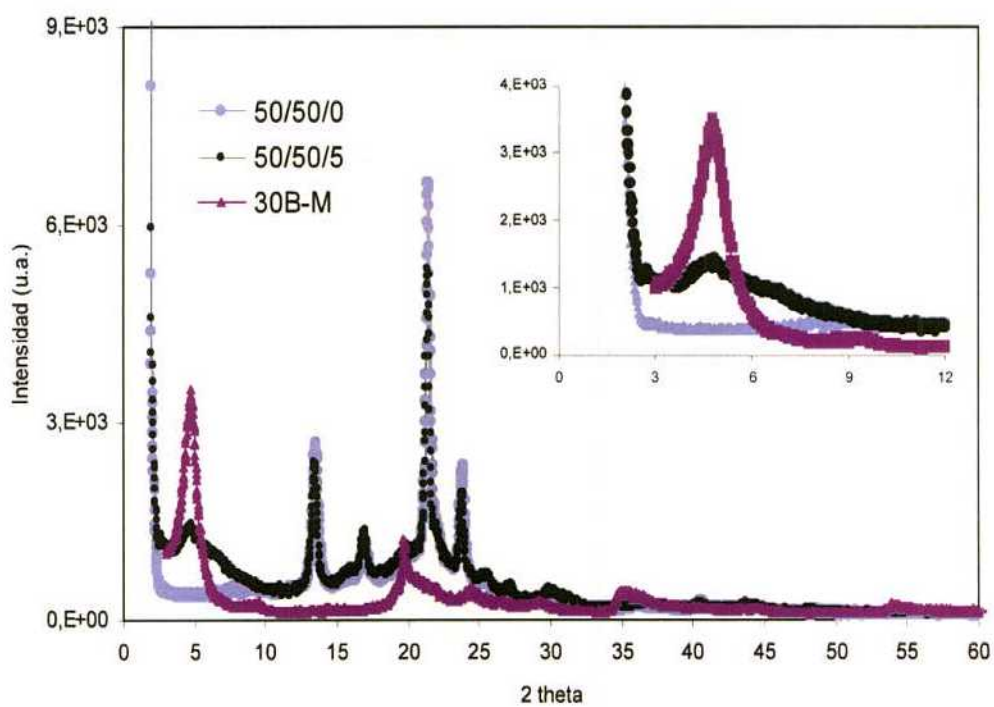


Figura 7.11: espectros de DRX de las películas 50/50/0, 50/50/5 y la arcilla 30B-M.

7.3.4. Análisis térmico por calorimetría diferencial de barrido

En las Figuras 7.12 y 7.13 se muestran los termogramas de las corridas de enfriamiento de DSC de las películas efectuadas a partir de las mezclas y sus respectivos compuestos, donde se indican las temperaturas de los máximos de las exotermas y el porcentaje de cristalinidad involucrado. En las corridas de enfriamiento realizadas por DSC, se observó en todos los casos que la arcilla 30B-M induce el proceso de cristalización en el PHB, de manera similar a lo observado en los materiales generados en cámara de mezclado y extrusora doble tornillo. En la Tabla 7.1 se resumen los valores promedio de temperatura de cristalización y porcentaje de cristalización determinados en la corrida de enfriamiento.

Tabla 7.1: temperaturas de cristalización (T_c) y porcentaje de cristalización determinados en la corrida de enfriamiento (proceso extrusión plana).

Película	T_{cPCL} ($^{\circ}C$)	ΔH_{PCL} (J/g)	%crPCL	T_{cPHB} ($^{\circ}C$)	ΔH_{PHB} (J/g)	%crPHB
20/80/0	38	55	40	-	-	-
20/80/5	36	54	41	80	44	30
50/50/0	38	51	37	62	12	9
50/50/5	35	52	39	92	66	44

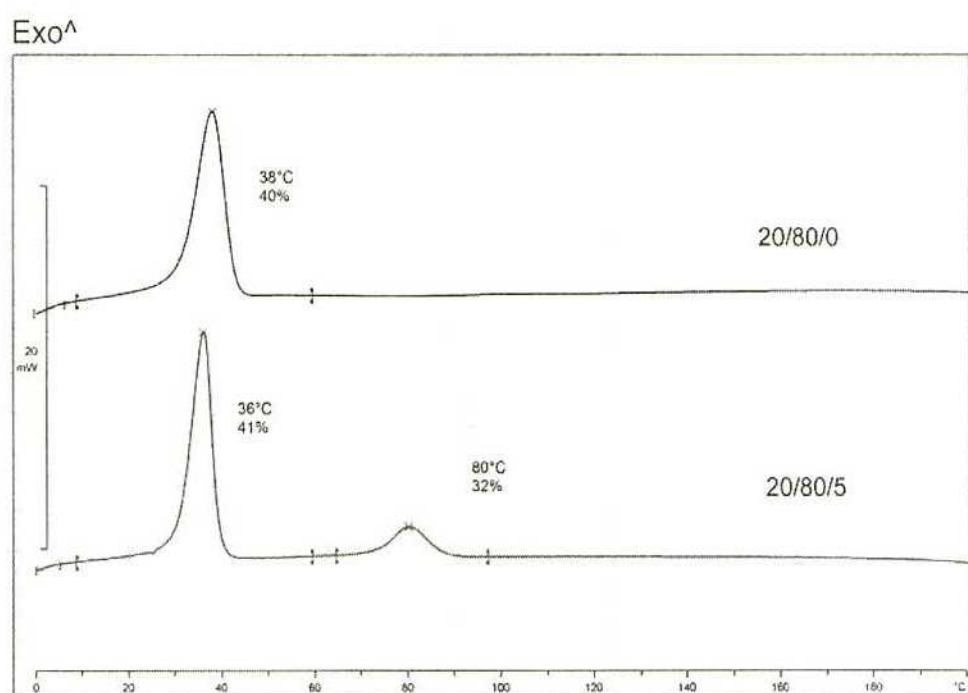


Figura 7.12: Termogramas de las corridas de enfriamiento de las películas 20/80/0 y 20/80/5.

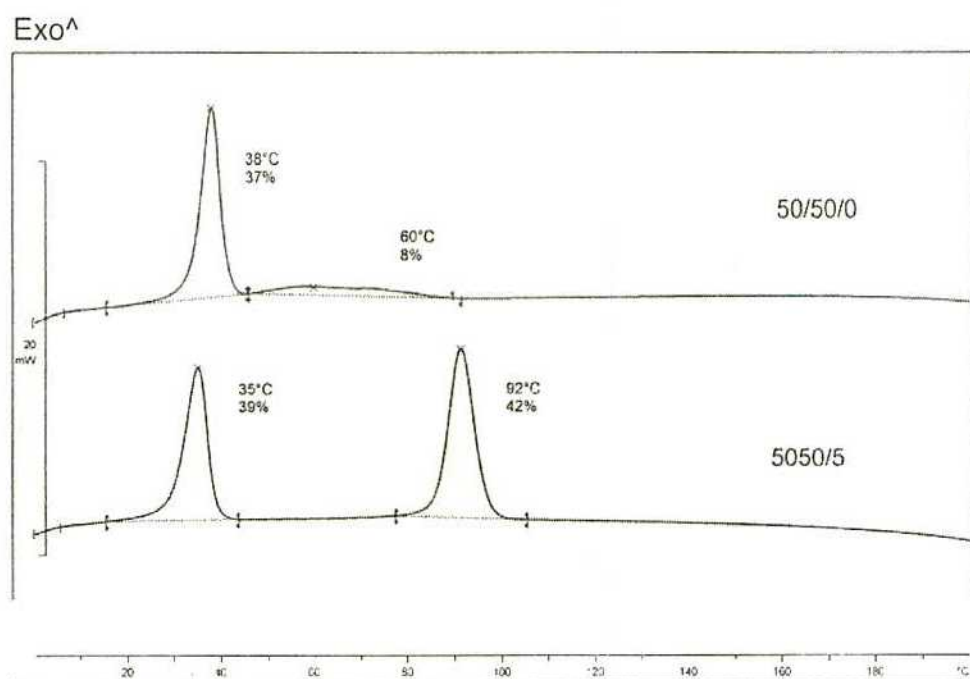


Figura 7.13: Termogramas de las corridas de enfriamiento de las películas 50/50/0 y 50/50/5.

En las Figuras 7.14 y 7.15 se presentan los termogramas correspondientes a la segunda corrida de calentamiento de las mezclas y sus compuestos.

En la Tabla 7.2 se resumen los valores promedio de temperatura de fusión y porcentaje de cristalinidad determinados en la segunda corrida de calentamiento.

Tabla 7.2: temperaturas de fusión (Tf) y porcentaje de cristalinidad determinados en la segunda corrida de calentamiento (proceso extrusión plana).

Película	Tf _{PCL} (°C)	ΔH _{PCL} (J/g)	%crPCL	Tf _{PHB} (°C)	ΔH _{PHB} (J/g)	%crPHB
20/80/0	57	51	37	164	73	50
20/80/5	56	57	43	149	49	34
50/50/0	56	44	31	160/147	81	55
50/50/5	56	54	39	158/146	72	50

Exo^

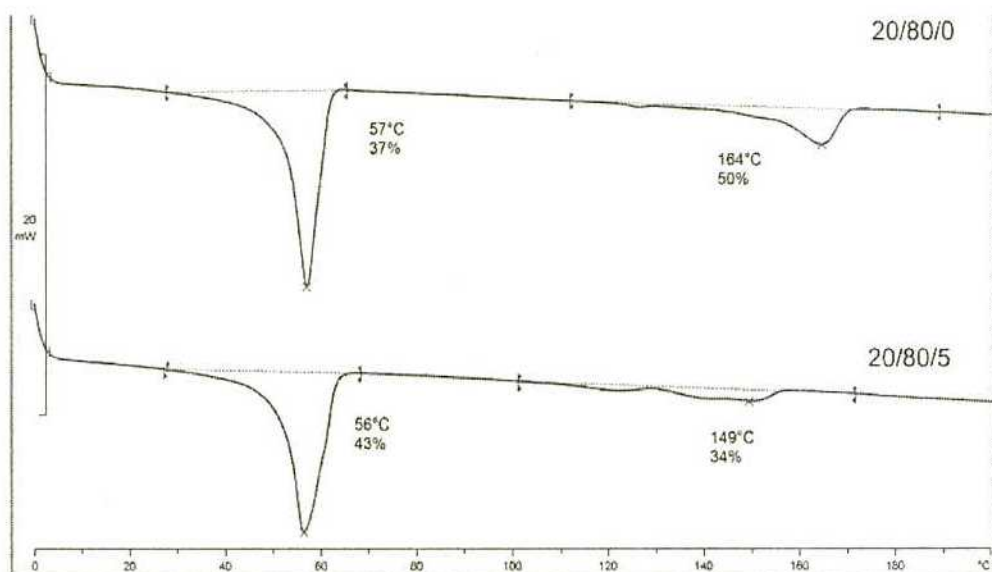


Figura 7.14: Termogramas de la segunda corrida de calentamiento con una rampa de 10°C/min de las películas 20/80/0 y 20/80/5.

Exo^

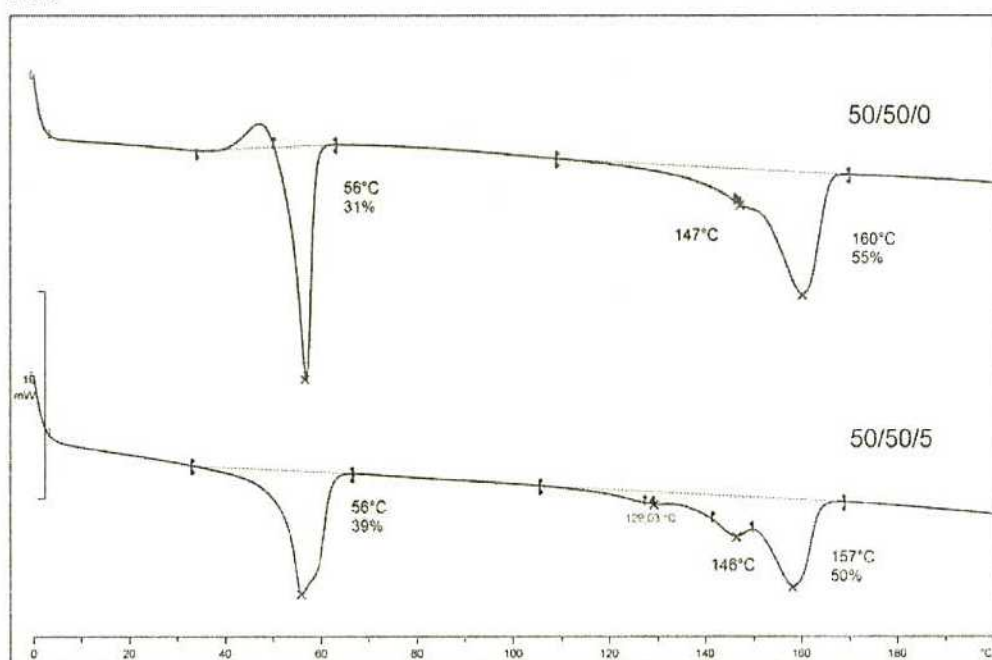


Figura 7.15: Termogramas de la segunda corrida de calentamiento con una rampa de 10°C/min de las películas 50/50/0 y el compuesto 50/50/5.

A partir de los datos de análisis térmico presentados en las corridas de calentamiento se puede observar que la presencia de la arcilla 30B-M no afecta a la temperatura de fusión de la PCL. Para la mezcla de composición 20/80, para la fase de PHB se observa que la temperatura correspondiente al máximo de la endoterma de fusión se corre hacia valores menores cuando 30B-M está presente en el material, coincidente con lo observado en las mezclas y compuestos realizados en mezclador discontinuo (Capítulo 6). En la micrografía obtenida por MET pudo corroborarse que parte de la arcilla tiende a localizarse en la fase de PHB, llevando a esta disminución en la temperatura de fusión en la fase de PHB.

Si se comparan los porcentajes de cristales de PHB formados durante la corrida de enfriamiento (Tabla 7.1) y que luego funden en la segunda corrida de calentamiento (Tabla 7.2), se observa nuevamente que existe una diferencia entre estos valores en las mezclas pero en los compuestos esa diferencia es mínima, tal como ocurre para las mezclas y compuestos realizados en cámara de mezclado y en doble tornillo. En el caso de las mezclas, este aumento en el porcentaje de cristalinidad ocurre mediante la cristalización en frío que tiene lugar durante la corrida de calentamiento. En el caso de la mezcla 20/80/0, dicha exoterma de cristalización no llega a visualizarse en el termograma de DSC (Figura 7.12) probablemente debido a la baja proporción de PHB y al solapamiento con la endoterma de fusión de la PCL. Dicha endoterma se observa claramente para el caso de la mezcla 50/50/0 (Figura 7.13).

El bajo porcentaje de cristalinidad del PHB observado en la película 20/80/5 podría explicarse debido a que la proporción de arcilla intercalada que interacciona con el polímero lleva a que la fracción cristalizable de PHB disminuya.

La temperatura de fusión de PHB correspondiente al máximo de la endoterma en el compuesto 50/50/5 disminuye con el agregado de la arcilla en menor proporción que en el material procesado en mezclador discontinuo Brabender y doble tornillo. Sin embargo, se observa que la endoterma se ensancha y presenta un pequeño máximo a 129°C, indicando la formación de cristales más pequeños, probablemente inducidos por el efecto nucleante de la arcilla.

7.3.5. Estabilidad térmica por calorimetría diferencial de barrido

En la Figura 7.16 se presentan los termogramas obtenidos en condiciones dinámicas en DSC de las películas procesadas por extrusión plana, a partir de los que se determina la temperatura de inicio de oxidación, OOT. En la Figura 7.17 se resumen los valores de OOT calculados. Se observa un importante aumento de la temperatura de inicio de oxidación para las películas que contienen la arcilla 30B-M. En ambos casos, 20/80/5 y 50/50/5, el incremento observado de la OOT fue de 10°C.

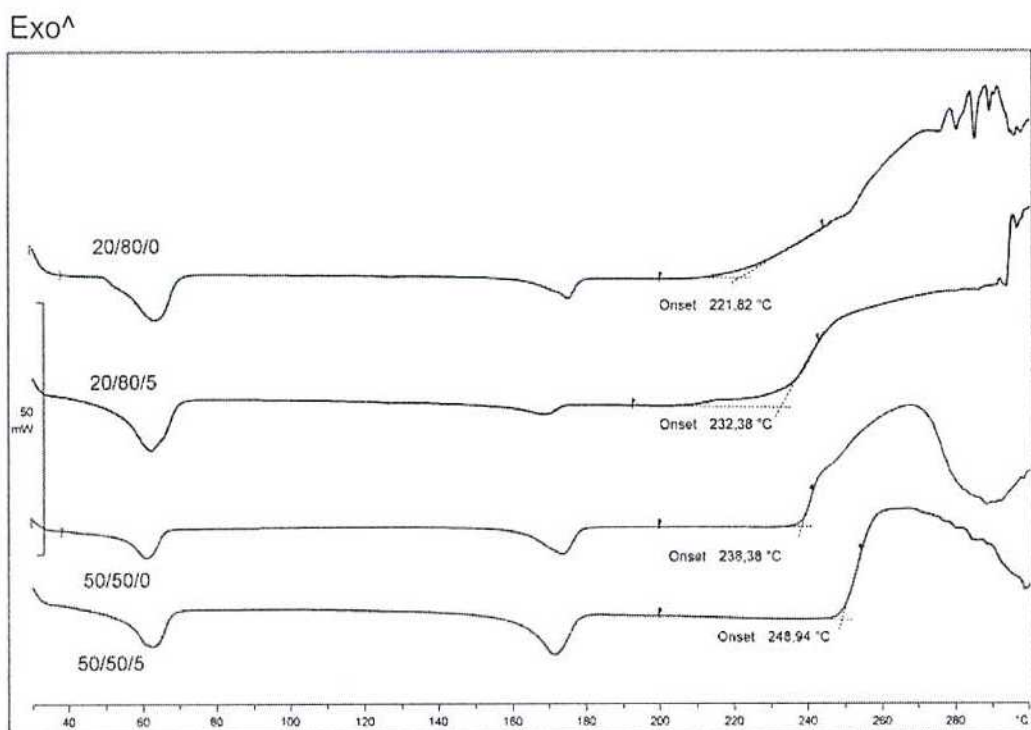


Figura 7.16: Termogramas en atmósfera de oxígeno a partir de los cuales se determinaron los valores de OOT de las películas.

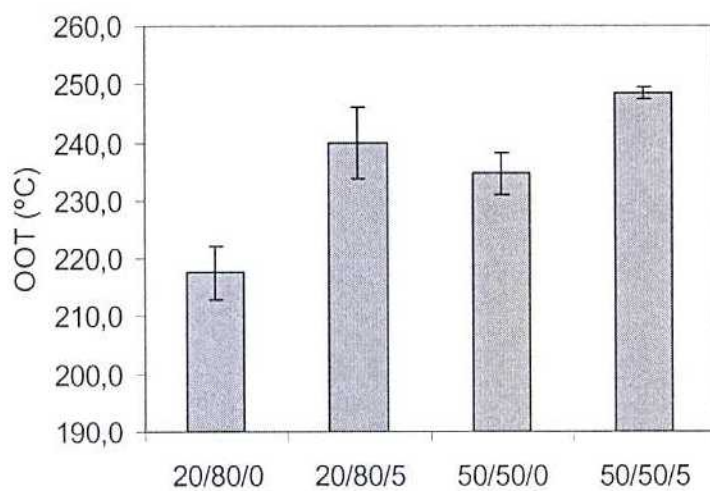


Figura 7.17: Valores de OOT determinados en condiciones dinámicas.

De los resultados obtenidos podemos concluir que el agregado de 5% de arcilla 30B-M en las láminas obtenidas por extrusión plana aumenta la temperatura de inicio de oxidación, inhibiendo el proceso de oxidación. Pavlidou y Papaspyrides (2008) señalaron que en un polímero la exfoliación / intercalación de la nanoarcilla puede actuar como barrera a la difusión de oxígeno y de los productos de oxidación en el proceso de oxidación del polímero.

7.3.6. Propiedades mecánicas

En la Tabla 7.3 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). La evaluación de los resultados obtenidos en los ensayos mecánicos muestra que la incorporación de la arcilla en las mezclas provoca un aumento en el módulo tensil de los compuestos, y que el efecto se da tanto en la dirección de extrusión (DL) como en dirección transversal a la extrusión (DT), siendo el cambio más significativo en las mezclas de relación PHB/PCL 50/50.

Puede observarse para la mezcla de relación PHB/PCL 20/80 que el aumento del módulo es mayor en la dirección de extrusión, DL. De ello y de lo observado por MEB puede inferirse que la estructuración provocada por la extrusión de la película orienta a la fase dispersa y podría también producir cierta orientación de las laminillas en el sentido de la extrusión, aumentando el

efecto sobre el aumento del módulo tensil en la dirección de máquina, DL. Por lo tanto, se puede concluir que en las condiciones de extrusión utilizadas, las películas son sensibles al efecto de orientación en la dirección de extrusión.

Se observa en los valores de módulo tensil que la incorporación de arcilla 30B-M es más influyente en la mezcla con mayor proporción de PHB. En el análisis realizado por MET se observó que la arcilla se ubica preferentemente en la interfase y en la fase PHB. El efecto del aumento en la rigidez observado en la película 20/80/5 (matriz PCL) puede deberse a la conjunción de diversos factores: la presencia de tactoides de arcilla en la matriz, que actuarían como un microcompuesto, una proporción de intercalación de PHB en la arcilla comprobada por DRX, que colaboraría en el aumento del módulo de la fase PHB (suponiendo parte de la arcilla 30B-M intercalada en la fase PHB), por lo que resulta una fase dispersa que posee un módulo mayor, y a la intercalación de la PCL en la arcilla. El efecto de aumento en el módulo elástico en la película 50/50/5 en cambio puede deberse al efecto producido en la matriz de PHB, dada la capacidad del PHB y la arcilla 30B-M de poder estructurarse a nivel nanométrico en este sistema.

Respecto a la resistencia máxima, no se observan efectos significativos con el agregado de la arcilla para ambas mezclas, comparando lo que sucede tanto en DL y en DT.

Para el caso de la mezcla PHB/PCL 20/80 se observa una leve disminución de la resistencia en los ensayos realizados en DT respecto de DL.

Este efecto se ve aumentado para la mezcla PHB/PCL 50/50, donde se presenta una disminución del 80% en la resistencia máxima para la mezcla 50/50/0 y del 33% para el compuesto 50/50/5. Este tipo de comportamiento respecto a la resistencia en DT es habitualmente observado en materiales poliméricos con una importante orientación en la dirección de máquina (por ejemplo: flejes de polipropileno, cintas adhesivas) (Maier y Calafut, 1998).

Tabla 7.3: Propiedades mecánicas en tracción.

Película	Módulo DL [MPa]*	Resistencia Max.DL [MPa]*	Deformación rotura DL [%]	Módulo DT [MPa]*	Resistencia Max.DT [MPa]*	Deformación rotura DT [%]
20/80/0	720 (70)	19 (2)	528(192)	730 (80)	16 (1)	8,2 (6,0)
20/80/5	900 (50)	17 (1)	33 (16)	830 (50)	13 (1)	8,4 (4,0)
50/50/0	900 (100)	11 (1)	1,8 (0,3)	500 (20)	2 (1)	1,8 (0,9)
50/50/5	1800 (100)	12 (1)	0,9 (0,1)	1500 (100)	8 (2)	0,7 (0,2)

*Promedio (desvío estándar)

Efecto del procesamiento sobre las propiedades de la película obtenida de la mezcla de matriz PCL

Al analizar el comportamiento mecánico en tracción para la película a partir de la mezcla sin arcilla de matriz PCL de composición 20/80/0 medida en DL, se observan cambios drásticos respecto a lo observado para la misma composición de mezcla, pero procesada en mezclador discontinuo -cuyos resultados fueron presentados en el Capítulo 2-, y respecto a la misma película medida en DT.

En la Tabla 7.4 se presentan los valores de módulo elástico, resistencia, elongación a la rotura, para la película obtenida por extrusión plana en DL y DT, y para la mezcla obtenida en mezclador Brabender (Capítulo 2). En la Figura 7.18 se presentan en forma comparativa las curvas tensión-deformación.

Para el caso de la película en DL, se observa un marcado aumento de la tenacidad en tracción, estimada como el área bajo curva tensión deformación, respecto a la película realizada por termocompresión, obtenida a partir de una mezcla 20/80/0 procesada en Brabender, así como aumento del módulo tensil y de la resistencia en tracción. Al estudiar la morfología de las películas por MEB, se observó con el cambio de procesamiento una disminución considerable del tamaño de fase dispersa esférica, desde 1,24 μm (desviación estándar 0,57 μm) para las mezclas procesadas en Brabender (Capítulo 2) a 0,41 μm (desviación estándar 0,14 μm) procesadas por extrusión plana, así como la formación de una fase de tipo cilíndrica, orientada hacia la dirección de extrusión (DL). Una posible explicación en el aumento de la tenacidad en tracción podría deberse al cambio de morfología observado.

El aumento en la tenacidad en tracción podría estar relacionado con una mayor ocurrencia de los mecanismos asociados la absorción de energía en la interfase, que se ven aumentados debido al aumento de área superficial de contacto, consecuencia de la disminución de tamaño de la fase dispersa esférica y de la formación de fase cilíndrica.

En la Figura 7.19 se presenta una micrografía de MEB de una superficie de fractura obtenida en el ensayo de tracción en dirección DT de la película realizada por extrusión plana, en donde puede observarse la formación de gran cantidad de fase dispersa cilíndrica orientadas en la dirección de extrusión.

Asimismo, se observa para la película obtenida por extrusión plana en DL un aumento de un 30% del módulo tensil y un aumento de la resistencia respecto a la película obtenida por termocompresión a partir de la mezcla realizada en Brabender. El aumento en dichas propiedades se puede atribuir al importante aumento en el área superficial entre la matriz y la fase dispersa y a la orientación del material.

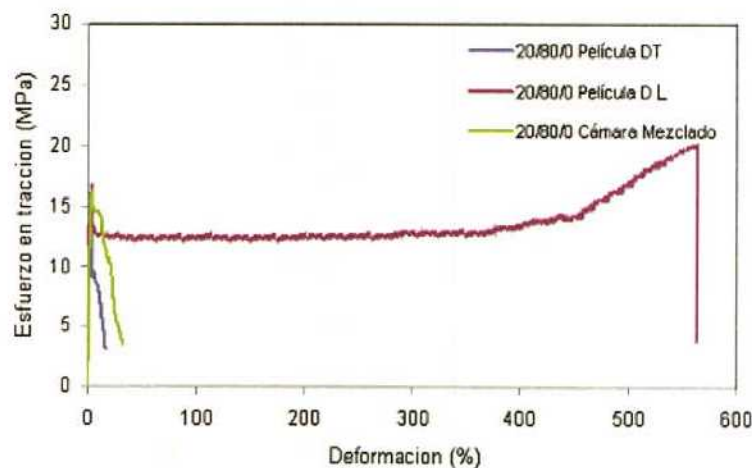


Figura 7.18: Curvas de ensayo de tracción de la mezcla PHB/PCL 20/80 en distintos procesos

Tabla 7.4: Propiedades mecánicas en tracción de la mezcla PHB/PCL 20/80 en distintos procesos.

PHB/PCL	Resistencia	Deformación a	Módulo [MPa]*
---------	-------------	---------------	---------------

	máxima [MPa]*	rotura [%]*	
20/80 Brabender	14,9 (1,7)	15,1 (3,8)	555 (66)
20/80 ext plana (DT)	16 (1)	8,2 (6,0)	730 (80)
20/80 ext plana (DL)	19 (2)	528 (192)	720 (70)

*Promedio (desvío estandar)

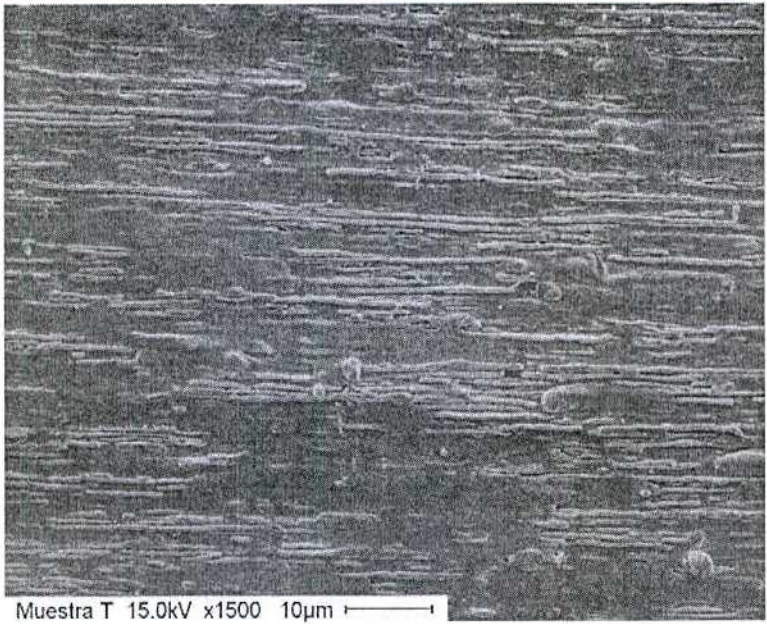


Figura 7.19: Micrografía de MEB de la película 20/80/0 (superficie de fractura en dirección paralela a DL)

Por lo tanto, en el caso de la película obtenidas a partir de mezcla PHB/PCL de composición 20/80, se obtuvo una mejora simultánea tanto de la tenacidad como de la resistencia y rigidez en un proceso industrial, que consistió en la obtención de gránulos por extrusión doble tornillo y la producción de película mediante extrusión plana.

7.3.7. Propiedades de barrera

En la Tabla 7.5 se presentan los valores obtenidos en los ensayos de permeabilidad al oxígeno y al vapor de agua.

Los resultados obtenidos 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 permeabilidad. De acuerdo con lo analizado, la arcilla presenta preferencia por la fase de PHB. Lo observado por DRX indica que existe intercalación en el compuesto 20/80/5. Por los valores de permeabilidad obtenidos y las micrografías de TEM, podemos suponer que la separación observada por DRX estaría asociada en mayor medida a la intercalación provocada por el PHB. En caso de que existiera cierto grado de intercalación con la PCL, no sería suficiente para la formación de un camino tortuoso. Por ello, las propiedades de barrera de 20/80/0 y 20/80/5 se mantienen en el mismo orden de magnitud. Las moléculas de oxígeno y las de agua difunden a mayor velocidad en la fase de PCL, respecto del PHB y como la estructuración de la arcilla en la fase de PCL no llega a formar un camino lo suficientemente tortuoso, las propiedades de transporte en una mezcla PHB-PCL de matriz PCL no son alteradas por el agregado de 5% de nanoarcilla.

Tabla 7.5: Valores de permeabilidad al oxígeno y al vapor de agua

Película	Permeabilidad oxígeno *	Permeabilidad vapor de agua **	Espesor de película (micrones)
20/80/0	287	$2,5 \times 10^{-15}$	148
20/80/5	242	$3,1 \times 10^{-15}$	145
50/50/0	159	$3,1 \times 10^{-14}$	148
50/50/5	72	$8,3 \times 10^{-16}$	149

*[cm³/m²/d/atm] **[g/m/s/Pa]

En las películas 50/50/0 y 50/50/5 sí se pueden apreciar diferencias en los valores de permeabilidad, tanto al oxígeno como al vapor de agua. 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 permeabilidad al vapor de agua disminuye en dos órdenes de magnitud.

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.

7.4. CONCLUSIONES

Se obtuvieron películas biodegradables por extrusión plana a partir de los materiales PHB/PCL/30B-M: 20/80/0, 20/80/5, 50/50/0 y 50/50/5.

Las películas por extrusión obtenidas presentan un tipo de morfología semejante a las películas de termocompresión obtenidas de los materiales procesados en doble tornillo; sin embargo, el posterior procesamiento por extrusión plana lleva a un tamaño menor de fase dispersa.

En las láminas obtenidas de la mezcla de matriz PCL, se observa además la formación de una fase dispersa cilíndrica, orientada en la dirección de la extrusión.

La arcilla 30B-M se localiza en la fase PHB preferentemente y además actúa como un emulsificante, ubicándose en la interfase entre el PHB y la PCL.

La incorporación de la arcilla 30B-M en un sistema PHB/PCL tiene mayor impacto 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.

Para la mezcla de composición PHB/PCL 20/80/0, la obtención de un producto final por un proceso industrial, como la extrusión plana, produjo una mejora simultánea tanto de la tenacidad como de la resistencia y rigidez del material en dirección longitudinal o dirección de extrusión.

La arcilla 30B-M inhibe el proceso de oxidación aumentando la temperatura de inicio de oxidación, por lo que puede inferirse que la arcilla 30B-M actúa como aislante y como una barrera a la difusión de oxígeno y a los productos de oxidación.

Las propiedades de barrera para la mezcla de matriz PCL no se modifican con el agregado de la arcilla 30B-M, debido a que la estructuración de la arcilla en la matriz PCL no genera un camino tortuoso.

Capítulo 8

CONCLUSIONES GENERALES

8.1. CONCLUSIONES

El objetivo general del trabajo de tesis se focalizó en ampliar la ventana de procesamiento y en mejorar las propiedades del PHB utilizando diferentes estrategias de modificación. Se propone desarrollar un material con adecuada procesabilidad, empleando un polímero biodegradable de origen renovable basado en PHB, para la producción de una película a escala planta piloto, para aplicaciones en campos como agricultura, envases, materiales activos, entre otros.

En las estrategias de trabajo planteadas, se estudió la modificación del PHB mediante la mezcla con PCL, la modificación del PHB por el agregado de MMT, la modificación de PCL por el agregado de MMT y la modificación de mezclas de PHB/PCL por el agregado de MMT orgánicamente modificada. Se evaluaron morfología y propiedades, escalando luego el proceso a planta piloto, a partir de la extrusión en doble tornillo y obteniendo como producto final películas por extrusión plana.

En base a estos objetivos generales y de la evaluación de los resultados obtenidos podemos concluir que:

El agregado de 5 % de arcilla orgánicamente modificada, Cloisite30B, disminuye la temperatura de fusión del PHB, tanto en el compuesto de PHB como en las mezclas PHB/PCL.

La arcilla Cloisite30B inhibe además el proceso de oxidación del PHB aumentando la temperatura de inicio de oxidación, por lo que puede inferirse que la arcilla actúa como aislante y como una barrera a la difusión de oxígeno y los productos de oxidación.

Ambos efectos, la disminución de la temperatura de fusión del PHB junto al aumento en la temperatura de inicio de oxidación con el agregado de la arcilla amplían la ventana de trabajo permitiendo someter al PHB a menor temperatura de procesamiento en las máquinas utilizadas en la industria plástica, disminuyendo la probabilidad de degradación térmica.

La modificación del PHB mediante la obtención de mezclas con PCL permite llegar a un material que modifica en cierto grado su fragilidad y rigidez. En aquellas mezclas de matriz PCL se obtiene un material dúctil. En el caso de morfologías co-continuas se logra un leve aumento en la deformación a la rotura en tracción. La disminución del módulo con el agregado de PCL permite obtener un material de menor rigidez.

En las películas obtenidas por extrusión plana se observa que es posible modificar, mediante la orientación, las propiedades mecánicas en dirección de extrusión, producto de la anisotropía lograda en la morfología presente en las películas.

Para la mezcla de composición PHB/PCL 20/80, la obtención de un producto final por un proceso industrial como la extrusión plana, produjo una mejora simultánea tanto de la tenacidad como en la resistencia y rigidez del material.

El agregado de 5% de la arcilla Cloisite 30B modifica las propiedades de barrera al oxígeno y al agua de las películas obtenidas cuando la arcilla se encuentra distribuida y dispersa a escala nanométrica, debido a su capacidad de generar un camino tortuoso a los gases.

Se puede concluir entonces que, de acuerdo a las estrategias de modificación del PHB planteadas, el agregado de la arcilla orgánicamente modificada 30B-M cumple con el objetivo de modificar las condiciones de procesamiento del PHB para evitar su degradación temprana, así como de mejorar sus propiedades, evidenciado en el aumento de sus propiedades de barrera.

La modificación propuesta mediante el mezclado con PCL produjo ciertas mejoras respecto a las propiedades del PHB puro (menor rigidez, mayor tenacidad) en las mezclas obtenidas por un proceso discontinuo. Por otro lado,

debe destacarse que un cambio de procesamiento para la mezcla de matriz PCL, llevó a la obtención de una lámina por extrusión plana, que –medida en dirección longitudinal, presenta una mejora notable en sus propiedades. En base a estos resultados, la estrategia de modificación por mezclado de PCL resultó adecuada para el objetivo planteado.

8.2. CONSIDERACIONES FINALES

En el presente trabajo de tesis se ha estudiado cómo mejorar el PHB en dos aspectos: la procesabilidad y las propiedades en servicio. Para ello, se trabajó con mezclas con otro polímero y con el agregado de arcillas. Los materiales estudiados fueron obtenidos por distintos tipos de procesos: discontinuo (mezclador Brabender) y continuos (extrusora doble tornillo y extrusión plana), obteniéndose como producto final láminas de mezcla PHB/PCL con y sin arcilla.

El trabajo hasta aquí planteado ha sido realizado a escala planta piloto. El paso siguiente para el desarrollo de los materiales estudiados, involucra la obtención de dichos materiales a escala industrial. Cabe resaltar que el grado intercalación-exfoliación logrado durante el procesamiento de PHB/PCL/30B-M puede mejorarse a través de la optimización de la configuración de los tornillos de la extrusora doble tornillo. En el presente trabajo sólo se dispuso de la configuración descripta y empleada.

Cuando se pretende obtener un material a una escala de producción industrial, de forma de obtener la mayor eficiencia posible, entran en juego en forma importante las variables de procesamiento así como las variables económicas. El desarrollo de un material polimérico involucra, entre otras cosas, el estudio de la variación de las propiedades del polímero con los diversos factores de proceso, con el objetivo de disminuir la probabilidad de posibles cambios en los atributos.

Sin embargo, cuando los polímeros son sometidos a esfuerzos de corte, calor, luz, aire, agua, radiación o cargas mecánicas, comienzan a desarrollarse reacciones químicas que dejan como resultado neto:

- Cambio en la composición química
- Cambio del peso molecular y de la distribución de peso molecular

Estos cambios se manifiestan en la reducción de sus propiedades en servicio como por ejemplo la pérdida de resistencia mecánica, rigidización o pérdida de la flexibilidad, decoloración, rayado y pérdida de brillo.

La estrategia que se utiliza para evitar este tipo de pérdidas en las propiedades del material procesado, es el agregado de aditivos. Usualmente los polímeros necesitan la ayuda de uno o más aditivos o modificadores para cumplir con su función, ya que casi nunca se utilizan sin formular. Sin la presencia de estos aditivos algunas aplicaciones de los materiales plásticos no existirían.

Los aditivos se pueden utilizar para mejorar la procesabilidad, mejorar el aspecto, ahorrar dinero, hacer productos más seguros, hacer productos más limpios y saludables, aumentar la vida útil, mejorar aspectos en relación al ambiente. Como ejemplos se pueden citar los antioxidantes, los estabilizantes térmicos, los ayuda proceso, los protectores de radiación ultravioleta, los agentes espumantes, etc.

Por lo tanto, una de las líneas de trabajo que se desprenden de esta tesis es el estudio del agregado de aditivos para el escalado desde el procesamiento en planta piloto a una escala industrial. Esto permitirá el desarrollo futuro de formulaciones de nanocompuestos a partir de mezclas de PHB, PCL y arcilla orgánicamente modificada por el método de dispersión en estado fundido.

REFERENCIAS

- Acemana, S.; Lahav, N.; Yariv, S. *Thermochimica Acta*, Vol 340-341, 349-366 (1999)
- Abdul Khalil, H.; Bhat, A.; Ireana Yusra, A. *Carbohydrate Polymers*, Vol 87, 963-979 (2012)
- Alexandre, M.; Dubois P. *Materials Science and Engineering R*, Vol 28, 1-63 (2000)
- Altin, O.; Ozberge, O.; Dogu, T. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol 217, 19-27 (1999)
- Antunes, M.C.M.; Felisberti, M.I. *Polimeros: Ciência e Tecnologia*, Vol 15 (2), 134-138 (2005)
- Anuario estadístico de la industria plástica argentina. Cámara Argentina de la Industria Plástica. CAIP. Buenos Aires (2007)
- Aoyagi, Y.; Yamashita, K.; Doi, Y. *Polymer Degradation Stability*, Vol 79, 5359 (2002)
- Ariffin, H.; Nishida, H.; Shirai, Y.; Hassan, M.A. *Polymer Degradation and Stability*, Vol 93 (8), 1433-1439 (2008)
- Avella, M.; Bondioli, F.; Canillo, V.; Di Pace, E.; Errico, M.E.; Ferrari, A.M.; Focher, B.; Malinconico, M. *Composite Science and Technoogy.*, Vol 66, 886-894 (2006)
- Belardi, H.; Haouzi, A.; Couillard, J. M.; Giuntini, J. C.; Henn, F. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol 308, 216-221 (2007)

-
- Berta, M.; Lindsay, C.; Pans, G.; Camino, G. *Polymer Degradation and Stability*, Vol 91, 1179-1191 (2006)
 - Bhattacharya, S.; Kamal, M.; Gupta, R. *Polimeric Nanocomposite, Theory and Practice*. Editorial Carl Hanser Verlag, Munich (2008)
 - Bibers, I.; Tupureina, V.; Dzene A.; Kalnins M. *Mechanics of Composite Material*, Vol 35 (4), 357-364 (1999)
 - Bordes, P.; Pollet, E.; Avérous L. *Progress in Polymer Science*, Vol 34, 125–155 (2009a)
 - Bordes, P.; Hablot, E.; Pollet, E.; Avérous L. *Polymer Degradation Stability*, Vol 94, 789–796 (2009b)
 - Bordes, P.; Pollet, E.; Bourbigot, S.; Avérous L. *Macromolecular Chemistry and Physics*, Vol 209 , 1473–1484 (2008)
 - Campos, A.; Marconato, J.; Franchetti, S. *Polímeros*, Vol 20 (4), 295-300 (2010)
 - Carli, L.N.; Crespo, J.S.; Mauler, R.S. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol 42 (11), 1601–1608 (2011)
 - Carrado, K. A. *Applied Clay Science*, Vol 17, 1-23 (2000)
 - Carter, D. L.; Heilman, M. D.; Gonzalez, C. L. *Soil Science*, Vol 100 (5), 356-360 (1965)
 - CEAMSE, INFORME FINAL 2010. ESTUDIO DE CALIDAD DE LOS RESIDUOS SÓLIDOS URBANOS 2009, <http://ceamse.gov.ar/wp-content/uploads/2009/07/Informe-Final-ECRSU-2009.pdf> (03/01/12)
 - Cervantes-Uc, J. M.; Cauich-Rodriguez, J. V.; Vazquez-Torres, H.; Garfias-Mesias, L. F.; Pau, D. R. *Thermochimica Acta*, Vol 457, 92-102 (2007)

-
- Chang, J.; An, Y.U.; Cho, D.; Giannelis, E.P. *Polymer*, Vol 44, 3715–3720 (2003)
 - Chen G.X.; Kim H.S.; Kim E.S.; Yoon J.S. *Polymer*, Vol 46, 11829 (2005)
 - Chen, C.; Fei, B.; Peng, S.; Wu, H.; Zhuang, Y.; Chen, X.; Dong, L.; Feng, Z.. *Journal of Polymer Science: Part B*, Vol 40, 1893-1903 (2002)
 - Chodak, I. *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, Capítulo 22. Editado por Belgamen, M.; Gandini, A. Ed. Elsevier, Reino Unido (2008)
 - Choi, J.; Park, W. *Polymer Testing*, Vol 23, 455-460 (2004)
 - Choi, W.M.; Kim, T.W.; Park, O.O.; Chang, Y.K.; Lee, J.W. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol 90 (2), 525-529 (2003)
 - Chrissafis, K.; Antoniadis, G.; Paraskevopoulos, K.; Vassiliou, A.; Bikiaris, D. *Composite Science and Technology*, Vol 67, 2165-2174 (2007)
 - Chun, Y.S.; Kim, W.N. *Polymer*, Vol 41, 2305-2308 (2000)
 - Correa, M. C. S.; Rezende, M. L.; Rosa, D. S.; Agnelli, J. A. M.; Nascente, P. A. P. *Polymer Testing*, Vol 27, 447–452 (2008)
 - Cui, L., Hunter, D.L., Yoon, P.J., Paul, D.R. *Polymer*, Vol 49, 3762–3769 (2008)
 - Cullity, D. *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Co., Massachusetts, (1978)

-
- D'Amico, D.A.; Manfredi, L.B.; Cyras V.P. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol 123, 200-208 (2012)
 - Dennis, H.R.; Hunter, D.; Chang, D.; Kim, S.; White, J.L.; Cho, J.W.; Paul, D.R. *Polymer*, Vol 42, 9513–9522 (2001)
 - Di Maio, E.; Iannace, S.; Sorrentino, L.; Nicolais, L. *Polymer*, Vol 45, 8893-8900 (2004)
 - Diamini, D.; Mishra, S.; Mishra, A.; Mamba, B. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, 21, 229-236 (2011).
 - Dobрева, A.; Gutzow I. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol 162 (1-2), 1-12 (1993a)
 - Dobрева, A.; Gutzow II. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol 162 (1-2), 13-25 (1993b)
 - Drown, E.K.; Mohanty, A.K.; Parulekar, Y.; Hasija, D.; Harte, B.R.; Misra, M.; Kurian, J.V. *Composites Science and Technology*, Vol 67, 3168-3175 (2007).
 - Elmerdorp, J.J.; Van der Vegt, A.K. *Two-Phase Polymer System: Capítulo 6*. Utraki, L.A. (editor). *Progress in polymer processing series*, Vol 2. Ed. Carl Hanser Verlag, Alemania (1991)
 - Erceg, M.; Kovacic, T.; Perinovic, S. *Termochimica Acta*, Vol 476, 44-50 (2008)
 - Erceg, M.; Kovacic, T.; Klaric, I. *Termochimica Acta*, Vol 485, 26-32 (2009)
 - Fang, Z.; Harrats, C.; Moussaif, N.; Groeninckx, G. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol 106 (5), 3125-3135 (2007)

-
- Favre, H., Lagaly, G. *Clays and Clay Minerals*, Vol 26,19-32 (1991)
 - Filippone, G.; Dintcheva, N.Tz.; Acierno, D.; La Mantia, F.P. *Polymer*, Vol 49 1312-1322 (2008)
 - Filippone, G.; Dintcheva, N.Tz.; La Mantia, F.P.; Acierno, D. *Polymer*, Vol 51, 3956-3965 (2010)
 - Focarete, M.; Scandola, M. *Macromolecules*, Vol 35, 8472-8477 (2002)
 - Fornes, T.; Yoon, P.; Paul, D. *Polymer*, Vol 44, 7545-7556 (2003).
 - Fukushima, K.; Tabuani, D.; Camino, G. *Materials Science and Engineering*, C29, 1433-1441 (2009)
 - Gassner, F.; Owen A.J. *Polymer*, Vol 35 (10), 2233-2236 (1994)
 - Gorrasi, G.; Tortora, M.; Vittoria, V.; Pollet, E.; Lepoittevin, B.; Alexandre, M.; Dubois P. *Polymer*, Vol 44, 2271-2279 (2003)
 - Gunaratne, L.; Shanks, R.; Amarasinghe, G. *Thermochimica Acta*, Vol 423, 127-135 (2004)
 - Hablot, E., Bordes, P., Pollet, E., Avérous, L. *Polymer Degradation and Stability*, Vol 93, 413-421 (2008)
 - Hackett, E.; Manias, E.; Giannelis, E. P. *Journal of Chemical Physics.*, Vol 108 (17), 7410-7415 (1998)
 - Hasegawa, N.; Okamoto, H.; Kato, M.; Usuki, A.; Sato, N. *Polymer*, Vol 44, 2933-2937 (2003)
 - Hernandez Izquierdo, V.; Krochta, J. *Journal of Food Science*, Vol 73 (2), R30-R39 (2008)

-
- Homminga, D.; Goderis, B.; Hoffman, S.; Reynaers, H.; Groeninckx, G. *Polymer*, Vol 46, 9941-9954 (2005)
 - Iwata, T.; Aoyagi, Y.; Tanaka, T.; Fujita, M.; Takeuchi, A.; Suzuki, Y.; Uesugi, K. *Macromolecules*, Vol 39, 5789-5795 (2006)
 - Jafari, S.H.; Kalati-vahid, A.; Khonakdar, H.A.; Asadinezhad, A.; Wagenknecht, U.; Jehnichen, D. *eXPRESS Polymer Letters*, Vol 6 (2), 148-158 (2012)
 - Janigová, I.; Jochev Mosková, D.; Chodák, I. *AIP Conference Proceeding*, 1255, 287-289 (2010)
 - Kadar, F.; Szazdi, L.; Fekete, E.; Pukanszky, B. *Langmuir*, Vol 22, 7848-7854 (2006)
 - Khanna, S.; Srivastava, A. *Process Biochemistry*, Vol 40, 607-619 (2005)
 - Kim, Y.; Lenz, R. *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*, Vol 71, 51-79 (2001)
 - Koning, C.; Van Duin, M.; Gagnoulle, Ch.; Jerome, R.. *Prog. Polymer Science*, Vol 23, 707-757 (1998)
 - Koning, G.; Lemstra, P. *Polymer*, Vol 34 (19), 4089-4094 (1993)
 - Koning, J.; Lemstra, P.; Hill, D.; Carswell, T.; O'Donnell J. *Polymer*, Vol 33 (15), 3295-3297 (1992)
 - Labidi, S.; Azema, N.; Peerin, D.; López-Cuesta, J.M. *Polymer Degradation and Stability*, Vol 95, 382-388 (2010)
 - Lagaly, G. *Solid State Ionics*, Vol 22, 43-51 (1986).
 - Leclair, A.; Favis, B.D. *Polymer*, Vol 37 (21), 4723-4728 (1996)

-
- Lee S.Y.; Kim S.J.. *Clays and Clay Minerals*, Vol 50 (4), 435-445 (2002)
 - Lepoittevin, B.; Devalckenaere, M.; Pantoustier, N.; Alexandre, M.; Kubies, D.; Calberg, C.; Jérôme, R.; Dubois, P.. *Polymer*, Vol 43, 4017-4023 (2002)
 - Lepoittevin, B.; Pantoustier, N.; Devalckenaere, M.; Alexandre, M.; Calberg, C.; Jérôme, R.; Henrist, C.; Rulmont, A.; Dubois, P. *Polymer*, Vol 44, 2033-2040 (2003)
 - Lim, S.; Hyun, Y.; Lee, C.; Choi, H. *Journal of Materials Science Letters*, Vol 22, 299-302 (2003)
 - Liu, P. *Applied Clay Science*, Vol 38, 64-76 (2007)
 - Lombardi, B.; Baschini, M.; Torres Sánchez, R. M. *Applied Clay Science*, Vol 22, 309-312 (2003).
 - Lombardi, B.; Baschini, M.; Torres Sánchez, R. M. *Journal of the Argentine Chemical Society*, Vol 90 (4-6), 87-99 (2002).
 - Lovera, D.; Márquez, L.; Balsamo, V.; Taddei, A.; Castelli, C.; Müller, A. *Macromolecular Chemistry and Physics*, Vol 208, 924-937 (2007)
 - Lowell, S.; Shields, J.; Thomas, M.; Thommes, M. *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density (Particle Technology Series)*, capítulos 5 y 11, Editorial Kluwer Acad. Publ. Dordrecht, Holanda (2004)
 - Ludueña, L.; Alvarez, V.; Vázquez, A. *Materials Science and Engineering A*, Vol 460-461, 121-129 (2007)
 - Ludueña, L.; Kenny, J.M.; Vázquez, A.; Alvarez, V. *Materials Science and Engineering A*, Vol 529, 215-223 (2011)

-
- Magnoli, A.; Tallone, L.; Dalcero, M. A.; Chiacchiera, S. M.; Torres Sanchez, R. M. *Applied Clay Minerals*, Vol 40, 63-71 (2008)
 - Maier, C.; Calafut, T. *Polypropylene. The definitive User's Guide and Databook*, Cap. 2, Plastics Design Library (New York) (1998).
 - Maiti, P.; Batt, C.A.; Giannelis, E.P. *Biomacromolecules*, Vol 8, 3393-3400 (2007)
 - Martins, C.G.; Larocca, N.M.; Paul, D.R.; Pessan, L.A. *Polymer*, Vol 50, 1743–1754 (2009)
 - Mural, P.K.S.; Mohanty, S.; Nayak, S.K.; Anbudayanidhi, S. *International Journal of Plastics Technology*, Vol 15 (suplemento 1), S46-S60 (2011)
 - Myllymaki, O.; Myllärinen, P.; Forssell, P.; Suortti, T.; Lähteenkorva, K.; Ahvenainen, R.; Poutanen, K. *Packging Technology Science*, Vol 11, 265-274 (1998)
 - Ohashi, E.; Soares Drumond, W.; Picoli Zane, N.; Wang de Faria Barros, P.; Grinapel Lachtermacher, M.; Wiebeck, H.; Wang, S. *Macromolecular Symposia*, Vol 279, 138-144 (2009)
 - Paul, D.R.; Zeng, Q.H.; Yu, A.B.; Lu, G.Q. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol 292, 462–468 (2005)
 - Pavlidou, S.; Papaspyrides C.D. *Progress in Polymer Science*, Vol 33, 1119–1198 (2008)
 - Plackett, D.V.; Holm, V.K.; Johansen, P.; Ndoni, S.; Nielsen, P.V.; Sipilainen-Malm, T.; Dergard, A.S.; Verstichel, S. *Packaging Technology and Science*, Vol 19, 1-24 (2006)

-
- Poirier, Y. *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*, Vol 71, 209-240 (2001)
 - Pozsgay, A., Frater, T., Szazdi, L., Muller, P., Sajo I., Pukanszky B. *European Polymer Journal*, Vol 40, 27-36 (2004)
 - Pukanszky, B. *European Polymer Journal*, Vol 41, 645-662 (2005).
 - Qiu, Z.; Yang, W.; Ikehara, T.; Nishi, T. *Polymer*, Vol 46, 11814-11819 (2005)
 - Rauwendaal, Ch. (editor). *Mixing in Polymer Proccesing*, Marcel Dekker Inc. EE.UU. (1991)
 - Rauwendaal, Ch. *Polymer Extrusion 4ta edición*, Ed. Carl Hanser Verlag. Alemania (2001)
 - Ray, S.; Bousmina, M. *Progress in Materials Science*, Vol 50, 962-1079 (2005)
 - Ray, S.; Okamoto, M. *Progress in Polymer Science*, Vol 28, 1539-1641 (2003)
 - Reddy, C.S.K.; Ghai, R.; Rashmi; Kalia, V.C. *Bioresource Technology*, Vol 87, 137-146 (2003)
 - Roa, J.P; Mano, V.; Faustino, P.; Felix, E.; Ribeiro e Silva, M.E.; Souza Filho, J.. *Polímeros*, Vol 20 (3), 221-226 (2010)
 - Roberson L.M. *Polymer Blends: A Comprehensive Review*, Ed. Carl Hanser Verlag, Alemania (2007)
 - Rohlmann C.; Horst M.F.; Quinzani L.; Failla M. *European Polymer Journal*, Vol 44, 2749–2760 (2008)

-
- Rosen S.L. *Fundamental Principles of Polymeric Materials*, (2nd Ed.) John Wiley & Sons, Inc. (1993)
 - Ryu, J.L.; Lee, J.; Kim, H. *Macromolecular Research*, Vol 10 (4), 187-193 (2002)
 - Sanchez García, M.D.; Gimenez, E.; Lagaron, M. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol 108 (5), 2787-2801 (2008)
 - Santamarina, J. C.; Klein, K. A.; Wang, Y. H.; Prencke, E. *Canadian Geotechnical Journal*, Vol 39, 233-241 (2002)
 - Schlumpf, H.-P. *Kunststoffe - German Plastics*, Vol 73 (9), 43-46 (1983)
 - Scott, G. (editor) *Degradable polymers: principles and applications*, 2da edición, Kluwer Acad. Publishers, Boston,(2002)
 - Senior, P.; Wright, L.; Alderson, B. Patente US 4324907 (1982)
 - Siguin, D.; Ferreira, S.; Froufe, L.; Garcia, F. *Journal of Materials Science*, Vol 29, 4379-84 (1994)
 - Sivalingam, G.; Karthik, R.; Madras, G. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol 70, 631-647 (2003)
 - Sonnesson, U. *Environmentally-friendly Food Processing*. Woodhead Publishing (2003)
 - Tasdelen, M. *European Polymer Journal*, Vol 47, 937-941(2011)
 - Tjong, S. *Material Science and Engineering R*, Vol 53, 73-197 (2006)
 - Tjong, S.; Xu, Y.; Meng, Y.Z.. *Polymer*, Vol 40, 3703-3710 (1999)

-
- Ton-That, M. T.; Ferrin-Sarazin, F.; Cole, K. C.; Bureau, M. N.; Denault, *Journal of Polymer Engineering and Science*, Vol 44 (7), 1212-121 (2004).
 - Torres Sánchez, R. M.; Falasca, S. Z. *Pflaz. Boden.*, Vol 160, 223-226 (1997)
 - Touati N.; Kaci M.; Bruzaud S.; Grohens Y. *Polymer Degradation and Stability*, Vol 96, 1064-1073 (2011)
 - Utracki, L.A. *Polymer Alloys and Blends Thermodynamics and Rheology*, Capítulo 2, Hanser Publishers. Alemania (1989)
 - Vaia, R.; Giannelis, E. *Macromolecules*, Vol 30, 8000-8009 (1997)
 - Vazquez, A.; Lopez, M.; Kortaberria, G.; Martin, L.; Mondragon, I. *Applied Clay Science*, Vol 41, 24-36 (2008).
 - Vogel, C.; Wessel, E.; Siesler, H. *Biomacromolecules*, Vol 9, 523-527 (2008)
 - Vollenberg, P.H.T.; Heikens, D. *Polymer*, Vol 30 (9), 1656-1662 (1989).
 - Vroman, I.; Tighzert, L. *Materials*, Vol 2, 307-344 (2009)
 - Walker, J.; Whitton, J. Patente US 4358583 (1982)
 - Wang Y.; Zhang Q.; Fu Q. *Macromol Rapid Commun*, Vol 24, 231 (2003)
 - Wang, S.; Song, C.; Chen, G.; Guo, T.; Liu, J.; Zhang, B.; Takeuchi, S. *Polymer Degradation and Stability*, Vol 87, 69-76 (2005)
 - Wu, D.; Zhou, C.; Zhang, M. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol 102, 3628-3633 (2006)

-
- Wu, T.; Xie, T.; Yang, G. *Applied Clay Science*, Vol 45, 105-110 (2009)
 - Xiong, J.; Zheng, Z.; Jiang, H.; Ye, S.; Wang, X. *Composites: part A.*, Vol 38, 132-137 (2007)
 - Yamaguchi, M.; Arakawa, K. *European Polymer Journal*, Vol 42, 1479–1486 (2006)
 - Young, R.J.; Lovell, P.A. *Introduction to Polymers*, CRC Press (Boca Raton, London, New York, Whashington DC), 2nd Ed. (1991)
 - Yu, Z.; Yin, J.; Yan, S.; Xie, Y.; Ma, J.; Chen, X. *Polymer*, Vol 48, 6439-6447 (2007)
 - Zeng, J.; He, Y.; Li, S.; Wang, Y. *Biomacromolecules*, Vol 13, 1-11 (2012)
 - Zhang, X.; Lin, G.; Abou-Hussein, R.; Hassan, M.K.; Noda, I.; Mark, J. *European Polymer Journal*, Vol 43, 3128–3134 (2007)
 - Zhenyang Y.; Jingbo Y.; Shifeng Y.; Yongtao X.; Jia M.; Xuesi Ch. *Polymer*, Vol 48, 6439 (2007)

Anexo 1

ANÁLISIS DE LA ACTIVIDAD DE NUCLEACIÓN DE MONTMORILLONITA EN POLIHIDROXIBUTIRATO Y POLICAPROLACTONA

A. 1. INTRODUCCIÓN

Dobrevy y Gutzow (1993a, 1993b) han propuesto un método para calcular la actividad de nucleación de diferentes sustratos en un material en estado fundido. Los autores proponen que el trabajo de nucleación en tres dimensiones puede medirse mediante un factor, denominado F , que disminuye con el agregado de un sustrato extraño. Si dicho sustrato es extremadamente activo, F tiende a 0 y si el sustrato es inerte F es aproximadamente 1. El método propuesto por Dobrevy y Gutzow se describe a continuación.

Para un proceso de nucleación homogénea desde el estado líquido, a una temperatura cercana a la temperatura de fusión, la velocidad de enfriamiento v puede relacionarse con el grado de sub enfriamiento de la siguiente manera:

$$\log v = A - \frac{B}{2,3\Delta T_p^2} \quad (\text{ec a1})$$

donde A es una constante; $\Delta T_p = T_f - T_c$, el grado de subenfriamiento; T_f es la temperatura de fusión; T_c es la temperatura de cristalización y B es un factor relacionado con la nucleación en tres dimensiones y puede ser escrito como:

$$B = \frac{\omega \sigma^3 \Delta V_m^2}{nkT_f \Delta S_m^2} \quad (\text{ec a2})$$

siendo n el exponente Kolmogorov-Avrami; ω un factor geométrico, σ la energía superficial específica; ΔV_m el volumen molar; ΔS_m la entropía de cristalización y k la constante de Boltzmann.

De manera análoga, para un proceso de nucleación heterogénea se puede escribir una expresión similar:

$$\log v = A - \frac{B^*}{2,3\Delta T_p^2} \quad (\text{ec a3})$$

Pudiendo definir la actividad de nucleación F como:

$$F = \frac{B^*}{B} \quad (\text{ec a4})$$

Se puede determinar F a partir de los valores de B y B^* , que se obtienen como las pendientes de las rectas determinadas por la relación $\log v$ versus $1/\Delta T_p^2$ (ec a3).

Objetivos

Los objetivos en el presente Anexo son:

- 1) Evaluar la actividad de nucleación de la arcilla Cloisite™ 30B, que denominamos 30B-M, en PHB para distintas concentraciones.
- 2) Evaluar la actividad de nucleación de 5% de 30B-M y 5% de la arcilla natural Cloisite™ Na, que denominaremos Na-M, en PCL.

A.2. ANÁLISIS DE ACTIVIDAD DE NUCLEACIÓN DE CLOISITE®30B EN POLIHIDROXIBURATO

A.2.1. Materiales

Se utilizaron en este trabajo polihidroxitirato homopolímero (PHB) "Biocycle 1000" Lote 083 provisto por Industrial PHB S.A. (Brasil) y una montmorillonita modificada con una sal orgánica, Cloisite® 30B (30B-M), provista por Southern Clay Products (EE.UU.).

Se realizaron compuestos de PHB con diversos porcentajes de arcilla (0, 3, 5, 10, 20) en cámara de mezclado Brabender Plasticoder a 170°C durante 10 min a 50 rpm.

A.2.2. Métodos

Se realizaron ciclos térmicos de DSC con diferentes velocidades de enfriamiento (5, 10, 15, 20 °C/min) para cada compuesto. Cada ciclo estaba constituido por un primer calentamiento hasta los 200°C a una velocidad de 10°C/min, luego una rampa de enfriamiento hasta 25°C a la velocidad de enfriamiento deseada y finalmente una segunda rampa de calentamiento hasta los 200°C a una velocidad de 10 °C/min.

Se efectuaron espectros de difracción de rayos X en un equipo Philips 3020. Las condiciones de operación fueron: 40 kV y 30 mA, radiación correspondiente a la línea K_{α} del cobre, filtro de níquel. Los registros se

realizaron en el rango de 2θ de 3° - 70° , con un salto de $0,02^{\circ}$ de ancho y con un tiempo de cuenta de 2,0 segundos por salto. Las muestras se obtuvieron a partir de láminas realizadas por termocompresión a 180° de cada uno de los materiales. El parámetro cristalográfico analizado fue la reflexión correspondiente a la distancia $d(001)$, que caracteriza a la región intergalería.

A.2.3. Resultados

Se realizó un análisis de las exotermas de cristalización y de las endotermas de fusión teniendo en cuenta el modelo de Dobrev y Gutzow para estudiar la actividad de nucleación de un sustrato. En la Figura A.1 se muestra el gráfico $\log v$ versus $1/\Delta T_p^2$ de los compuestos de PHB estudiados con las expresiones de las rectas de regresión lineal asociadas.

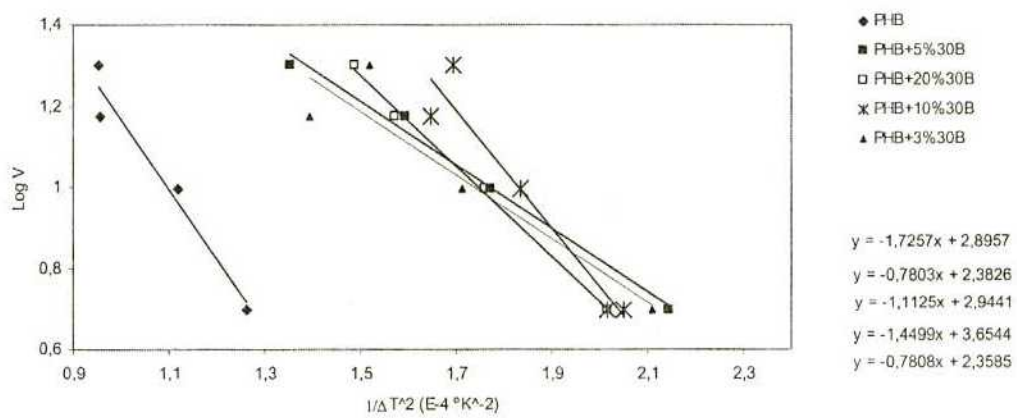


Figura A.1: gráfico $\log v$ versus $1/\Delta T_p^2$. Efecto del % de 30B-M en la actividad de nucleación de PHB.

En la tabla A.1 se muestran los valores de actividad de nucleación obtenidos a partir de la regresión lineal realizada en los gráficos de la figura A.1. El análisis de actividad de nucleación indica un mínimo para F cuando el porcentaje de 30B-M está por debajo del 10% (Figura A.2).

Tabla A.1: Valores de actividad de nucleación en función del porcentaje de montmorillonita Cloisite 30B

% 30B	0	3	5	10	20
F	1	0,45	0,45	0,84	0,64

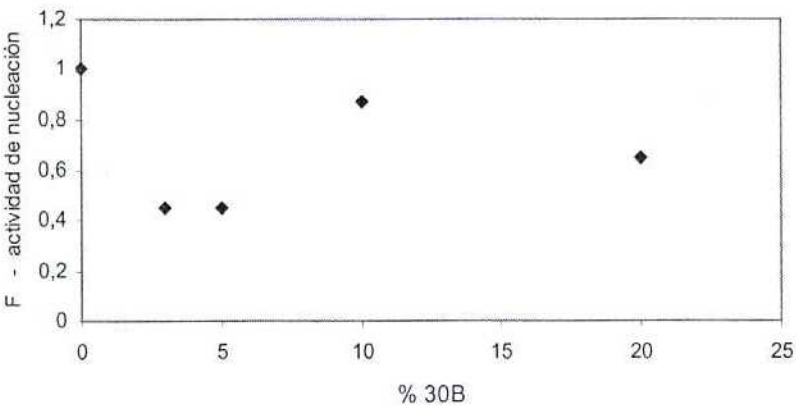


Figura A.2: F , factor de actividad de nucleación versus % de 30B-M.

En la Figura A.3 se muestran los espectros de difracción de rayos X de PHB+3%30B, PHB+5%30B, PHB+10%30B y PHB+20%30B. Los espectros de difracción de rayos X en las muestras PHB+3%30B y PHB+5%30B muestran que la intensidad de la reflexión correspondiente a $d(001)$ de 30B se corre a menores valores de 2θ , observándose un pico de muy baja intensidad

entre 6 y 7 de 2θ . Este hecho indica que las laminillas se encuentran intercaladas con el PHB e incluso dispersadas hasta su exfoliación, perdiendo de esta manera coherencia. En las muestras PHB+10%30B y PHB+20%30B la reflexión correspondiente a 30B-M se mantiene, lo que permite concluir que el material logrado, en ambos casos es un microcompuesto convencional. La diferencia observada para 3 y 5% de arcilla se evidencia entonces en una mayor superficie de interacción entre 30B-M y PHB, favoreciendo el proceso de nucleación. Esto quiere decir que en este sistema hay una mayor actividad de nucleación en aquellos casos en donde la arcilla se encuentra dispersada a nivel nanométrico, tal como se ha descrito anteriormente.

Diversos autores han estudiado la actividad de nucleación de nanorefuerzos. Assouline y col (2003) observaron el efecto nucleante del agregado de 1% de nanotubos de carbono en polipropileno isotáctico, con valores de $F=0,5$. Zenggang y col (2002) determinaron un valor de actividad de nucleación de 0,71 para un nanocompuesto de poliamida 1212 y montmorillonita. Los valores de $F=0,45$ hallados en este trabajo, para nanocompuestos de PHB con 3% y 5% de nanoarcillas, indican que 30B-M es un sustrato activo, desde el punto de vista de la actividad de nucleación, para el PHB.

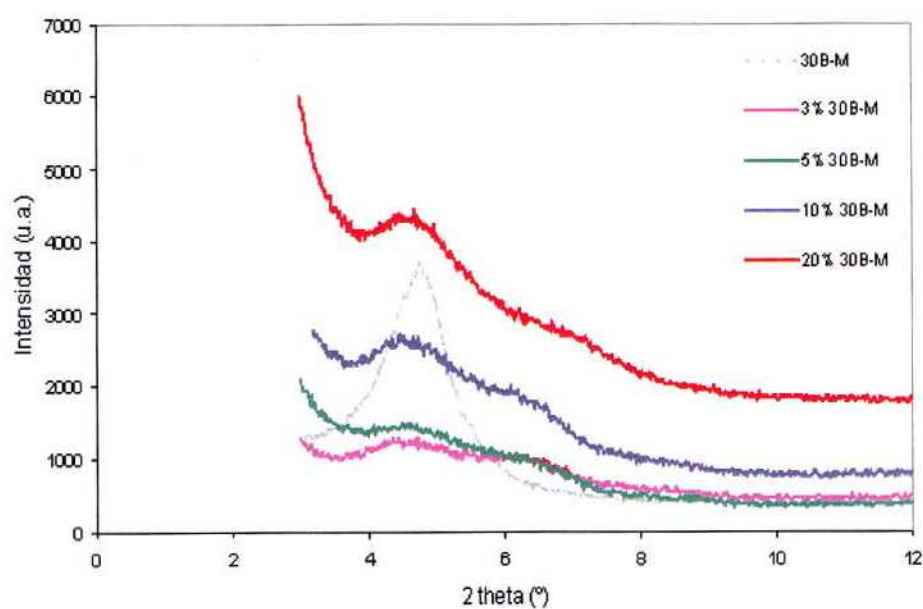


Figura A.3: Difracción de Rayos X de los compuestos PHB3%30B, PHB5%30B, PHB+10%30B y PHB20%30B.

A.3. ANÁLISIS DE ACTIVIDAD DE NUCLEACIÓN DE 5% DE CLOISITE®30B Y 5% DE CLOISITE®Na EN POLICAPROLACTONA

A.3.1. Materiales

Se utilizará en este trabajo policaprolactona (PCL) "FB100" provisto por Solvay Caprolactones (hoy Perstorp Caprolactones, Reino Unido). Se seleccionaron las siguientes arcillas suministradas por Southern Clay Products de EE.UU como sustratos: Cloisite®Na, montmorillonita sódica, Na-M y Cloisite®30B, 30B-M. .

Se realizaron compuestos de PCL con 5% de Na-M y 30B-M, denominados PCLNa y PCL30B respectivamente, en cámara de mezclado Brabender Plasticoder a 100°C durante 10 min a 90 rpm.

A.3.2. Método

Se realizaron ciclos térmicos de DSC con diferentes velocidades de enfriamiento (5, 10, 15, 20 °C/min) para cada compuesto. Cada ciclo está constituido por un primer calentamiento hasta los 100°C a una velocidad de 10°C/min, luego una rampa de enfriamiento hasta 0°C a la velocidad de enfriamiento deseada y finalmente una segunda rampa de calentamiento hasta los 100°C a una velocidad de 10 °C/min.

A.3.3. Resultados

Se realizó un análisis de las exotermas de enfriamiento y las endotermas de fusión teniendo en cuenta el modelo de Dobrev y Gutzow para estudiar la actividad de nucleación de un refuerzo. En la figura A.4 se muestra el gráfico $\log v$ versus $1/\Delta T_p^2$ de los compuestos PCLNa, PCL30B y PCL como control, con las expresiones de las rectas de regresión lineal asociadas.

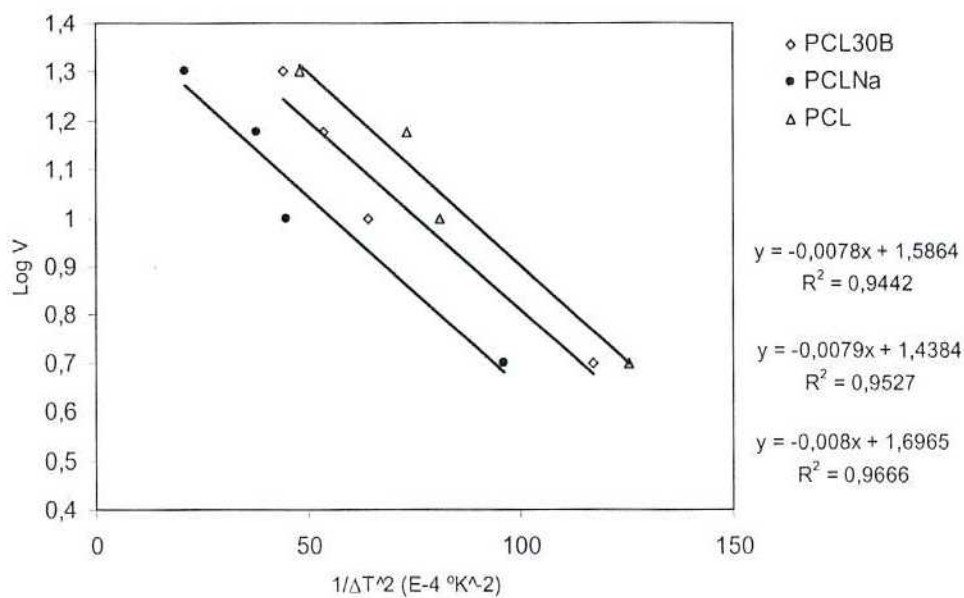


Figura A.4: gráfico $\log v$ versus $1/\Delta T_p^2$. Efecto del tipo de arcilla en la actividad de nucleación de PCL.

No se observan diferencias significativas en los valores de las pendientes de las rectas de regresión, lo que indica que el factor de actividad de nucleación es aproximadamente 1 tanto para Na-M como para 30B-M. Por lo tanto las montmorillonitas seleccionadas no son sustratos activos, desde el punto de vista de la nucleación, para la PCL utilizada en este trabajo.

A.4. CONCLUSIONES

Se evaluó la actividad de nucleación de 30B-M en el PHB para distintas concentraciones. El análisis de actividad de nucleación indica que 30B-M es un sustrato más activo cuando el porcentaje está por debajo del 10%. Este efecto podría explicarse a través de una morfología nanoestructurada para concentraciones de 3% y 5% de 30B-M en PHB.

Se evaluó la actividad de nucleación de 5% de Na-M y 5% de 30B-M en PCL. El análisis de actividad de nucleación indica que las arcillas no son un sustrato activo para la PCL utilizada.



A.5 REFERENCIAS

- Assouline, E. ; Lustiger, A.; Barber, A. ; Cooper, C.; Klein, E.; Wachtel, E.; Wagner, H. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol 41, 520-527 (2003).
- Dobрева, A.; Gutzow I. *Journal of Non Crystalline Solids*, Vol 162 (1,2), 1-12 (1993a)
- Dobрева, A.; Gutzow I. *Journal of Non Crystalline Solids*, Vol 162 (1,2), 13-25 (1993b)
- Zenggang, W.; Chixing, Z.; Na, Z. *Polymer Testing*, Vol 21, 479-483 (2002)

TRABAJOS PUBLICADOS Y PRESENTACIONES A CONGRESOS

A continuación se enumeran los trabajos publicados y las presentaciones realizadas en congresos que surgieron a partir del trabajo desarrollado en la presente tesis

PUBLICACIONES

Effect of Modified Montmorillonite on Biodegradable PHB Nanocomposites

Adrian Botana, Mariana Mollo, Patricia Eisenberg, Rosa M. Torres Sanchez.
Applied Clay Science, Vol 47, 263–270 (2010)

Characterization of two commercial nanoclays and the morphology modification of the PHB obtained

Rosa M. Torres Sanchez, María S. Conconi, Adrián Botana, Mariana Mollo, Patricia Eisenberg, *Mineralogia – Special Papers*, 33, 167 (2008)

TRABAJOS PRESENTADOS A CONGRESOS

” Análisis de Actividad de Nucleación de Montmorillonita Orgánicamente Modificada (Cloisite 30B) en PHB”

Botana, M. Mollo, P. Eisenberg. IX Simposio Argentino de Polímeros (SAP2011), 15-18 de noviembre de 2011, Bahía Blanca, Argentina.

Effect of montmorillonite organic modification on polycaprolactone composites properties

A.E. Bianchi, A.Botana, R.M. Torres Sanchez, M. Mollo, P. Eisenberg, I.L.Torriani, G. Punte. VII Reunión AACr Asociación Argentina de Cristalografía. San Carlos de Bariloche, 2 al 4 de noviembre de 2011

“Biodegradable polymer-clay nanocomposites”

G. Punte, A.E. Bianchi, I.L.Torriani, P. Eisenberg, A.Botana, M. Mollo, R.M. Torres Sanchez. XXII Congress and General Assembly International Union of Crystallography IUCr 2011. 22 al 30 de agosto de 2011, Madrid, España.

”Organo modified clay - biodegradable PHBIPCL nanocomposites: morphology, mechanical and barrier properties evaluation as function of blend composition”

A. Botana; M. Mollo; P. Eisenberg. European Polymer Congress 2011, XII Congress of the Specialized Group of Polymers, Junio 26 - Julio 1 de 2011, Granada, España.

“Compuestos Biodegradables a Partir de Mezclas de PHBIPCL y Arcilla Procesados por Extrusión Doble Tornillo “

A. Botana, M. Mollo, A. Larralde, P. Eisenberg.. XII Simposio Latinoamericano y X Congreso Iberoamericano de Polímeros (SLAP-2010). 13 - 16 de Julio de 2010 Ciudad de Heredia, Costa Rica.

"Characterization of polymer-layered silicate nanocomposites by SAXS "

A.E.Bianchi, G. Punte, I.L.Torriani, P. Eisenberg, A. Botana, M. Mollo, R.M. Torres Sanchez. Sólidos 09, 11-13 de noviembre de 2009, Valparaíso, Chile.

"Mezclas de PHB/PCL: Influencia de la morfología sobre propiedades térmicas, mecánicas y reológicas"

Botana A.; Mollo M.; Reborí T.; Carbonell A.; Eisenberg P. V SIMPOSIO CHILENO-ARGENTINO DE POLÍMEROS ARCHIPOL'09. 19-21 de octubre de 2009, Los Cocos, Córdoba, Argentina.

"Nanocompuestos biodegradables a partir de policaprolactona (PCL) y Montmorillonita"

Botana A.; Mollo M.; Reborí T.; Carbonell A.; Torres Sanchez R.; Eisenberg P. V SIMPOSIO CHILENO-ARGENTINO DE POLÍMEROS ARCHIPOL'09. 19-21 de octubre de 2009, Los Cocos, Córdoba, Argentina.

"Compuestos biodegradables a partir de mezclas de PHB/PCL y Montmorillonita"

Botana A.; Mollo M.; Reborí T.; Eisenberg P. V SIMPOSIO CHILENO-ARGENTINO DE POLÍMEROS ARCHIPOL'09. 19-21 de octubre de 2009, Los Cocos, Córdoba, Argentina.

"Characterization of two commercial nanoclays and the morphology modification of PHB obtained"

Rosa M. Torres Sanchez, Maria S. Conconi, Adrian Botana, Mariana Mollo, Patricia Eisenberg. 4th Mid EuropeanClay Conference MECC08. 22 al 27 de setiembre de 2008, Zaczopane, Polonia.

"Nanocompuestos Poliméricos de PHB y Montmorillonitas"

Botana A.; Mollo M.; Torres R.; Eisenberg P. XI Simposio Latinoamericano y IX Congreso Iberoamericano de Polímeros (SLAP-2008).15 - 18 de Julio de 2008 Lima, Perú

"Efecto del Procesamiento sobre la Estructura de Compuestos de Polihidroxibutirato y Montmorillonitas"

Botana A.; Mollo M.; Torres R.; Eisenberg P. IV SIMPOSIO CHILENO-ARGENTINO DE POLÍMEROS ARCHIPOL'07. 2-5 de Diciembre de 2007, Viña del Mar, Chile.

"Morfología y microestructura de nanocompuestos a partir de PHB y arcillas"

Botana A.; Mollo M.; Torres R.; Eisenberg P. 6º Jornadas de Innovación y Desarrollo, INTI. Nov 2007, Buenos Aires, Argentina.