

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

DISEÑO Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS DE POLIÉSTERES BIODEGRADABLES Y FIBRAS NATURALES PARA ENVASES DE PRODUCTOS ORGÁNICOS

Por Bioing. Verónica Inés Mega

Director

Dra. Elida Beatriz Hermida

^(*) Tesis para optar título de *Doctorado en Ciencia y Tecnología de Materiales*

República Argentina

2010

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA CENTRO DE INFORMACION CAC

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	4
2. FUNDAMENTOS	6
2.1. POLÍMEROS BIODEGRADABLES	6
2.1.1. Polihidroxialcanoatos	7
2.1.2. Biodegradación	10
2.1.3. Materiales compuestos	11
2.2. MORFOLOGÍA	13
2.2.1. Celda unitaria	13
2.2.2. Modelos de la estructura del cristal	15
2.2.3. Lamelas	16
2.2.4. Esferulitas	17
2.2.5. Otras estructuras	20
2.2.6. Fusión de estructuras semicristalinas	21
2.3. CRISTALIZACIÓN	22
2.3.1. Nucleación	22
2.3.1.1. Tipos de nucleación	22
2.3.1.2. Velocidad de nucleación	24
2.3.2. Crecimiento	26
2.3.3. Velocidad de cristalización global	26
2.3.3.1. Teoría de Avrami	26
2.3.3.2. Teoría de Hoffman y Lauritzen	28
2.4. TRANSCRISTALIZACIÓN	29
2.4.1. Estructura de la zona transcristalina	31
2.4.2. Cinética de cristalización de la zona transcristalina	33
2.4.3. Relación con las propiedades mecánicas	33
2.5. REFERENCIAS	34
3. ANTECEDENTES	36
3.1. LA ZONA CRISTALINA (ZC)	37
3.1.1. Cinética de cristalización de PHB y PHBV	37
3.1.2. Efecto de las condiciones de procesamiento	38
3.2. LA ZONA TRANSCRISTALINA (ZTC)	39
3.2.1. Factores que afectan la ZTC	40
3.2.1.1. Tipo de fibras	40
3.2.1.2. Topografía de las fibras	41
3.2.1.3. Tratamiento de las fibras	42
3.2.1.4. Velocidad de enfriamiento	43
3.2.1.5. Condiciones de procesamiento	43
3.2.2. Cinética de transcristalización	43
3.2.3. Mecanismo de formación de la ZTC	45
3.2.4. Morfología de la ZTC	46

3.2.5. Propiedades mecánicas de la ZTC	46
3.2.5.1. Mecanismos de daño en la ZTC	47
3.3. ROL DE LA ZTC EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DEL COMPUESTO	48
3.3.1. Ensayos micromecánicos	49
3.3.2. Efecto de los tratamientos acoplantes fibra-matriz	51
3.3.3. Efecto de la fracción de fibras	53
3.4. LA ZTC EN LOS PHAS	54
3.5. EFECTOS DE LA RADIACIÓN y SOBRE PHB Y PHBV	56
3.6. OBJETIVOS PARTICULARES DEL TRABAJO	57
3.7. REFERENCIAS	57
4. MATERIALES Y MÉTODOS	62
4.1. MATERIALES	62
4.1.1. Polímeros biodegradables	62
4.1.2. Fibras naturales	62
4.2. MORFOLOGÍA ZONAS CRISTALINA Y TRANSCRISTALINA	62
4.2.1. Preparación de muestras	62
4.2.2. Observación de morfología	63
4.3. CINÉTICA DE CRISTALIZACIÓN	64
4.3.1. Velocidad de nucleación	64
4.3.2. Velocidad de crecimiento	65
4.3.3. Intensidad de luz polarizada	66
4.4. IRRADIACIÓN CON RAYOS y	67
4.4.1. Preparación de muestras	67
4.4.2. Condiciones de irradiación	68
4.4.3. Cristalinidad	68
4.4.4. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier y reflectancia total atenuada	69
4.4.5. Propiedades mecánicas	70
4.4.6. Propiedades térmicas	70
4.4.7. Peso molecular	70
4.5. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE LA INTERFASE	71
4.5.1. Propiedades mecánicas de las fibras	71
4.5.2. Ensayo de extracción de una sola fibra	72
4.5.2.1. Preparación de las muestras	72
4.5.2.2. Parámetros del ensayo micromecánico	73
4.6. REFERENCIAS	74
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	75
5.1. MORFOLOGÍA	75
5.1.1. Morfología de la zona cristalina	75
5.1.2. Morfología de la zona transcristalina	80
5.2. CINÉTICA DE CRISTALIZACIÓN	84
5.2.1. Isotérmica	85
5.2.1.1. Nucleación	85

5.2.1.2. Crecimiento	88
5.2.2. A velocidad de enfriamiento constante	91
5.3. IRRADIACIÓN CON RAYOS γ	94
5.3.1. Cristalinidad	95
5.3.1.1. WAXS - Difracción de rayos X de gran ángulo	95
5.3.2. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier y reflectancia total atenuada	96
5.3.3. Propiedades mecánicas	97
5.3.4. Propiedades térmicas	104
5.3.5. Peso molecular	109
5.3.6. Dosis de radiación γ para la irradiación de alimentos	111
5.4. CARACTERIZACIÓN DE LA INTERFASE	112
5.4.1. Ensayo de extracción de una sola fibra	114
5.4.1.1. Curvas fuerza de extracción - desplazamiento	114
5.4.1.2. Dependencia con la temperatura de cristalización	116
5.4.2. Cálculo de la resistencia de corte interfacial	118
5.5. REFERENCIAS	120
6. CONCLUSIONES	123
7. AGRADECIMIENTOS	127
8. TRABAJOS PRESENTADOS EN CONGRESOS Y REVISTAS CIENTÍFICAS	128
ANEXO 1. Descripción termodinámica del proceso de nucleación	130
A1 - 1 NUCLEACIÓN PRIMARIA	130
A1 - 1.1 Nucleación homogénea	131
A1 - 1.2 Nucleación heterogénea	133
A1 - 1.3 Autonucleación	136
A1 - 1.4 Limitaciones	137
A1 - 2 NUCLEACIÓN SECUNDARIA Y TERCIARIA	138
A1 - 2.1 Crecimiento a partir de pequeñas moléculas	139
A1 - 2.2 Crecimiento a partir de grandes moléculas	140
A1 - 3 NUCLEACIÓN MOLECULAR	140
A1 - 4 REFERENCIAS	140
ANEXO 2. INTERFAZ E INTERFASE	141
A2 - 1 DEFINICIÓN	141
A2 - 2 ROL EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS	141
A2 - 3 REFERENCIAS	142
ANEXO 3. MODELO DE CORTE DIFERIDO	143
A3 - 1 MODELO DE CORTE DIFERIDO (SHEAR LAG MODEL)	143
A3 - 2 MODELO DE YUE ET AL - CONFIGURACIÓN DE EXTREMO FIJO	146
A3 - 2.1 METODOLOGIA PARA EL ANALISIS DE DATOS	149
A3 - 3 REFERENCIAS	151

I. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

El objetivo general del presente trabajo es aportar nuevos conocimientos sobre las características estructurales de compuestos de polímeros biodegradables reforzados con fibras naturales. Dicho conocimiento permitirá diseñar materiales compuestos, capaces de proporcionar propiedades adecuadas según el tipo de aplicación. En particular se ha considerado el uso de estos materiales para envasar alimentos, en virtud de la necesidad impuesta por regulaciones internacionales que exigen envases biodegradables, por ejemplo para las frutas y verduras orgánicas, de las cuales Argentina es un destacado productor mundial.

Dado que los polímeros biodegradables, tanto sintéticos como naturales, tienen un costo mucho mayor que los plásticos petroquímicos, la combinación con fibras naturales de bajo costo tiene por finalidad generar un material apto para envases a un costo competitivo en el mercado. Como todo material destinado a usarse en envases alimentarios, existen requisitos mínimos que deben cumplir tanto el diseño como el material para poder ser de utilidad. En el caso particular de los envases biodegradables, tanto la matriz como la carga deben ser degradadas por microorganismos, resultando no sólo en un material con mejores propiedades que sus constituyentes y económicamente rentable sino, y principalmente, saludable para el medio ambiente.

El desarrollo experimental del presente trabajo y su posterior análisis tienen como objetivo particular estudiar compuestos de matriz polimérica biodegradable de origen bacteriano reforzados con fibras naturales de cáñamo. Más específicamente el trabajo se ha centrado en estudiar la zona de interfase generada entre la matriz y el refuerzo, ya que ésta influye significativamente en las propiedades mecánicas del compuesto. Un amplio conocimiento del comportamiento de la interfase, principal agente de la transferencia de cargas, permitirá optimizar las propiedades mecánicas de los compuestos. Además, se ha estudiado cómo afecta la radiación y a las propiedades de matrices poliméricas de origen natural, pues proporciona un método conveniente para esterilizar envases alimentarios o irradiar alimentos dentro de sus propios envases, evitando así la contaminación microbiana y extendiendo su tiempo de conservación.

Conviene además citar en esta sección bibliografía actualizada que aporta información relevante para el tema tratado en la presente tesis, mencionandose así los siguientes

trabajos: *Biocomposites based on renewable resource: Acetylated and non acetylated cellulose cardboard coated with polyhydroxybutyrate*, V.P. Cyras, Ma. S. Commisso, A. Vazquez, *Polymer* 50 (2009) 6274-6280; *Bio-composite of bacterial poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) reinforced with vegetable fibers*, E. Zini, M. L. Focarete, I. Noda, M. Scandola, *Composites Science and Technology*, 67 (2007) 2085-2094; *Biodegradable composites based on flax/polyhydroxybutyrate and its copolymer with hydroxyvalerate*, N.M. Barkoula, S.K. Garkhaila, T. Peijs, *Industrial Crops and Products*, 31 (2010) 34-42; *Transcrystalline structures of poly(L-lactide)*, N. Ninomiya, K. Kato, A. Fujimori, T. Masuko, *Polymer*, 48 (2007) 4874-4882; *Polymer Transcrystallinity in Composites*, R. J. Young, M. Heppenstall-Butler, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* (2008) 7535-7540; *Thermal and crystallization studies of short flax fibre reinforced polypropylene matrix composites: Effect of treatments*, A. Arbelaiz, B. Fernandez, J.A. Ramos, I. Mondragon, *Thermochimica Acta*, 440 (2006) 111-121; *Polymer Spherulites*, D. C. Bassett, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* (2008) Pages 1-10; *Production of natural fiber reinforced thermoplastic composites through the use of polyhydroxybutyrate-rich biomass*, E. R. Coats, F. J. Loge, M. P. Wolcott, K. Englund, A. G. McDonald, *Original Research Article Bioresource Technology*, 99 (7) (2008) 2680-2686.

2. FUNDAMENTOS

2.1 POLÍMEROS BIODEGRADABLES

Para definir un polímero biodegradable previamente es necesario entender qué es un proceso de biodegradación. En general, un proceso de biodegradación es un proceso natural en el que sustancias químicas complejas se convierten en sustancias químicas más simples, en un ambiente determinado y a través de ciclos elementales tales como el del carbón, el del nitrógeno y el del azufre. En dicho proceso, microorganismos y enzimas juegan un rol central.

En particular, para que un polímero sea considerado biodegradable debe sufrir un cambio significativo en su estructura química, tal como la ruptura de los enlaces de su cadena principal, y dividirse en moléculas de menor peso molecular que puedan ser asimiladas por microorganismos. Este proceso debe ocurrir bajo condiciones ambientales específicas de humedad, temperatura y disponibilidad de oxígeno. La ruptura de los enlaces puede deberse a fuerzas químicas, biológicas y/o físicas, pero indefectiblemente al menos uno de los pasos del proceso de degradación debe ser través del metabolismo de organismos naturales, tal como microorganismos o enzimas. Más aún, el cambio en la estructura química del polímero debe modificar ciertas propiedades inherentes al material, medidas por métodos estándar. Según cuánto tiempo tarde en cambiar su estructura química y qué propiedades varíen, el material corresponderá a una determinada clase dentro de alguna clasificación de polímeros biodegradables. Dichas clasificaciones también los pueden agrupar según alguna propiedad que caracterice al conjunto, como por ejemplo su composición química, método de síntesis, método de procesamiento, aplicaciones o importancia económica.

Una clasificación de polímeros biodegradables útil para identificar a los materiales utilizados en este trabajo es la representada en la Figura 2.1. La misma clasifica los polímeros biodegradables según su origen en dos grandes grupos: polímeros naturales provenientes de fuentes naturales y polímeros sintéticos elaborados a partir del petróleo crudo. Luego cada grupo está compuesto por subgrupos distribuidos según su fórmula química.

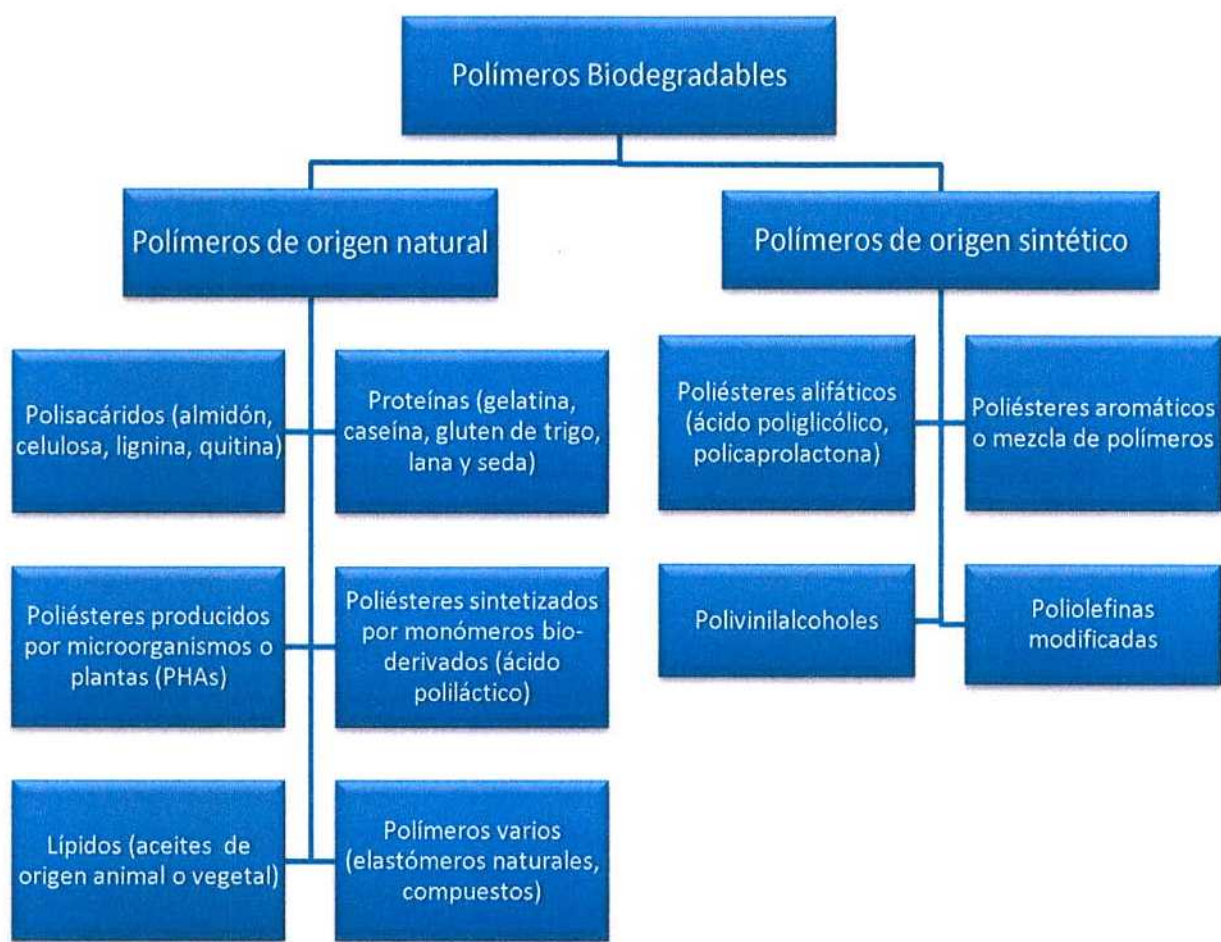


Figura 2.1 Clasificación de polímeros biodegradables de origen natural [1].

Las matrices poliméricas de los materiales compuestos estudiados en el presente trabajo se clasifican según su origen como polímeros provenientes de fuentes naturales, más precisamente como poliésteres biodegradables llamados polihidroxialcanoatos (PHAs), producidos por microorganismos.

2.1.1 Polihidroxialcanoatos

Una característica distintiva de estos poliésteres además de su biodegradabilidad, es que son de origen bacteriano. Sólo ciertas bacterias producen PHAs porque es la forma que tienen de almacenar carbono para luego usarlo como fuente de energía. Para que lo produzcan y almacenen necesitan estar bajo condiciones de estrés nutricional, esto es, un ambiente donde haya exceso de carbono pero falta algún otro nutriente, como nitrógeno, oxígeno u otro elemento esencial para el desarrollo bacteriano. Ante esta falta de nutrientes la bacteria comienza a acumular hidratos de carbono como reserva energética mediante la polimerización de estas pequeñas moléculas, proceso que se manifiesta gracias a la presencia de enzimas que actúan como catalizadores. Dentro de la bacteria, los PHAs se

acumulan en gránulos (Fig. 2.2). Estos gránulos además de acumular el polímero contienen: ácidos grasos y agua, para impedir que el polímero cristalice mientras está almacenado; proteínas, que sirven como material estructural; enzimas, para sintetizar el PHA; y depolimeraza, para degradarlo en monómeros cuando necesite ser usado como fuente de energía. La composición química del PHA, el peso molecular y el tamaño del gránulo van a depender del tipo de bacteria que lo produce y de las condiciones en las que crece [2]. Según las condiciones de fermentación y las fuentes de carbono con las que se alimenten producirán distintos tipos de PHAs, con sus correspondientes propiedades [1,3]. Esta es una de las mayores potencialidades de los PHAs, ya que alimentando a la bacteria con las sustancias apropiadas se puede obtener una amplia variedad de polímeros con características propias, útiles para emplearlos en diversas aplicaciones.

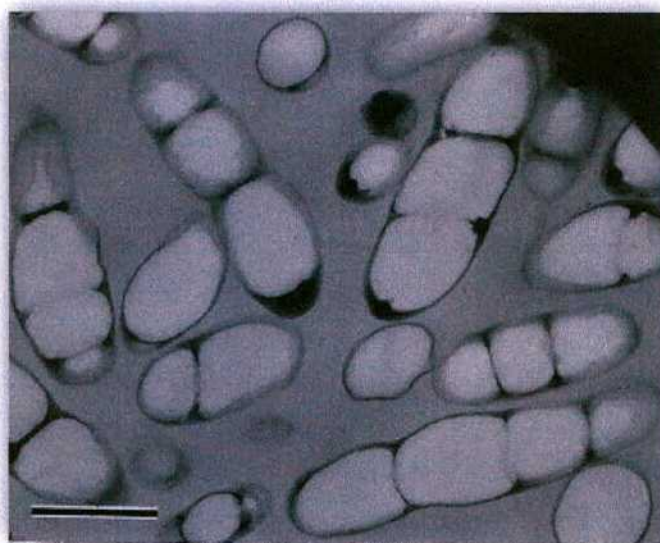


Figura 2.2 Micrografía de delgadas secciones de células PHB4 de *R. eutropha* recombinante conteniendo grandes cantidades de P(3HB-co-5 mol% 3HHx). La barra representa 0.5 μm [4].

Como todos los polímeros, los polihidroxicanoatos (PHAs) son macromoléculas formadas por repetición de unidades químicas pequeñas y simples denominadas monómeros. En este caso los monómeros son los 3-hidroxicanoatos. Un canoato es una molécula de cadena lineal formada por carbonos e hidrógenos con un grupo carboxilo en un extremo, y un grupo hidroxilo (OH) en el tercer carbono, antes denominado posición beta, que los convierte en β o 3- hidroxicanoatos. El grupo hidroxilo de un monómero se une al grupo carboxilo de otro por medio de un enlace éster formando los llamados poliésteres. Su fórmula química general es:

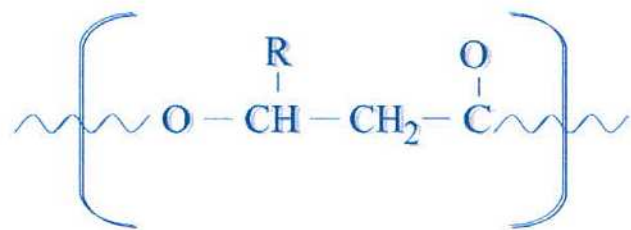


Figura 2.3 Fórmula química general de polihidroxicanoatos.

Lo que diferencia a los distintos PHAs es la naturaleza del radical R. Si este radical es sustituido por un grupo metilo el PHA es el poli-3-hidroxi butirato (PHB). Éste polímero tiene propiedades similares al polipropileno, entre las cuales se destacan su alta cristalinidad, biocompatibilidad y biodegradabilidad, siendo su principal desventaja su fragilidad [3], y su dificultad para ser procesado industrialmente ya que la temperatura a la que se funde es muy cercana a la temperatura a la que comienza a degradarse. Su temperatura de fusión (T_m) es de 180 °C aproximadamente y su temperatura de transición vítrea (T_g) de 5 °C [5].

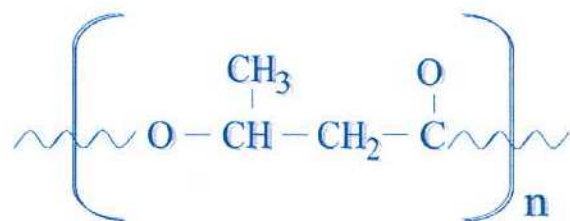


Figura 2.4 Fórmula química del poli-3-hidroxi butirato.

Un PHA que tiene mejores propiedades mecánicas que el PHB es el copolímero aleatorio poli(3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi valerato) (PHBV), también de origen bacteriano, donde el mayor volumen del radical valerato confiere al copolímero mayor flexibilidad y menor cristalinidad que el PHB. Esto hace más fácil su procesamiento porque funde a menor temperatura ($T_m \sim 165^\circ\text{C}$ y $T_g \sim 2^\circ\text{C}$), y lo convierte en un polímero menos frágil que el PHB, manteniendo sus propiedades de biocompatibilidad y biodegradabilidad [ver Resultados].

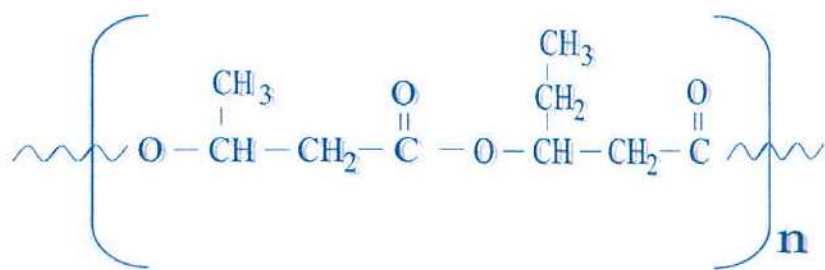


Figura 2.5 Fórmula química del poli (3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi valerato).

Otra manera de tener un polímero con mejores propiedades mecánicas que el PHB es mezclándolo con otro polímero que también sea biocompatible y biodegradable, así se obtiene un polímero con las principales ventajas del PHB pero más dúctil. Una de las mezclas posibles se logra con poli (ϵ -caprolactona) (PCL). Este polímero también es un poliéster biodegradable pero no es de origen natural sino sintético; el cual tiene una temperatura de fusión T_m alrededor de los 60 °C y una T_g de -60 °C aproximadamente.

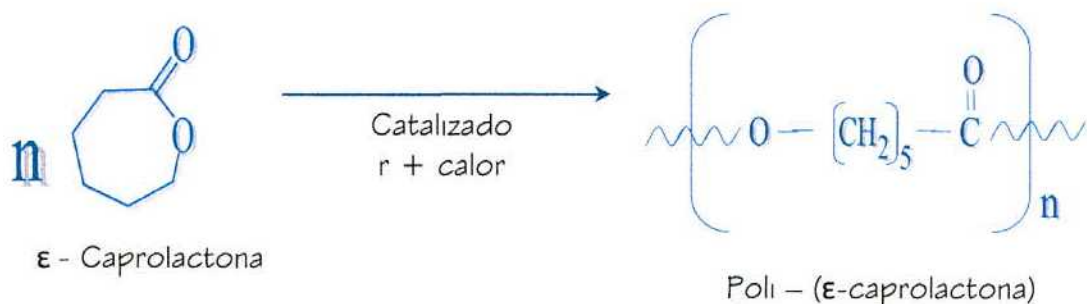


Figura 2.6 Fórmula química de la síntesis de poli (ε-caprolactona) con calor como catalizador.

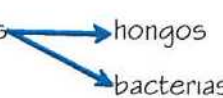
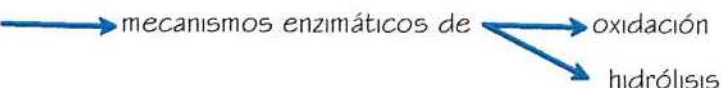
2.1.2 Biodegradación

Una de las principales propiedades de los PHAs es su biodegradabilidad. Hay varios caminos por los que un polímero puede degradarse en el ambiente, entre los cuales se encuentran la biodegradación, la fotodegradación, la oxidación y la hidrólisis. Es importante destacar que, a diferencia de lo que sucede en los procesos de degradación, en la biodegradación luego de que el polímero se fragmenta en sustancias de menor peso molecular los productos no quedan en el ambiente por un período significativo de tiempo, sino que, cuando se los coloca en ambientes bioactivos tal como el compost, se fragmentan hasta convertirse en dióxido de carbono y agua bajo la acción de microorganismos.

Hay dos pasos principales en el proceso de biodegradación. El primero implica la depolimerización o ruptura de cadena (clivaje) para convertirla en oligómeros, y el segundo es la mineralización de estos polímeros de bajo peso molecular. En general, el primero ocurre fuera del microorganismo e involucra la acción de endoenzimas y exoenzimas, y el segundo sucede intracelularmente. Estas enzimas son producidas por los microorganismos donde, las exoenzimas son capaces de degradar secuencialmente la cadena principal de los polímeros a partir de sus grupos terminales, y las endoenzimas son capaces de degradar los polímeros aleatoriamente a lo largo de su cadena principal. Una vez que ocurre la depolimerización se forman fragmentos oligoméricos de pequeño tamaño que luego son transportados hacia el

interior de los microorganismos donde son mineralizados. Esto significa que dichos fragmentos se convierten en biomasa, minerales, agua, CO_2 , CH_4 , y N_2 .

El principal requerimiento para que se pueda iniciar el proceso de biodegradación es que la cadena polimérica tenga enlaces químicos que sean susceptibles a la hidrólisis enzimática o a la oxidación. El grupo químico funcional más común con estas características es el grupo éster. Otros factores que también afectan la velocidad de biodegradación son la hidrofobicidad/hidrofiliidad, ramificación, cristalinidad, morfología, peso molecular, estereoquímica y flexibilidad de la cadena. Otro requerimiento en el proceso de biodegradación es que existan microorganismos apropiados para sintetizar las enzimas específicas, requeridas para depolimerizar y mineralizar el polímero. Puede que se necesiten dos microorganismos distintos, uno para que produzca exoenzimas y otro, endoenzimas. Además los microorganismos deben poder vivir en el medio donde se quiere biodegradar el polímero, incluyendo rango de temperatura, humedad, tipo y nivel de sal, oxígeno (dependiendo si la biodegradación es anaeróbica o aeróbica), traza de metales, pH, potencial redox, flujo o estabilidad ambiental, y presión. Si no se tienen bien ajustados estos parámetros la biodegradación se puede lentificar o incluso detener. Los principales modos de biodegradación son:

- por microorganismos 
- por enzimas 

El principal mecanismo de degradación de los poliésteres *in vivo* es la hidrólisis a una velocidad muy lenta, donde hay ruptura de cadenas del polímero; mientras que la degradación en ambientes bioactivos ocurre por la acción de microorganismos.

Asimismo, existen diversos factores que afectan la biodegradación de un polímero, entre ellos los principales son [6]:

- la estructura del polímero
- la morfología del polímero
- el peso molecular del polímero
- factores físicos o químicos, como la radiación o tratamientos químicos

2.1.3 Materiales compuestos

Los denominados materiales compuestos son aquellos formados por la combinación de materiales individuales: metales, polímeros y cerámicos, que conservan su identidad química. Constan de una fase discontinua llamada refuerzo, de la que dependen principalmente las propiedades mecánicas, y una fase continua llamada matriz, responsable de la resistencia térmica y ambiental del material que engloba al refuerzo y hace del material una estructura monolítica.

La elección del tipo de matriz está condicionada fundamentalmente por la temperatura de servicio, pudiéndose utilizar matrices metálicas, cerámicas o poliméricas. Se utilizan matrices no poliméricas cuando la temperatura, la resistencia o alguna otra propiedad deseada o condición de operación impide el uso de matrices poliméricas. Sin embargo los compuestos de matrices poliméricas son los de mayor utilización industrial ya que pueden formar compuestos con propiedades mecánicas que igualan o exceden las de compuestos con matrices metálicas pero proveen un material de peso mucho menor y más fácil de procesar. Además, la combinación de resistencia mecánica y procesabilidad de estos compuestos permite que aquellas estructuras, que en general deberían ser hechas a partir de varias partes metálicas fabricadas por separado, puedan ser moldeadas en una sola pieza, produciendo una estructura que requiere menores esfuerzos y costos de producción.

El material de refuerzo puede tener forma de gránulos o fibras, estas últimas son los elementos de refuerzo por excelencia. Las fibras tienen capacidad para soportar las cargas y la matriz se encarga de distribuir las tensiones y homogeneizar las deformaciones, haciendo del compuesto un sólido compacto. Se usan generalmente fibras de carbono, de vidrio, de aramida y naturales derivadas de la celulosa.

Las matrices poliméricas pueden ser termoplásticas o termoestables. En general se utilizan polímeros termoplásticos en compuestos con fibras muy cortas y a medida que la longitud de las fibras aumenta la tendencia es utilizar polímeros termoestables.

Es importante tener en cuenta que entre la fibra y la matriz se desarrolla una zona de interfase¹ delimitada por una interfaz fibra-matriz, que juega un rol significativo en el comportamiento mecánico y la resistencia de los materiales compuestos.

La selección del tipo de matriz y la fibra de refuerzo, la interfaz e interfase fibra-matriz y su proceso de producción influyen decisivamente en las propiedades finales del producto que se desea obtener con el material compuesto desarrollado.

¹ *Interfaz* es una región bidimensional existente entre la fibra y la matriz. *Interfase* es una zona de transición de naturaleza heterogénea tridimensional con propiedades particulares, diferentes a las de la fibra y la matriz. En los compuestos de polímeros semicristalinos reforzados con fibras, la interfase generada entre la matriz y la fibra es la zona transcristalina.

La gran ventaja de desarrollar materiales compuestos con matrices de polímeros biodegradables reforzados con fibras naturales reside en la obtención de un material compuesto totalmente biodegradable, útil para la fabricación de diversos productos, como envases alimentarios, lo cual evita la contaminación ambiental generada por el desecho de artículos derivados de plásticos de origen petroquímico. Además, como los elevados costos asociados a la producción de esta clase de polímeros restringen el desarrollo masivo de productos competitivos, resulta más que atractiva la opción de preparar materiales compuestos reemplazando parte del polímero por otro material renovable, abundante, económico, biodegradable y capaz de conferirle muy buenas propiedades mecánicas al conjunto, como son las fibras naturales.

2.2 MORFOLOGÍA

A diferencia de las sustancias de bajo peso molecular, los polímeros semicristalinos al solidificar presentan dos dominios: uno cristalino, donde las cadenas moleculares se pliegan regularmente para formar cristales poliméricos, y otro amorfo, donde las moléculas están desordenadas.

En particular, a la estructura generada en la zona cristalina, se la puede caracterizar a nivel atómico, definiendo una celda unitaria con dimensiones en la escala del nanómetro. También se pueden distinguir estructuras denominadas lamelas de cadena plegada, cuyo espesor ronda los diez nanómetros y cuyas dimensiones laterales son de varios micrones. Finalmente, en una escala de micrones a milímetros, es posible observar la existencia de superestructuras particulares, conocidas como esferulitas.

En esta sección se presentan las características morfológicas de los materiales poliméricos estudiados, las cuales están determinadas por sus condiciones de cristalización. Además, se describe el proceso de fusión de dichos polímeros semicristalinos, destacando las diferencias respecto al proceso que se manifiesta en los cristales de sustancias de bajo peso molecular.

2.2.1 Celda unitaria

El método de difracción de rayos X de gran ángulo es sumamente útil para determinar el arreglo atómico de un cristal, y permite obtener los parámetros de la celda unitaria de los cristales. La estructura molecular y cristalina del PHB natural ópticamente activo, analizada por este método, tiene una celda unitaria ortorrómbica cuyos parámetros de red son $a=5.76\text{\AA}$; $b=13.20\text{\AA}$; y $c=5.96\text{\AA}$, con el grupo espacial $P2_12_12_1 (D_2^4)$, donde pasan dos

moléculas por celda [7-9]. Las cadenas moleculares adoptan una configuración de hélice levógira 2_1 , donde el período es de $5.96\text{\AA}$ (eje c) [8,9], tal como se ilustra en la Figura 2.7.

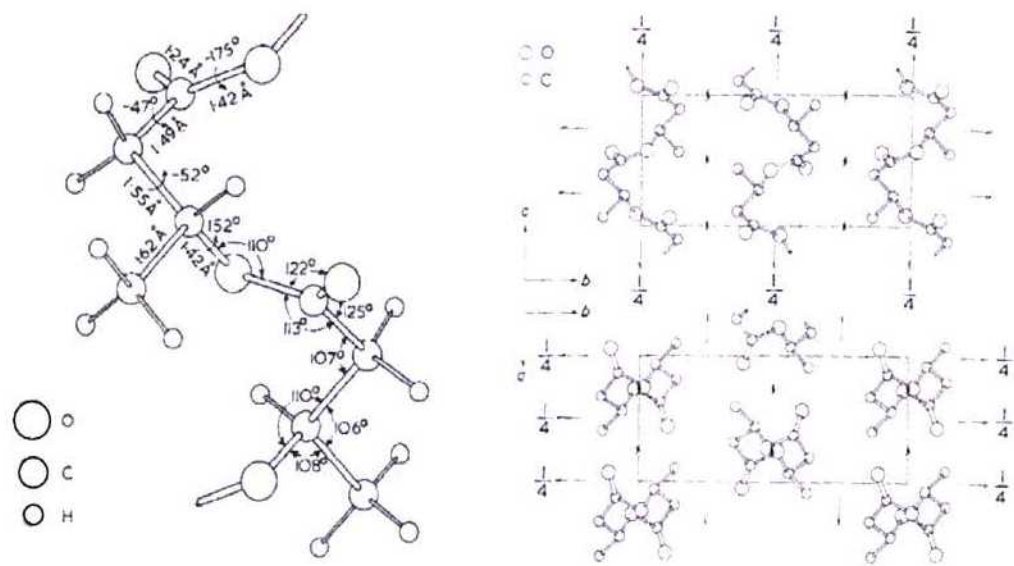


Figura 2.7 Estructura cristalina del PHB natural ópticamente activo [7].

Empleando la técnica de difracción de rayos X en el caso del PHBV se detectaron dos formas de cristales, demostrando que el copolímero presenta el inusual fenómeno de isodimorfismo [8,9]. Según la cantidad de unidades de hidroxivalerato (HV) el copolímero cristaliza con la estructura de red del PHB o con la del PHV, que también es una celda unitaria ortorrómbica con grupo espacial $P2_12_12_1$ (D_2^4), pero con parámetros de red $a=9.52\text{\AA}$; $b=10.08\text{\AA}$; y $c=5.56\text{\AA}$. Hasta un 40% mol de HV aproximadamente las moléculas del PHV pueden acomodarse en la red ortorrómbica del PHB, pero al superar este porcentaje la estructura de red de PHB se transforma en la red del PHV [8,9]. En este trabajo de tesis, el PHBV utilizado tiene un 12% p/p de HV, por lo que las unidades de HV se acomodan manteniendo la estructura de red del PHB [10].

En el caso de la mezcla de PHB con PCL, cada uno mantiene sus dimensiones de celda unitaria, siendo la celda unitaria de la policaprolactona ortorrómbica con grupo espacial $P2_12_12_1$ (D_2^4) con parámetros de red $a=7.47\text{\AA}$; $b=4.98\text{\AA}$; y $c=17.05\text{\AA}$ tal como lo muestra la Figura 2.8, determinado por difracción de rayos X y electrónica [11,12]. Las cadenas se empaquetan en una estructura no planar, desviándose de la forma completamente extendida, donde las secuencias de CH_2 son planares pero el plano de los átomos de los grupos éster se inclina levemente hacia el eje de la cadena.

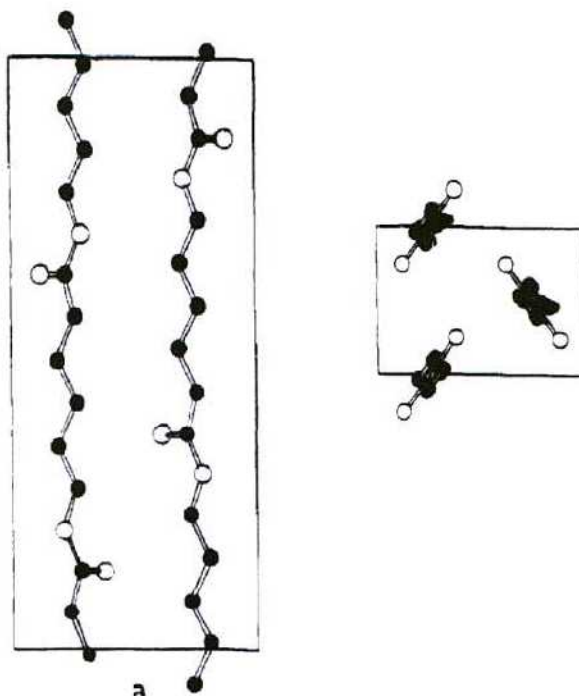


Figura 2.8 Estructura cristalina de la poli(ε-caprolactona) [11].

2.2.2 Modelos de la estructura del cristal

Continuando con la descripción de las características de los polímeros semicristalinos, si en vez de analizar la intensidad de rayos X en función del ángulo 2θ se estudian los anillos de difracción de Bragg, se observan anillos característicos de una fase cristalina pero no bien definidos como sucede en los cristales simples, sino anchos y difusos. Nuevamente el fondo difuso sugiere la coexistencia de una apreciable zona amorfa con la cristalina, y por el ancho de estos anillos de difracción resulta que el tamaño del cristal raramente excede algunos cientos de angstroms [13].

Según la teoría de difracción de rayos X, este ensanchamiento puede deberse a cristales muy pequeños o a la presencia de defectos. Sin embargo los patrones de difracción de los polímeros son muy débiles y no permiten discriminar entre estas dos posibilidades. A raíz de estas observaciones, se han sugerido dos modelos para representar la estructura de los cristales poliméricos:

- 1) Micela con flecos (fringed micelle): intermolecular.
- 2) Cadena plegada (chain folded): intramolecular.

El primero presenta ciertas limitaciones al momento de analizar la cinética de nucleación, por lo que se lo aplica casi exclusivamente para la denominada cristalización fría que se produce a temperaturas próximas a la de transición vítrea [14].

El modelo de cadena plegada fue propuesto por Keller [15] a partir del análisis de espectros de difracción de rayos X obtenidos por la cristalización de un polímero en solución. Allí vio que las cadenas moleculares se ubicaban perpendiculares a las caras planas de los cristales, y como el espesor de los cristales era de unos cientos de angstroms y las moléculas tenían una longitud de mil angstroms aproximadamente, sugirió que la configuración más probable era el plegamiento de las cadenas. Así, este modelo propone como estructura del cristal polimérico, que las macromoléculas se pliegan y entran nuevamente en el cristal que se está formando, generando así un cristal de cadena plegada con re-entrada adyacente. También considera el caso en el no se trate de una re-entrada adyacente sino que la misma cadena forme parte de otro plegamiento en el mismo u otro cristal, o que no sean plegamientos ajustados sino que los codos donde se pliegan estén más bien flojos. Surgen así distintas variantes del modelo de cadena plegada [13], esquematizadas en la Figura 2.9. Es más probable que el tipo de estructura donde los codos que se pliegan están flojos, se desarrolle cuando la movilidad molecular sea alta. De igual manera el modelo de cadena plegada con defectos se ajusta más a la evidencia experimental que el de micela con flecos [14, 16].

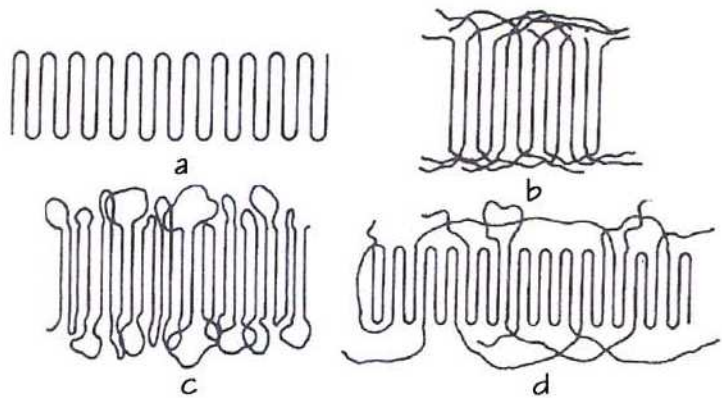


Figura 2.9 Variantes del modelo de cadena plegada (a) con re-entrada adyacente; (b) tipo tablero; (c) con codos flojos con re-entrada adyacente y (d) una combinación de varias características.

2.2.3 Lamelas

A los cristales que se observaron por difracción de rayos X, luego de la cristalización del polímero en solución, se los denominó lamelas, y con las evidencias experimentales como base, se adoptó el modelo de cadena plegada como su estructura cristalina característica.

Las lamelas son estructuras finas y planas y su tamaño, forma y regularidad van a depender de las condiciones de cristalización tales como el solvente, la temperatura y la velocidad de crecimiento. Con frecuencia, su forma es de una geometría simple, reflejando la

geometría de las celdas unitarias. Si el polímero cristalizó en solución formará lamelas denominadas cristales individuales o monocristales. Por el contrario, si cristalizó a partir del polímero fundido las lamelas se agregan con múltiples orientaciones, formando sistemas multilamelares. En general tienen un espesor de 100 Å, aunque eso depende de la temperatura a la cual cristalizó, y si se efectuó algún tratamiento de recocido posterior. Habitualmente se engrosan por el crecimiento en espiral de lamelas adicionales originadas por dislocaciones de hélice.

La Figura 2.10 es un esquema de una lamela de forma piramidal, donde se distinguen la celda unitaria, las caras de crecimiento, las fronteras del sector de crecimiento, la orientación dominante de plegado, la superficie plegada, la cilia, los codos, un plegamiento con re-entrada adyacente, la conformación de hélice o zigzag de las cadenas moleculares y las direcciones cristalográficas a, b y c [17].

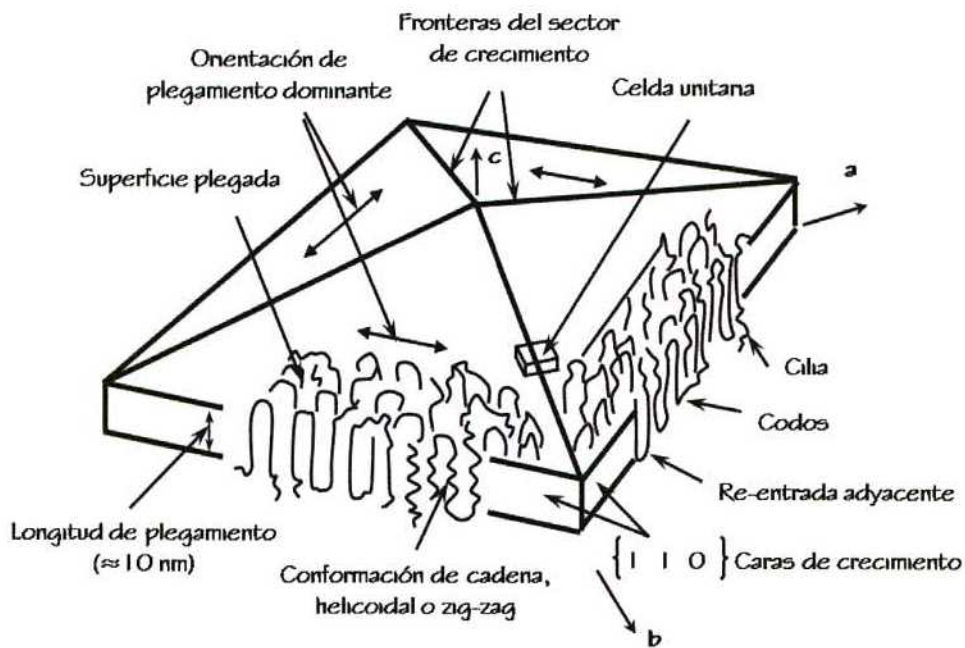


Figura 2.10 Representación esquemática de la estructura de un cristal de cadena plegada [17].

2.2.4 Esferulitas

Prosiguiendo con la descripción de la morfología de los polímeros cristalizados a partir del fundido por calor, y considerando bajas presiones de procesado, a partir de las lamelas se formarán entidades tridimensionales más complejas que idealmente tendrán forma esférica, denominadas *esferulitas*. Éstas representan la fase cristalina del polímero que crece a expensas del fundido amorfo. Cabe aclarar, sin embargo, que la cristalización esferulítica no

es exclusiva de los materiales poliméricos sino que también fue observado en muchas sustancias orgánicas e inorgánicas de alta viscosidad y/o en presencia de impurezas.

Las evidencias experimentales obtenidas por microscopía electrónica indican que las esferulitas están formadas por una organización de lamelas bidimensionales, que por medio de dislocaciones de hélice generan lamelas extras a partir de una lamela central, siendo éste el principal proceso para rellenar los espacios intermedios. Así la cristalización se extiende por el crecimiento de lamelas individuales que emergen radialmente desde el centro de las esferulitas, y que en algunos polímeros, como en los poliésteres aquí utilizados, a medida que se alejan del centro van rotando en forma periódica. En las esferulitas de PHB, los cristales lamelares de PHB crecen radialmente apilándose. El eje cristalográfico *a* emerge radialmente desde el centro, con los ejes *b* y *c* rotando alrededor de él; debido a la torsión de las lamelas de PHB, las esferulitas muestran típicamente una textura con bandas cuando se las observa entre polarizadores cruzados [4]. La Figura 2.11 muestra esquemáticamente cómo se ubicarían las lamelas en las estructuras tridimensionales denominadas esferulitas, y su torsión regular al emerger desde el centro.

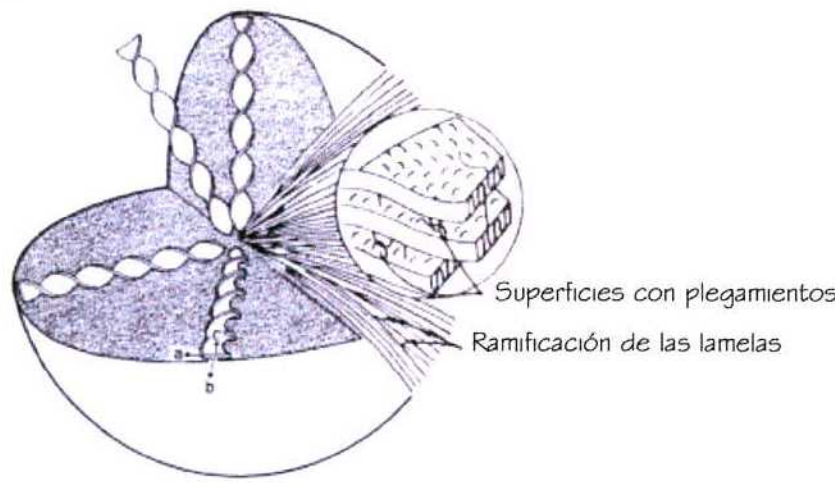


Figura 2.11 Esquema de la ubicación de las lamelas emergiendo radialmente desde el centro de la esferulita [17].

Según las condiciones de cristalización se pueden obtener esferulitas de PHB de varios micrones y hasta de milímetros de diámetro. Aprovechando esta ventaja, Barham obtuvo patrones de difracción de rayos X de áreas seleccionadas de las esferulitas para deducir la orientación de los ejes cristalinos dentro de las mismas [5]. En la Figura 2.12 se grafican los ejes cristalográficos sobre una esferulita, y un diagrama donde se ve la orientación de las moléculas de PHB en la celda unitaria.

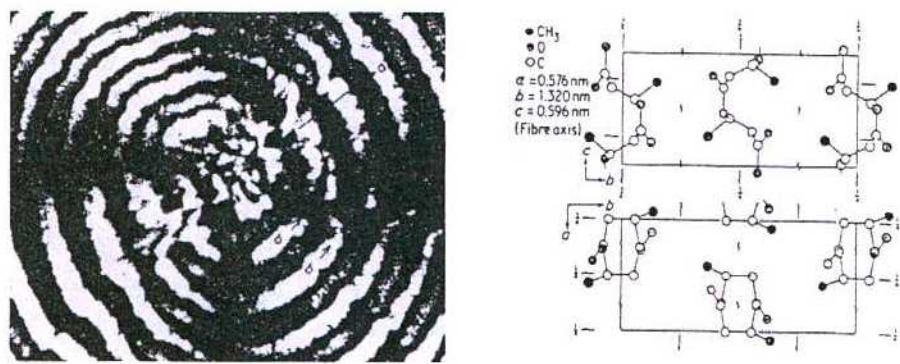


Figura 2.12 A la derecha se observa una esferulita de PHB que tiene los ejes cristalográficos superpuestos; y a la izquierda un diagrama de la ubicación de las moléculas de PHB en la celda unitaria [5].

Cuando se observan las esferulitas con un microscopio óptico de luz polarizada se aprecian anillos claros y oscuros concéntricos. Esto se debe a los giros de las lamelas al emanar del centro de las esferulitas. Como hay diferencia entre los índices de refracción en las direcciones paralela y perpendicular de las lamelas, las rotaciones provocarían zonas que permiten el paso del haz de luz y otras zonas que quedarían oscuras. Este proceso se representa en la Figura 2.13.

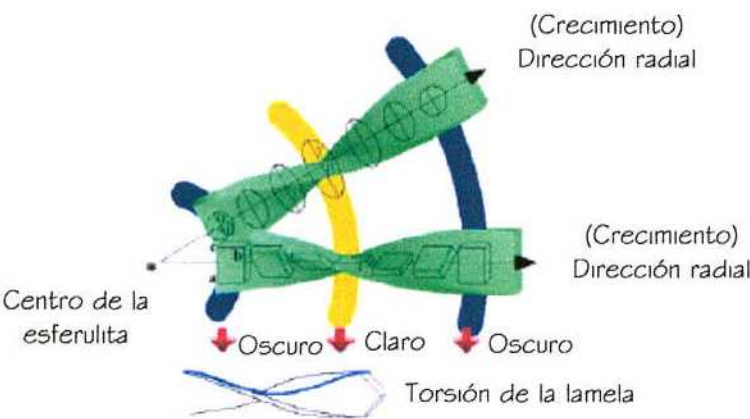


Figura 2.13 Esquema de la generación de bandas concéntricas claras y oscuras por la posición de las lamelas [18].

En la micrografía de la Figura 2.14 se pueden ver estos anillos concéntricos, donde en el seno del polímero fundido (fondo oscuro) hay dos esferulitas de PHBV que crecieron isotérmicamente a 85°C durante 6 minutos aproximadamente. Como se utilizaron polarizadores cruzados se forma un patrón de extinción a lo largo de los ejes de los polarizadores, que es la clásicamente llamada cruz de Malta. Se utiliza un microscopio óptico de luz polarizada para observar las superestructuras tridimensionales desarrolladas durante la cristalización porque los cristales poliméricos son materiales birrefringentes.

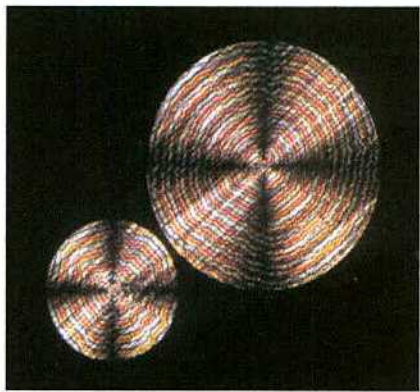


Figura 2.14 Esferulitas de PHBV creciendo isotérmicamente, a 85°C, en el seno del polímero fundido. Se observan las bandas claras y oscuras alternadas, y la cruz de Malta.

2.2.5 Otras estructuras

Cuando el polímero cristaliza a partir del fundido a bajas presiones se desarrolla una morfología esferulítica y, dependiendo de sus condiciones de procesamiento, como la temperatura de cristalización, la velocidad de enfriamiento, el tipo de nucleación primaria y el grado de subenfriamiento, variarán el grado de cristalinidad y el tamaño de las esferulitas. Si en vez de bajas presiones se utilizan altas presiones y bajos grados de enfriamiento se forma una estructura denominada “shish kebab”, mostrada en la Figura 2.15, donde se distinguen porciones de lamelas apiladas (kebabs) unidas por una columna central de cadenas relativa pero no totalmente extendidas con un grado significativo de defectos (shish). Se puede observar esta morfología tipo shish kebab por ejemplo cuando una solución de polímero diluido al 1% es cristalizada mientras se revuelve constantemente, generando así un campo de fuerzas externas.

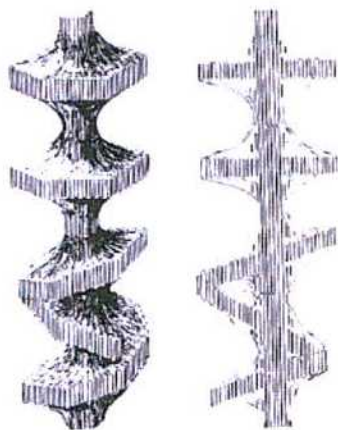


Figura 2.15 Esquema de una estructura “shish kebab” generada a altas presiones y bajos grados de subenfriamiento [19].

A su vez, dentro del rango de altas presiones hay dos tipos evidentes de estructuras para alta y baja presión, las cuales se representan en la Figura 2.16, comprándolas también

con la estructura esferulítica para bajas presiones. Los shish kebabs de altas presiones producen apilamientos planos de lamelas, mientras que en los otros las lamelas centrales están retorcidas.

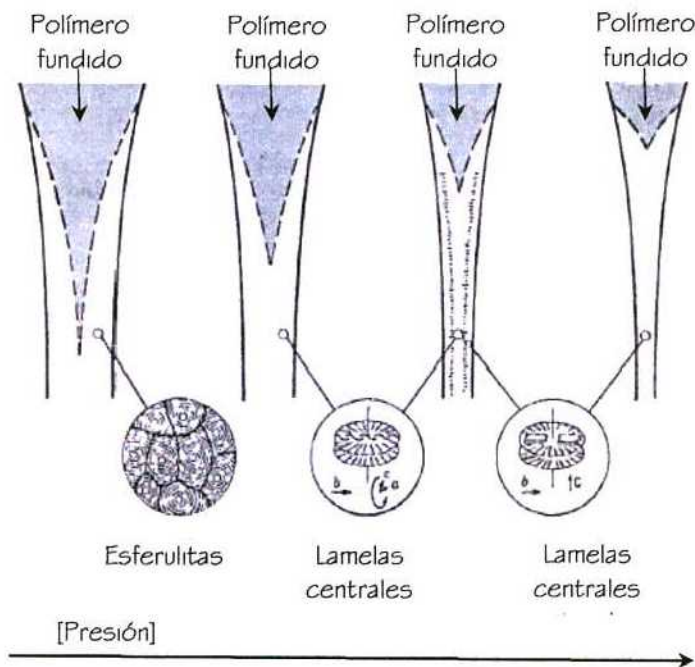


Figura 2.16 Esquema de (a) una estructura esferulítica, y de dos tipos de estructura “shish kebob”, (b) a bajas y (c) altas presiones. La presión aplicada al polímero fundido aumenta de izquierda a derecha en la figura [19].

Además, para el caso de altas presiones y polímeros de bajo peso molecular, pero dependiendo también de las condiciones de cristalización como el grado de subenfriamiento, puede surgir una estructura denominada de cadena extendida. Actualmente, si el tamaño del cristal en la dirección de la cadena es esencialmente el mismo que la longitud de la cadena extendida, se considera que ésta es la estructura de equilibrio de varios polímeros [13, 14].

2.2.6 Fusión de estructuras semicristalinas

Finalmente, y debido a las características estructurales de los polímeros semicristalinos, cuando se eleva la temperatura hasta fundirlos, se observa un comportamiento muy diferente al proceso de fusión de las estructuras cristalinas de los compuestos de bajo peso molecular. La principal característica de la fusión de los polímeros semicristalinos es que no tienen un punto de fusión abrupto sino que se funden en un rango de temperaturas, debido a que hay diferentes tamaños de unidades cristalinas y con distinto grado de perfección; en general la mayor temperatura del rango corresponde a los cristales más grandes o más perfectos. Sin embargo es posible distinguir una temperatura de fusión de equilibrio (T_m^0) que

corresponde al punto de fusión de equilibrio de la estructura de cadenas plegadas. Para el caso del PHB, por medio de diferentes métodos encontraron que el valor de T_m° es 197°C [5]. Los cristales de cadena plegada no están en su estado de equilibrio, y a medida que la temperatura se eleva y se acerca a su punto de fusión (T_m) pueden ocurrir varios cambios estructurales, como la reorganización y recristalización observada durante tratamientos de recocido. En los sistemas de este tipo, la fusión ocurre cuando el cambio de energía libre (ΔG) es cero, aunque el sistema no se encuentre en equilibrio. En estos casos el punto de fusión es una medida del grado de imperfección del sistema metaestable, y es muy dependiente de la historia térmica de la muestra y en particular de la velocidad de calentamiento [13]. Algunos factores importantes que controlan la temperatura de fusión en los polímeros son la polaridad, los enlaces por puentes de hidrógeno, y la capacidad de empaquetamiento.

2.3 CRISTALIZACIÓN

Existen importantes razones para estudiar el proceso de cristalización de los materiales poliméricos. Según cómo sea este proceso, el polímero desarrollará una microestructura determinada, que definirá sus propiedades mecánicas, físicas y de biodegradabilidad. Una forma de controlar esta microestructura, y así diversas propiedades tales como dureza, rigidez, permeabilidad a los gases y velocidad de biodegradación, es controlando el proceso de cristalización con los parámetros de procesamiento.

2.3.1 Nucleación

Hay dos diferencias fundamentales en la cristalización de un polímero con respecto a las sustancias de bajo peso molecular. Una es que los cristales no crecen distribuidos uniformemente en todo el volumen sino que lo hacen a partir de núcleos; y la otra es que el polímero debe estar subenfriado, ya que existe un rango de temperaturas por debajo de la temperatura de fusión en el cual el polímero no puede cristalizar.

El proceso de cristalización involucra básicamente dos pasos: nucleación y crecimiento [14].

2.3.1.1 Tipos de nucleación

En el paso de la nucleación se distinguen:

- Nucleación Primaria

 - Homogénea

- Heterogénea
- Autonucleación
- Nucleación Secundaria
- Nucleación Terciaria
- Nucleación Molecular

La *nucleación primaria* se refiere al proceso inicial de la cristalización donde se pasa del estado amorfo al cristalino, formándose los primeros cristales, como se muestra en Figura 2.17a. Cuando no existen superficies ajenas ni núcleos preformados, a esta nucleación primaria se la llama *homogénea*. Cuando existen superficies diferentes en contacto con el fundido, se reduce el tamaño del núcleo necesario para que crezca el cristal. Esto sucede porque la interfaz creada entre el polímero y el sustrato necesita menos energía para su creación que en el caso previo de nucleación homogénea, y a este tipo de nucleación primaria se la denomina *heterogénea*. Ahora, si la nucleación primaria se origina en cristales poliméricos en el seno de la fase amorfa, que sobrevivieron a una disolución o fundido previos, y que son químicamente idénticos al polímero que está cristalizando, se trata de una *autonucleación*.

Una vez que el núcleo inicial se establece por nucleación primaria (homogénea, heterogénea o autonucleación), el tamaño del núcleo debe crecer para volverse estable y dar lugar a la etapa de crecimiento del cristal. Este crecimiento del núcleo puede ocurrir por adición de partículas cristalizables, sin embargo esta adición no debe aumentar su área superficial, sino no se podría superar la barrera de energía libre de cristalización [ver Anexo I].

En el caso de una superficie cristalina molecularmente lisa, la variación de energía libre se minimiza si se produce la nucleación de un nuevo cristal sobre una de las caras del ya establecido, tal como se ilustra en la Figura 2.17b. Este proceso se denomina *nucleación secundaria*. De esta manera va a crecer sobre el núcleo primario un núcleo de menor tamaño crítico, necesitando superar una menor barrera de energía libre.

La nucleación secundaria es un proceso más lento que la primaria y es la que gobierna el crecimiento del cristal. Pero un hecho interesante que se observó [14] es que una dislocación de hélice interceptando la superficie puede disminuir el retardo de la cristalización que surge por la necesidad de nucleación secundaria, actuando como un continuo e indestructible núcleo secundario en la superficie del cristal.

El proceso de crecimiento puede continuar por *nucleación terciaria*, siendo éste el caso en el cual se comienza una nueva fila de crecimiento del cristal sobre una arista de un cristal

formado por nucleación primaria, tal como se muestra en la Figura 2.17c. Una monocapa molecular en crecimiento, en general, tiene suficiente número de irregularidades en la superficie del cristal como para proveer nuevos sitios de cristalización mediante nucleación terciaria.

Una complicación adicional para la cristalización de los polímeros con respecto a las sustancias de bajo peso molecular es el tamaño de las macromoléculas. Mientras que para el crecimiento de un cristal de pequeñas moléculas el paso elemental es la adición de una sola molécula, para el caso de macromoléculas se trata de millones de pasos cooperativos. Además una vez que cristaliza la primera porción de una macromolécula, el resto de la cadena se encuentra frente a una barrera de energía libre que retarda su acoplamiento ordenado al cristal en crecimiento. Esta barrera de energía libre que retarda el crecimiento del cristal se llama *nucleación molecular*. Este tipo de nucleación se distingue de las nucleaciones vistas anteriormente porque aquellas determinan la formación de un nuevo cristal o de una nueva capa de cristal, sin tener en cuenta las partes de la macromolécula que contribuyen al crecimiento del núcleo. En algunos casos pueden aparecer simultáneamente la nucleación molecular y otro tipo de nucleación ya que el núcleo primario es mucho menor que una sola macromolécula. Después de la nucleación primaria y secundaria, cada vez que una nueva molécula se agrega al cristal es mediante la nucleación molecular.

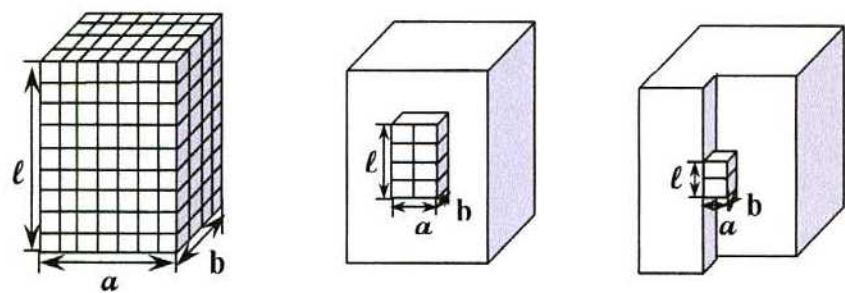


Figura 2.17 Tipos de núcleos: (a) primario, (b) secundario y (c) terciario [14].

Es importante distinguir que tanto la morfología como el proceso de cristalización van a ser diferentes si se trata de cristalización a partir de una solución, de un material fundido, o si cristaliza durante la polimerización.

2.3.1.2 Velocidad de nucleación

Además de conocer cuáles son los tipos de núcleos que dan origen a la cristalización de los materiales poliméricos también es posible cuantificar la velocidad a la cual se desarrolla esta etapa del proceso. El concepto clásico de la nucleación está basado en la suposición de que fluctuaciones de la fase subenfriada pueden superar la barrera de nucleación debida a

la superficie que se debe crear para formar el cristal. Por ello, a la velocidad de nucleación I^* se la puede expresar como el producto entre la velocidad a la cual los núcleos críticos se vuelven estables por la adición de más segmentos cristalizables y la concentración estacionaria de núcleos críticos. Ambos factores están expresados en términos de probabilidades. Según la ley de Boltzmann, éstas son una función del grado de entropía, $e^{\left(\frac{\Delta S}{kT}\right)}$, que a presión y temperatura constantes resultan proporcionales a la energía libre, $e^{\left(\frac{-\Delta G}{kT}\right)}$. Así la velocidad de nucleación está dada por la ecuación 1:

$$I^* = \left(\frac{NkT}{h}\right) e^{\left(\frac{-\Delta G^*}{kT}\right)} e^{\left(\frac{-\Delta G_\eta}{kT}\right)} \tag{1}$$

donde

- ΔG^* : energía libre de cristalización de un núcleo de tamaño crítico [J]
- ΔG_η : energía libre de activación para la difusión a corta distancia de los elementos cristalizables a través de la frontera de fase [J]
- N: número elementos no cristalizados disponibles para participar en la nucleación en un solo paso
- T: temperatura de cristalización absoluta [K]
- k: constante de Boltzmann [J.K⁻¹]
- h: constante de Planck [J.s]

El primer factor exponencial expresa la probabilidad de que haya un núcleo de un dado tamaño, con volumen y energía constantes y el segundo corresponde a la probabilidad de que los elementos cristalizables puedan vencer la barrera de energía de activación que gobierna la difusión a corta distancia, para aumentar en una unidad el número de moléculas del núcleo formado.

Teniendo en cuenta la dependencia de las energías libres ΔG^* y ΔG_η con la temperatura, esta expresión permite analizar la variación de la velocidad de nucleación con la temperatura. El comportamiento de ΔG_η es muy similar a lo que ocurre con la viscosidad, a altas temperaturas es reducido y prácticamente constante y a bajas temperaturas aumenta rápidamente a medida que se va acercando a la temperatura de transición vítrea. ΔG^* , en cambio, es menor a bajas temperaturas y aumenta a altas temperaturas. La contribución de ambos términos hace que la curva de velocidad de nucleación I^* en función de la temperatura de cristalización tenga una forma de campana, como se ilustra en la Figura 2.18. Esta figura presenta, además, la variación de los términos que incluyen la energía libre de formación de un núcleo de tamaño crítico y la energía libre de activación para la difusión a corta distancia de los elementos cristalizables a través de la frontera de fase.

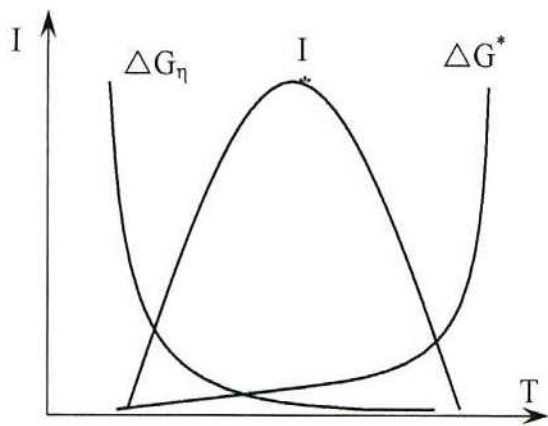


Figura 2.18 Velocidad en función de la temperatura de cristalización; ΔG^* : difusión, I^* : nucleación, y ΔG_η : nucleación crítica.

2.3.2 Crecimiento

Una vez producida la etapa de nucleación, la cristalización de un material polimérico continúa con una etapa de crecimiento. Este proceso está caracterizado por la velocidad de crecimiento lineal, que representa el avance macroscópico del frente de los cristales macromoleculares. En general, dichos cristales son pequeños y resulta difícil la observación directa de su velocidad de crecimiento lineal. En el caso particular de los polímeros estudiados en el presente trabajo, el tamaño de los cristales de PHB y PHBV permitió el estudio de la velocidad de crecimiento lineal de los mismos por medio de un microscopio óptico de luz polarizada. Más aún, debido al envejecimiento de las muestras de PHBV cristalizadas isotérmicamente y conservadas a temperatura ambiente por más de un año, fue posible observar las esferulitas a simple vista.

2.3.3 Velocidad de cristalización global

Una vez conocidos los mecanismos del proceso de cristalización de los materiales poliméricos a partir de su estado fundido, resultaría útil tener un modelo que explique la cinética de este proceso, es decir, capaz de ajustar datos experimentales, tales como la determinación macroscópica de la cristalinidad en función del tiempo, y así representar cómo ocurre el proceso de cristalización a nivel microscópico. Existen varios modelos útiles para este propósito, que ajustan datos experimentales macroscópicos de la velocidad de cristalización global con la velocidad de nucleación del material fundido y la velocidad de crecimiento lineal de los cristales, dando información sobre la cinética de cristalización y los diversos mecanismos moleculares involucrados.

2.3.3.1 Teoría de Avrami

Este modelo es capaz de indicar si el proceso de cristalización global se ha dado por nucleación térmica (los núcleos aparecen en función del tiempo) o atérmica (los núcleos aparecen instantáneamente), y si la geometría de crecimiento de los cristales fue lineal, bidimensional o tridimensional. La información se obtiene de dos constantes de la ecuación de Avrami: 1) k : relacionada con la velocidad de crecimiento lineal de los cristales (v) y con la velocidad de nucleación (I^*); y 2) n : relacionada con el tipo de nucleación (térmica o atérmica) y la geometría del crecimiento de los cristales (1D, 2D ó 3D).

$$x_C(t) = 1 - e^{-kt^n} \quad (2)$$

donde

$x_C(t)$: fracción de cristalización medida en función del tiempo

t : tiempo [s]

k : relacionado con la velocidad de crecimiento de los cristales y la velocidad de nucleación

n : relacionado con el tipo de nucleación (térmica o atérmica) y la geometría de crecimiento de los cristales (1D, 2D o 3D).

Sin embargo hay ciertas simplificaciones que se hacen al modelo de Avrami que no son necesariamente aplicables a la cristalización de macromoléculas, por lo que es necesario, además de ajustar los datos experimentales con el modelo de Avrami, complementar con información adicional sobre nucleación, morfología e incluso algún mecanismo que se conozca para interpretar completamente la información en forma de exponentes que entrega el modelo.

Entre las simplificaciones que se hacen se encuentran:

- 1) El volumen no permanece constante durante la cristalización.
- 2) La velocidad de crecimiento lineal bajo ciertas circunstancias no es constante con el tiempo.
- 3) Puede ocurrir que el número de núcleos no crezca continuamente, sino que alcance un valor límite luego de extinguirse los núcleos heterogéneos.
- 4) La morfología no es exactamente esférica en el caso de tres dimensiones, o circular en el caso bidimensional.
- 5) La subestructura cristalina verdadera frecuentemente se ramifica.
- 6) Puede haber cristalización en dos etapas.
- 7) Puede haber una perfección de los cristales después de la cristalización.

Este modelo es el más simple de los aquí presentados y, precisamente debido a su simplicidad, es capaz de dar datos sobre la cinética de cristalización pero da poca idea de la

organización molecular de las regiones cristalinas y de la estructura microscópica. Para ello, la teoría de Hoffman y Lauritzen resulta más adecuada.

2.3.3.2 Teoría de Hoffman y Lauritzen

Este es el modelo más completo ya que desarrolla la teoría de la cinética de nucleación de cadena plegada, que ayuda a comprender cómo se van formando las estructuras lamelares a partir del fundido. Comienza asumiendo que el plegado de las cadenas y la formación de las lamelas están cinéticamente controlados, resultando de ello cristales metaestables, debido a que las formas termodinámicamente estables son las de cadenas extendidas obtenidas por cristalización bajo presión [20,21].

Este modelo propone tres regímenes de crecimiento de cristales poliméricos que se diferencian según la velocidad relativa de formación de un nuevo núcleo secundario en el frente de crecimiento y la velocidad a la cual los núcleos crecen a lo largo de frente de crecimiento. Cuantitativamente los regímenes I, II y III, se diferencian según el valor que tome la constante K_g [22,23].

$$K_g = \frac{\beta b \sigma \sigma_e T_m^0}{\Delta h_f k} \tag{3}$$

donde

- β : constante que depende del tipo de régimen definido por Hoffman
- b : espesor molecular de la celda unitaria [m]
- σ : energía libre superficial lateral [$J \cdot m^{-2}$]
- σ_e : energía libre superficial plegada [$J \cdot m^{-2}$]
- T_m^0 : temperatura de fusión de equilibrio absoluta [K]
- Δh_f : energía libre de cristalización de un núcleo de tamaño crítico [$J \cdot m^{-3}$]
- k : constante de Boltzmann [$J \cdot K^{-1}$]

Considerando la velocidad con la que las cadenas son depositadas en la superficie del cristal, en el régimen I sólo un núcleo superficial completa todo el sustrato. En este caso es preciso tener en cuenta que se define núcleo superficial a un segmento de la cadena que se deposita sobre una estructura cristalina lamelar pre-existente, y no a un núcleo que nuclea la lamela desde el fundido. Se presenta para bajos subenfriamientos donde la velocidad de crecimiento de los cristales es mayor que la velocidad de nucleación.

En el régimen II hay múltiples núcleos superficiales en la misma superficie cristalizable, porque la velocidad de nucleación es mayor que la velocidad de cristalización de cada molécula. Se necesita más subenfriamiento para que cristalice con este régimen, porque a mayores subenfriamientos se forman varios núcleos y conjuntamente crecen en el frente de crecimiento. La distancia entre núcleos disminuye a medida que el grado de subenfriamiento

aumenta, siendo un parámetro importante la separación entre núcleos superficiales. En este caso, el valor de K_g es igual a la mitad del valor de la constante de nucleación de los regímenes I y III.

Para el caso del régimen III el valor de la constante K_g es igual a la del régimen I, pero en este caso la velocidad de cristalización es muy rápida. Este régimen ocurre con mayores grados de subenfriamiento que en el régimen II. Además la separación entre núcleos superficiales es del orden del ancho molecular y no crece más. En este régimen el modelo de cristal que se obtiene es del tipo tablero (Sec. 2.2, Figura 2.9) con plegamientos moleculares donde una misma molécula se pliega tanto con re-entrada adyacente en un cristal como sin re-entrada adyacente en el mismo u otro cristal.

Basándose en la topología y la flexibilidad de cadenas Hoffman establece que se puede aplicar apropiadamente una versión simple de la teoría de nucleación y obtener una representación molecular significativa para explicar el fenómeno de plegamiento de cadenas. La teoría se desarrolló para especímenes de PE cristalizados isotérmicamente a partir del estado fundido, con pesos moleculares intermedios ($M \approx 15.000$ y $M \approx 90.000$) donde aparecen las transiciones de los regímenes I+II y II+III, el grado de cristalinidad es relativamente alto, y los efectos de reptación se pueden resolver. Describe la formación de lamelas de cadenas plegadas cristalizadas a partir del polímero fundido donde los núcleos superficiales están ubicados en un arreglo ortorrómbico, el cual representa la fase estable a presiones normales, ya que en el caso de altas presiones, cerca o por encima del punto triple en vez de ortorrómbico el arreglo es hexagonal (20).

En el marco de esta teoría la velocidad de crecimiento de los cristales poliméricos considerando nucleación heterogénea está dada por:

$$G = G_0 e^{\left(\frac{-U^*}{R(T-T_\infty)} \right)} e^{\left(\frac{-K_g}{T(\Delta T)f} \right)} \tag{4}$$

donde

- G_0 : constante
- U^* : energía de activación para el transporte de las moléculas al frente de crecimiento [$J.mol^{-1}$]
- R : constante universal de los gases [$J.mol^{-1}.K^{-1}$]
- T_∞ : temperatura debajo de la cual las moléculas se vuelven inmóviles [K]
- $\Delta T = (T_m^0 - T)$: grado de subenfriamiento [K]
- K_g : constante que distingue el tipo de régimen definido por Hoffman

2.4 TRANSCRISTALIZACIÓN

Se pueden crear materiales compuestos colocando refuerzos orgánicos o inorgánicos en matrices de polímeros semicristalinos, con el objetivo de obtener un compuesto con mejores

propiedades que las de los materiales constituyentes. En estos materiales se produce una región de interfase, delimitada por fronteras de interfaz con el refuerzo y con la matriz, cuyas características morfológicas y de cristalización son diferentes a las exhibidas por la matriz pura.

En particular las fibras son refuerzos que promueven la nucleación heterogénea de la matriz semicristalina, con una alta densidad de núcleos a lo largo de la fibra. La alta densidad de núcleos impedirá la formación de esferulitas que crezcan con igual velocidad en todas direcciones; en la dirección paralela a la fibra rápidamente las esferulitas se tocarán con las adyacentes y detendrán su crecimiento, mientras que continuarán creciendo en la dirección normal a la fibra, hasta ser detenidas por el avance del frente de esferulitas que hayan nucleado en el seno del polímero fundido. De esta manera sobre la fibra se forma una capa cristalina columnar, conocida como zona transcristalina (ZTC). La Figura 2.19a muestra un esquema de la ZTC [24], mientras que la Figura 2.19b ilustra la ZTC de un compuesto cuya matriz es PHBV y el refuerzo es una fibra de cáñamo, luego de 270 segundos de cristalizar isotérmicamente a 80°C.

En el esquema se puede observar la morfología de la interfase (ZTC) de un compuesto de matriz de polímero semicristalino reforzado con fibra en la que se distinguen tres regiones de diferente espesor.

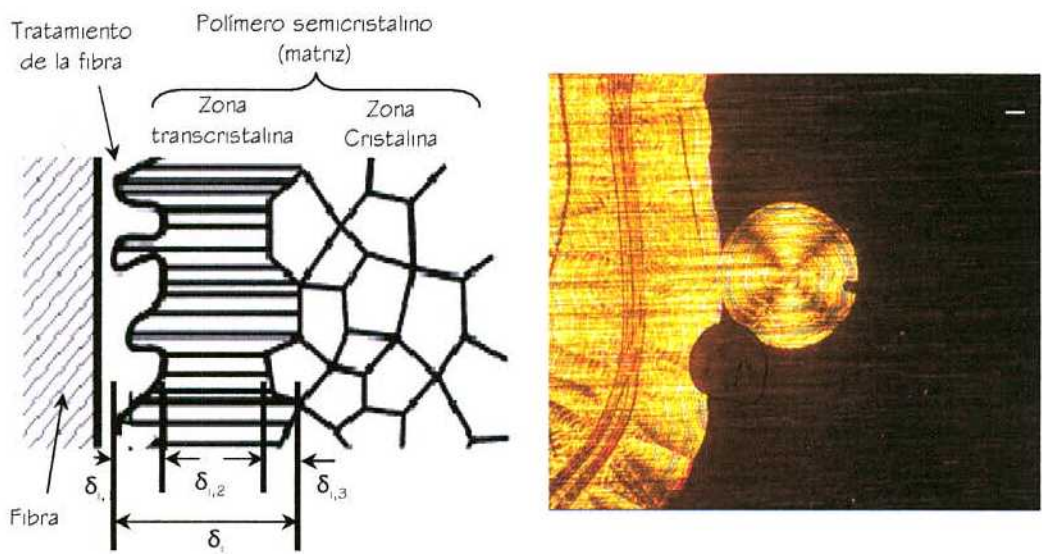


Figura 2.19 (a) Esquema de la zona transcristalina; δ_i : interfase; $\delta_{i,1}$: interfaz fibra-ZTC; $\delta_{i,2}$: parte homogénea de la ZTC; $\delta_{i,3}$: interfaz ZTC-matriz esferulítica [24]. (b) Compuesto de PHBV reforzado con fibra de cáñamo cristalizado isotérmicamente a 80 °C durante 270 segundos (barra= 100 μm).

El espesor de la interfaz fibra-ZTC $\delta_{i,1}$ y su superficie específica van a estar determinados por la rugosidad de la fibra sin tratar o por las imperfecciones de la fibra modificada por

medio de métodos físicos o químicos. Por otro lado, el espesor de la región homogénea de la ZTC $\delta_{1,2}$ va a estar determinado principalmente por las velocidades de nucleación en la superficie de la fibra y en el seno del polímero fundido. Esta relación tiene en cuenta sólo las velocidades de nucleación porque, como se verá en este trabajo, la velocidad de crecimiento de las esferulitas tanto en el seno del polímero como en la ZTC es la misma, y por ello una mayor velocidad de nucleación sobre la fibra permitirá que la ZTC tenga mayor tiempo para desarrollarse y así se la pueda detectar. Por último, el espesor de interfaz ZTC-matriz $\delta_{1,3}$ y su superficie específica van a depender del tamaño de las esferulitas formadas en el seno del polímero, donde pueden crecer lateralmente sin ningún impedimento debido a la baja densidad de núcleos.

2.4.1 Estructura de la zona transcristalina

La zona transcristalina presenta una estructura mucho más ordenada que la zona cristalina, debido principalmente a un empaquetamiento de cristales más compacto y a un alineamiento cristalino preferencial. En el caso de celdas unitarias ortorrómbicas por ejemplo, dicho alineamiento puede ser caracterizado por una distribución particular en la orientación de los ejes *c* de los cristales. Como a nivel molecular el eje *c* es paralelo al eje de las cadenas poliméricas, las propiedades físicas y mecánicas en esa dirección van a reflejar la naturaleza covalente de la cadena, mientras que las propiedades en los ejes *a* y *b*, van a reflejar interacciones moleculares más débiles, como fuerzas de Van der Waals o puentes de hidrógeno. Es por ello que se busca determinar cuál es la distribución de orientaciones de las cadenas poliméricas en la ZTC para poder relacionarla con las propiedades físicas y mecánicas del compuesto.

Al analizar el alineamiento cristalino preferencial de varios materiales compuestos han surgido diversas suposiciones relacionadas con la forma en la que crecen las lamelas de la ZTC. Stern et al. [25] en un estudio de compuestos de matriz y fibra de polietileno cristalizados en condiciones isotérmicas, propone que el crecimiento de la ZTC comienza epitaxialmente, con el eje *c* de la celda unitaria ortorrómbica alineado con la dirección de la fibra. Seguidamente, la lamela se va torciendo a medida que crece alejándose de la superficie de la fibra, tal como se ilustra en la Figura 2.20.

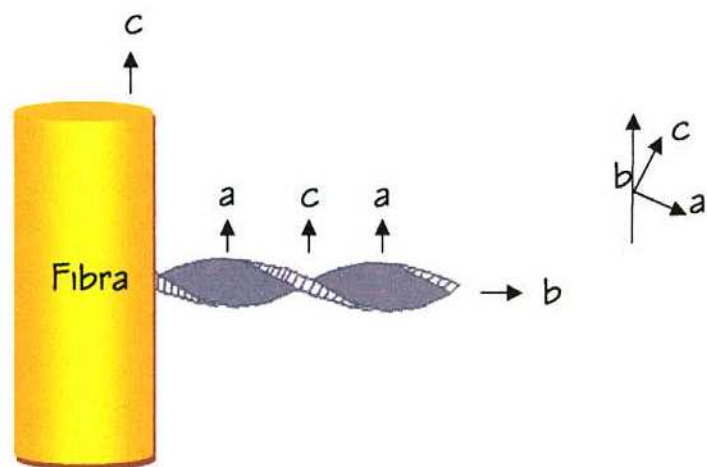


Figura 2.20 Esquema de la posición relativa de los ejes de las lamelas de celda unitaria ortorrómbica creciendo a partir de la superficie de la fibra [25].

Por otro lado, otros trabajos [26,27] encontraron que la ZTC generalmente está compuesta por dos regiones de distinto alineamiento cristalino preferencial. Por ejemplo, en compuestos de iPP reforzado con fibra de iPP, la región de la ZTC más cercana a la fibra (<300 nm) tiene alta densidad de lamelas, con los ejes *c* orientados a lo largo de la dirección longitudinal de la fibra. En la región más alejada de la fibra (>300 nm), hay una estructura entrecruzada compuesta por lamelas “madre” con los ejes *c* paralelos a la dirección longitudinal de la fibra, y lamelas “hija” con los ejes *c* perpendiculares tanto a la dirección longitudinal de la fibra como a las lamelas “madre”. La Figura 2.21 muestra el esquema de dichas regiones, propuestas como estructura de la ZTC.

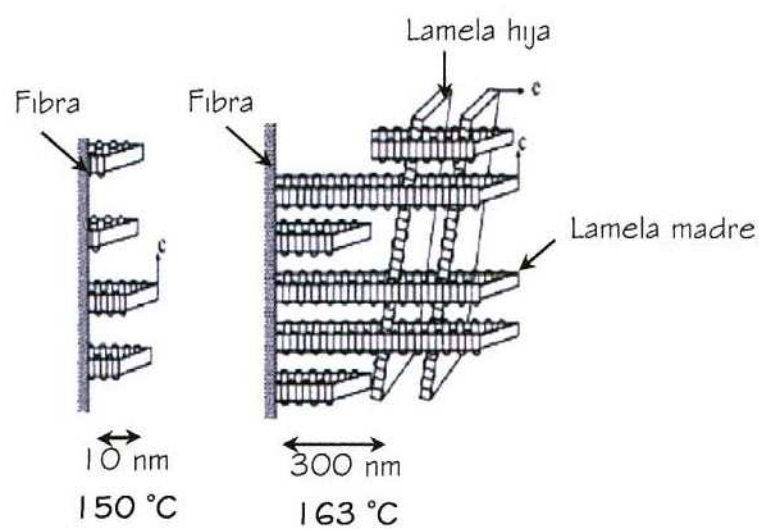


Figura 2.21 Esquema de la posición relativa de los ejes de las lamelas de celda unitaria ortorrómbica en dos regiones distintas de la ZTC [26].

Así, ambas propuestas de la estructura de ZTC coinciden en que el alineamiento cristalino preferencial del eje *c* en la región de la ZTC más cercana a la fibra es paralelo al eje de la misma, reflejando la naturaleza covalente de la cadena polimérica.

2.4.2 Cinética de cristalización de la zona transcristalina

Tal como se explicó anteriormente, la velocidad de crecimiento de las esferulitas tanto en la matriz como en la ZTC es la misma. Sin embargo, para que se forme una ZTC detectable las velocidades de nucleación en la matriz y en la ZTC deben ser diferentes.

Las mismas teorías que fueron desarrolladas para estudiar la cinética de cristalización de polímeros semicristalinos son las que se utilizan para el estudio de la ZTC, como por ejemplo la teoría de Hoffman y Lauritzen descrita anteriormente (Sec. 2.3.3.2), que define tres regímenes de cristalización caracterizados según la forma en que las cadenas poliméricas se depositan sobre el sustrato y según la relación entre la velocidad de crecimiento de las esferulitas y la velocidad de nucleación. Otra teoría que también aborda la cinética de formación de la ZTC es la propuesta por Ishida [28], quien relaciona el tiempo de inducción con la velocidad de nucleación, lo que permite el cálculo de parámetros termodinámicos, como la energía de activación. Al tiempo de inducción lo define como el retardo entre el tiempo requerido para que la muestra alcance la temperatura de cristalización elegida, y el tiempo en el que comienza la nucleación.

Cualquiera sea la teoría aplicada al analizar los resultados experimentales, siempre es importante estudiar la cinética de cristalización de la ZTC en función de la temperatura de cristalización y de la naturaleza de la fibra que refuerza la matriz, ya que ambos son factores fundamentales que influyen tanto en la cinética de cristalización como en la morfología de la ZTC.

2.4.3 Relación con las propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de los materiales compuestos de matriz polimérica reforzada con fibras depende básicamente de la resistencia y módulo de la fase de refuerzo, de la resistencia y el módulo de la matriz polimérica, y de la efectividad de la unión fibra-matriz en transferir tensiones a través de la interfase generada.

Debido a su anisotropía, la formación de ZTC en la interfase fibra-polímero influye significativamente en las propiedades mecánicas de los compuestos. Su efecto en las propiedades mecánicas dependerá del espesor de la ZTC y de la fracción volumétrica de fibras. Sin embargo, todavía no hay un consenso general que afirme si su efecto sobre las

propiedades mecánicas es positivo o negativo. Esto puede atribuirse a los diversos factores que afectan la formación de ZTC. Básicamente, estos factores se pueden dividir en dos grandes grupos: los relacionados con la naturaleza de la fibra, y aquellos asociados a las condiciones de procesamiento del compuesto. Entre los parámetros que caracterizan a la fibra se destacan su rugosidad superficial, su conductividad térmica y el tratamiento superficial que pueda tener. En lo referente al procesamiento tienen influencia la velocidad y los métodos de enfriamiento, la temperatura de cristalización, el campo de tensiones que se genera alrededor de las fibras debido a la diferencia en los coeficientes de expansión térmica entre la fibra y la matriz, y el efecto de alguna sustancia compatibilizante tendiente a mejorar la adhesión interfacial entre las fibras y la matriz.

Para poder determinar la adhesión efectiva y la efectividad de la unión fibra-matriz en la transferencia de tensiones se han desarrollado varios ensayos. Los más utilizados son: fragmentación, extracción de una sola fibra, micro-indentación y micro-despeque. Examinando diversos sistemas compuestos con estos ensayos varios investigadores encontraron que la formación de ZTC mejora las propiedades interfaciales [26].

2.5 REFERENCIAS

- [1] Smith R. «Biodegradable polymers for industrial applications» Cambridge, Inglaterra; Woodead publishing limited; 2000.
- [2] Zinn M, Witholt B, Egli T. «Ocurrence, synthesis and medical application of bacterial polyhydroxyalkanoate» *Advanced Drug Delivery Reviews* 53 (2001); 5-21.
- [3] Mohanty AK, Misra M, Drzal LT. «Natural fibers, biopolymers and biocomposites» Florida, Estados Unidos; Taylor & Francis Group; 2005.
- [4] Sudesh K, Abe H, Doi Y. «Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: biological polyesters» *Progress in Polymer Science* 25 (2000); 1503-1555.
- [5] Barham PJ, Keller A, Otun EL, Holmes PA. «Crystallization and morphology of a bacterial thermoplastic: poly-3-hydroxybutyrate» *Journal of Materials Science* 19 (1984); 2781-2794.
- [6] Chandra R, Rustgi R. «Biodegradable polymers» *Progress in Polymer Science* 23 (1998); 1273-1335.
- [7] Yokouchi M, Chatani Y, Tadokoro H, Teranishi, Tani H. «Structural studies of polyesters: 5. Molecular and crystal structures of optically active and racemic poly (beta-hydroxybutyrate)» *Polymer* 14 (1973); 267-272.
- [8] Kunioka M, Tamaki A, Doi Y. «Crystalline and thermal properties of bacterial copolyesters: poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate)» *Macromolecules* 22 (1989); 694-697.
- [9] Bluhm TL, Hamer GK, Marchessault RH, Fyfe CA, Veregin RP. «Isodimorphism in bacterial poly(beta-hydroxybutyrate-co-beta-hydroxyvalerate)» *Macromolecules* 19 (1986); 2871-2876.
- [10] Casariego V. Tesis de maestría editada por Instituto Sabato. Comisión Nacional de

Energía Atómica, 2006.

- [11] Hu H, Dorset DL. «Crystal structure of poly(E-caprolactone)» *Macromolecules* 23 (1990); 4604-4607.
- [12] Chatani Y, Okita Y, Tadakoro H, Yamashita Y. «Structural studies of polyesters. III. Crystal structure of poly-E-caprolactone» *Polymer Journal* 1 (1969); 555-562.
- [13] Billmeyer Jr F. «Textbook of Polymer Science», Nueva York, Estados Unidos; John Wiley & Sons; 1984.
- [14] Wunderlich B. «Macromolecular Physics» Volumen 2; Nueva York, Estados Unidos; Academic Press; 1976.
- [15] Keller A. «A Note on Single Crystals in Polymers: Evidence for a Folded Chain Configuration» *Philosophical Magazine* 2 (1957); 1171-1175.
- [16] Núñez E. «Crystallization in molecularly constrained polymer structures» Tesis doctoral editado por KTH Royal Institute of Technology; 2006.
- [17] Lotz B. «Phase transitions and structure of crystalline polymers» [http://academic.sun.ac.za/unesco/PolymerED2000/Conf2000/LotzC\(c\).pdf](http://academic.sun.ac.za/unesco/PolymerED2000/Conf2000/LotzC(c).pdf) (último acceso: Agosto de 2007).
- [18] Murayama E. «Optical properties of ringed spherulites» http://www.op.titech.ac.jp/lab/oku/murayam/ringed_en.pdf (último acceso: 2002).
- [19] Breese R. «Effects of Processing Conditions on Polymer Morphology» http://www.eng.uc.edu/~gbeaucaq/Classes/MorphologyofComplexMaterials/RyanBreese_Paper_for_Morph_class.pdf (último acceso: Mayo de 2006).
- [20] Hoffman JD, Miller RL. «Kinetics of crystallization from the melt and chain folding in polyethylene fractions revisited: theory and experiment» *Polymer* 38 (1997); 3151-3212.
- [21] Hoffman JD, Davis GT, Lauritzen Jr JI. «Treatise on Solid State Chemistry» Volumen 3; New York: N. B. Hannay. Plenum Press, 1976.
- [22] Assouline E, Pohl S, Fulchiron R, Gérard J-F, Lustiger A, Wagner HD, Marom G. «The kinetics of α and β transcrystallization in fibre-reinforced polypropylene» *Polymer* 41 (2000); 7843-7854.
- [23] Peng S, An Y, Chen C, Fei B, Zhuang Y, Dong L. «Isothermal crystallization of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)» *European Polymer Journal* 39 (2003); 1475-1480.
- [24] Pompe G, Mäder E. «Experimental detection of transcrystalline interphase in glass-fiber/polypropylene composites» *Composites Science and Technology* 60 (2000); 2159-2167.
- [25] Stern T, Wachtel E, Marom G. «Epitaxy and lamellar twisting in transcrystalline polyethylene» *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 35 (1997); 2429-2433.
- [26] Quan H, Li ZM, Yang MB, Huang R. «On transcrystallinity in semi-crystalline polymer composites» *Composites Science and Technology* 65 (2005); 999-1021.
- [27] Kitayama T, Utsumi S, Hamada H, Nishino T, Kikutani T, Ito H. «Interfacial properties of PP/PP composites» *Journal of Applied Polymer Science* 88, nº 13 (2003); 2875-2883.
- [28] Ishida H, Bussi P. «Surface-induced crystallization in ultrahigh-modulus polyethylenefiber reinforced polyethylene composites» *Macromolecules* 24 (1991); 3569-3577.

3. ANTECEDENTES

La gran ventaja de los polihidroxicanoatos (PHAs) utilizados en el presente trabajo son sus propiedades de biodegradabilidad y biocompatibilidad; es por ello que entre sus potenciales aplicaciones se destaca principalmente su utilización para envases alimentarios [1-3] y como materia prima de productos médicos y aplicaciones terapéuticas [4-8].

Diversos estudios han investigado el mecanismo por el cual se biodegradan los PHAs [9-12]. Su biodegradación bajo condiciones aeróbicas produce dióxido de carbono, agua y biomasa, mientras que en condiciones anaeróbicas los productos de degradación son dióxido de carbono y metano además de la biomasa [13]. El PHB se degrada en condiciones no acuosas por ruptura aleatoria de las cadenas mientras que en presencia de agua se degrada por hidrólisis en la superficie sin cambio en el peso molecular, aumentando la velocidad de degradación a medida que aumenta el pH [14]. *In vitro* mostró una vida media de pérdida de masa de 1 año a 37°C, acelerada por la adición de PHB atáctico pero sin influencia en la degradabilidad con la adición de moléculas de bajo peso molecular [15]. Asimismo, la velocidad de hidrólisis enzimática en láminas de grado de cristalinidad constante está influenciada por el tamaño de las esferulitas y de los cristales. Bajo degradación enzimática, mientras más bajos son los valores de cristalinidad y dimensiones de los cristales de las láminas de PHB, mayor es la velocidad de biodegradación. Y, en caso de similitud de estos parámetros, habrá mayor velocidad de biodegradación mientras más núcleos de esferulitas y mayor número de esferulitas por unidad de superficie haya, debido a que la degradación enzimática preferencia su acción en los frentes de choque entre esferulitas [16]. Así se observa que la biodegradación está relacionada con la morfología y el grado de cristalinidad de los polímeros, los cuales a su vez están determinados por las condiciones de procesamiento y la cinética del proceso de cristalización.

También la respuesta mecánica de los PHAs y compuestos elaborados con esta matriz está determinada por las condiciones de procesamiento y la cinética de cristalización de estos biopolímeros. Por ello, se establecen condiciones de procesamiento según las características del sistema, definidos fundamentalmente por la cinética de cristalización y transcristalización, la introducción de agentes acoplantes en el caso de compuestos y los efectos de la irradiación, cuando se la emplea como método de esterilización.

Muchos han sido los trabajos realizados en PHAs y otros polímeros semicristalinos tendientes a explicar estos efectos; ellos se resumirán en este capítulo, que finaliza con una síntesis de las cuestiones que quedaron pendientes en los trabajos previos y que serán abordadas en esta tesis.

3.1 LA ZONA CRISTALINA (ZC)

3.1.1 Cinética de cristalización de PHB y PHBV

Existen diversos trabajos que han estudiado los procesos de nucleación, crecimiento y morfología del PHB y sus copolímeros [17-22]. Barham et al. estudiaron la morfología y cinética de cristalización del PHB [23] y su copolímero PHBV [24] con muestras cristalizadas isotérmicamente a partir del fundido y de la solución. La morfología observada cuando el fundido cristalizaba a bajas presiones e isotérmicamente fue esferulítica, con características que dependieron de la temperatura de cristalización (T_c). Observaron que tanto el diámetro de las esferulitas como el espesor de sus bandas se reducían cuando disminuía la T_c , y que las muestras de menor peso molecular tenían una morfología similar a la obtenida cuando el PHB de alto peso molecular cristalizaba a altas T_c . Encontraron además que el espesor lamelar de los cristales de PHB era de 5 a 6nm para el caso del material fundido y aproximadamente 4nm para el caso de material en solución. Aunque la morfología desarrollada en la cristalización de los copolímeros de PHBV fuera parecida a la del homopolímero (PHB), tanto la velocidad de nucleación como la de crecimiento se reducían significativamente, con una considerable exclusión de unidades de hidroxivalerato (HV) de los cristales, especialmente en copolímeros con un alto porcentaje de unidades HV a altas temperaturas de cristalización. Ajustaron los datos experimentales de la velocidad de crecimiento con la ecuación teórica de Hoffman suponiendo nucleación homogénea del PHB, observando a bajo nivel de subenfriamiento (altas T_c) régimen II y a alto subenfriamiento (bajas T_c) régimen III. Además obtuvieron los valores de constantes fundamentales para permitir el estudio de la cristalización de PHB como la entalpía de fusión, la energía de activación para el transporte de las moléculas al frente de crecimiento, la temperatura debajo de la cual las moléculas se vuelven inmóviles y la temperatura de fusión de equilibrio absoluta.

Por su parte Peng et al. [25] también estudiaron la cristalización isotérmica del PHBV con 8% mol de HV por medio de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y microscopía con luz polarizada (MLP). Ajustaron los datos experimentales de cristalinidad en función del tiempo obtenidos por DSC con la ecuación de Avrami y, con las constantes para describir el proceso de cristalización global y con estudios de morfología y nucleación con MLP

concluyeron que el proceso puede corresponder a un crecimiento bidimensional con nucleación homogénea. Además, con los datos de MLP obtuvieron la velocidad de crecimiento lineal de las esferulitas y los ajustaron con la ecuación de Lauritzen-Hoffman. Finalmente, calculando la energía de activación asociada al proceso de cristalización del PHBV obtuvieron un valor mayor a la del PHB. Esto indicaba que la habilidad de cristalizar es menor en el caso del PHBV que para el PHB, probablemente debido al mayor tamaño de las unidades de HV.

3.1.2 Efecto de las condiciones de procesamiento

Es sumamente importante conocer y caracterizar cómo es la cinética de cristalización de los polímeros termoplásticos semicristalinos bajo diferentes condiciones de procesamiento, ya que, comprendiendo su influencia en las propiedades del material, podrá ser debidamente fijada en los diversos procesos tecnológicos, tales como moldeo por inyección, moldeo por compresión y extrusión, para obtener las propiedades deseadas en el producto final [26].

Los PHAs tienen propiedades termomecánicas muy similares a los plásticos convencionales derivados del petróleo, lo que le permite utilizar la misma tecnología para su procesamiento y obtener productos de características similares, pero con la gran ventaja de que estos materiales sí se pueden biodegradar y no generan toneladas de residuos que contaminan el medio ambiente. En efecto, en un estudio comparativo de Bucci et al. [1], quienes analizaron la posibilidad de utilizar PHB en la manufactura de envases alimentarios, encontraron que el PHB puede ser procesado por moldeo por inyección con el mismo equipamiento utilizado para envases de PP. Sin embargo, las condiciones de procesamiento deberían ajustarse a las características del PHB y debería utilizarse un molde específico. En otro trabajo [27], se estudió cuál era la influencia de los procesos de extrusión y soplado en el peso molecular y las propiedades mecánicas del P(3HB-co-3HV). Sus resultados mostraron que el peso molecular disminuye significativamente con el aumento de la temperatura de procesamiento y la disminución de la velocidad del tornillo. Con respecto a las propiedades mecánicas, concluyeron que para obtener propiedades mecánicas buenas y homogéneas, la temperatura de procesamiento debería estar en la región de 160-165°C y la velocidad de tornillo se debería utilizar a 25rpm, ya que pruebas preliminares indicaron que otras condiciones de procesamiento promovían un inicio más rápido de fragmentación molecular.

3.2 LA ZONA TRANSCRYSTALINA (ZTC)

Aunque es técnicamente posible fabricar productos solamente con PHAs utilizando procesos de moldeo por extrusión y soplado optimizando las condiciones de procesamiento, resulta beneficioso poder fabricar productos que además de ser ecológicos también sean económicamente convenientes. Como los PHAs son polímeros mucho más costosos que los comúnmente encontrados en el mercado, una posibilidad de fabricar productos rentables y con buenas propiedades mecánicas es utilizando materiales compuestos. Es posible mezclar PHB o PHBV con otros polímeros miscibles o parcialmente miscibles como poli(fluoruro vinilideno) [28,29], polivinil acetato (PVA_c) [30-32], almidón [33], poli(etilenglicol diacrilato) [34], PHB maleinizado [35], PHB atáctico [36], poli(ϵ -caprolactona) [37], poliláctico [38], poli(óxido de etileno) de bajo peso molecular [39], entre otros. Otra posibilidad económicamente viable es diseñar materiales compuestos de PHAs reforzados con componentes también biodegradables tales como fibras naturales [40]. Debido a los altos costos de los polímeros biodegradables y buscando una alternativa rentable, en el presente trabajo se estudian materiales compuestos de matrices biodegradables (PHAs) reforzadas con fibras naturales de cáñamo.

Las propiedades de este tipo de compuestos, tales como su desempeño mecánico, dependen de la naturaleza de los constituyentes, de la calidad de la interfase fibra-matriz y de las propiedades cristalinas de la matriz caracterizadas por su cinética de cristalización y su microestructura.

Luego de conocer las propiedades de la matriz termoplástica semicristalina individualmente, comprendiendo cómo afectan las condiciones de procesamiento a la morfología y en consecuencia a las propiedades mecánicas y resistencia química de la misma, es preciso averiguar qué ocurre al preparar materiales compuestos reforzados con fibras. Además de las propiedades particulares de sus componentes, es necesario tener en cuenta las características de la región de interfase y la interfaz generada por la interacción entre ambos, la cual presenta características diferentes a las exhibidas por la matriz pura. La zona de interfase generada se denomina zona transcristalina (ZTC) y ha sido estudiada en diversos trabajos.

Se advirtió la presencia de ZTC en compuestos con matrices de polímeros termoplásticos semicristalinos tales como polipropileno isotáctico (iPP) y sindiotáctico (sPP), polietileno (PE), poli(éter éter cetona) (PEEK), poli(sulfuro fenileno) (PPS), poliamida (PA), policaprolactona (PCL), polihidroxialcanoato (PHA), etc, en contacto con fibras de carbono

(CF), fibras de vidrio (GF), fibras de aramida (AF) y fibras naturales (NF). Dada la similitud en las propiedades físicas del PHB y el iPP, la búsqueda bibliográfica se orientó a trabajos sobre ZTC en PHAs así como iPP reforzados con fibras naturales y sintéticas.

Una revisión muy interesante y completa sobre la transcristalinidad, esto es, la formación de ZTC en compuestos de polímeros semicristalinos reforzados con fibras es la de Quan et al. [41], en la que resume varios aspectos de la transcristalinidad incluyendo sus mecanismos de crecimiento y formación, los factores que la afectan, y la influencia que tiene en las interfaces fibra/polímero y las propiedades del compuesto.

3.2.1 Factores que afectan la ZTC

Diversos factores afectan la ZTC, entre los que se encuentran el tipo de fibra, su topografía y recubrimiento, el tipo de matriz y su historia térmica, y las condiciones de procesamiento de los compuestos. Más específicamente, varios experimentos han estudiado la dependencia de la ZTC con la epitaxialidad entre la fibra y la matriz, la topografía de la fibra, la diferencia de los coeficientes térmicos entre la fibra y la matriz, la conductividad térmica de la fibra, la composición química de la superficie de la fibra, la energía superficial de la fibra, la cristalinidad del sustrato y las condiciones de procesamiento tales como la velocidad de enfriamiento, temperatura y campo de flujo [41].

Al observar los efectos de estos factores en la transcristalinidad se ve que es un fenómeno altamente específico de la combinación fibra-matriz.

3.2.1.1 Tipo de fibras

Para conocer la influencia de las fibras en la transcristalinidad, Wang et al. [42] estudiaron la habilidad de nucleación de diversas fibras en compuestos de polipropileno isotáctico (iPP). Los refuerzos ensayados fueron fibras Kevlar, politetrafluoretileno (PTFE), polietilentereftalato (PET) y fibras de carbono de alto módulo. Como la diferencia de energía libre superficial ($\Delta\sigma$) tiene en cuenta el cambio de energía causado por la creación de una nueva superficie encima de un sustrato extraño, consideraron un valor útil para caracterizar y representar la habilidad de nucleación sobre las distintas fibras. Utilizaron así la barrera de energía $\Delta\sigma$ para caracterizar la tendencia del PP para cristalizar sobre la fase heterogénea, donde las fibras con menor $\Delta\sigma$ indicaron que esa fibra tenía mayor habilidad para nuclear entre todas las fibras estudiadas. Los valores obtenidos fueron: $\Delta\sigma_{\text{PET}} = 5.87 \pm 0.54 \text{ erg.cm}^{-2}$, $\Delta\sigma_{\text{Kevlar}} = 3.35 \pm 0.24 \text{ erg.cm}^{-2}$, $\Delta\sigma_{\text{PP}} = 1.23 \pm 0.07 \text{ erg.cm}^{-2}$, $\Delta\sigma_{\text{Carbón}} = 1.14 \pm 0.25 \text{ erg.cm}^{-2}$ y $\Delta\sigma_{\text{PTFE}} = 0.75 \pm 0.12 \text{ erg.cm}^{-2}$; indicando que, desde un punto de vista termodinámico, es

más probable que ocurra transcristalinidad sobre las fibras de PTFE, las cuales presentaron el menor valor de $\Delta\sigma$.

Concuerdan con esto Cho et al. [43], quienes debido a los resultados de las morfologías obtenidas al cristalizar iPP sobre sustratos con distintos recubrimientos, sugirieron que la superficie de baja energía no es tan efectiva para que se desarrolle ZTC como las superficies de alta energía. Aparentemente el tiempo de inducción para la nucleación y la cristalización es más corto para superficies de alta energía. Los cambios morfológicos con la energía superficial están relacionados con la cinética de la nucleación heterogénea; específicamente una baja diferencia de $\Delta\sigma$ promueve nucleación heterogénea, causando un aumento de la densidad de núcleos y, como consecuencia, el tamaño de las esferulitas disminuye con el aumento de la energía superficial.

Considerando la cinética de transcristalización (Sección 3.2.2) y esperando que las fibras con mayor habilidad para desarrollar ZTC posean un tiempo de inducción más corto, una alta velocidad de nucleación y una alta densidad de nucleación en saturación, Wang et al. proponen que, como primera aproximación, el tiempo de inducción, la velocidad de nucleación y la densidad de nucleación en saturación también puedan ser utilizadas para caracterizar la habilidad de nucleación de la fibras además del valor de $\Delta\sigma$.

3.2.1.2 Topografía de las fibras

Otro factor que juega un rol importante en la transcristalinidad es la topografía de la fibra. Diversos trabajos [41,44-47] sugirieron que la presencia de grietas muy pequeñas en las superficies de las fibras podría causar concentración de tensiones térmicas y aumentarían el proceso de nucleación. Arbelaiz et al. [48] observaron que ciertos tratamientos de las fibras pudieron reducir el proceso de nucleación heterogénea y consecuentemente el crecimiento transcristalino, porque el suavizado de la superficie de la fibra al lavarlas evitó la nucleación de esferulitas sobre ella. Y por su parte, Felix et al. [49] sugirieron que llenar los poros de la superficie de la fibra relativamente rugosa con un material que era más fuerte y duro que el seno del polímero — como lo es la ZTC en la dirección del esfuerzo de corte aplicado —, podría crear un entrelazamiento mecánico muy poderoso, que podría tener un efecto significativo en la transferencia de esfuerzo de corte entre la fibra y la matriz. Por otro lado, Zafeiropoulos et al. [45] observaron que el grado de cristalinidad de las fibras no fue un parámetro crucial para el desarrollo de la ZTC. Sin embargo, advirtieron que la técnica que utilizaron sólo midió la cristalinidad de las fibras como un todo, por lo que podrían existir

diferencias en la estructura cristalina en la superficie de las fibras que podrían tener un rol importante en la formación de la transcristalinidad.

3.2.1.3 Tratamiento de las fibras

En el trabajo de Arbelaiz et al. [48] se observó ausencia de ZTC en fibras tratadas y abundante ZTC en el caso de las fibras sin tratar, al estudiar compuestos de polipropileno reforzados con fibra o pulpa de lino, tratados con anhídrido maleico y un copolímero de polipropileno-anhídrido maleico. Vieron que la mayor compatibilidad de las fibras con la poliolefina termoplástica debida a los tratamientos de las fibras puede reducir el proceso de nucleación heterogénea y consecuentemente el crecimiento transcristalino. Indicaron también, que las modificaciones asociadas a los tratamientos químicos pueden jugar un rol central en el desarrollo de la transcristalinidad porque el suavizado de la superficie de la fibra debido a lavado de la fibra, evitó la nucleación de esferulitas sobre ella.

Por otro lado, Pompe et al. [50] estudió compuestos de PP reforzados con fibras de vidrio con distintos recubrimientos, llamados size², basados en γ -aminopropil-trietoxisilano (γ -APS) con un formador de film de poliuretano (size 1) o con un formador de film de polipropileno (size 2). Observó que en las fibras sin tratamiento se formó ZTC indicando que tienen buena habilidad como agente nucleante. Debido a la transcristalinidad hubo buen "acoplamiento físico", pero como la superficie ácida de la fibra del vidrio no interactuó con la matriz polimérica también ácida, la adhesión fue pobre. Así, el compuesto presentó malas propiedades mecánicas ya que el efecto de acoplamiento mecánico no pudo compensar la falta de adhesión. Cuando se utilizó el size 1 para recubrir a la fibra de vidrio no se vio desarrollo de ZTC sino crecimiento esferulítico, demostrando que este tratamiento tuvo menor habilidad como agente nucleante que la fibra sin tratamiento. Sin embargo, introdujo grupos básicos que permitieron interacciones ácido/base en la interfaz por lo que hubo mejor adhesión. De cualquier manera, el efecto de adhesión pareció no ser suficiente y sumado al mal acoplamiento físico el material presentó malas propiedades mecánicas. Por último evaluaron el size 2 y observaron que tuvo una gran habilidad como agente nucleante, formado zona transcristalina y otorgando un buen "acoplamiento físico". Además, El tratamiento introdujo enlaces covalentes entre los grupos NH_2 de los aminosilanos y los grupos COOH

² Size es un recubrimiento de protección que se aplica a los filamentos individuales antes de unirlos para formar un hilo de 200 filamentos o más durante el proceso de fabricación. Está formado por una mezcla de lubricantes para evitar la abrasión, agentes antiestáticos que reducen la fricción estática, un aglutinante que empaqueta los filamentos formando el hilo y puede contener agentes acoplantes que promueven la adhesión entre las fibras y la matriz polimérica [64].

del formador de film injertado con anhídrido maléico mejorando la adhesión. El resultado fue un compuesto con buenas propiedades mecánicas debido al buen acoplamiento físico y la mejor adhesión.

3.2.1.4 Velocidad de enfriamiento

Respecto al efecto de la velocidad de enfriamiento desde la temperatura de fundido hasta la de cristalización, mientras Zafeiropoulos et al. [45] no encontraron efecto significativo alguno en la transcristalinidad, Wang et al. [42] observaron un importante efecto de la velocidad de enfriamiento en el desarrollo de la ZTC.

3.2.1.5 Condiciones de procesamiento

Relacionando la ZTC con las condiciones de procesamiento, Stern et al. [51] analizaron la morfología de microcompuestos de polietileno de alta densidad (HDPE) reforzado con fibras de polietileno de ultra alto peso molecular. Observaron que la morfología de la zona transcristalina fue similar a la morfología cristalina de las esferulitas del seno del polímero, influenciada por cuatro diferentes condiciones de procesamiento: 1) templadas en hielo, 2) templadas en nitrógeno líquido, 3) enfriadas en aire y 4) cristalizadas isotérmicamente. En el primer caso la ZTC no tuvo espesor uniforme; en el segundo, se observó una morfología de estado transitorio entre las esferulitas orientadas aleatoriamente y una verdadera ZTC debido probablemente a la baja densidad de núcleos a lo largo de la superficie de la fibra; cuando se enfriaron en aire la ZTC presentó bandas de estructura muy similar a las observadas en la matriz; y en último caso, bajo condiciones isotérmicas, la ZTC fue muy uniforme con cristales de forma tipo bastón. Los resultados de los patrones de difracción de rayos X revelaron que en la ZTC la estructura cristalina está significativamente orientada, a diferencia de la matriz isotrópica del seno del polímero.

3.2.2 Cinética de transcristalización

La cinética de transcristalización tiene en cuenta las esferulitas del seno del polímero, las de la ZTC y la presencia de la fibra. Tanto en este como en otros trabajos [50,52] se vio que la velocidad de crecimiento en la ZTC era igual a la de las esferulitas que crecían en el seno del fundido, la cual disminuía con el aumento de T_c . Además, Assouline et al. [44] observaron que, bajo condiciones de cristalización isotérmica, la fibra no influyó sobre la cinética de cristalización ya que en las diferentes fibras de este estudio encontraron la misma velocidad de crecimiento de la ZTC, sugiriendo que la misma no estaba afectada por el tipo

de fibra sino que reflejaba propiedades de la matriz. Indicaron que la cinética de transcristalización era idéntica a la que ocurre en el seno del polímero en términos de velocidad de crecimiento y en regímenes de crecimiento del modelo de Hoffman. Incardona et al. [53] observaron que la razón entre la velocidad de crecimiento esferulítico y transcristalino en sistemas de compuestos de polímero J-I (homopolímero de poliamida) reforzado con fibras de carbono de alto módulo fue igual a uno en un amplio rango de temperaturas (245-270°C). Por debajo de este rango estuvo favorecida la transcristalinidad mientras que por encima fue el crecimiento esferulítico el que se desarrollaba preferentemente.

La etapa que demostró ser más sensible a la naturaleza de la fibra fue la de nucleación. De hecho se observaron diferencias en los tiempos de inducción en el seno del polímero y en la zona transcristalina, siendo mayores para el primero [42,44,52,54]. Una velocidad de nucleación diferente de ambos mecanismos de cristalización es condición necesaria para la formación de una cantidad detectable de ZTC. Este parámetro gobierna el espesor final de la ZTC y lleva a la determinación de las funciones de diferencia de energía libre superficial. Sin embargo la diferencia disminuyó con el grado de subenfriamiento ya que, a temperaturas de cristalización bajas, la diferencia en el tiempo de inducción entre la cristalización en el seno del polímero y la zona transcristalina se reduce, mientras que el número de esferulitas y sus velocidades de crecimiento aumentan. Wang et al. [42] informaron también que, para todas las fibras que estudiaron, el tiempo de inducción aumentó y la velocidad de nucleación disminuyó a medida que aumentaba la T_c .

Además, se observó que el espesor de la ZTC dependía mucho del tiempo y de la temperatura de cristalización [44,45], aumentando con el tiempo y disminuyendo con el aumento del subenfriamiento (disminuye T_c) [52].

Se observó, la existencia de una temperatura máxima T_{max} para que se desarrolle ZTC, cuyo valor dependía del tipo de fibra [42,50,52]. Para T_c mayores que T_{max} no se observó ZTC, es decir, no hubo nucleación preferencial sobre la superficie de la fibra comparada con la nucleación en el seno del fundido.

Saujanya et al. [54] agregaron anhídrido maleico a una matriz de polipropileno de compuestos reforzados con fibras de poli(etilen tereftalato) (PET) para analizar la cinética de cristalización de la ZTC y de la ZC, midiendo intensidad de luz depolarizada en función del tiempo. Observaron que las muestras de polipropileno que contenían anhídrido maleico no exhibieron ZTC alrededor de las fibras de PET mientras que aquellas que no lo tenían desarrollaron ZTC. Analizando los resultados experimentales con la ley de Avrami, obtuvieron

un valor de $n=3$ para el PP normal y de 4 a 4,5 para la fase transcristalina. Este último valor de n para la ZTC sugirió nucleación heterogénea y crecimiento lineal de los cristalitos (ver Sección 2.3.3.1). Observaron también que el desarrollo de ZTC en la interfase sucedía primero por una extensa nucleación en fila y un subsecuente crecimiento de los cristalitos. Aunque algunos autores consideran que la velocidad de crecimiento de los cristalitos en la fase transcristalina es la misma que para la fase cristalina sus resultados mostraron diferencias entre ambas; sin embargo se debe notar que en este trabajo al medir intensidad de luz depolarizada en función del tiempo están evaluando el proceso de cristalización total, el cual incluye las etapas de nucleación y crecimiento. El resto de los trabajos establece claramente esta diferencia indicando que aunque la velocidad de crecimiento es igual para la ZTC y las esferulitas del seno del polímero, su velocidad de nucleación es muy diferente y, precisamente es esta diferencia una condición necesaria para la formación de una cantidad ponderable de ZTC.

3.2.3 Mecanismo de formación de la ZTC

Se han realizado numerosos estudios sobre el mecanismo de formación de la ZTC, sin embargo todavía no se ha llegado a una explicación universal que contemple todos los factores que influyen sobre su origen y constitución [41].

Debido a los resultados obtenidos, Wang et al. [42] propusieron un mecanismo simple para explicar el proceso de transcristalización, basado en la orientación inducida por tensión térmica y la relajación de las cadenas poliméricas. Manifestaron que la fuerza motriz para la transcristalización era la tensión interfacial entre la *fibra sólida* y la *matriz fundida*. Esta tensión interfacial induciría una orientación local de las cadenas poliméricas, las cuales podrían servir como semillas para la nucleación. El origen de la tensión interfacial es la tensión térmica ya que no hay ninguna tensión externa aplicada a la fibra, que podría ser creada en la interfaz fibra/matriz cuando las muestras se enfrían rápidamente desde la temperatura de fundido a la de cristalización. Asumiendo una caída en la temperatura en la superficie de la fibra desde la temperatura de fundido hasta la T_c , se desarrollaría una tensión térmica máxima en la superficie la cual podría inducir un flujo local del polímero fundido adyacente a la fibra. Debido a la presencia de dicha tensión térmica, las cadenas fundidas adyacentes a la fibra serían estiradas, convirtiéndose en cadenas poliméricas extendidas. Éstas podrían servir como semillas para nucleación, dependiendo de la relajación del polímero en los períodos de deformación. Si la relajación en el fundido fuera lenta se formarían núcleos estables antes que las cadenas se relajasen para convertirse en espirales aleatorias, y se

produciría la subsecuente transcristalización. Mientras más baja fuera la T_c , mayor sería el tiempo que van a necesitar las cadenas para enrollarse en sus configuraciones aleatorias. Por ello, sería más probable que se desarrolle ZTC a bajas T_c considerando el nivel relativo de tensiones térmicas y relajación del polímero fundido. Por el contrario, a altas T_c se reducirían las tensiones térmicas y la relajación de las cadenas sería rápida por lo que resultaría más difícil la nucleación de la ZTC, existiendo una T_{max} por encima de la cual no se desarrollaría ZTC.

3.2.4 Morfología de la ZTC

Resulta interesante considerar la esquematización de la ZTC que realizaron en el trabajo de Pompe et al. [50], la que se ilustra en la Figura 2.19 (ver Capítulo 2). En esta zona de interfase se identifican tres regiones, cada una determinada por su interrelación con las otras. La región 1 es la primera interfaz y su espesor está determinado por la rugosidad de la superficie de la fibra tratada. La existencia de transcristalinidad resultaría en una clase de “acoplamiento físico” entre la fibra y la matriz, y como consecuencia, la transferencia de tensiones a través de esta primera interfaz podría mejorarse. La región 2 tiene las propiedades intrínsecas del carácter transcristalino del polímero; las capas con el polímero completamente transcristalino son más frágiles y su energía de fractura es menor. Y la región 3, denominada segunda interfaz, está formada por el choque de los dos frentes de cristalización y representa un tramo de fractura débil debido a las fracciones de bajo peso molecular moviéndose delante de los dos frentes de crecimiento durante el proceso de cristalización y por la falta de interrelaciones o enredos de las moléculas entre los dos frentes que chocan entre sí. El efecto debilitante depende del contenido de moléculas poliméricas de bajo peso molecular, del espesor de la ZTC y del tamaño de las esferulitas.

Las propiedades de los compuestos pueden ser alteradas por estas regiones dependiendo del efecto dominante.

3.2.5 Propiedades mecánicas de la ZTC

Para analizar las propiedades mecánicas de la ZTC desarrollada en polipropileno Folkes et al. [55] colocaron el polímero entre dos láminas de polietilentereftalato que funcionó como agente nucleante. De esta manera generaron muestras de polipropileno con 100% de esferulitas y con 100% de ZTC. Realizaron ensayos de tracción y encontraron que, comparado con la morfología de esferulitas, la ZTC tenía un alto módulo de Young y altos puntos de fluencia en corte y en tracción. Observaron además que las muestras de ZTC

tenían poca deformación a rotura y baja energía de fractura. Sugirieron que, como en general la ZTC tiende a ser altamente ordenada con lamelas bien desarrolladas, probablemente sea este ordenamiento el que origina un alto módulo de Young y altos puntos de fluencia en corte y en tracción. Además, como la ZTC tiene esferulitas largas y bien desarrolladas con poco material que interconecta a los cristales entre sí arguyeron que se promovería la propagación de grietas (cracks) en estas áreas. También sugirieron que las grietas se forman en esta zona dada la baja deformación a rotura que posee y la poca energía que requiere para romperse.

Folkes et al. [55] sugirieron además que, como la ZTC tiene altos módulos y bajas deformaciones a rotura, los compuestos podrían fallar a bajas deformaciones por presencia de ZTCs. Sin embargo, observaron una posible ventaja de que exista ZTC en la interfase. Para tener compuestos fuertes es necesario que las cargas se transfieran desde la matriz a las fibras. Para que esto suceda es necesario un alto grado de unión interfacial. Un refuerzo eficiente también requiere que el punto de fluencia de la matriz bajo esfuerzo de corte sea mayor que el punto de fluencia de la zona interfacial bajo esfuerzo de corte. El desarrollo de una capa de ZTC aparentemente lograría aumentar el punto de fluencia de la matriz bajo esfuerzo de corte de una manera fácil y sin costos, con un efecto que podría compararse con el efecto de aumentar el peso molecular del polímero de la matriz. En síntesis consideraron que la presencia de la ZTC podía tener un efecto neto de refuerzo en el compuesto; sin embargo, podrían existir algunos efectos perjudiciales.

3.2.5.1 Mecanismos de daño en la ZTC

Barber et al. [56] estudiaron la deflexión de una grieta en la zona transcristalina en compuestos de polipropileno isotáctico (iPP) reforzado con fibras de aramida (Kevlar 149). En este trabajo informaron y discutieron la observación de un mecanismo de deflexión similar al de Cook-Gordon en la zona transcristalina del iPP [57], inducido por la concentración de tensiones emanada de una grieta perpendicular creciendo en la matriz. Observaron que el daño en la ZTC primero apareció como finas microgrietas transversales y oscuras denominado "treeing" que, bajo más deformación, se unieron en una completa región oscura la cual se propagó paralela al eje de la fibra a medida que la grieta se acercaba a la fibra. No lo reconocieron como un clásico mecanismo Cook-Gordon porque no hay separación física entre la ZTC y la fibra, sino que la ZTC como un todo está "sensando" los aumentos de tensiones y entonces se produce deformación local o daño parcial de la ZTC. Teniendo en

cuenta la anisotropía de la ZTC, sugirieron que el daño en esta zona era por una deformación local más que una falla física o separación de interfaz.

En otro trabajo [43], en el que estudiaron la interfaz entre polipropileno isotáctico y un sustrato de silicio tratado con varios agentes acoplantes de silano, encontraron que en las muestras con alta energía superficial el mecanismo característico de fractura de los transcristales en la interfaz era la fibrilación en el iPP inducido por la fuerte adhesión interfacial y la subsecuente rotura de las fibrillas mientras que, a bajas energías superficiales, ocurrió una microgrieta en la frontera entre las esferulitas y los transcristales debido a la débil frontera cerca de la interfaz y la falla fue casi totalmente interfacial. Debido a estas observaciones especularon que bajando la energía superficial las microgrietas entre los intercristales podían ocurrir en la frontera entre los transcristales y las esferulitas del seno de la matriz debido a la débil frontera cerca de la interfaz. Además, la grieta podía propagarse a través de la interfaz transcristal-sustrato aún cuando se hubiera iniciado en la frontera entre los transcristales y las esferulitas.

Por su parte, Wagner et al. [58] estudió compuestos de una sola fibra de vidrio embebida en una matriz de polipropileno isotáctico, con ZTC alrededor de la fibra con distinta forma de cristal (α o β). Encontraron que la existencia de transcristalinidad permitió que ocurra un nuevo mecanismo de daño en los microcompuestos sometidos a tensión, que consistía en la separación interlamelar en la ZTC. Cuando la ZTC tenía cristales α la zona dañada consistió en una grieta interlamelar dentro de la ZTC, la cual subsecuentemente se propagó por la esferulitas de la matriz formando treeing; mientras que en la ZTC de cristales β sólo se observó una falla interlamelar sin evidencia de daño en la matriz del seno del polímero. Observaron así que la forma de los cristales de la ZTC influyó en la forma de daño, viendo que las regiones dañadas se iniciaron en la interfaz fibra/matriz y después se propagaron a través de la ZTC con diferente patrón de daño según la forma de cristal α o β de la ZTC.

3.3 ROL DE LA ZTC EN LAS PROPIEDADES MECANICAS DEL COMPUESTO

Las propiedades mecánicas de los compuestos reforzados con fibras, tales como la resistencia, módulo, modo de falla y tenacidad a la fractura, no dependen solamente de las propiedades de la matriz y la fibra, de la fracción volumétrica de fibra, de la orientación de la fibra y de la longitud embebida de la fibra (en caso de sistemas con fibras cortas), sino también de la naturaleza de la interfaz e interfase (ver Anexo 2), las cuales determinan la transferencia de tensiones desde la matriz a las fibras.

Por ello, en el diseño de un material compuesto, resulta necesario comprender el rol de la interfaz e interfase en este proceso ya que ello determinará las propiedades mecánicas del compuesto. Más aún, dependiendo de cuáles sean las propiedades del compuesto que se necesite, la adhesión entre la matriz y la fibra debe ser alterada consecuentemente.

Aún no hay acuerdo sobre el efecto de la ZTC en las propiedades mecánicas del compuesto. Algunos autores informaron que la ZTC puede mejorar la transferencia del esfuerzo de corte en la interfaz y, consecuentemente las propiedades mecánicas del compuesto, mientras que otros manifiestan que tiene un efecto negativo o nulo en estas propiedades [41].

Existen diversas medidas, denominadas parámetros interfaciales, que caracterizan a la interfaz e interfase. Éstos incluyen la resistencia de corte interfacial τ_i , la tenacidad interfacial G_i , la presión de contracción de la matriz P_o en la fibra y el coeficiente interfacial de fricción μ . Existen diversos ensayos micromecánicos que se utilizan para conocer dichos parámetros, tales como el ensayo de fragmentación, el de micro-despeque, el de extracción de la fibra embebida en la matriz, el de microindentación, entre otros [59-61].

La resistencia de corte interfacial τ_i es un factor crítico que controla la tenacidad, las propiedades mecánicas transversales, y la resistencia interlaminar de corte de los materiales compuestos. Al mejorar la τ_i aumentan las resistencias de tracción y flexión de los compuestos y disminuyen a su vez la resistencia al impacto y la dureza [62]. Para que un compuesto tenga resistencia se necesita una buena adhesión, y para se destaque su tenacidad es necesaria una adhesión intermedia.

3.3.1 Ensayos micromecánicos

Gati et al. [63] utilizaron ensayos de micro-despeque para determinar qué influencia tenía la transcristalinidad en la habilidad de compuestos de policaprolactona reforzados con fibras Kevlar 149 para transferir tensiones. Los parámetros que utilizaron para caracterizar dicha habilidad fueron la resistencia de corte interfacial τ_i y la tasa de liberación de energía de deformación interfacial G_i . Compararon muestras con gotas totalmente amorfas y totalmente transcristalinas y encontraron que entre ambas no se observaron diferencias estadísticamente significativas y que los transcrisales no demostraron ni ser beneficiosos ni perjudiciales en la habilidad para transferir tensiones. Además observaron con SEM las superficies fracturadas de las fibras para los casos de interfase transcristalina y matriz amorfa y tampoco revelaron diferencias significativas. Concluyeron así que la presencia de

transcristalinidad produjo poco o ningún efecto en la habilidad de la interfaz para transferir tensiones entre la PCL y el Kevlar [49].

Utilizando el ensayo de fragmentación de una sola fibra, Felix et al. [49] evaluaron la adhesión interfacial en compuestos de iPP con fibras de celulosa. A diferencia del trabajo citado anteriormente, encontraron un efecto significativo de las condiciones de cristalización, y por lo tanto de la morfología transcristalina, en la resistencia de corte interfacial, donde la morfología de interfase ordenada producida por enfriamiento lento contribuyó a mejorar la transferencia de tensiones de corte interfacial. Más aún, los resultados mostraron que mientras más gruesa era la fase transcristalina más alta era la resistencia de corte interfacial, mejorando la transferencia de esfuerzos de corte entre la fibra y la matriz entre un 40-100% dependiendo del espesor de la ZTC.

Además, propusieron un mecanismo basado en las interacciones a nivel molecular que explicaba por qué las tensiones de corte se transferían más eficientemente cuando la interfase tiene una morfología transcristalina en vez de una morfología esferulítica o desordenada. El mismo señalaba que cuando el fundido de PP se enfriaba lentamente, la cinética de aproximación de las moléculas de PP era suficientemente alta y tenían tiempo de adsorberse en la superficie de celulosa de una manera energéticamente favorable involucrando la interacción de las fracciones α -carbon/metil del PP y los oxígenos en las uniones glucosídicas ricas en electrones en la celulosa. Debido a la regularidad y acople de los sitios de interacción, la densidad de los enlaces secundarios intermoleculares entre la celulosa y el PP era considerablemente mayor cuando el PP era transcristalino que cuando estaba desordenado. Por el contrario, un enfriamiento rápido tipo templado del polímero fundido no permitía una adsorción de equilibrio por parte del PP y se creaba una fase de matriz desordenada que no podía desarrollar una alta densidad de enlaces secundarios con la celulosa. Aclaraban además, que aunque el mecanismo propuesto les serviría para explicar por qué las tensiones de corte eran transferidas más eficientemente cuando existía ZTC no les era útil para explicar el aumento de la tensión de corte interfacial con el aumento del espesor de la ZTC.

Según Son et al. [46], el mecanismo que sugería la interacción del PP y la celulosa a nivel molecular atribuible a la configuración de adsorción e igualando los sitios de interacción no estaba completo porque en sus resultados experimentales ocurría transcristalinidad aunque la matriz y la fibra tuvieran diferente configuración de adsorción y desigualdad en los sitios de interacción. Sin embargo, los resultados experimentales daban cuenta de que mientras más similar fuera la estructura cristalina, más efectiva era la transcristalinidad.

En el trabajo de Zafeiropoulos et al. [45] obtuvieron la resistencia de corte interfacial por medio del ensayo de fragmentación de una sola fibra para estudiar la influencia de la ZTC en las propiedades mecánicas de compuestos de iPP reforzado con fibras de lino enriado. Prepararon muestras sin ZTC y con ZTC de diferentes espesores y vieron que hubo una notable diferencia en el desempeño de los microcompuestos con y sin ZTC. Sin embargo, a diferencia de los compuestos de iPP y celulosa [49] y tal como lo supuso Pompe et al., en este caso no encontraron diferencias con el espesor de la ZTC o la temperatura de cristalización. Sin ZTC la falla fue típica de una interfaz moderada con algunos despegues alrededor de los fragmentos de la fibra. Con ZTC, se vio que además de la rotura de la fibra hubo también un agrietamiento extensivo en la ZTC y despegue de la fibra. El daño consistió en una grieta interlamelar dentro de la ZTC la cual se propagó eventualmente a las esferulitas de la matriz. También observaron que mientras mayor era la temperatura de cristalización mayor era el agrietamiento en la ZTC, por lo que sugirieron que podría atribuirse al hecho de que a mayores temperaturas de cristalización la formación de transcristales llevaba a estructuras más ordenadas, y por lo tanto las regiones amorfas y las impurezas se concentraban en las fronteras de los transcristales. Encontraron además que estas fronteras fallaron antes que las esferulitas del seno del polímero, resultando en una propagación de las grietas a través de ellas. Concluyeron que la presencia de ZTC en el sistema iPP/lino enriado tenía un profundo efecto en las características de interfaz y que la adhesión interfacial se podía mejorar simplemente controlando las condiciones de procesamiento.

Con la intención de mejorar la transferencia de tensiones efectiva desde la matriz a las fibras y viceversa es esencial mejorar la impregnación de la superficie de la fibra con la matriz y crear uniones fuertes en la interfaz fibra-matriz. Esto se logra realizando tratamientos efectivos a las superficies de las fibras como se hacen comúnmente a las fibras de vidrio, carbón y Kevlar en compuestos de matrices poliméricas [64].

3.3.2 Efecto de los tratamientos acoplantes fibra-matriz

Las fibras naturales también son susceptibles a la modificación química superficial debido a la presencia de grupos hidroxilo. Éstos pueden estar involucrados en uniones puentes de hidrógeno con las moléculas de celulosa o pueden introducir nuevas fracciones que formen entrelazamientos en el sistema. Luego de las modificaciones a las fibras las características de sus superficies tales como la impregnabilidad, adhesión, tensión superficial o porosidad pueden ser mejoradas. Existen diversos tratamientos que se le puede realizar a las fibras naturales para mejorar su desempeño como refuerzos de matrices poliméricas [59]. La

modificación química efectiva de las fibras mediante el uso de técnicas de procesamiento apropiadas, tratamientos de fibras y agentes acoplantes lleva a la formación de compuestos con mucha resistencia y con propiedades óptimas.

Con el objetivo de estudiar la ZTC en compuestos con fibras sometidas a diferentes tratamientos, Son et al. [46] investigó compuestos de PP con y sin polipropileno modificado con ácido maleico (MAH-PP), reforzados con fibras de celulosa no tratada (U-CELL), tratada con hidróxido de sodio (N-CELL), tratada con celulasa (E-CELL) y tratada con celulasa después de un pre-tratamiento con hidróxido de sodio (NE-CELL); y compuestos de matriz de polietileno de baja densidad (LDPE) reforzado con N-CELL y rayón. Todos los sistemas demostraron habilidad para nuclear y desarrollar ZTC.

Para la misma T_c , midieron la velocidad de crecimiento de la ZTC de las distintas fibras con y sin tratamiento y se observó que el orden de la velocidad de crecimiento fue E-CELL>U-CELL>NE-CELL>N-CELL; advirtiendo que la velocidad de crecimiento de E-CELL fue más rápida que U-CELL, aunque ambas tenían la misma estructura cristalina (celulosa I). La velocidad de crecimiento de NE-CELL fue más efectiva que la de N-CELL y menos efectivo para las fibras tratadas con NaOH que para las no tratadas. Como tratar celulosa con celulasa apenas afectaba la región cristalina de la celulosa asumieron que el aumento de la velocidad de crecimiento de la ZTC pudo ser causado por la ampliación de las áreas superficiales efectivas y la rugosidad de la superficie de celulosa debido a los tratamientos con celulasa. Hicieron también ensayos para medir la resistencia de tracción y observaron que las muestras enfriadas desde el fundido, que tenían un bajo grado de orden en la fase cristalina y tenía fase β que tiene menor módulo y menor punto de fluencia, mostraban los mayores valores de resistencia a la tracción, mientras que aquellas muestras cristalizadas isotérmicamente, que tenían un mayor orden en la fase cristalina y presentaban ZTC, disminuían con el aumento del tiempo de cristalización. Debido a estos resultados pensaron que la transcrystalinidad afectaba negativamente la adhesión interfacial en esos compuestos. También asumieron que como la ZTC está unida con las esferulitas adyacentes sólo a través de muy pocas uniones inter-esferulíticas, la transcrystalinidad afecta negativamente las resistencias a la tracción; sin embargo, no pudieron definir cómo la transcrystalinidad afecta la adhesión interfacial entre la fibra y la matriz. Sin embargo resulta interesante notar que en este trabajo están comparando muestras templadas que contienen sólo fase β con muestras cristalizadas con fase α y β , con lo cual la diferencia de fases también podría influir en los resultados. Además se sabe que a medida que aumenta la cristalinidad los polímeros se

vuelven más frágiles, por lo cual la fragilidad podría no ser atribuirle sólo a la existencia de ZTC.

Con respecto al aditivo MAH-PP que se le agregó a la matriz, observaron que también se desarrolló ZTC. Aunque esperaban que el agregado de MAH-PP, utilizado para mejorar la interacción interfacial entre la celulosa y la matriz, se ubicara en la zona de interfase y que no se desarrollara ZTC, observaron que sí se formaba y que además hubo MAH-PP en las fronteras exteriores de la ZTC. Por otra parte, los ensayos mecánicos demostraron que la resistencia a la tracción y el módulo elástico de todos los compuestos disminuyeron a medida que aumentaba el tiempo de cristalización y que incluso todas las propiedades fueron menores que para los compuestos a los que no se les había agregado MAH-PP. En este caso el aditivo más que funcionar como un agente de unión actuó como un agente que introdujo defectos.

3.3.3 Efecto de la fracción de fibras

Nuriel et al. [65] determinaron el efecto de la fracción volumétrica de fibras en las propiedades mecánicas longitudinales (resistencia y módulo) de compuestos de nylon 66 y fibras de aramida (Kevlar 29) con y sin zona transcristalina.

Primero compararon muestras de matriz polimérica sólo templadas, muestras de matriz polimérica cristalizadas y compuestos de muy baja fracción volumétrica de fibras (>0.007) y observaron que el tratamiento de cristalización y las fibras le otorgaban mayores valores de módulo de Young y resistencia a la tracción que las muestras templadas. Debido a la poca fracción volumétrica de fibras no pudieron aislar ningún efecto que pueda estar asociado con la transcristalinidad. Luego compararon compuestos unidireccionales con un rango de fracción volumétrica de 0.03 a 0.20 cristalizados y templados, ensayándolos en dirección longitudinal. En este caso obtuvieron valores de resistencia y módulo un orden de magnitud más altos que las propiedades de la matriz sola debido al efecto de refuerzo de las fibras pero tampoco pudo identificarse un efecto específico por parte de la ZTC. La única diferencia detectable entre las muestras templadas y cristalizadas fue su modo de falla, donde la primera falló por ruptura transversal y la otra por fisuras longitudinales. Por último ensayaron muestras con fracción volumétrica de fibras en el rango de 0.35-0.65 en flexión y compararon su módulo tensil con las otras fracciones volumétricas, confrontándolos con los cálculos dados por la regla de las mezclas. Los resultados obtenidos de las muestras templadas fueron predichos por la regla de las mezclas mientras que los de las muestras cristalizadas con mayor contenido de fibras sobrepasaron el valor predicho

considerablemente. Por ello, sugirieron que la contribución sólo de la matriz cristalina no podría explicar las propiedades longitudinales del compuesto y por lo tanto manifestaron que la mejora se debía a la zona transcristalina. Su efecto era relevante sólo con altos contenidos de fibra donde los espesores de las ZTCs eran finos y el eje *c* de los cristalitos estaba alineado en dirección paralela a la fibra. En cambio, para bajas fracciones volumétricas de fibras se formó una estructura típica de haz que llevó gradualmente a la formación de esferulitas, como en la cristalización del seno del polímero, sin producir efectos en las propiedades longitudinales del compuesto.

A raíz de los resultados obtenidos concluyeron que la mejora de las propiedades longitudinales de los compuestos unidireccionales era inversamente proporcional al espesor de la ZTC, donde la dureza y la resistencia aumentan si disminuye el espesor. Consideraron que sus resultados serían una prueba válida de la suposición de que la contribución efectiva de la ZTC se generaba sólo cuando el eje *c* del polímero, que coincide con el eje de la cadena polimérica en la ZTC, es paralelo a la fibra. Asimismo, este resultado correspondía a la observación experimental de que la ZTC crecía por un mecanismo de haz que determinaba la orientación del eje *c* según su espesor.

3.4. LA ZTC EN LOS PHAS

De esencial importancia para esta tesis son los resultados obtenidos en trabajos referidos a compuestos de matrices de PHAs reforzados con fibras. Wong et al. [66] estudiaron compuestos de PHB y fibras de lino tratadas con TDP (4,4'-tiodifenol). Las muestras fueron preparadas disolviéndolas con cloroformo. Observaron que para todas las concentraciones de TDP se desarrolló ZTC en las superficies de las fibras aunque con densidad variable. A medida que se intensificaba la concentración de TDP la densidad de la ZTC parecía disminuir, era más uniforme y la nucleación de los cristalitos vecinos era equiespaciada. Sin TDP, la ZTC fue la más densa y el número de puntos de nucleación sobre la fibra disminuyó a altas concentraciones. También analizaron la respuesta dinámica de los compuestos, cuyos resultados mostraron que la ZTC bajó los valores del módulo elástico de almacenamiento (G'). Por el contrario, disminuyendo la densidad de la ZTC e induciendo enlaces de hidrógeno en la interfaz, los valores de G' aumentaron como resultado de la mejor unión interfacial. Concluyeron que la formación de ZTC inducida por la inclusión de la fibra tenía un efecto negativo en las propiedades mecánicas dinámicas pero, el enlace de hidrógeno inducido en la interfaz por el agregado de TDP, otorgaba propiedades beneficiosas en los compuestos de PHB/lino porque aumentaba la cantidad de enlaces

intermoleculares fuertes en el material, conectando los cristales a la fibra por medio de fuertes enlaces puentes de hidrógeno.

En otro trabajo Wong et al. [67] cuantificaron la resistencia de corte interfacial, τ_i , con el método de extracción de una fibra en compuestos de PHB con y sin el aditivo 4,4'-tiodifenol (TDP) y fibras de lino lavadas con acetona. Cuando le agregaron TDP al PHB obtuvieron los mayores valores de fuerza máxima de extracción y τ_i , por lo que propusieron que fue debido a los enlaces puentes de hidrógeno que se formaron entre la fibra y la matriz en la interfaz, mejorando la τ_i en un 127%. Analizando la tercera región de las curvas de fuerza de extracción en función del desplazamiento obtenidas del ensayo, observaron que la sustracción era muy gradual lo que señalaba que había alguna resistencia durante el proceso. A raíz de esto, sugirieron que el lavado removía las impurezas de las fibras y producía superficies más rugosas, generado un entrelazamiento mecánico e inhibiendo el movimiento de las fibras a través de la matriz.

Por su parte, Luo et al. [62] obtuvieron τ_i en compuestos de fibras de ananá y resina de PHBV mediante ensayos de micro-despeque. Para ello asumieron que la tensión de corte era uniforme a lo largo de toda la interfaz fibra/microgota. Primero caracterizaron las fibras de ananá, las cuales presentaron una resistencia promedio de 445MPa y módulo de Young de 13.21GPa. En estas propiedades mecánicas observaron una alta variación, característica común a todas las fibras celulósicas, debido a la inherente irregularidad de las mismas a causa de factores tales como localización de la planta, posición a lo largo de la longitud de la hoja y edad. Luego, obtuvieron un valor de resistencia de corte interfacial promedio de 8.23MPa, con un coeficiente de variación de 17.75%. Como en general la τ_i depende principalmente del entrelazamiento mecánico y la unión química analizaron la contribución de estos factores en el sistema resina PHBV/fibras de ananá. Indicaron que era posible que hubiera enlaces de hidrógeno entre los grupos ester sobre la resina y los grupos -OH sobre la fibra; sin embargo, debido a la hidrofobicidad de los grupos pendientes metil y etil en la resina, los enlaces de hidrógeno eran poco probables. Otra idea para justificar el valor de la τ_i era atribuírsela a la alta irregularidad de la superficie de las fibras de ananá y la resultante interacción mecánica; sin embargo observaron que la superficie de la fibra estaba limpia después del ensayo de micro-despeque, sin resina adherida, y que no había fibrillas extraídas después del despegue. Esta fractura adhesiva en la interfaz, la cual estaba también confirmada por la baja τ_i medida por la técnica de micro-despeque, puso de manifiesto la baja unión mecánica debida a la alta viscosidad de la resina.

En vez de estudiar sistemas de una sola fibra Keller [68] estudió la producción de materiales compuestos por moldeo por inyección con matriz de PHBV y fibras de cáñamo. Para promover una distribución homogénea de las fibras y la matriz desgomó el manojo de fibras por medio de procesos biológicos. Vio que se pueden procesar compuestos de polímeros termoplásticos con un contenido de cáñamo desgomado de hasta el 50% por medio de extrusoras de doble tornillo tradicionales. La elongación a rotura del PHBV tuvo una influencia crucial en la tolerancia de la matriz a las concentraciones de deformación inducidas por las fibras ya que en estos compuestos no pudieron alcanzar ningún aumento de la resistencia por medio del refuerzo con fibras cortas y las concentraciones tensión/deformación inducidas por los extremos de las fibras no fueron absorbidas por la frágil matriz. El refuerzo sólo pudo aumentar el módulo de elasticidad, aunque esto fue a expensas de la resistencia al impacto. Los patrones de fractura en los ensayos de resistencia al impacto mostraron que no hubo fragmentos de matriz adheridas a la superficie de la fibra. La fractura tuvo lugar a lo largo de la interfaz indicando baja adhesión fibra/matriz. La energía de despegue fue baja y prevaleció la extracción sobre la fractura de la fibra. Las fibras de cáñamo no mostraron prácticamente deformación plástica. La energía de fractura del sistema investigado estuvo determinada principalmente por deformación plástica de la matriz y por energía de extracción.

3.5. EFECTOS DE LA RADIACIÓN Y SOBRE PHB Y PHBV

La radiación ionizante también tiene efecto en la degradación de los poliésteres. Mitomo et al. [69] vieron que en muestras de PHB y PHBV sometidas a radiación y en aire y en vacío la velocidad de biodegradación aumentó a medida que la dosis de irradiación aumentó, siendo más lenta en el caso de la irradiación en vacío que en aire. Observó además, que a bajas dosis de radiación y ($\sim 100\text{kGy}$) se producía la ruptura de cadenas en las regiones amorfas, avanzando a las fase cristalina a dosis mayores a 100kGy . Cuando las muestras fueron irradiadas en aire las temperaturas de fusión y de transición vítrea variaron de forma inversamente proporcional al peso molecular, mientras que cuando se las irradió en vacío no se observó esta relación lineal porque bajo estas condiciones simultáneamente hubo entrecruzamiento de las cadenas. Por otro lado, Oliveira et al. [70] plantearon que cuando se irradia PHB y PHBV con radiación y ocurre quimiocristalización, un fenómeno en el cual aumenta el grado de cristalinidad del polímero durante la exposición a la radiación, como resultado de la liberación de fragmentos macromoleculares que no tuvieron la capacidad de cristalizar durante el proceso y que, como la temperatura de transición vítrea es menor que

la temperatura ambiente, presentan mucha movilidad y puede reorganizarse en nuevas estructuras cristalinas probablemente sobre los cristales ya existentes.

3.6. OBJETIVOS PARTICULARES DEL TRABAJO

Tal como se puede apreciar en las secciones precedentes, la información con la que se cuenta sobre el PHB y PHBV incluye el proceso de cristalización, el efecto de la radiación γ , el mecanismo de biodegradación, los efectos de las condiciones de procesamiento, entre otros. Aquí, el propósito particular es aportar datos sobre cómo afecta la radiación γ a las propiedades de matrices poliméricas de PHB y PHBV, considerando su utilización para envasar alimentos o irradiar alimentos dentro de sus propios envases.

Respecto a la zona de interfase que se desarrolla en compuestos de matriz polimérica/fibras, tema de principal interés en este trabajo, se sabe que diversos factores la afectan y que el fenómeno de la transcristalinidad es altamente específico de la combinación fibra/matriz. Debido a esto, es la intención de este estudio proporcionar datos que permitan caracterizar la zona transcristalina formada en la interfase del sistema PHBV/fibra de cáñamo, compuesto que no se ha investigado en trabajos anteriores.

Además, como lo demuestran los trabajos aquí citados, aún no hay un consenso general sobre el rol de la zona transcristalina en las propiedades mecánicas de los materiales compuestos. Por ello, es objetivo de este trabajo proveer información que ayude a comprender cuál es el papel de la ZTC generada específicamente en el sistema PHBV/fibra de cáñamo.

3.7 REFERENCIAS

- [1] Bucci DZ, Tavares LBB, Sell I. «PHB packaging for the storage of food products» *Polymer Testing* 24 (2005); 564-571.
- [2] Bucci DZ, Tavares LBB, Sell I. «Biodegradation and physical evaluation of PHB packaging» *Polymer Testing*, Nº doi:10.1016/j.polymertesting.2007.06.013 (2007).
- [3] The Royal Veterinary and Agricultural University. «Biobased Packaging Materials for the Food Industry». Acción Europea Concertada editada por Claus J Weber. Dinamarca; 2000.
- [4] Zinn M, Witholt B, Egli T. «Occurrence, synthesis and medical application of bacterial polyhydroxyalkanoate» *Advanced Drug Delivery Reviews* 53 (2001); 5-21.
- [5] Galego N, Rozsa C, Sánchez R, Fung J, Santo Tomás J. «Characterization and application of poly(β -hydroxyalkanoates) family as composite biomaterials» *Polymer Testing* 19 (2000); 485-492.
- [6] Williams SF, Martin DP, Horowitz DM, Peoples OP. «PHA applications: addressing the price performance issue. I. Tissue engineering» *International Journal of Biological*

- Macromolecules 25 (1999); 111-121.
- [7] Chena G-Q, Wu Q. «The application of polyhydroxyalkanoates as tissue engineering materials» *Biomaterials* 26 (2005); 6565-6578.
- [8] Chen LJ, Wang M. «Production and evaluation of biodegradable composites based on PHB-PHV copolymer» *Biomaterials* 23 (2002); 2631-2639.
- [9] Sudesh K, Abe H, Doi Y. «Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: biological polyesters» *Progress in Polymer Science* 25 (2000); 1503-1555.
- [10] Hasirci V. «Biodegradable biomedical polymers. Review of degradation of and in vivo responses to polylactides and polyhydroxyalkanoates» *Biomaterials and Bioengineering Handbook*. Editado por Wise DL. New York, Estados Unidos; 2000.
- [11] Kasuya K, Inoue Y, Yamada K, Doi Y. «Kinetics of surface hydrolysis of poly[(R)-3-hydroxybutyrate] film by PHB depolymerase from *Alcaligenes faecalis* T1» *Polymer Degradation and Stability* 48 (1995); 167-174.
- [12] Luo S, Netravali AN. «A study of physical and mechanical properties of poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) during composting» *Polymer Degradation and Stability* 80 (2003); 59-66.
- [13] Reddy CS, Ghai K, Rashmi R, Kalia VC. «Polyhydroxyalkanoates: an overview» *Bioresource Technology* 87 (2003); 137-146.
- [14] Majid MIA, Ismail J, Few LL, Tan CF. «The degradation kinetics of poly(3-hydroxybutyrate) under non-aqueous and aqueous conditions» *European Polymer Journal* 38 (2002); 837-839.
- [15] Freier T, Kunze C, Nischan C, Kramer S, Sternberg K, Sab M, Hopt U, Schmitz K. «In vitro and in vivo degradation studies for development of a biodegradable patch based on poly(3-hydroxybutyrate)» *Biomaterials* 23 (2002); 2649-2657.
- [16] Canetti M, Urso M, Sadocco P. «Influence of the morphology and of the supermolecular structure on the enzymatic degradation of bacterial poly(3-hydroxybutyrate)» *Polymer* 40 (1999); 2587-2594.
- [17] Barham PJ. «Nucleation behaviour of poly-3-hydroxy-butyrate» *Journal of Materials Science* 19 (1984); 3826-3834.
- [18] Sánchez Cuesta M, Martínez-Salazar J, Barker PA, Barham PJ. «Co-crystallization of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)» *Journal of Materials Science* 27 (1992); 5335-5338.
- [19] Barker PA, Barham PJ, Martínez-Salazar J. «Effect of crystallization temperature on the cocrystallization of hydroxybutyrate/hydroxyvalerate copolymers» *Polymer* 38 (1997); 913-919.
- [20] Withey RE, Hay JN. «The effect of seeding on the crystallisation of poly(hydroxybutyrate), and co-poly(hydroxybutyrate-co-valerate)» *Polymer* 40 (1999); 5147-5152.
- [21] Hobbs K, Binger DR, Keller A, Barham PJ. «Spiralling Optical Morphologies in Spherulites of Poly(hydroxybutyrate)» *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 38 (2000); 1575-158.
- [22] Gunaratne LMWK, Shanks RA, Amarasinghe G. «Thermal history effects on crystallisation and melting of poly(3-hydroxybutyrate)» *Thermochimica Acta*, 423 (2004); 127-135.
- [23] Barham PJ, Keller A, Otun EL, Holmes PA. «Crystallization and morphology of a bacterial thermoplastic: poly-3-hydroxybutyrate» *Journal of Materials Science* 19 (1984); 2781-2794.

- [24] Organ SJ, Barham PJ. «Nucleation, growth and morphology of poly(hydroxybutyrate) and its copolymers» *Journal of materials Science* 26 (1991); 1368-1374.
- [25] Peng S, An Y, Chen C, Fei B, Zhuang Y, Dong L. «Isothermal crystallization of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)» *European Polymer Journal* 39 (2003); 1475-1480.
- [26] Lustiger A. «Considerations in the utilization of semicrystalline thermoplastic advanced composites» *SAMPE Journal* 20 (1984); 13-16.
- [27] Renstad R, Karlsson S, Albertsson AC. «Influence of processing parameters on the molecular weight and mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)» *Polymer Degradation and Stability* 57 (1997); 331-338.
- [28] Qiu Z, Fujinami S, Komura M, Nakajima K, Ikehara T, Nishi T. «Spherulitic morphology and growth of poly(vinylidene fluoride)/poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) blends by optical microscopy» *Polymer* 45 (2004); 4355-4360.
- [29] Chiu H-J, Chen H-L, Lin JS. «Crystallization induced microstructure of crystalline/crystalline poly(vinylidene fluoride)/poly(3-hydroxybutyrate) blends probed by small angle X-ray scattering» *Polymer* 42 (2001); 5749-5754.
- [30] An Y, Dong L, Xing P, Zhuang Y, Mo Z, Feng Z. «Crystallization kinetics and morphology of poly(β -hydroxybutyrate) and poly(vinyl acetate) blends» *European Polymer Journal* 33 (1997); 1449-1452.
- [31] El-Hadi, Schnabel R, Straube E, Müller G, He S. «Correlation between degree of crystallinity, morphology, glass temperature, mechanical properties and biodegradation of poly (3-hydroxyalkanoate) PHAs and their blends» *Polymer Testing* 21 (2002); 665-674.
- [32] An Y, Dong L, Li L, Mo Z, Feng Z. «Isothermal crystallization kinetics and melting behavior of poly(β -hydroxybutyrate)/poly(vinyl acetate) blends» *European Polymer Journal* 35 (1999); 365-369.
- [33] Godbole S, Gote S, Latkar M, Chakrabarti T. «Preparation and characterization of biodegradable poly-3-hydroxybutyrate-starch blend films» *Bioresource Technology* 86 (2003); 33-37.
- [34] Martellini F, Innocentini LH. «Semi-interpenetrating polymer networks of poly(3-hydroxybutyrate) prepared by radiation-induced polymerization» *Radiation Physics and Chemistry* 71 (2004); 255-260.
- [35] Chen C, Fei B, Peng S, Zhuang Y, Dong L, Feng Z. «Nonisothermal crystallization and melting behavior of poly(3-hydroxybutyrate) and maleated poly(3-hydroxybutyrate)» *European Polymer Journal* 38 (2002); 1663-1670.
- [36] Kunze C, Bernd HE, Androsch R, Nischan C, Freier T, Kramer S, Kramp B, Schmitz KP. «In vitro and in vivo studies on blends of isotactic and atactic poly(3-hydroxybutyrate) for development of a dura substitute material» *Biomaterials* 27 (2006); 192-201.
- [37] Chun YS, Kim WN. «Thermal properties of poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) poly(ϵ -caprolactone) blends» *Polymer* 41 (2000); 2305-2308.
- [38] Ohkoshi I, Abe H, Doi Y. «Miscibility and solid-state structures for blends of poly[(S)-lactide] with atactic poly[(R,S)-3-hydroxybutyrate]» *Polymer* 41 (2000); 5985-5992.
- [39] You JW, Chiu HJ, Don TM. «Spherulitic morphology and crystallization kinetics of melt-miscible blends of poly(3-hydroxybutyrate) with low molecular weight poly(ethylene oxide)» *Polymer* 44 (2003); 4355-4362.
- [40] Bledzki AK, Gassan J. «Composites reinforced with cellulose based fibers» *Progress in Polymer Science* 24 (1999); 221-274.

- [41] Quan H, Li ZM, Yang MB, Huang R. «On transcrystallinity in semi-crystalline polymer composites;» *Composites Science and Technology* 65 (2005); 999-1021.
- [42] Wang C, Liu CR. «Transcrystallization of polypropylene composites: nucleating ability of fibres» *Polymer* 40 (1999); 289-298.
- [43] Cho K, Kim D, Yoon S. «Effect of substrate surface energy on transcrystalline growth and its effect on interfacial adhesion of semicrystalline polymers» *Macromolecules* 36 (2003); 7652-7660.
- [44] Assouline E, Pohl S, Fulchiron R, Gérard J-F, Lustiger A, Wagner HD, Marom G. «The kinetics of α and β transcrystallization in fibre-reinforced polypropylene» *Polymer* 41 (2000); 7843-7854.
- [45] Zafeiropoulos NE, Baillie CA, Mathews FL. «A study of transcrystallinity and its effect on the interface in flax fibre reinforced composite materials» *Composites: Part A* 32 (2001); 525-543.
- [46] Son SJ, Lee YM, Im SS. «Transcrystalline morphology and mechanical properties in polypropylene composites containing cellulose treated with sodium hydroxide and cellulase» *Journal of Materials Science* 35 (2000); 5767-5778.
- [47] Wu CM, Chen M, Karger-Kocsis J. «Effect of micromorphologic features on the interfacial strength of iPP/Kevlar fiber microcomposites» *Polymer* 42 (2001); 199-208.
- [48] Arbelaz A, Cantero G, Marieta C, Llano-Ponte R, Mondragón I. «A systematic investigation on the influence of the chemical treatment of natural fibers on the properties of their polymer matrix composites» *Polymer composites* 25 (2004); 470-479.
- [49] Felix JM, Gatenholm P. «Effect of transcrystalline morphology on interfacial adhesion in cellulose/polypropylene composites» *Journal of Materials Science* 29 (1994); 3043-3049.
- [50] Pompe G, Mäder E. «Experimental detection of transcrystalline interphase in glass-fiber/polypropylene composites» *Composites Science and Technology* 60 (2000); 2159-2167.
- [51] Stern T, Wachtel E, Marom G. «Origin, morphology and crystallography of transcrystallinity in polyethylene-based single-polymer composites» *Composites Part A* 28 (1997); 437-444.
- [52] Arbelaz A, Fernández B, Ramos JA, Mondragon I. «Thermal and crystallization studies of short flax fibre reinforced polypropylene matrix composites» *Thermochimica Acta* 440 (2005); 103-113.
- [53] Indocardona SD, Di Maggio R, Fambri L, Migliaresi C. «Crystallization in J-I polymer/carbon-fibre composites: bulk and interface processes» *Journal of Materials Science* 28 (1993); 4983-4987.
- [54] Saujanya C, Radhakrishnan S. «Development of a transcrystalline phase in poly(propylene) at the PET interface» *Macromolecular Materials and Engineering* 286 (2001); 1-4.
- [55] Folkes MJ, Hardwick ST. «Direct study of the structure and properties of transcrystalline layers» *Journal of Materials Science Letters* 6 (1987); 656-658.
- [56] Barber AH, Wiesel E, Wagner HD. «Crack deflection at a transcrystalline junction» *Composites Science and Technology* 62 (2002); 1957-1964.
- [57] Cook J, Gordon JE, Evans CC, Marsh DM. «A Mechanism for the Control of Crack Propagation in All-Brittle Systems» *Proceeding of the Royal Society London: A* 282 (1964); 508-520.

- [58] Wagner HD, Lustiger A, Marzinsky CN, Mueller RR. «Interlamellar failure at transcrystalline interfaces in glass/polypropylene composites» *Composites Science and Technology* 48 (1993); 181-184.
- [59] Jacob M, Joseph S, Pothan LA, Thomas S. «A study of advances in characterization of interfaces and fiber surfaces in lignocellulosic fiber-reinforced composites» *Composite Interfaces* 12 (2005); 95-124.
- [60] Yue CY, Cheung WL. «Interfacial properties of fiber-reinforced composites» *Journal of Materials Science* 27 (1992); 3843-3855.
- [61] Zhandarov S, Mäder E. «Characterization of fiber/matrix interface strength: applicability of different tests, approaches and parameters» *Composites Science and Technology* 65 (2005); 149-160.
- [62] Luo S, Netravali AN. «Interfacial and mechanical properties of environment-friendly "green" composites made from pineapple fibers and poly(hydroxybutyrate-co-valerate) resin» *Journal of Materials Science* 34 (1999); 3709-3719.
- [63] Gati A, Wagner HD. «Stress transfer efficiency in semicrystalline-based composites comprising transcrystalline interlayers» *Macromolecules* 30 (1997); 3933-3935.
- [64] Mallick PK. «Fiber-reinforced composites. Materials, manufacturing and design» Third edition. Estados Unidos; Taylor & Francis Group; 2008.
- [65] Nuriel H, Klein N, Marom G. «The effect of transcrystalline layer on the mechanical properties of composites materials in the fiber direction» *Composites Science and Technology* 59 (1999); 1685-1690.
- [66] Wong S, Shanks R, Hodzic A. «Interfacial improvements in poly(3-hydroxybutyrate)-flax fibre composites with hydrogen bonding additives» *Composites Science and Technology* 64 (2004); 1321-1330.
- [67] Wong S, Shanks R, Hodzic A. «Effect of additives on the interfacial strength of poly(L-lactic acid) and poly(3-hydroxy butyric acid)-flax fibre composites» *Composites Science and Technology* 67 (2007); 2478-2484.
- [68] Keller A. «Compounding and mechanical properties of biodegradable hemp fibre composites» *Composites Science and Technology* 63 (2003); 1307-1316.
- [69] Mitomo H, Watanabe Y, Yoshii F, Makuuchi K. «Radiation effect on polyesters» *Radiation Physics and Chemistry* 46 (1995); 233-238.
- [70] Oliveira LM, Araújo ES, Guedes SML. «Gamma irradiation effects on poly(hydroxybutyrate)» *Polymer Degradation and Stability* 91 (2006); 2157-2162.

4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 MATERIALES

4.1.1 Polímeros biodegradables

Los polímeros biodegradables semicristalinos utilizados fueron polihidroxialcanoatos (PHAs) de origen bacteriano. Para estudiar la morfología y para evaluar la energía libre superficial entre la fibra y la matriz se ha utilizado poli(3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi valerato) con 12% de unidades de valerato (PHB-12%HV) importados de PHBISA, Brasil. Este copolímero es un polvo blanco, con un peso molecular promedio viscoso de $M_v = 165 \text{ kg/mol}$ [1]. Además, se estudió qué sucede con la irradiación y las propiedades mecánicas del PHBV y de otros PHAs, el poli(3-hidroxi butirato) (PHB) y el PHB mezclado con policaprolactona (PCL), también adquiridos en PHB Industrial SA, cuyas denominaciones comerciales son Biocycle® 1000 para el PHB y Biocycle® 1400-2 para la mezcla de PHB con PCL. El Biocycle® 1000 es un polvo claro amarillento, con un alto grado de pureza ($\approx 99.5\%$) y un peso molecular aproximado de $M = 600 \text{ kg/mol}$ [2]. El Biocycle® 1400-2 fue adquirido en forma de pellets cilíndricos de unos 4mm de diámetro y 4 a 6mm de altura, de color caramelo; se caracteriza por una buena procesabilidad y alta ductilidad [2]. Todos los materiales se utilizaron tal como fueron recibidos. En lo sucesivo se denominará PHBV al PHB-12%HV, PHB al Biocycle® 1000 y PHB/PCL al Biocycle® 1400-2.

4.1.2 Fibras naturales

Como material de refuerzo de las matrices poliméricas se han utilizado fibras de cáñamo importadas de LCDA, Francia, calidad grado I (95% de pureza). Las fibras fueron lavadas con una solución de detergente no iónico a 70°C durante una hora, y luego fueron enjuagadas con agua destilada y secadas al vacío a 70°C.

4.2 MORFOLOGÍA ZONAS CRISTALINA Y TRANSCRISTALINA

4.2.1 Preparación de muestras

Para estudiar la morfología de las zonas transcristalina (ZTC) y cristalina (ZC), correspondiente a las esferulitas del seno del polímero, primero se prepararon films colocando el PHBV en gránulos entre dos discos metálicos y fundiéndolo a 180°C durante 10 minutos entre dos lingotes de metal con calefactores embutidos ubicados dentro de una

prensa hidráulica calefaccionada (prensa calefaccionada) (Fig. 4.1). Pasado este tiempo, se enfriaron las muestras a -5°C obteniéndose films de PHBV de aproximadamente $100\mu\text{m}$ de espesor. Para estudiar la morfología de la ZC se utilizaron directamente estos films, mientras que para estudiar la ZTC, se colocaron fibras de cáñamo entre dos de estos films y se lo volvió a fundir en la prensa calefaccionada a 180°C durante 10 minutos obteniéndose films de material compuesto de $100\mu\text{m}$ de espesor aproximadamente. En ambos casos, de estos films se cortaron discos de alrededor de 8mm, cada uno de los cuales se colocó entre un disco de aluminio y un portaobjetos dentro de la prensa calefaccionada a 180°C durante 10 minutos. Durante los últimos minutos en los que la muestra se encontraba a 180°C , con la prensa se aplicaron ciclos de presión para obtener muestras de pocos μm de espesor ($\approx 10\mu\text{m}$). Tan rápido como fue posible se trasladó la muestra a una platina calefaccionada Linkam THMS 600, la cual estaba, en el caso de enfriamiento isotérmico, a la temperatura de cristalización (T_c) deseada y, para el caso de enfriamiento no isotérmico, a 165°C para luego enfriarse a velocidad constante. Además, se observó la morfología de la ZTC desarrollada bajo diferentes velocidades de enfriamiento: 0°C ; en aire y a temperatura ambiente.



Figura 4.1 Lingotes de metal con calefactores embutidos ubicados dentro de una prensa hidráulica.

4.2.2 Observación de morfología

Una vez obtenidas las muestras con diferentes condiciones de procesamiento, se observó la morfología desarrollada con un microscopio Olympus BX60M equipado con polarizadores y una cámara digital Nikon Coolpix 4300 (Fig. 4.2). Además, con este mismo sistema fue posible obtener los datos de nucleación sobre la fibra y del crecimiento de la ZC y la ZTC, necesarios para el estudio de la cinética de cristalización del material compuesto.

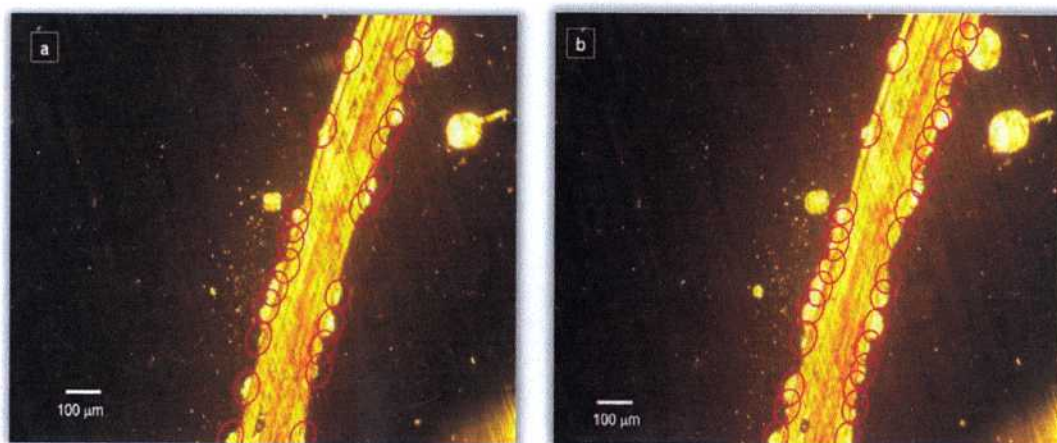


Figura 4.2 Microscopio equipado con polarizadores, cámara digital y platina calefaccionada.

4.3 CINÉTICA DE CRISTALIZACIÓN

4.3.1 Velocidad de nucleación

En esta parte del trabajo, el objetivo fue obtener datos del proceso de nucleación de las esferulitas sobre la fibra, las cuales dan origen a la zona transcristalina. Para ello, se tomaron fotos de la fibra embebida en la matriz durante el transcurso de una cristalización isotérmica, a diferentes intervalos de tiempo y a diferentes T_C . La adquisición de datos de cada proceso de cristalización isotérmica comenzó cuando la matriz que embebía la fibra se encontraba en estado fundido, y finalizó cuando los núcleos formados cubrieron completamente la longitud lateral de la fibra. La figura 4.3 muestra la secuencia de fotos utilizada para medir la velocidad de nucleación en un proceso de cristalización isotérmica a 80°C .



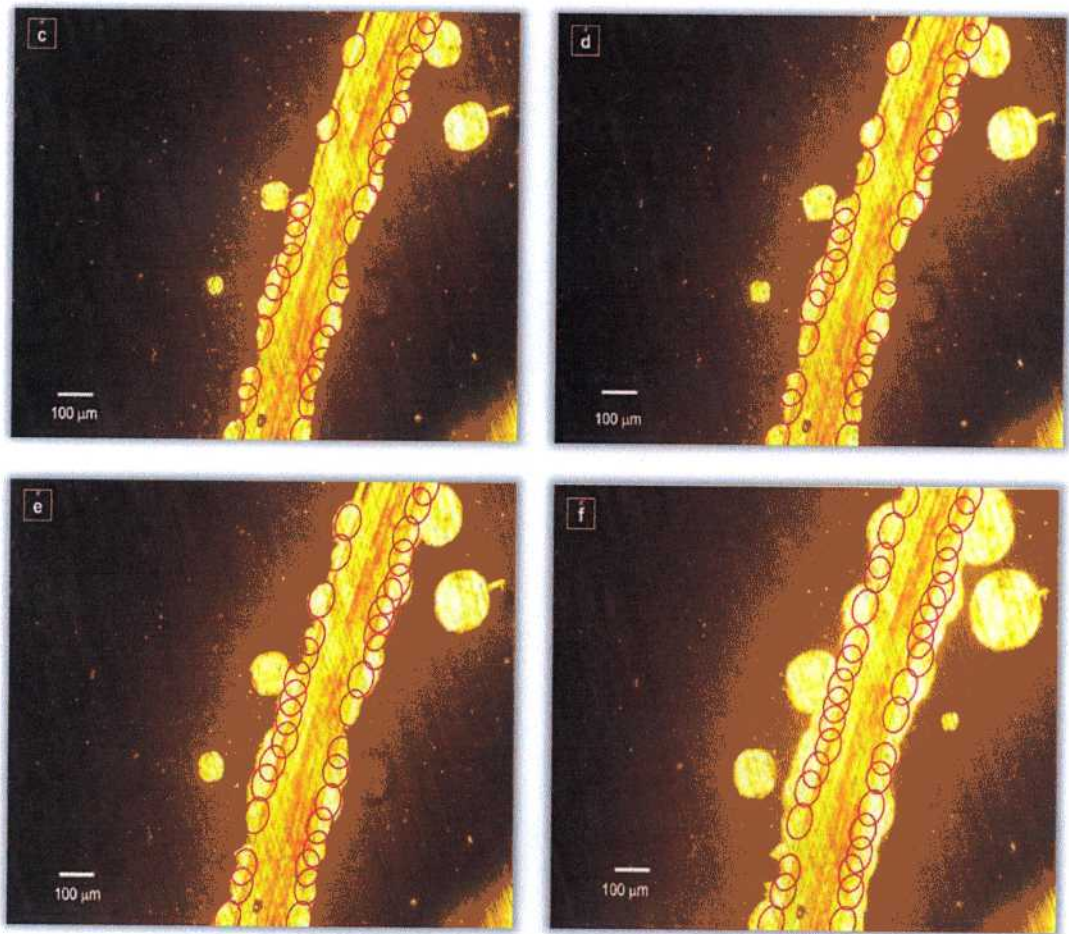


Figura 4.3 Secuencia de fotos utilizada para medir la velocidad de nucleación en un proceso de cristalización isotérmica a 80°C y a (a) 0s, (b) 5,2s, (c) 10,4s, (d) 15,6s, (e) 20,8s y (f) 39s.

De cada proceso de cristalización isotérmica se obtuvo la densidad de nucleación, expresada como el número de núcleos por unidad de longitud sobre la fibra en el caso de la ZTC y el número de núcleos por unidad de área en el volumen para la ZC, medido con un software de análisis de imágenes (UTHSCSA Image Tool V3.0).

4.3.2 Velocidad de crecimiento

Para poder conocer la velocidad con la cual crecen las esferulitas que se formaron en las zonas cristalina y transcristalina se midieron el radio promedio de las esferulitas y el espesor de la ZTC respectivamente, en función del tiempo y a distintas temperaturas de cristalización isotérmica. De la misma manera que para el estudio de la morfología, las muestras se fundieron a 180°C durante diez minutos para eliminar la historia previa de la muestra, luego se transfirieron a la platina calefaccionada que se encontraba a la T_c deseada y, observando la cristalización con el microscopio de luz polarizada, se tomaron fotos a distintos intervalos de tiempo con la cámara digital equipada con un adaptador especial para el ocular del

microscopio (Fig. 4.2). El espesor de la ZTC y el diámetro de las esferulitas se midieron con un software de análisis de imágenes (UTHSCSA Image Tool V3.0).

4.3.3 Intensidad de luz depolarizada

Con el objeto de estudiar el proceso de cristalización no isotérmica tanto en la zona cristalina como en la transcristalina, se registró la variación de intensidad de luz depolarizada en función de la temperatura, a medida que cristalizaba la muestra no isotérmicamente. Para ello, primero se prepararon films de PHBV con y sin fibra, tal como se describe en la sección 4.2.1. Luego de fundir las muestras en la prensa calefaccionada a 180°C durante 10 minutos, se trasladó la muestra tan rápido como fue posible a la platina calefaccionada a 165°C y luego se enfrió a velocidad constante. El sistema de enfriamiento utilizado por la platina calefaccionada para poder regular y conseguir una velocidad de enfriamiento constante consistió en un tubo de nitrógeno líquido regulado por medio de una válvula de presión. Para la adquisición de datos, se colocó en uno de los oculares un dispositivo capaz de sensar la variación de la intensidad de la luz depolarizada. El mismo se diseñó especialmente para realizar estos experimentos. La figura 4.4 es un esquema del circuito empleado y la figura 4.5 muestra la implementación del mismo. El dispositivo se alimenta con corriente continua de 12 V. Entre la fuente de alimentación y el transductor se coloca un regulador de voltaje para que suministre voltaje constante al transductor. Para ello se utilizó el circuito integrado monolítico MC 7809 y tres capacitores, $C1=470\mu\text{F}$, $C2=0.1\mu\text{F}$ y $C3=0.01\mu\text{F}$, requeridos para estabilidad y para mejorar las respuestas transitorias. El transductor utilizado fue un fototransistor NPN denominado L-53P3C el cual varía la corriente entregada de manera directamente proporcional a la variación de intensidad de luz. En serie con dicho transductor se colocó una resistencia fija $R1=6,8\text{M}\Omega$ y una resistencia variable $R2=500\text{k}\Omega$, esta última para poder controlar la sensibilidad del dispositivo. La corriente entregada por el fototransistor provocó una variación correspondiente en la caída de voltaje en las dos resistencias, la cual se registró con un multímetro digital BRYMEN BM837RS en la zona indicada en el esquema con las líneas punteadas de color rojo. Dicho multímetro se conectó a la computadora por medio de un puerto serie para adquirir los datos por medio del software de adquisición correspondiente (DMM8x Rs232 Data Recording System V1.X).

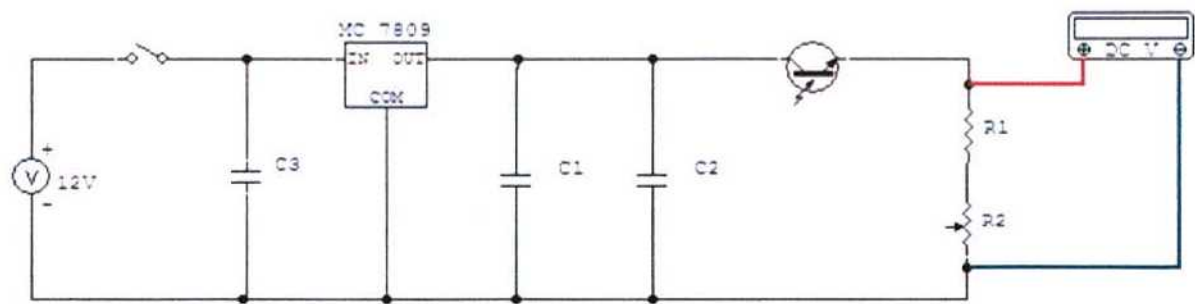


Figura 4.4 Dispositivo elaborado para sensar la variación de intensidad de luz despolarizada en procesos de cristalización no isotérmica.

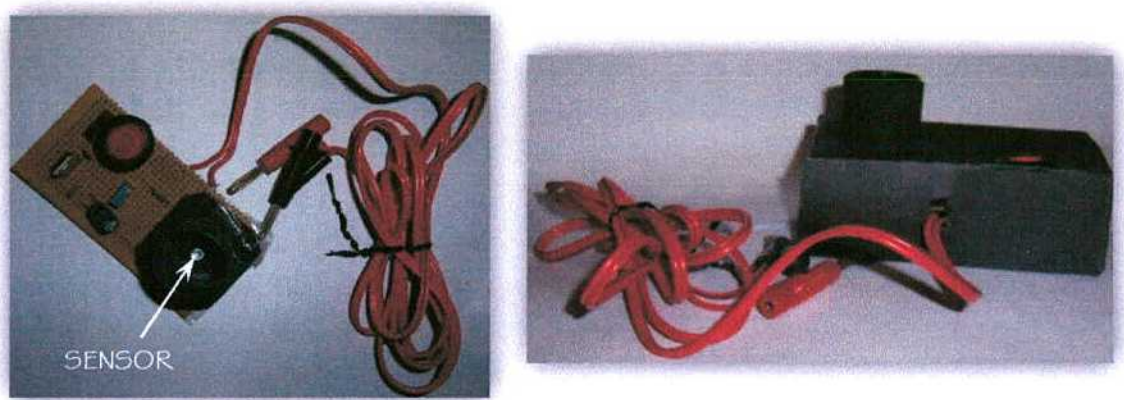


Figura 4.5 Fotos del dispositivo elaborado mostrando el sensor dentro del adaptador para el ocular del microscopio, los componentes del circuito electrónico y las puntas para conectar al multímetro.

4.4 IRRADIACIÓN CON RAYOS γ

4.4.1 Preparación de muestras

Cada muestra se preparó colocando el material (PHB, PHBV y PHB/PCL) entre dos discos pulidos de acero inoxidable de 10cm de diámetro, separados por un anillo del mismo diámetro y 200 μ m de espesor. A este conjunto de material, discos y anillo se lo ubicó en una prensa calefaccionada (Fig.4.1) a 190°C para fundir el material. Por medio de sucesivos ciclos de presión durante el proceso de fundido se eliminó el aire ocluido en la muestra. El fundido se realizó a 190°C durante 10 min y luego se templó a -4°C, para lograr una estructura cristalina fina con pocos defectos [3,4]. De esta manera se obtuvieron láminas de 200 μ m de espesor aproximadamente, de las cuales se cortan muestras para tracción con troquelador, según la norma ASTM D1708. La figura 4.6 resume los pasos empleados para la preparación de las muestras.

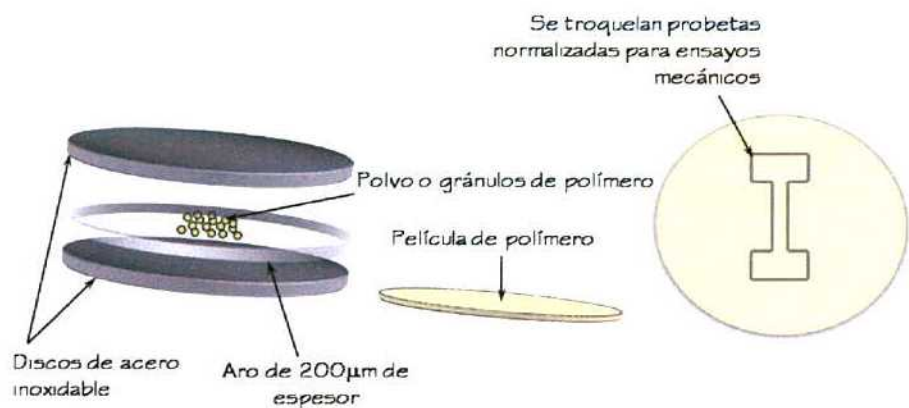


Figura 4.6 Preparación de muestras de PHB, PHBV y PHB/PCL para ensayos de tracción de muestras irradiadas con rayos γ.

4.4.2 Condiciones de irradiación

Las muestras se irradiaron con rayos γ provenientes de una fuente de ⁶⁰Co, en la planta semi-industrial de irradiación (PISI) del Centro Atómico Ezeiza, CNEA, a una tasa de dosis constante de 10kGy/h, en aire y a temperatura ambiente. Las dosis absorbidas por las muestras para ensayos de tracción y calorimetría fueron para el PHB: 10, 20, 40, 80kGy, para el PHB/PCL: 10, 20, 40, 80, 179kGy y para el PHBV 10, 20, 40, 80kGy.

4.4.3 Cristalinidad

Con el objeto de obtener el índice de cristalinidad de las muestras de PHB, PHBV y PHB/PCL irradiadas con distintas dosis de radiación y se utilizó el método de difracción de rayos X de gran ángulo (WAXS). Una forma de calcular la cristalinidad de estas muestras poliméricas semicristalinas a partir de datos de dispersión de intensidad de rayos X es utilizando el análisis de Ruland, muy riguroso y complejo. Sin embargo, frecuentemente se utiliza un método más simple y menos riguroso que el mencionado, en el cual se calculan: la intensidad integrada de las reflexiones cristalinas A_c , medida como el área debajo de los picos cristalinos de Bragg en el gráfico de Intensidad vs 2θ ; el área bajo el halo amorfo A_a , y una constante K que se ajusta según las aproximaciones que se hacen con respecto al análisis de Ruland, generalmente se le asigna el valor 1. Estas cantidades se relacionan con la ecuación 1 para obtener la cristalinidad de la muestra ($w_{C,X}$):

$$w_{C,X} = \frac{A_c}{A_c + KA_a} \tag{1}$$

Además, suele hacerse una corrección del fondo en las mediciones. Frecuentemente, el rango de valores 2θ en el cual se aplica esta ecuación es entre 5 y 40 grados, ya que cubre los picos de Bragg más intensos de los polímeros semicristalinos. Los valores de $w_{c,x}$ calculados por esta ecuación en general se llaman índices de cristalinidad para distinguirlos de las verdaderas fracciones cristalinas [5].

Para medir el índice de cristalinidad por difracción de rayos X de las muestras de PHB, PHBV y PHB/PCL sometidas a distintas dosis de irradiación y se utilizó un equipo Philips PW3710 con ánodo de Cu, de $\lambda_1 = 1.54056\text{\AA}$ y $\lambda_2 = 1.54439\text{\AA}$. Los difractogramas se registraron a 25°C en el rango $2\theta = 5\text{--}35^\circ$ con un barrido por pasos a una velocidad de un paso por segundo. El fondo se corrigió por medio del software del equipo Philips y se calcularon A_c y A_a con el software Origin Pro 7.0 ajustando el halo amorfo con el modelo de distribución de Gauss y la ecuación 2, tal como se muestra en la figura 4.7.

$$y = y_0 + \left(\frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} \right) e^{\left[-2 \left(\frac{x - x_c}{w} \right)^2 \right]} \quad (2)$$

donde

y_0 : corrimiento en eje de las ordenadas

A : amplitud de la curva

w : ancho de la curva (medida al 50% de la amplitud)

x_c : posición del pico máximo sobre eje de las abscisas

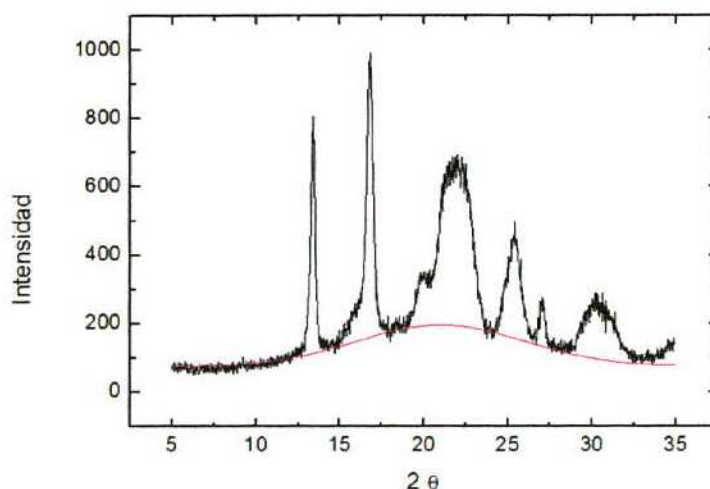


Figura 4.7 Espectro de difracción de rayos X de una muestra de PHA con halo amorfo ajustado por una distribución de Gauss.

4.4.4 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier y reflectancia total atenuada

Los espectros infrarrojos de las muestras sin irradiar e irradiadas de los biopolímeros (PHB, PHBV y PHB/PCL) se adquirieron con un espectrómetro Nicolet 5700, Thermo FTIR

equipado con un detector BrK DTGS. Las muestras se montaron sobre un accesorio de ATR equipado con un cristal de ZnSe. Los espectros se obtuvieron por acumulación de 100 barridos, con una resolución de 2cm^{-1} .

4.4.5 Propiedades mecánicas

También se evaluó la acción de la radiación y sobre las propiedades mecánicas de las muestras de PHB, PHBV y PHB/PCL. Para ello, se realizaron ensayos de tracción a 30°C con una máquina de ensayos universal modelo Instron 1122. De estos ensayos se determinó el módulo tensil, la resistencia a la tracción y la deformación porcentual a la rotura para cada material y dosis de irradiación. La velocidad del cabezal a la cual fueron ensayadas las muestras fue de $1\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ ($9\times 10^{-4}\text{s}^{-1}$), con un total de entre 3 y 5 muestras traccionadas para cada material y nivel de dosis.

4.4.6 Propiedades térmicas

El comportamiento térmico de las muestras irradiadas se evaluó en muestras de 10mg de peso aprox. utilizando el equipo DSC 822 de Mettler, Toledo, en condiciones de atmósfera inerte de N_2 a $50\text{ml}/\text{min}$. El equipo se calibró con estándares de alta pureza. Para evitar la degradación térmica de las muestras de PHB, PHBV y PHB/PCL, se utilizó el siguiente programa de temperaturas: recocido a -14°C durante 2 minutos, calentamiento desde -14°C a 200°C (primer calentamiento), enfriamiento desde 200°C a -14°C (enfriamiento), recocido a -14°C durante 2 minutos y calentamiento desde -14°C a 200°C (segundo calentamiento). La velocidad de enfriamiento y calentamiento en todos los casos fue de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

4.4.7 Peso molecular

Para saber si existe variación en el peso molecular de las muestras de PHBV luego de ser irradiadas a diferentes dosis, se analizó la distribución de pesos moleculares de las muestras irradiadas y no irradiadas con un equipo de cromatografía líquida de alta presión (HPLC). Para ello, primero se pesaron las muestras para poder calcular la cantidad de cloroformo necesaria para que la solución tenga una concentración final de $1\text{mg}/\text{ml}$. Luego se colocaron las muestras en tubo de vidrio con la correspondiente cantidad de cloroformo, y se sumergieron en un baño a 80°C para facilitar la disolución. Una vez disueltos, se filtraron con un filtro para jeringa y se las almacenaron en frascos de vidrio. Para obtener la curva de calibración de pesos moleculares se utilizaron patrones de poliestireno. La figura 4.8

muestra el esquema del equipo utilizado para realizar las mediciones: un HPLC Shimadzu Chromatopac C-RGA, una columna PLgel MIXED-B de 10micrones y 300x7.5mm y un detector WellChrom k-2300 Refractive Index (RI). El solvente utilizado fue cloroformo grado HPLC a un flujo de 0.3ml/min.



Figura 4.8 Esquema del equipo de HPLC utilizado para obtener la distribución de pesos de muestras de PHBV irradiadas a diferentes dosis.

4.5 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE LA INTERFASE

4.5.1 Propiedades mecánicas de las fibras

Para conocer las propiedades mecánicas de las fibras de cáñamo se realizaron ensayos de tracción utilizando una máquina de ensayos universal modelo Instron 1122 según la norma ASTM D3379 [6].

La figura 4.9 esquematiza el montaje de la fibra utilizado. Las fibras de cáñamo utilizadas tuvieron un diámetro promedio de $89\pm29\mu\text{m}$. Las pruebas se realizaron a 30°C a una velocidad de cabezal constante de $0.2\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ ($1.3\times10^{-4}\text{s}^{-1}$). El total de muestras traccionadas fue de 10 unidades.

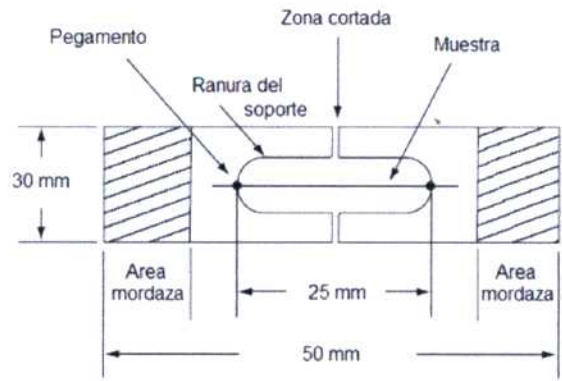


Figura 4.9 Esquema del montaje de la fibra en los ensayos de tracción.

4.5.2 Ensayo de extracción de una sola fibra

El ensayo de extracción de una sola fibra (pull-out test) es sumamente útil ya que puede ser utilizado para evaluar varios parámetros interfaciales relacionados con las propiedades mecánicas del compuesto. Éste fue el ensayo elegido para evaluar la resistencia de corte interfacial (τ_i) en muestras de una sola fibra de cáñamo embebida en matriz de PHBV. Dichas muestras se enfriaron isotérmicamente a 0°C u 80°C para obtener interfases con diferentes microestructuras, determinadas por la condición de cristalización. Se eligió 0°C porque se encontró que el espesor de la ZTC va disminuyendo a medida que baja la T_c , y a esta temperatura no se desarrolla dicha interfase. Por otro lado, a 80°C se observó que las fibras de cáñamo tienen la capacidad de inducir ZTC y se forma dicha interfase con un espesor de aproximadamente 650 μ m [ver Sección 5.1.1]. Además la cinética de formación de ZTC es máxima a esta T_c [ver Sección 5.2.2] por lo que, si se quisiera contar con una interfase de gran espesor para mejorar las propiedades mecánicas del compuesto, en procesos industriales convendría considerarse este valor de T_c o temperaturas alrededor de este máximo.

4.5.2.1 Preparación de las muestras

Las fibras de cáñamo se lavaron con una solución de detergente no iónico al 2% durante una hora, luego se enjuagaron con agua destilada y por último se secaron en vacío a 70°C. Con ayuda del microscopio óptico y de las herramientas de imagen se midieron en cada muestra el diámetro y la longitud de fibra embebida en la matriz. El diámetro de las fibras ensayadas estuvo comprendido en el rango de 48-328 μ m y la longitud de fibra embebida en la matriz en el rango de 747-1748 μ m.

Se prepararon films de PHBV colocando el polímero en gránulos entre dos discos metálicos, fundiéndolo a 180°C durante 10 minutos, aplicando una presión de 10MPa y llevándolo a -5°C. De esta manera se obtuvieron láminas de PHBV de aproximadamente 100µm de espesor. De las mismas se cortaron cuadrados de aproximadamente 12mm de lado. Para armar cada muestra, se colocó el film cuadrado sobre un disco de aluminio y se ubicó una fibra de cáñamo entre el disco y un portaobjetos. Al conjunto se lo introdujo entre los lingotes de metal de la prensa calefaccionada durante 10 minutos. Luego, cada muestra se enfrió isotérmicamente a 0°C u 80°C para obtener diferentes microestructuras de interfase, determinadas por la condición de cristalización. El espesor de las muestras fue variable, pero siempre recubrían toda la fibra. Para el caso de enfriamiento a 0°C, se trasladó la muestra rápidamente a un recipiente con agua y hielo. Para el caso de enfriamiento isotérmico, se la trasladó tan rápido como fue posible a la platina calefaccionada la cual estaba a 80°C y se la dejó cristalizar durante 10 minutos.

La figura 4.10 representa esquemáticamente la muestra utilizada, donde **M** es la matriz, **F** es la fibra, L_e es la longitud de fibra embebida en la matriz y L_m es la longitud de fibra libre comprendida entre el extremo emergente de la fibra y el extremo a ser sujeto por la mordaza superior.

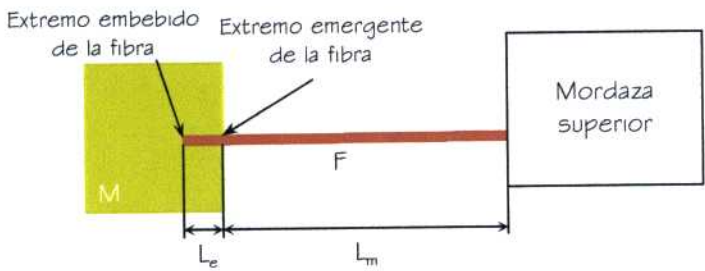


Figura 4.10 Representación esquemática de la muestra utilizada en los ensayos de pull-out. M: matriz; F: fibra; L_e : longitud embebida; L_m : longitud a la mordaza.

Con el objetivo de facilitar el montaje de la muestra en las mordazas de la máquina de ensayo, los extremos a ser sujetados por la mordaza superior e inferior se fijaron con pegamento a un trozo de cartulina. El extremo a ser sujeto por la mordaza inferior corresponde a la matriz del lado opuesto al lado que contiene el extremo emergente de la fibra y el extremo a ser sujeto por la mordaza superior corresponde al extremo libre de la fibra.

4.5.2.2 Parámetros del ensayo micromecánico

Los ensayos consistieron en extraer la fibra despegándola de la matriz, lo que permitió determinar la resistencia de corte interfacial. De estos ensayos se obtuvieron curvas de fuerza de extracción en función del desprendimiento de la fibra de la matriz polimérica.

Para realizar los ensayos de extracción de una sola fibra se utilizó la máquina de ensayos universal Instron 1122. Se aplicó carga a la muestra traccionando la misma con la mordaza superior. Se mantuvo una longitud L_m constante de 20mm para todas las muestras. La velocidad de extracción a la cual fueron ensayadas las muestras fue de $0.05\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$. Se realizaron al menos 10 ensayos exitosos a cada temperatura para obtener valores representativos, teniendo en cuenta la dispersión propia de las fibras naturales.

La celda de carga empleada fue de 5kg, con una resolución de 5g, y la velocidad de adquisición de datos fue de 1 dato por segundo. La temperatura a la cual se ensayaron las muestras fue de 25°C .

4.6 REFERENCIAS

- [1] Yashchuk O, Hermida E, Povolo F, Miyazaki SS. «Streptomyces sp. biodegradation activity on properties of polyhydroxyalkanoates» Anales del X Congreso de la Asociación Panamericana de Bioquímica y Biología Molecular; Pinamar, 2005.
- [2] <http://www.biocycle.com.br/site.htm> (último acceso: Mayo de 2007).
- [3] Gunaratne LM, Shanks RA. «Multiple melting behaviour of poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) using step-scan DSC» European Polymer Journal 41 (2005); 2980-2985.
- [4] Gunaratne LMWK, Shanks RA. «Melting and thermal history of poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) using step-scan DSC» Thermochimica Acta 430 (2005); 183-187.
- [5] Spruiell JE. «A review of the measurement and development of crystallinity and its relation to properties in neat poly(phenylene sulfide) and its fiber reinforced composites» Metals and Ceramic Division ORNL/TM-2004/304; <http://www.osti.gov/energycitations/purl.cover.jsp;jsessionid=B4E67AC8EAF58A3B22666EB4B7723B47?purl=/885940-Op7nRC/>.
- [6] Mallick PK. «Fiber-reinforced composites. Materials, manufacturing and design» Third edition. Estados Unidos; Taylor & Francis Group; 2008.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 MORFOLOGÍA

5.1.1 Morfología de la zona cristalina

Con ayuda de un microscopio óptico de luz polarizada fue posible observar, tal como está descrito en el Capítulo 2, que las muestras de PHBV enfriadas a partir del estado fundido a baja presión cristalizaron formando esferulitas. Estas estructuras tridimensionales exhibieron bandas concéntricas claras y oscuras bien definidas al enfriar las muestras lo más rápido posible hasta una cierta temperatura, a la cual se produjo la cristalización isotérmica. Al igual que en el caso del PHB [1,2], el grosor de las bandas de las esferulitas de PHBV dependió de la temperatura de cristalización (T_C), distinguiéndose tal como lo muestra la Figura 5.1 franjas más anchas a medida que T_C aumentaba.

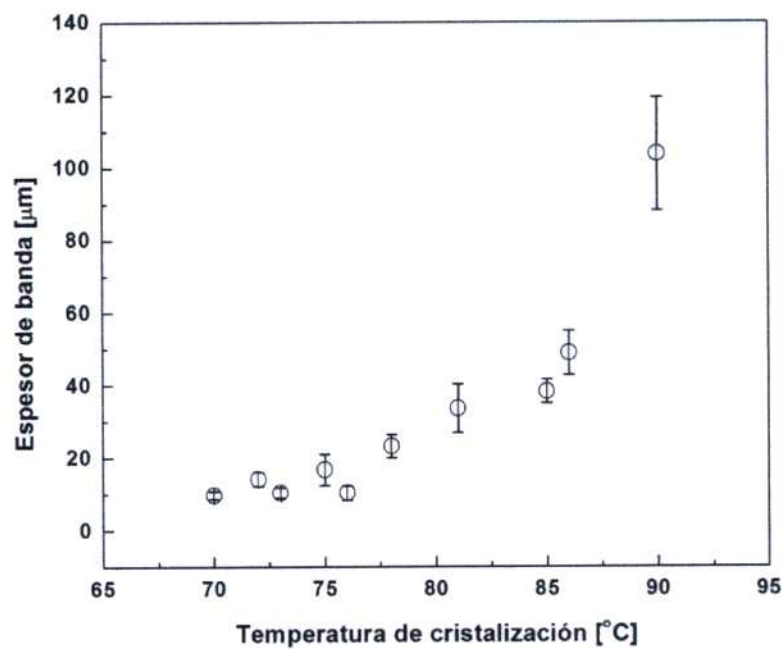


Figura 5.1 Espesor promedio de las bandas de esferulitas de PHBV cristalizadas isotérmicamente en función de la temperatura de cristalización.

Más aún, se observó que tanto el grosor de las bandas como el tamaño de la esferulitas dependen de T_C , distinguiéndose esferulitas más grandes y bandas más anchas a medida que la misma aumentaba y, consecuentemente, disminuía el grado de subenfriamiento. La Figura 5.2 muestra la dependencia del tamaño de la esferulitas de PHBV con T_C , midiendo el radio promedio de las mismas una vez que chocaron entre ellas y dejaron de crecer.

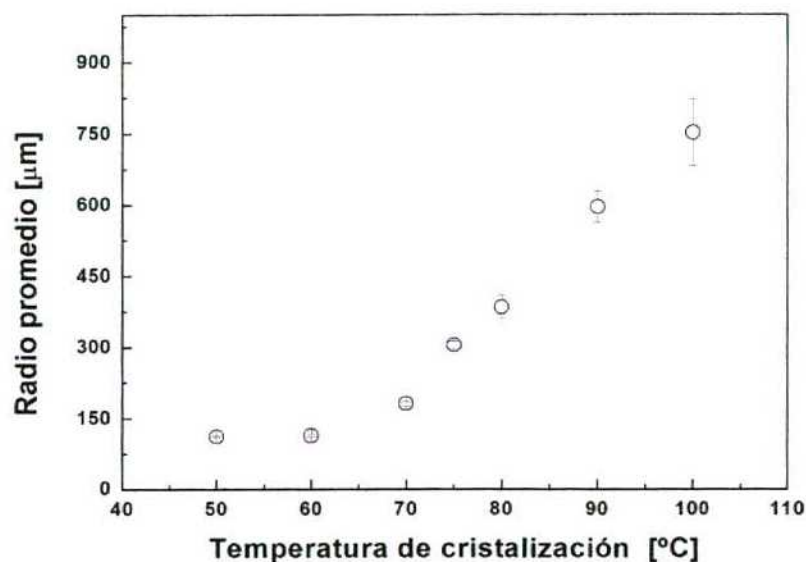


Figura 5.2 Radio promedio de esferulitas de PHBV cristalizadas isotérmicamente en función de la temperatura de cristalización.

Para visualizar mejor esta diferencia la Figura 5.3 muestra la dependencia del espesor de las bandas y del tamaño promedio de las esferulitas con la T_c .

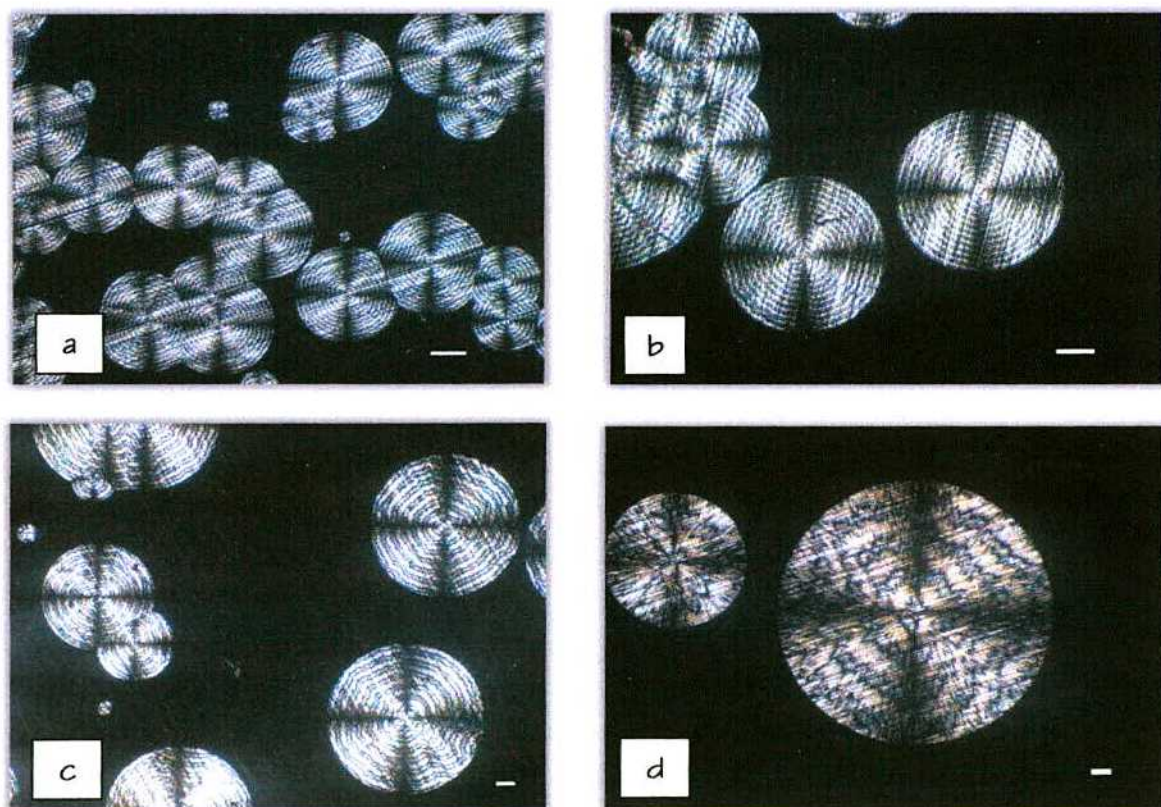


Figura 5.3 Morfología de las esferulitas de PHBV cristalizadas isotérmicamente a la temperatura de cristalización (a) 70°C, (b) 76°C, (c) 81°C y (d) 90°C. La barra indica 100μm.

Cada micrografía corresponde a una muestra de PHBV cristalizada isotérmicamente, entre un portaobjetos y un disco metálico. La muestra primero se funde a 180°C en una prensa calefaccionada, luego se la somete a una presión de algunos MPa durante unos segundos y finalmente se la transfiere a la platina calefaccionada que se encontraba a la temperatura de cristalización T_c .

En la Figura 5.3 también es puede observar cómo cambia la forma de la esferulitas con la T_c , teniendo bandas bien definidas a bajas temperaturas, mientras que a medida que va aumentando toman una forma irregular.

Para el caso de cristalización no isotérmica, la Figura 5.4 muestra la variación del tamaño de las bandas de las esferulitas a medida que va disminuyendo la temperatura a una velocidad de enfriamiento constante de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Aquí es posible distinguir diferentes morfologías y espesores de bandas en una misma esferulita, las cuales se corresponden con la temperatura a la cual se produjo la cristalización. El centro se asemeja a las esferulitas cristalizadas a altas temperaturas ($\approx 90^{\circ}\text{C}$) mientras que hacia los bordes es posible distinguir bandas concéntricas claras y oscuras más definidas y de espesor cada vez más pequeño.

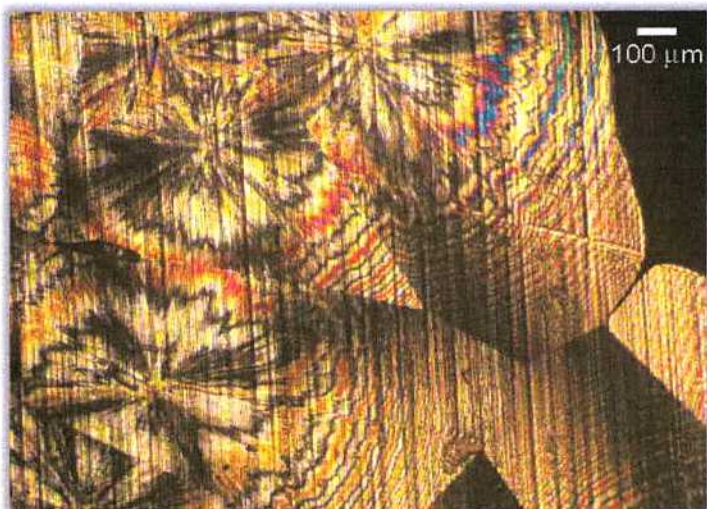
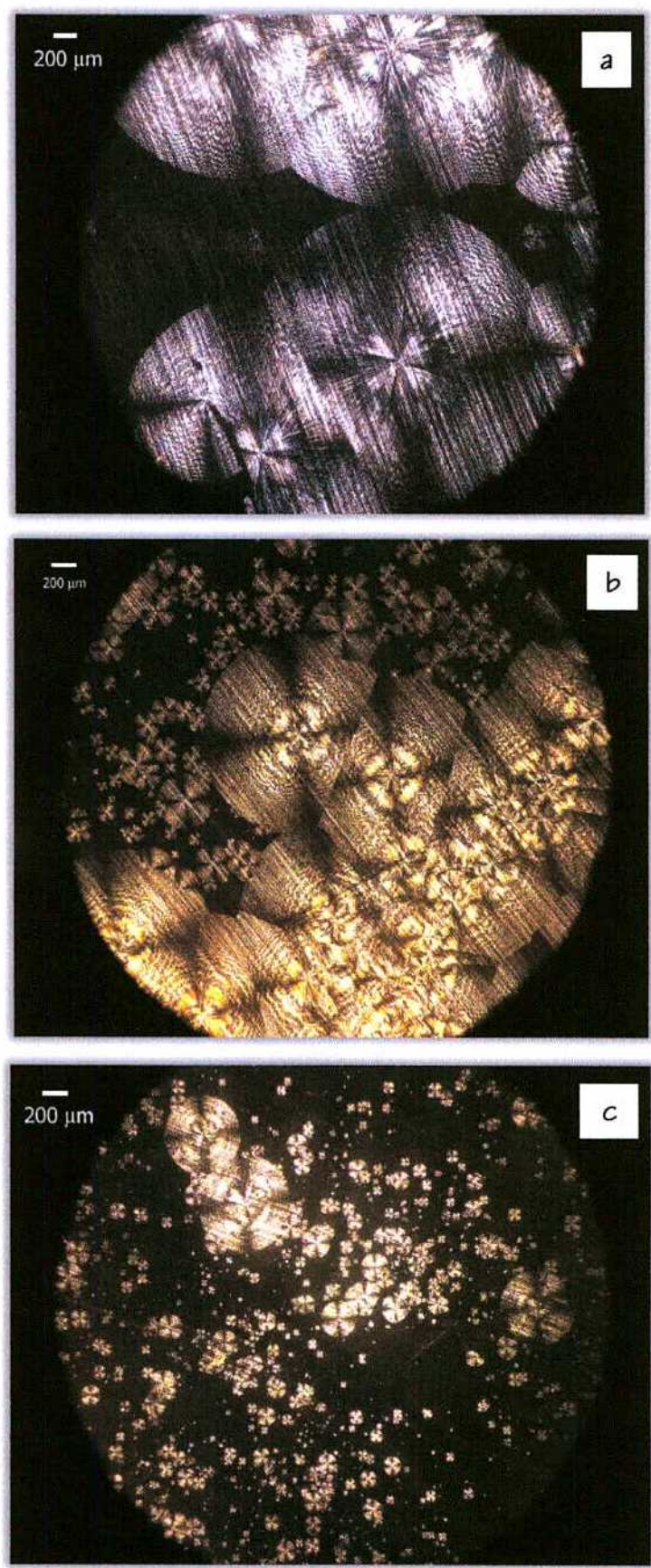


Figura 5.4 Esferulitas de PHBV cristalizadas no isotérmicamente con velocidad de enfriamiento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

No sólo cambia el espesor de las bandas con la velocidad de enfriamiento sino que también varía el tamaño de las esferulitas. Las Figuras 5.5a-d muestran la morfología de las esferulitas de PHBV cristalizadas con velocidad de enfriamiento constante de 2, 4, 10 y $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Se observa que en aquellas muestras cristalizadas a velocidades más lentas (2 y $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$) las esferulitas comenzaron a crecer a T_c más altas y predominan las de mayor tamaño, mientras que a mayor velocidad de enfriamiento (10 y $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$) más cantidad de esferulitas crecen a temperaturas más bajas presentando un diámetro mucho menor.



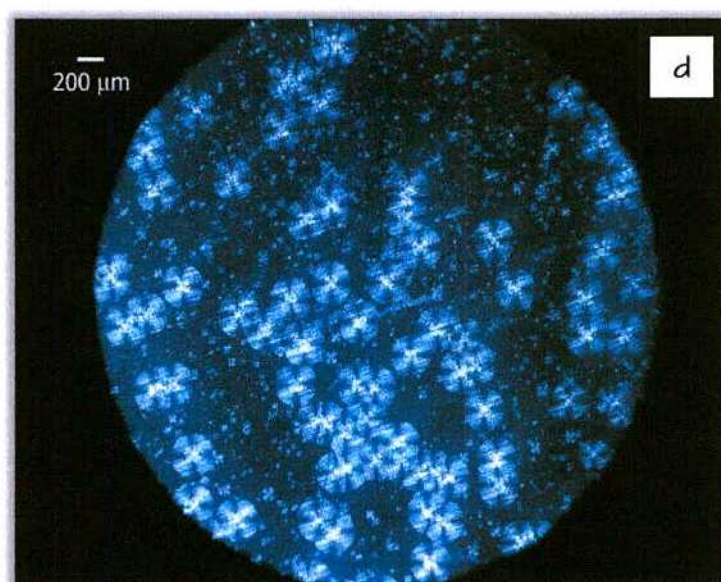


Figura 5.5 Esferulitas de PHBV cristalizadas no isotérmicamente con velocidad de enfriamiento de (a) 2°C/min, (b) 4°C/min, (c) 10°C/min y (d) 20°C/min.

En síntesis, en la zona cristalina de los compuestos de PHBV y fibras de cáñamo fue posible observar que el espesor de las bandas y el tamaño de las esferulitas dependen de la temperatura de cristalización, pudiéndose evidenciar esta dependencia en los experimentos de cristalización isotérmica y en aquellos realizados a enfriamiento constante.

Las bandas observadas se deben a que en este tipo de polímeros las lamelas cuando emergen radialmente desde el centro de las esferulitas van girando y, debido a su diferente índice de refracción en las distintas orientaciones, generan zonas claras y oscuras. Por otra parte, el hecho de que el tamaño de las esferulitas disminuya con la temperatura está relacionado con la velocidad de nucleación. Mientras menor sea la temperatura de cristalización mayor será la velocidad con la que surjan nuevos núcleos, más cantidad de núcleos hará que crezcan muchas esferulitas pequeñas simultáneamente hasta que se choquen, en vez de que crezcan pocas esferulitas de gran tamaño, como sucede a mayores temperaturas de cristalización (T_c).

La variación del espesor de las bandas y el tamaño de las esferulitas con la T_c también fue observado por Barham et al. [3,1], quienes observaron que en general a menores temperaturas de cristalización las esferulitas eran más chicas. Además, vieron que la morfología de las esferulitas también estaba afectada por el peso molecular del polímero, e indicaron que en general un polímero de menor peso molecular daba una morfología similar a la obtenida a mayores T_c , cuando se empleaba un material de mayor peso molecular.

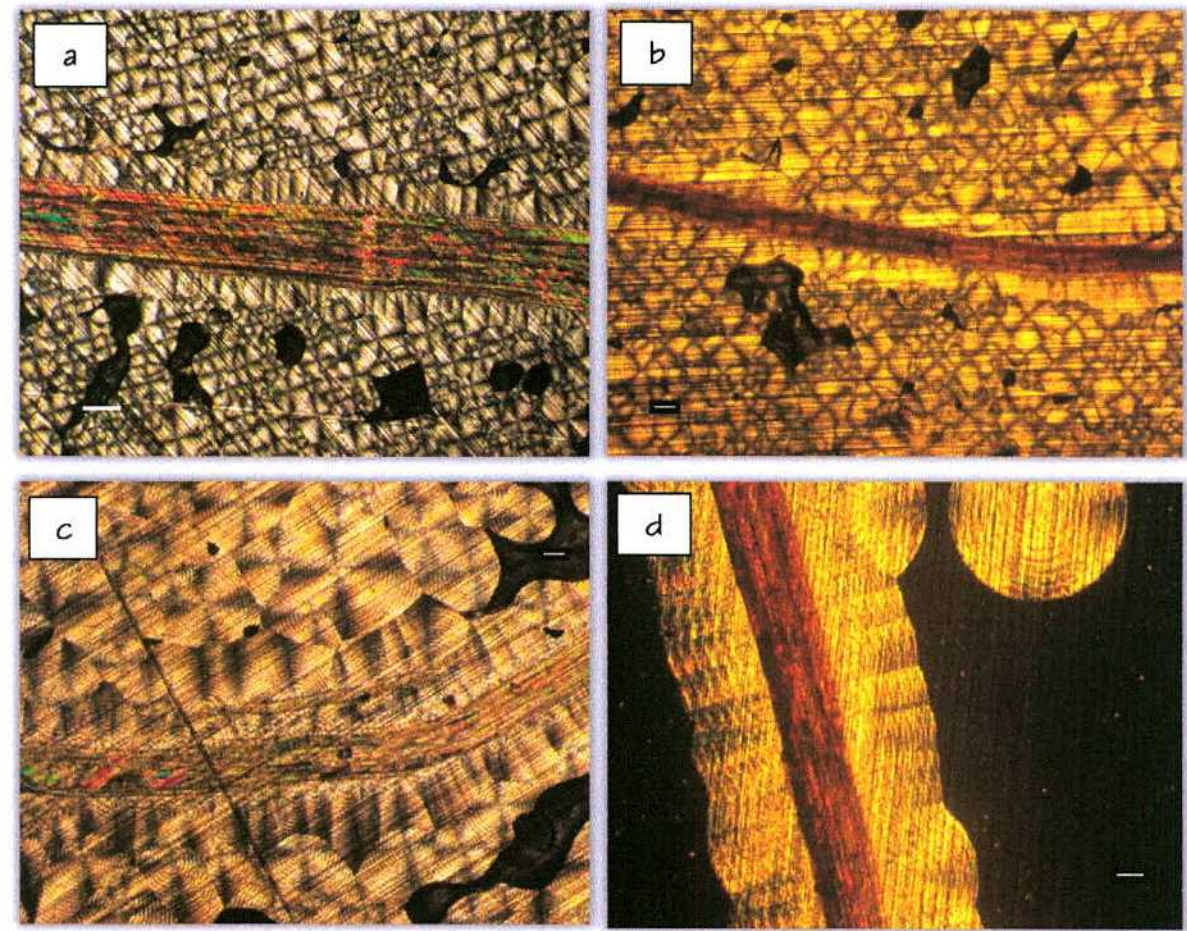
Cabe mencionar que, en el rango de temperaturas estudiadas (50-90°C), no fue posible observar esferulitas con el microscopio óptico de luz polarizada en el caso de la muestras de PHB/PCL cristalizadas isotérmicamente.

5.1.2 Morfología de la zona transcristalina

También en este caso se ha podido observar que tanto bajo condiciones de cristalización isotérmica como no isotérmica el tamaño y la morfología de la interfase transcristalina dependen fuertemente de la temperatura de cristalización.

Las Figuras 5.6a-f muestran la zona transcristalina desarrollada en muestras de PHBV con fibra de cáñamo, cristalizadas a diferentes temperaturas de cristalización isotérmica. La morfología de las esferulitas que crecen desde los sitios de nucleación sobre la fibra es muy similar a las de aquellas que crecen en el seno del polímero, coincidiendo en espesor de bandas y tamaño.

Además, se determinó experimentalmente que para temperaturas de cristalización superiores a aproximadamente 100°C no se desarrolla zona transcristalina (Fig. 5.6f). Además, se pudo notar que a medida que aumentaba la T_c disminuía el número de núcleos que crecía sobre la fibra.



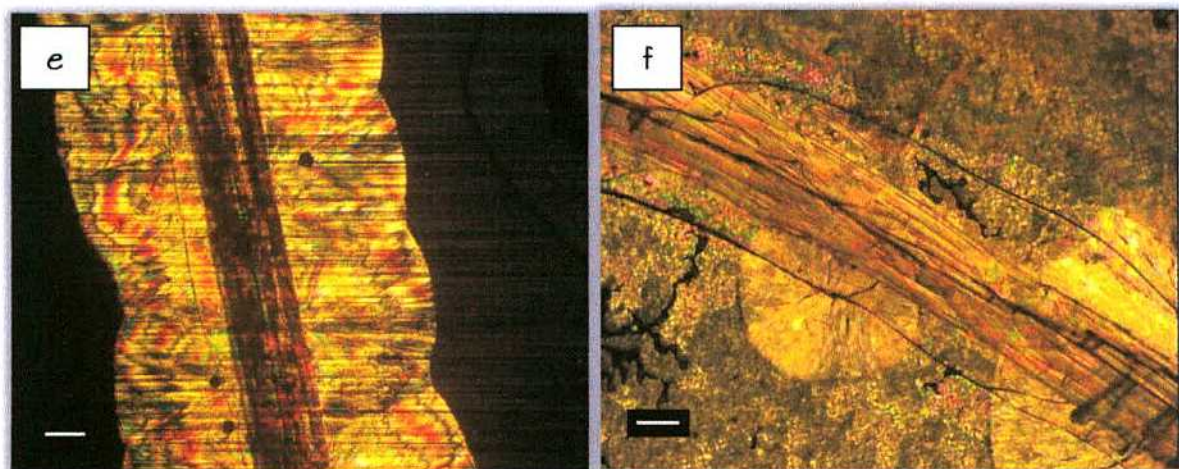


Figura 5.6 Morfología desarrollada en muestras de PHBV con fibra de cáñamo cristalizadas isotérmicamente a (a) 50°C, (b) 60°C, (c) 70°C, (d) 80°C, (e) 90°C y f) 100°C. La barra indica 100µm.

La existencia de una temperatura de cristalización máxima a partir de la cual no se desarrolla zona transcristalina también fue observada en otros trabajos [4,5,6], sin evidenciar preferencia por cristalizar sobre la fibra o en el seno del polímero.

Aunque en general el espesor de la ZTC no fue uniforme, se pudo establecer una relación entre éste y la T_C isotérmica. La Figura 5.7 muestra el espesor promedio de la ZTC (sólo un espesor lateral) en función de la T_C . Si bien los valores son diferentes a los encontrados para los radios de esferulitas del seno del polímero es evidente que ambos siguen la misma tendencia. Para facilitar la comparación, la variación de los radios de esferulitas del seno del polímero en función de T_C también se reproduce en la Figura 5.7.

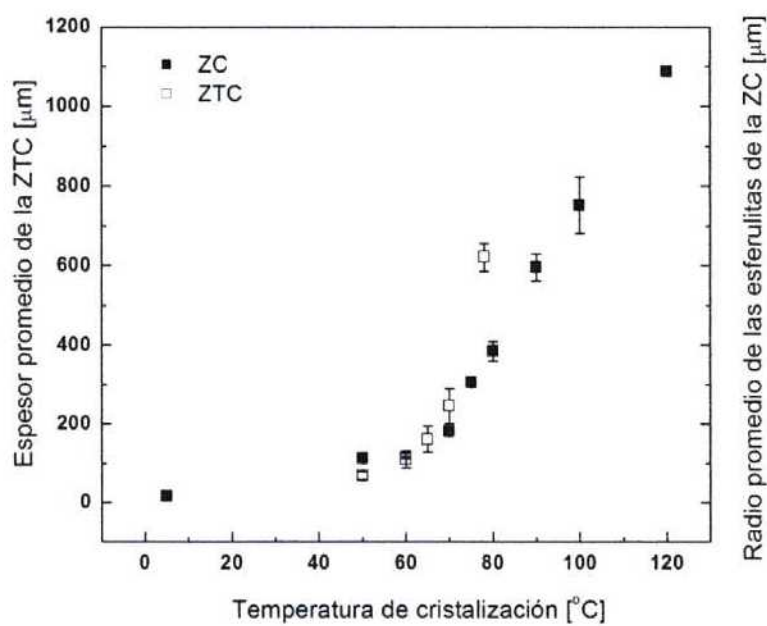
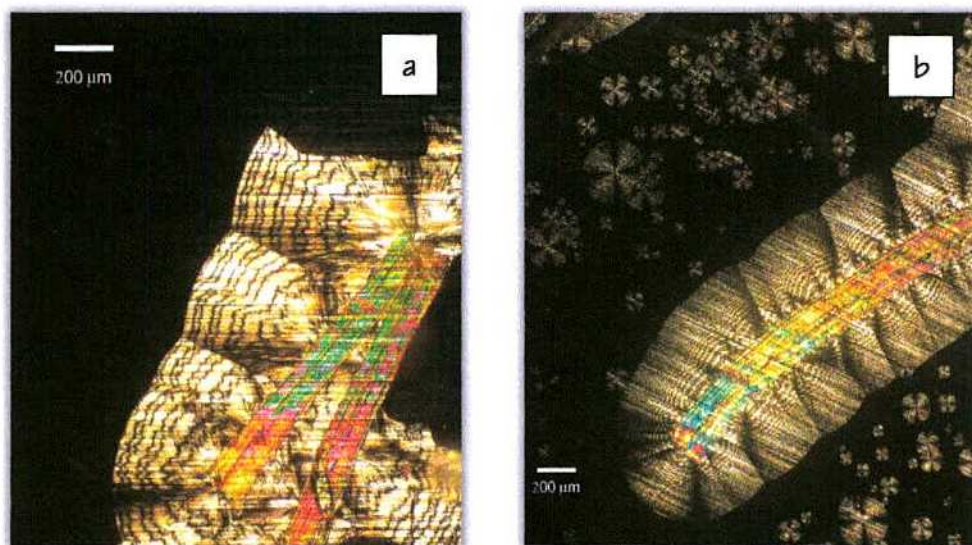


Figura 5.7 Variación del (■) espesor promedio de la ZTC y del (□) radio de las esferulitas del seno del polímero en función de la temperatura de cristalización isotérmica.

Aunque los valores del espesor promedio de la ZTC y de los radios de esferulitas del seno del polímero en función de la T_c son cuantitativamente distintos, es evidente que ambos siguen la misma tendencia. Si bien el paso de crecimiento en ambos mecanismos de cristalización sucede a la misma velocidad, exhiben una velocidad de nucleación diferente, la cual es responsable de la formación de una cantidad detectable de ZTC. Como el crecimiento de la ZTC terminará al chocar contra las esferulitas del seno del polímero y ambas crecen a la misma velocidad, lo que principalmente determinará su espesor será la habilidad de nucleación de la fibra. Así, mientras la fibra tenga más capacidad de inducir la nucleación sobre su superficie, menor será el tiempo de inducción en comparación con el seno del polímero, provocando que la ZTC comience a crecer antes que las esferulitas y tenga más tiempo para desarrollarse.

Al analizar la morfología de la ZTC desarrollada bajo condiciones de cristalización no isotérmica, disminuyendo la temperatura de las muestras a velocidad de enfriamiento constante, se observó que la misma presentó características muy similares a las esferulitas cristalizadas en el seno del fundido (Fig. 5.8). El número de núcleos sobre la fibra aumentó mientras mayor fue la velocidad de enfriamiento, exhibiendo menor espesor de ZTC y mayor número de esferulitas pequeñas en el seno del polímero. Por otro lado, a menor velocidad de enfriamiento la fibra tuvo menor cantidad de núcleos pero más tiempo para desarrollarse, por lo que exhibieron bandas de distinto espesor bien definidas y un espesor considerable, sin presencia de esferulitas en el seno del polímero.



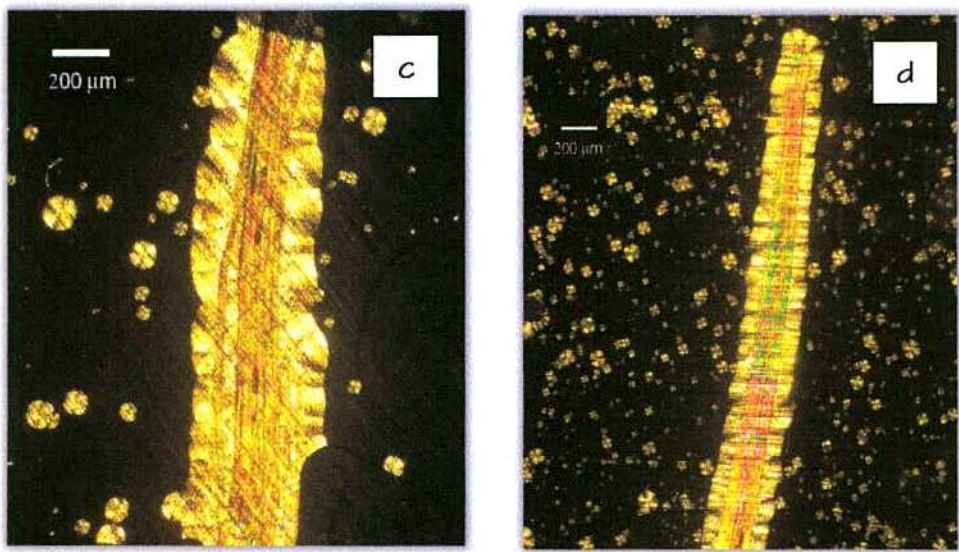


Figura 5.8 Morfología desarrollada en muestras de PHBV con fibra de cáñamo cristalizadas no isotérmicamente con velocidad de enfriamiento de (a) 2°C/min, (b) 4°C/min, (c) 10°C/min y (d) 20°C/min.

Además de analizar la morfología de muestras enfriadas a velocidades controladas, se observó qué sucedía cuando se disminuía la temperatura rápidamente desde el fundido por dos vías: 1) templado a 0°C y luego se lo llevaba a temperatura ambiente o 2) hasta temperatura ambiente por convección no forzada en aire. La Figura 5.9 muestra que cuando el PHBV con fibra de cáñamo cristaliza en aire se forma una zona transcristalina muy fina y bastante uniforme. Asimismo, se observan muchas esferulitas en el seno del polímero de tamaño variable, predominando aquellas más pequeñas. Al compararla con la morfología de las muestras enfriadas a velocidades controladas se puede ver que tiene mayor similitud con aquella enfriada a mayor velocidad, sin embargo tanto el espesor de la ZTC como el tamaño de las esferulitas es menor, sugiriendo que por convección la velocidad de enfriamiento es apreciablemente mayor que 20°C/min.



Figura 5.9 Morfología desarrollada en muestras de PHBV con fibra de cáñamo cristalizadas en aire.

En el caso de las muestras enfriadas en agua a 0°C y luego cristalizadas a temperatura ambiente se puede ver que inmediatamente después de ser fundida y sumergidas en agua (Fig. 5.10a) sólo se observa que el polímero está amorfo, ya que no se visualizan las esferulitas birrefringentes. Después que las mismas muestras han estado almacenadas durante 24 hs a temperatura ambiente, se observa con el microscopio óptico de luz polarizada que el PHBV ha cristalizado (Fig. 5.10b), pero no se ha desarrollado zona transcristalina alrededor de la fibra de cáñamo.

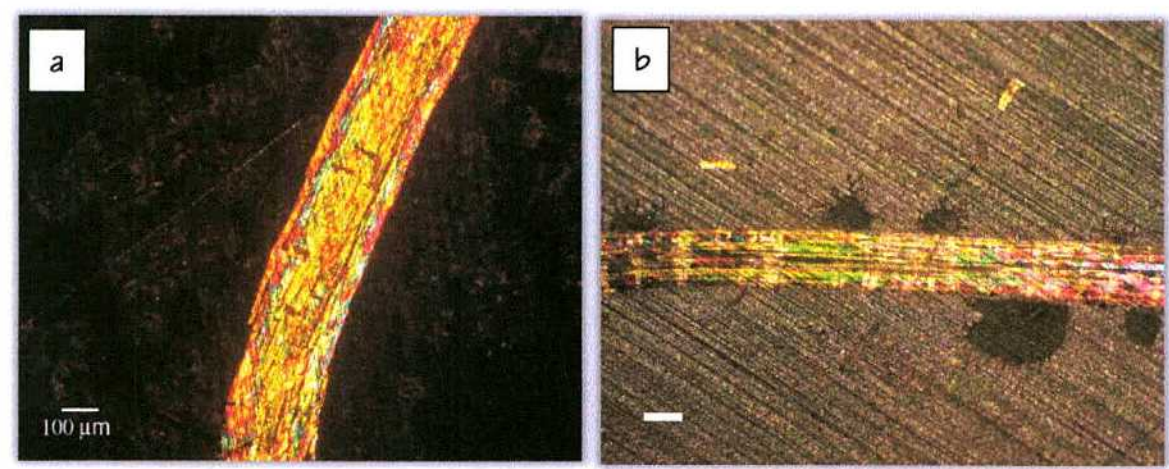


Figura 5.10 Morfología desarrollada en muestras de PHBV con fibra de cáñamo cristalizadas en agua a 0°C, (a) inmediatamente y (b) 24hs después del enfriamiento. La barra indica 100µm.

Además de enfriamientos controlados, también resultó útil comparar las morfologías de la ZTC desarrollada fundiendo las muestras durante 10 minutos y luego enfriándolas: 1) en aire hasta temperatura ambiente, ó 2) en agua a 0°C por algunos minutos y luego llevándola a temperatura ambiente. Aparentemente, al enfriar la muestra a 0°C desde la temperatura de fundido y luego llevarla a temperatura ambiente para cristalizar, el tiempo de inducción sobre la fibra es muy reducido y la velocidad de nucleación es muy alta en el seno del polímero comparado con la superficie de la fibra, por lo que el tiempo no es suficiente para que se desarrolle un espesor detectable de ZTC. No ocurre lo mismo en el caso de enfriamiento en aire donde la velocidad de enfriamiento alcanzada fue suficiente para permitir su desarrollo.

5.2 CINÉTICA DE CRISTALIZACIÓN

Resulta útil estudiar la cinética de cristalización del sistema PHBV-fibra de cáñamo, ya que las propiedades finales del compuesto van a depender del proceso de cristalización y de la cristalinidad de la matriz. Se puede estudiar la cinética de cristalización de la ZTC en condiciones isotérmicas y no isotérmicas. En este trabajo se han examinado ambas situaciones.

A partir de los datos experimentales de cristalización isotérmica se obtuvieron las velocidades de crecimiento y nucleación de las esferulitas sobre la fibra, con el objeto de caracterizar termodinámicamente la interfase desarrollada entre la fibra y la matriz. Estos datos permitieron el cálculo de la diferencia de energía libre superficial $\Delta\sigma$ asociada a la formación de la ZTC, útiles para conocer la habilidad de nucleación de las fibras de cáñamo utilizadas [6]. Así, comparando el valor de $\Delta\sigma$ en la superficie de la fibra con la energía libre superficial lateral σ en el seno del polímero se puede caracterizar cuantitativamente la habilidad de la fibra para promover la formación de zona transcristalina en la región de interfase fibra/matriz.

Por otro lado, los ensayos de cristalización no isotérmica dieron información sobre el proceso de cristalización global del sistema y ofrecieron la posibilidad de deducir la energía de activación de la cristalización en la zona transcristalina y en la región cristalina.

5.2.1 Isotérmica

5.2.1.1 Nucleación

Con la metodología descrita en la Sección 4.3.1, se recogieron datos de densidad de nucleación de las esferulitas de PHBV sobre la fibra de cáñamo en función del tiempo de cristalización, para distintas T_c (cristalización isotérmica). Fue posible ajustar los datos experimentales por medio de la ley de Avrami con los siguientes parámetros: el valor asintótico de la densidad de nucleación de esferulitas sobre la fibra (N_∞), la velocidad de nucleación de las esferulitas sobre la fibra (I) y, en ciertas ocasiones el tiempo de inducción (t_i), dado por la abscisa al origen de la regresión lineal. La Figura 5.11 ilustra estos parámetros, para el caso de una muestra cristalizada isotérmicamente a 80°C.

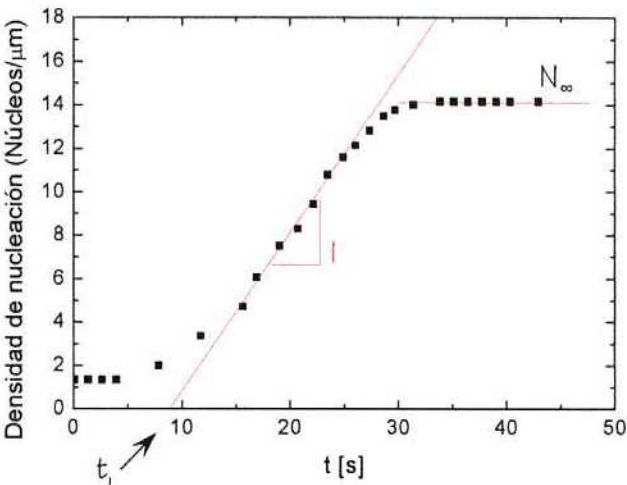


Figura 5.11 Densidad de núcleos sobre la fibra de cáñamo de una muestra con matriz de PHBV en función del tiempo, cristalizada isotérmicamente a 80°C. N_∞ : densidad de núcleos; I : velocidad de nucleación; t_i : tiempo de inducción.

La tabla 5.1 resume los valores de la velocidad de nucleación I y de la densidad de nucleación de saturación N_{∞} , obtenidos al ajustar los datos de los procesos de cristalización isotérmica con la ley de Avrami para todas las temperaturas de cristalización isotérmica estudiadas.

Tabla 5.1. Velocidad de nucleación y densidad de saturación de los núcleos de PHBV sobre la fibra de cáñamo, para distintas temperaturas de cristalización isotérmica.

$T_c (^{\circ}C)$	$I \left(\frac{\text{núcleos}}{\mu m.s} \right)$	$N_{\infty} \left(\frac{\text{núcleos}}{\mu m} \right)$
74	0.87 ± 0.02	17.0 ± 1.0
78	0.69 ± 0.08	14.5 ± 0.5
80	1.12 ± 0.05	16.0 ± 1.0
84	0.40 ± 0.05	12.0 ± 1.0
87	0.16 ± 0.04	6.5 ± 0.5

Sin embargo, no fue posible obtener el tiempo de inducción en todos los procesos de cristalización isotérmica estudiados, debido a los efectos térmicos transitorios existentes al trasladar la muestra de la prensa calefaccionada a la platina termostatzada.

Según la teoría de Hoffman y Lauritzen la velocidad de nucleación heterogénea de moléculas poliméricas I esta dada por la siguiente ecuación [7,8]:

$$\ln I = \ln I_0 - \frac{U^*}{R(T_c - T_{\infty})} - \frac{16\sigma\sigma_e\Delta\sigma T_m^{*2}}{kT_c(\Delta T\Delta h_f f)^2}$$

(1)

donde

- I_0 : constante
- U^* : energía de activación para el transporte de las moléculas al frente de crecimiento [J.mol⁻¹]
- R : constante universal de los gases [J.mol⁻¹.K⁻¹]
- T_c : temperatura de cristalización [K]
- T_{∞} : temperatura debajo de la cual las moléculas se vuelven inmóviles [K]
- T_m° : temperatura de fusión de equilibrio absoluta del PHBV [K]
- $\Delta T = (T_m^{\circ} - T)$: grado de subenfriamiento [K]
- σ : energía libre superficial lateral [J.m⁻²]
- σ_e : energía libre superficial plegada [J.m⁻²]
- $\Delta\sigma$: diferencia de energía libre superficial [J.m⁻²]
- k : constante de Boltzamnn [J.K⁻¹]
- Δh_f : calor de fusión por unidad de volumen del PHBV [J/m³]
- $f = 2T_c/(T_m^{\circ} + T_c)$: factor de corrección

$\Delta\sigma$, la cual figura en el numerador de uno de los términos de la ecuación 1, es igual a la energía libre superficial lateral (σ) más la energía libre interfacial entre el cristal polimérico y la superficie heterogénea (σ_{cs}) menos la energía libre interfacial entre el polímero fundido y la superficie heterogénea (σ_{re}) [9]. Cuando la nucleación es homogénea $\sigma_{re}=0$, $\sigma_{cs}=\sigma$ por lo

que $\Delta\sigma=2\sigma$. Ahora, si hubiese un sustrato y éste fuera energéticamente neutro respecto al fundido y al cristal de PHBV, es decir si $\sigma_{\text{res}}=\sigma_{\text{cs}}$, entonces $\Delta\sigma=\sigma$ correspondiendo a la mitad de la diferencia de energía libre que para la nucleación homogénea. Por otro lado, mientras más similar sea la superficie heterogénea a la superficie del cristal, mayor será la tendencia de σ_{res} a σ y de σ_{cs} a cero y así $\Delta\sigma$ se volverá menor. Por ello, si el sustrato heterogéneo, es decir la fibra, promoviera la nucleación transcristalina entonces $\Delta\sigma<\sigma$. Así, conociendo los valores de estas energías libres será posible cuantificar la habilidad de la fibra para nuclear y promover el desarrollo de la zona transcristalina. Para ello, con los datos experimentales obtenidos relacionados por la ecuación 1, se grafica $\ln I + \frac{U^*}{R(T_c - T_\infty)}$ vs. $\frac{1}{T_c(\Delta T f)^2}$, tal como se muestra en la Figura 5.12. Los parámetros termodinámicos para el PHBV considerados en este caso y obtenidos de bibliografía fueron $U^*=10.25\text{kJ/mol}$ y $T_\infty=225\text{K}$ [3,8].

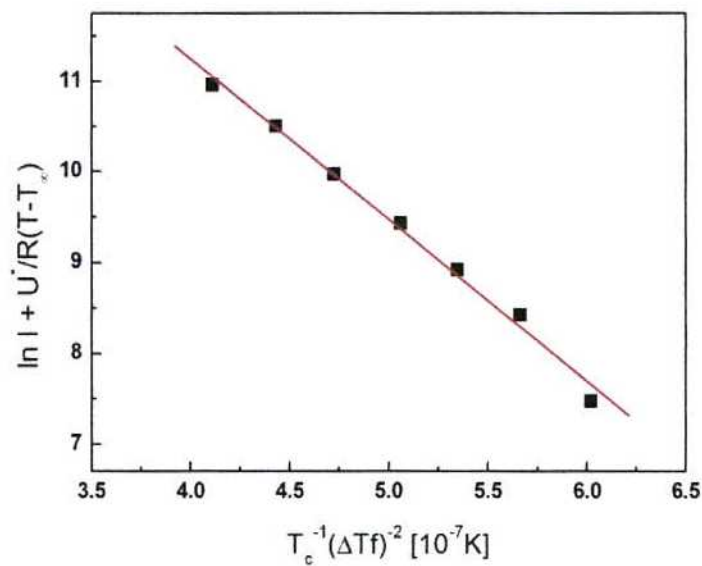


Figura 5.12 Análisis de los datos de velocidad de nucleación obtenidos a diferentes temperatura de cristalización isotérmica según la ecuación 1.

El gráfico demuestra que la ecuación 1 es adecuada para representar los datos experimentales obtenidos de la velocidad de nucleación del PHBV sobre la fibra de cáñamo al seguir una regresión lineal. De la pendiente de la misma $\left(\frac{16\sigma\sigma_e\Delta\sigma T_m^2}{k\Delta h_f^2}\right)$ se puede obtener el producto $\sigma\sigma_e\Delta\sigma$, tomando el valor de bibliografía $\Delta h_f=1.65 \times 10^8 \text{J/m}^3$ [3] y calculando T_m° para el PHB-12%HV por medio de la ecuación de Flory [10]

$$\frac{1}{T_m^o(PHB)} - \frac{1}{T_m^o(PHBV)} = \frac{-R \ln(X_b)}{\Delta H_u}$$

(2)

donde $\Delta H_u=6655\text{J/mol}$ es la entalpia de fusión por mol de unidades repetitivas, $T_m^o(PHB)=461\text{K}$ [3] es la temperatura de fusión de equilibrio del PHB y $X_b=0.902$ es la fracción molar de HB en el copolímero. Con estos valores y la ecuación 2 la temperatura de fusión de equilibrio del PHBV es $T_m^o=435\text{K}$. Con los datos precedentes se obtiene un valor de $\sigma\sigma_e\Delta\sigma=2.2 \times 10^{-6}(\text{J/m}^2)^3$.

5.2.1.2 Crecimiento

Mediante los experimentos de cristalización en condiciones isotérmicas a diferentes temperaturas, se estudiaron la velocidad de crecimiento de las esferulitas de la ZC y de la ZTC, con la intención de compararlas, ya que diversos trabajos han manifestado que ambas zonas crecen con la misma celeridad. Para ello, de las esferulitas del seno del polímero se midió la variación del radio promedio en función del tiempo y, para la ZTC se registró el espesor en función del tiempo. La Figura 5.13 muestra la variación del espesor de la ZTC y el radio promedio de las esferulitas en función del tiempo para la misma temperatura de cristalización isotérmica de 80°C .

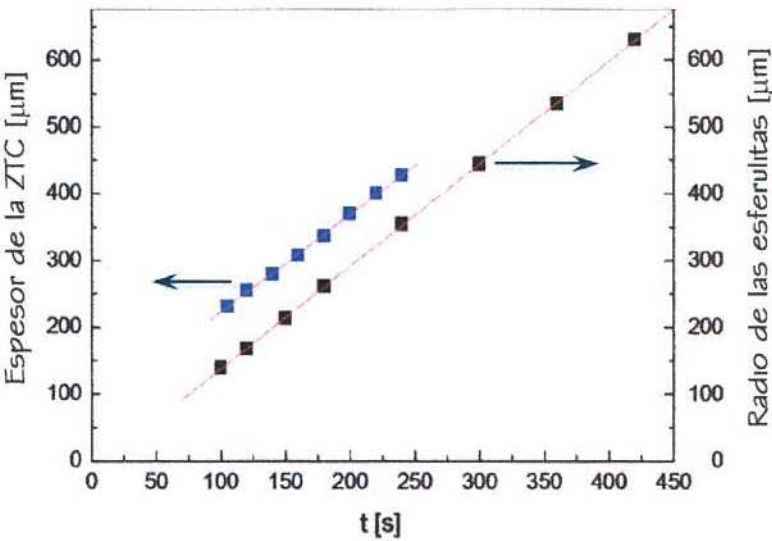


Figura 5.13 Variación del radio de esferulitas de PHBV y el espesor de la ZTC en función del tiempo de cristalización, ambas cristalizadas isotérmicamente a $T_c=80^{\circ}\text{C}$.

La Figura 5.14 muestra la velocidad de crecimiento en todo el rango de temperaturas estudiado, indicando que tanto las esferulitas del seno del polímero como las que crecen sobre la fibra formando la ZTC crecen a la misma velocidad. Estos resultados concuerdan con los observados en bibliografía, tanto para la matriz de PHBV [3,8] como para otros compuestos reforzados con fibra.

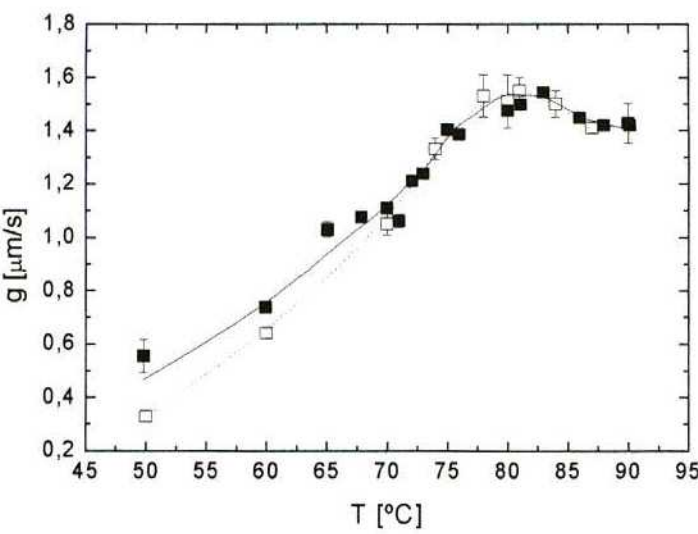


Figura 5.14 Velocidad de crecimiento de muestras de PHBV con y sin cáñamo, cristalizadas isotérmicamente a diferentes T_C . □: radio de las esferulitas del volumen; ■: espesor de la ZTC.

De la misma manera que para la velocidad de nucleación, la teoría que describe el proceso de cristalización polimérica tiene una expresión para la velocidad de crecimiento G de las esferulitas dada por la siguiente ecuación [7,8]:

$$G = G_0 e^{\left(\frac{U^*}{R(T_c - T_\infty)} \right)} e^{\left(\frac{\beta b \sigma \sigma_e T_m^0}{k T_c (T_m^0 - T_c) \Delta h_f f} \right)}$$

(3)

donde

- G_0 : constante
- U^* : energía de activación para el transporte de las moléculas a frente de crecimiento [J.mol⁻¹]
- R : constante universal de los gases [J.mol⁻¹.K⁻¹]
- T_c : temperatura de cristalización [K]
- T_∞ : temperatura debajo de la cual las moléculas se vuelven inmóviles [K]
- T_m^0 : temperatura de fusión de equilibrio absoluta del PHBV [K]
- σ : energía libre superficial lateral [J.m⁻²]
- σ_e : energía libre superficial plegada [J.m⁻²]
- k : constante de Boltzmann [J.K⁻¹]
- Δh_f : calor de fusión por unidad de volumen del PHBV [J/m³]
- $f = 2T_c / (T_m^0 + T_c)$: factor de corrección

Con la objeto de ajustar los datos experimentales de velocidad de crecimiento de la ZTC con la ecuación 3, se grafica $\ln(G) + \frac{U^*}{R(T_c - T_\infty)}$ vs. $\frac{1}{T_c(T_m^0 - T_c)f}$. Como los datos experimentales coinciden con la curva lineal teórica, tal como lo muestra la Figura 5.15, efectivamente esta ecuación es apropiada para representar los datos experimentales.

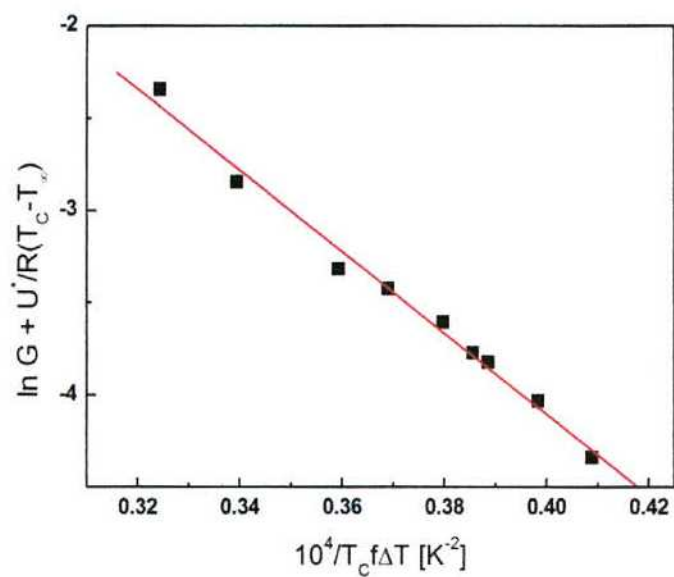


Figura 5.15 Análisis de los datos de velocidad de crecimiento obtenidos a diferentes temperatura de cristalización isotérmica según la ecuación 3.

En este caso, la pendiente de la curva $\left(\frac{\beta b \sigma \sigma_e T_m^0}{k \Delta h_f}\right)$ permite conocer el valor del producto $\sigma \sigma_e$, tomando el valor de espesor molecular de la celda unitaria del PHBV como $b=5.76 \times 10^{-10}m$, medido por WAXS, el valor de T_m^0 calculado previamente y Δh_f tomado de bibliografía. Por otra parte, dependiendo del régimen de crecimiento de los cristales definidos por Hoffman, la constante β toma el valor 4 si el régimen es I o III y es igual a 2 si se trata del régimen II. Organ et al. [3] ha demostrado que para $T_c < 400K$ ($130^{\circ}C$) el régimen es III, y como los experimentos se realizaron en este rango de temperaturas se asume el valor de $\beta=4$. Con estos datos el valor del producto $\sigma \sigma_e= 5 \times 10^{-4}(J/m^2)^2$.

Con los valores obtenidos de $\sigma \sigma_e \Delta \sigma$ utilizando los datos experimentales en condiciones isotérmicas de la velocidad de nucleación del PHBV sobre la fibra de cáñamo y de $\sigma \sigma_e$ calculado a partir de la velocidad de crecimiento de la ZTC también en condiciones isotérmicas, la diferencia de energía libre superficial asociada a la formación de la ZTC es $\Delta \sigma=4.4 \times 10^{-3}J/m^2$.

Como la energía libre superficial lateral de los cristales no depende de la fibra y es igual en la zona cristalina que en la tanscristalina, es posible comparar el valor de $\sigma=5.1 \times 10^{-3} J/m^2$ publicado en bibliografía [3] con el valor de $\Delta \sigma$ aquí calculado. Se ve que $\Delta \sigma<\sigma$, indicando que la fibra de cáñamo contribuye a la formación de la zona transcristalina como interfase fibra/matriz.

Como el PHBV tiene su estructura y propiedades termomecánicas similares al polipropileno isotáctico (iPP) resulta útil comparar la habilidad de nucleación de las fibras de

cáñamo en la matriz de PHBV con otros sistemas de matriz de iPP con diferentes fibras sintéticas. La tabla 5.2 muestra los valores de $\Delta\sigma$ para los diferentes sistemas.

Tabla 5.2. Valores de la diferencia de energía libre interfacial para diferentes sistemas fibra/matriz.

Matriz polimérica	Fibra	$\Delta\sigma$ [erg/cm ²]	Referencia
PHBV	cáñamo	4.4 ± 0.5	este trabajo
iPP	polietilentereftalato (PET (R-102))	5.87 ± 0.54	[6]
iPP	aramida (Kevlar 49)	3.35 ± 0.24	[6]
iPP	carbono de alto módulo (HMCf)	1.14 ± 0.25	[10]
iPP	politetrafluoretileno (PTFE)	0.75 ± 0.12	[11]

5.2.2 A velocidad de enfriamiento constante

Los ensayos de cristalización en condiciones no isotérmicas permiten conocer el proceso de cristalización global del sistema en estudio. La variación de la intensidad de luz depolarizada en función del tiempo o la temperatura está relacionada con el proceso de cristalización de la muestra. En efecto, si la luz proveniente de la fuente del microscopio óptico pasa a través de un polarizador lineal antes de incidir sobre una muestra de PHBV fundida (amorfa), y luego el haz reflejado pasa por otro polarizador lineal orientado a 90°C respecto al primero (analizador), la intensidad de luz que atraviesa el polarizador será mínima. A medida que el PHBV cristaliza, se van formando esferulitas que, debido a su birrefringencia, depolarizan la luz que incide sobre ellas proveniente del polarizador. Esta luz que pierde polarización atraviesa el analizador, donde por interferencia constructiva y destructiva de los rayos ordinario y extraordinario del material birrefringente, se recombinan. Así, la intensidad de luz colectada en el ocular se incrementa con la cantidad de material que haya cristalizado.

En general se asume que la intensidad de luz es proporcional a la fracción de material cristalizado, siempre que el espesor de la muestra sea pequeño comparado con el tamaño de las esferulitas [12]. La Figura 5.16 muestra los resultados de los experimentos realizados tanto para la zona cristalina como para la zona transcristalina, donde se mide la variación de la intensidad de luz depolarizada en función de la temperatura, para muestras enfriadas a distintas velocidades de enfriamiento constante.

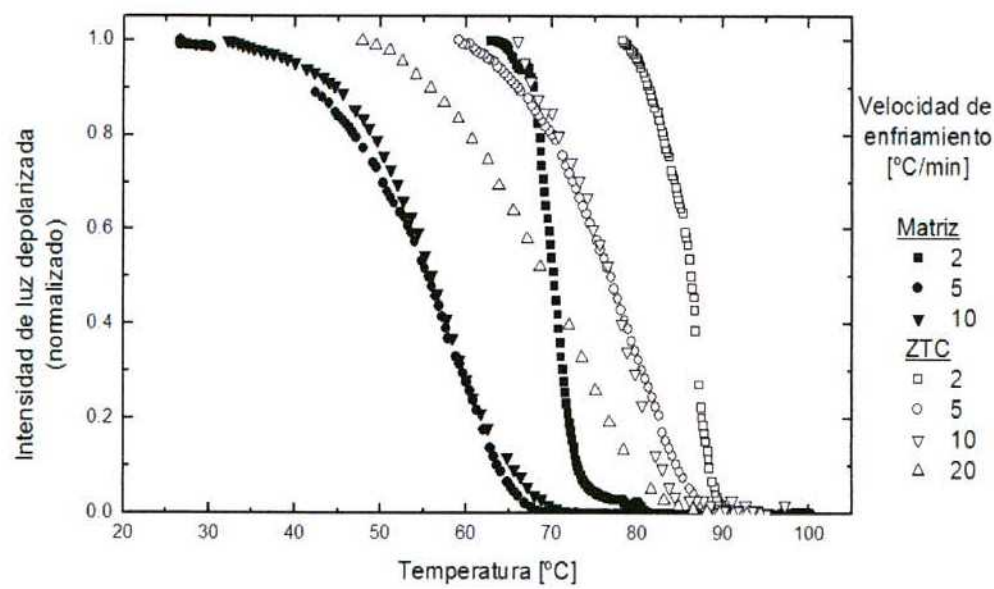


Figura 5.16 Variación de la intensidad de luz depolarizada que atraviesa la ZC y la ZTC en función de la temperatura, a distintas velocidades de enfriamiento.

A partir de estos datos experimentales es posible obtener la velocidad máxima del proceso de cristalización global, identificada como el punto de inflexión de la pendiente de la curva de variación de intensidad de luz depolarizada en función de la temperatura. La tabla 5.3 resume las temperaturas a las cuales se observa la máxima velocidad del proceso de cristalización global para distintas velocidades de enfriamiento constante.

Tabla 5.3. Temperatura a la cual se mide la velocidad máxima del proceso de cristalización global de muestras de PHBV con y sin fibra de cáñamo, para distintas velocidades de enfriamiento.

Velocidad de enfriamiento (°C/min)	Zona cristalina (°C)	Zona transcristalina (°C)
2	69.5 ± 2.0	86.7 ± 4.0
5	57.0 ± 2.1	80.3 ± 1.7
10	57.0 ± 4.4	79.1 ± 1.0
20	---	73.0 ± 5.5

Estos experimentos realizados en condiciones no isotérmicas permitieron calcular la energía de activación (E_a) de ambas zonas, cristalina y transcristalina. Una manera de conocer la E_a es conociendo la dependencia del tiempo de inducción (t_i) con la temperatura [9]. Como generalmente resulta difícil obtener este parámetro a partir de procesos isotérmicos, una forma alternativa de hacerlo es mediante estudios de cristalización no isotérmica. De hecho, experimentalmente en los estudios realizados de cristalización isotérmica ha resultado difícil poder determinar t_i debido a los efectos térmicos transitorios al trasladar la muestra de la prensa cuya temperatura era la de fundido a la platina calefaccionada fijada en T_c . Así, con los resultados de estudios de cristalización no isotérmica de variación de la intensidad de luz depolarizada en función de la temperatura a diferentes velocidades de enfriamiento se

obtuvieron datos que permitieron calcular la energía de activación de las zonas cristalina y transcristalina.

Relacionando los datos experimentales obtenidos de temperatura de la máxima velocidad de cristalización y de la velocidad de enfriamiento mediante la ecuación 4 fue posible calcular E_a [13].

$$\ln \dot{Q} = \frac{1.52E_a}{RT^*}$$

(4)

donde

- E_a : energía de activación de cristalización [J/mol]
- $\dot{Q}$: velocidad de enfriamiento [K⁻¹/s]
- R: constante universal de los gases [J.mol⁻¹.K⁻¹]
- T^* : temperatura de la máxima velocidad de cristalización [K]

Así, se graficó $1/T^*$ en función de $\ln \dot{Q}$ para cada velocidad de enfriamiento y temperatura de máxima velocidad de cristalización obtenidas de la ZC y ZTC. La Figura 5.17 muestra los datos experimentales, que pueden aproximarse por una relación lineal donde el inverso de la pendiente da el valor de la energía de activación de 95kJ/mol en la zona cristalina y 175kJ/mol en la zona transcristalina. Es razonable observar una mayor energía de activación para la cristalización de la ZTC que para la ZC debido al mayor grado de ordenamiento de la primera zona.

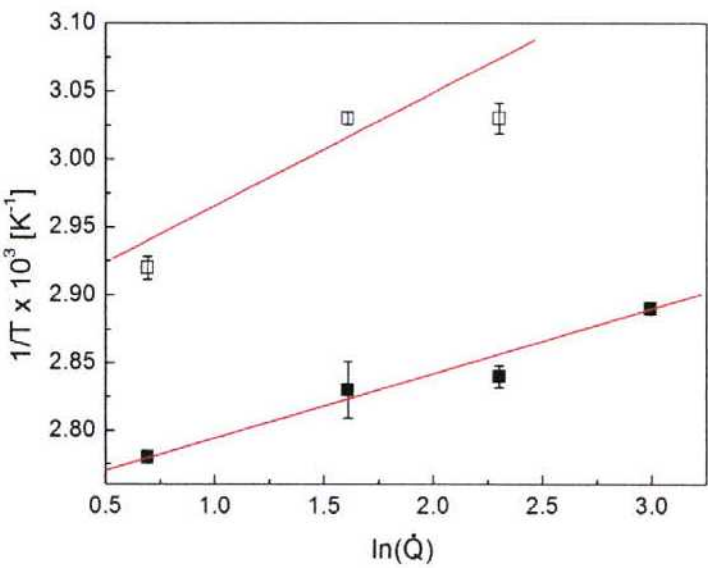


Figura 5.17 Relación entre el inverso de la temperatura máxima de cristalización y el logaritmo de la velocidad de enfriamiento. □: zona transcristalina; ■: zona cristalina.

Estos resultados se asemejan a los encontrados por Peng et al. [8], quienes establecieron que la energía de activación para PHB 8% de HV fue de 110±14kJ/mol,

mayor que el PHB, indicando una menor habilidad para cristalizar por parte del PHBV, probablemente debido al mayor tamaño de las unidades de HV.

5.3 IRRADIACIÓN CON RAYOS γ

El gran interés suscitado en utilizar los PHAs en productos para aplicaciones médicas y como envases alimentarios generó la necesidad de ocuparse de la eliminación de la contaminación microbiana. Un método de esterilización de amplio uso industrial es la irradiación con rayos γ , el cual ha demostrado ser útil en la esterilización de alimentos aumentando la estabilidad en almacenamiento y la seguridad microbiológica [14]. Más aún, en varios países exportadores de productos orgánicos, este proceso ha sido incorporado dentro de la cadena productiva, evitando así el rechazo de los mismos en los mercados de destino. Este método permite irradiar los alimentos a granel o en sus envases para evitar contaminación posterior y, a diferencia de otras técnicas de conservación, no dejan ningún tipo de residuos como sucede en los procesos químicos.

Al analizar la interacción de la radiación con los polímeros se vio que en general, en presencia de oxígeno, produce formación de productos de radiólisis (H_2 , CH_4 , CO_2 , CO , H_2O) así como la simultánea rotura y entrecruzamiento de cadenas poliméricas. Estos procesos dependen de la dosis, la tasa de dosis, la temperatura, la presión parcial de oxígeno y la estructura, cristalinidad y espesor del polímero. La rotura de las cadenas ocurre preferencialmente en las regiones amorfas, reduce la cristalinidad, deteriora las propiedades mecánicas pero incrementa la velocidad de biodegradación [15]. El entrecruzamiento en cambio, provoca la formación de una red macroscópica y, en su justa medida, resulta en una deseable baja permeabilidad y mejora de las propiedades mecánicas del material para envases flexibles [16].

Debido a las ventajas que ofrece la irradiación γ en procesos de esterilización y conservación, el objetivo de esta parte del trabajo fue el de estudiar la variación de la cristalinidad, propiedades térmicas, peso molecular y propiedades mecánicas del PHB, PHBV y PHB/PCL en función de la dosis de radiación γ absorbida, en muestras poliméricas irradiadas con rayos γ provenientes de una fuente de ^{60}Co , a una tasa de dosis constante, en aire y a temperatura ambiente. Según cómo cambien las propiedades antes mencionadas será posible definir si el material, luego de la irradiación, sigue siendo apto para la aplicación a la cual estaba originalmente destinada. La radiación γ es ampliamente utilizada para irradiar alimentos, envases y productos ya sea como técnica de esterilización o como método físico

de conservación. Debido a ello, resulta necesario evaluar cómo se comporta el material y qué propiedades exhibe luego de someterse a distintas dosis de irradiación.

5.3.1 Cristalinidad

5.3.1.1 WAXS - Difracción de rayos X de gran ángulo

Los polímeros nunca son 100% cristalinos porque las cadenas contienen defectos y la cristalización es muy dependiente de la velocidad de enfriamiento debido a la alta viscosidad y la baja velocidad de transporte de las moléculas cuando están fundidas. Por ello, como los PHAs son polímeros semicristalinos, al cristalizar presentan zonas amorfas y cristalinas, donde la proporción de cada una de ellas está determinada por las condiciones de procesamiento y envejecimiento [8]. En general, para determinar el grado de cristalinidad en estos sistemas se utiliza un modelo de dos fases donde la muestra está compuesta por cristales y parte amorfa, sin regiones de organización intermedia.

En muestras poliméricas semicristalinas analizadas por WAXS, la dispersión de rayos X debida a la fase amorfa produce un espectro gaussiano al que se suman los picos correspondientes a la difracción generada en la fase cristalina. Relacionando el área total del espectro y el área de la curva gaussiana asociada a la componente amorfa se determina el porcentaje de cristalinidad ($w_{c,x}$), los cuales están consignados en la Tabla 5.4.

Tabla 5.4. Porcentaje de cristalinidad determinado por WAXS.

Dosis de irradiación (kGy)	Porcentaje de cristalinidad ($w_{c,x}\%$)		
	PHB	PHBV	PHB/PCL
0	70 ± 2	63 ± 2	52 ± 2
40	70 ± 2	69 ± 2	55 ± 2
80	72 ± 2	66 ± 2	55 ± 2
150	73 ± 2	66 ± 2	56 ± 2

La variación del porcentaje de cristalinidad de las muestras de PHB, PHBV y PHB/PCL con la dosis de radiación y absorbida no resulta estadísticamente significativa. Además se observa que, bajo las mismas condiciones de procesamiento, el PHB presenta mayores valores de cristalinidad, el copolímero un poco menor respecto a él y la mezcla con la PCL menor aún.

Tampoco se observaron nuevos picos de difracción al irradiar las muestras de PHB y PHBV en muestras fundidas y en polvo, indicando que la dosis de irradiación no provoca la

aparición de nuevas simetrías cristalinas. A modo de ejemplo, la Figura 5.18 muestra los resultados obtenidos para las muestras fundidas.

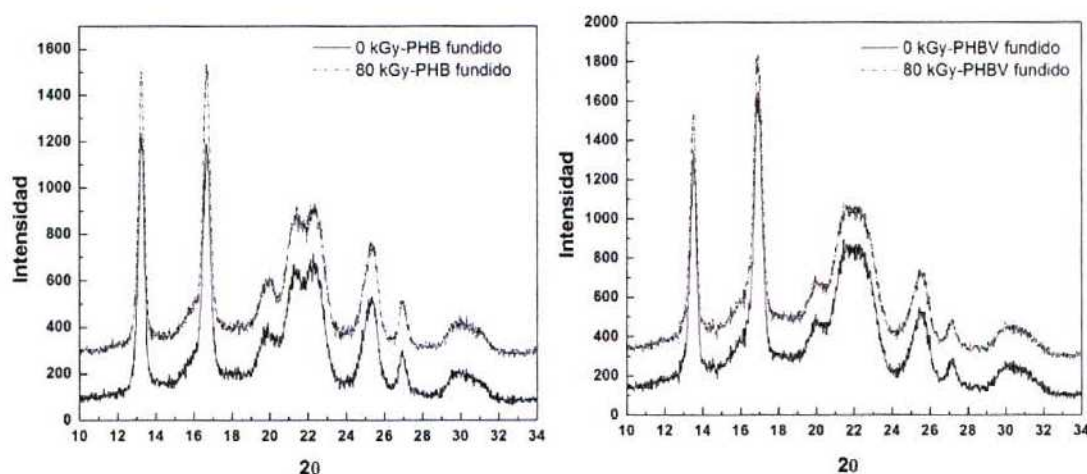


Figura 5.18 Picos de difracción de PHB y PHBV fundido sin irradiar y con una dosis absorbida de 80kGy.

Ambos resultados experimentales sugieren que en la interacción de la radiación y con los PHAs la zona cristalina no está esencialmente afectada. Esto también fue verificado por Mitomo et al. [17], quienes estudiaron los efectos de la irradiación con rayos γ en aire y en vacío del PHB y del copolímero PHB con 20mol% de unidades de HV. En dicho trabajo estableció un límite de dosis de 100kGy por debajo del cual ocurría rotura de cadenas principalmente en las regiones amorfas y recién a mayores dosis ($> 100\text{kGy}$) proseguía en las regiones cristalinas.

5.3.2 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier y reflectancia total atenuada

El objetivo de analizar las muestras de PHB, PHBV y PHB/PCL por medio de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier y reflectancia total atenuada (ATR-FTIR) fue saber si la irradiación y modificaba las frecuencias vibracionales características de las moléculas de estos polímeros. A modo comparativo, la Figura 5.19 muestra los espectros de ATR-FTIR de muestras de PHB, PHBV y PHB/PCL sin irradiar y después de haber absorbido una dosis de radiación γ de 80kGy. En la misma se puede apreciar que no se produjeron cambios significativos en las bandas de absorción del espectro. Más aún, este resultado concuerda con los espectros de muestras irradiadas de polímeros semicristalinos petroquímicos [18].

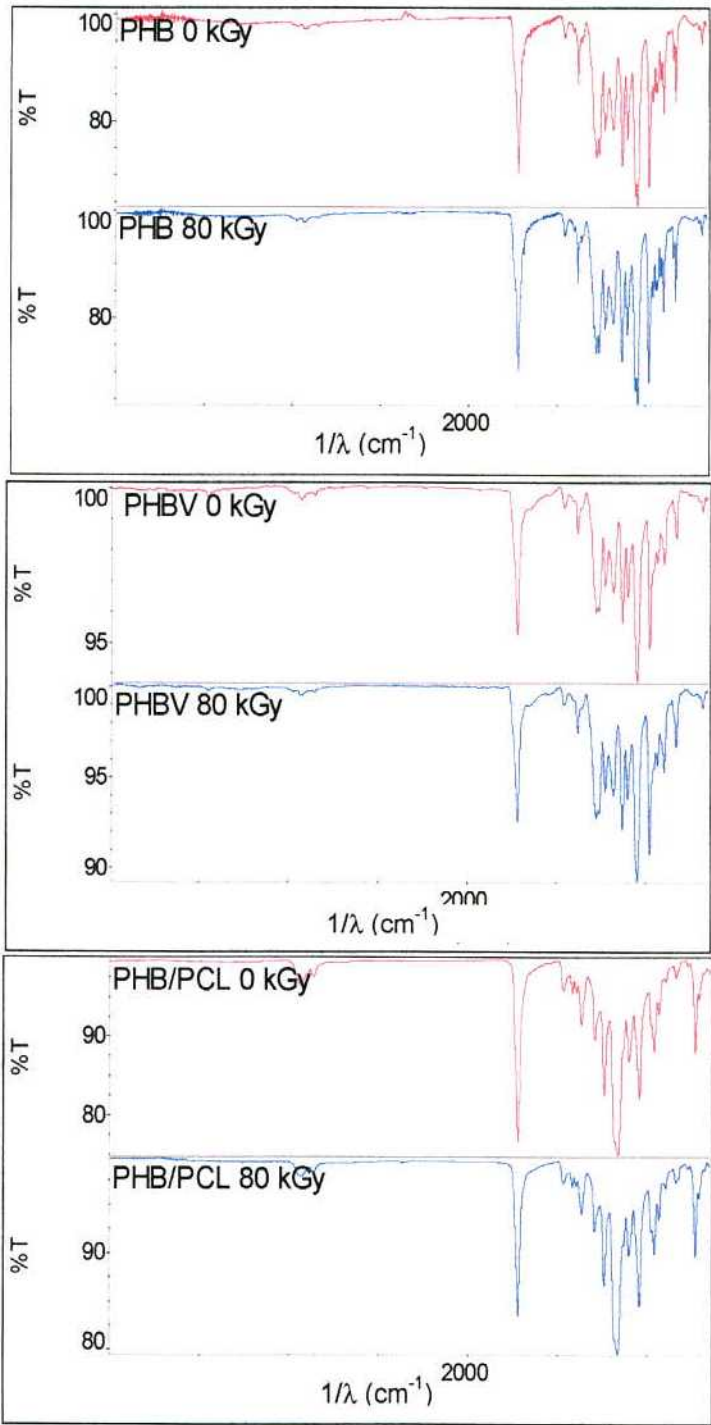


Figura 5.19 Espectro ATR-FTIR de muestras de PHB, PHBV y PHB/PCL sin irradiar (— 0kGy) y luego de absorber una dosis de 80kGy (— 80kGy).

5.3.3 Propiedades mecánicas

Se realizaron ensayos de tracción de muestras de los distintos polímeros en estudio sometidos a radiación y con el objeto de establecer el daño producido y su dependencia con la morfología de la muestra. Los valores de dosis absorbidas para muestras de PHB, PHBV y PHB/PCL fueron 10, 20, 40, 80 y 150 ó 179kGy.

Aunque las muestras de PHB y PHBV también fueron irradiadas a 150 y 179kGy, no pudieron ser sometidas a los ensayos de tracción pues tras recibir dichas dosis se volvieron sumamente frágiles y se quebraron. Este comportamiento no se observó en las muestras de PHB/PCL irradiadas a 179kGy, las que exhibieron un comportamiento mecánico muy similar a las muestras irradiadas a 80kGy. La Figura 5.20 muestra una fotografía donde es posible apreciar los fragmentos de una muestra de PHB irradiada hasta una dosis de 150kGy comparados con las muestras irradiadas a menores dosis, que mantuvieron su integridad al ser manipulados.

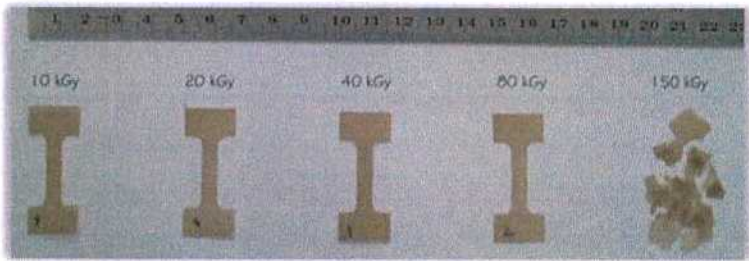


Figura 5.20 Muestras de PHB normalizadas para ensayos de tracción, irradiadas con diferentes dosis de radiación γ .

Mediante el ensayo de tracción se registró la carga necesaria para producir un determinado alargamiento a medida que la probeta fue traccionada a velocidad constante de $9 \times 10^{-4} s^{-1}$. Al normalizar las curvas obtenidas en función de la geometría de la probeta se obtuvieron curvas de tensión-deformación para las muestras de PHB, PHB/PCL y PHBV, presentadas en las Figuras 5.21, 5.22 y 5.23 respectivamente, según la dosis de radiación γ absorbida por la muestra. Los ensayos se realizaron a 30°C y los datos se normalizaron calculando la tensión y deformación ingenieril.

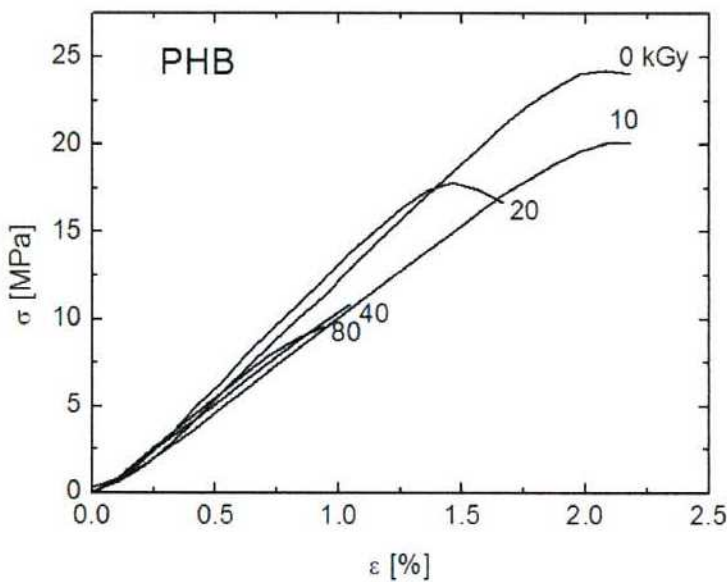


Figura 5.21 Curva tensión-deformación de PHB irradiado con diferentes dosis de radiación γ .

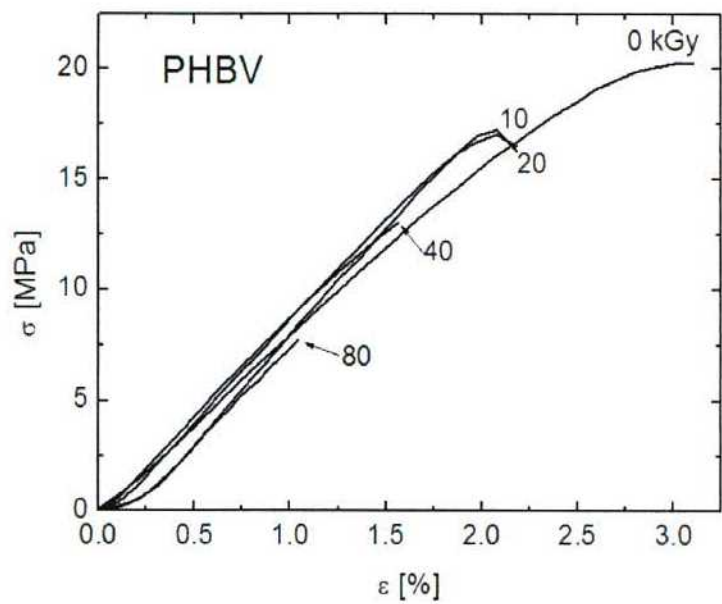


Figura 5.22 Curva tensión-deformación de PHBV irradiado con diferentes dosis de radiación γ .

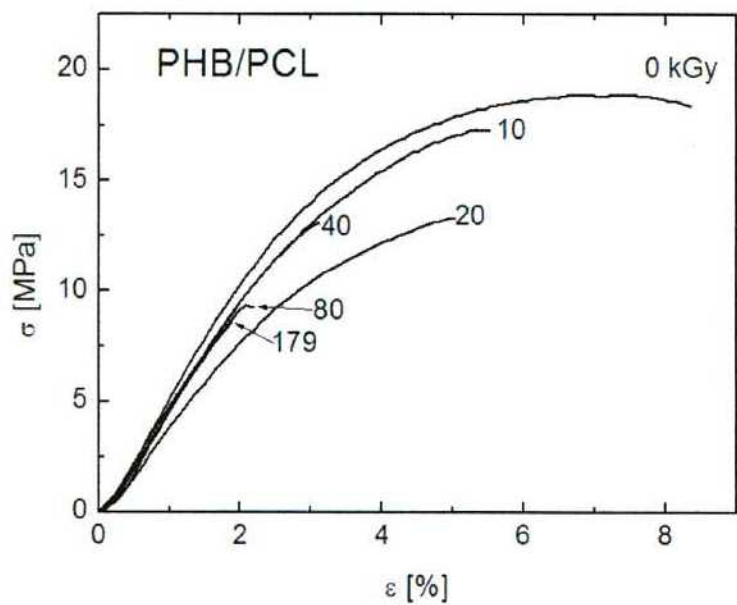


Figura 5.23 Curva tensión-deformación de PHB/PCL irradiado con diferentes dosis de radiación γ .

Sin recibir dosis de radiación γ , la curva carga-deformación del PHB y PHBV está caracterizada por una corta dependencia lineal seguida por fractura. Este comportamiento se acentúa a medida que absorbe mayores dosis de radiación.

En la Figura 5.24 se compara el comportamiento mecánico a la tracción del PHB, PHBV y PHB/PCL sin ser irradiados y luego de absorber una dosis de 80kGy. En los tres casos se destaca la fragilización de la muestra con una dosis de 80kGy, si bien para PHB/PCL se aprecia una incipiente deformación plástica antes de la fractura.

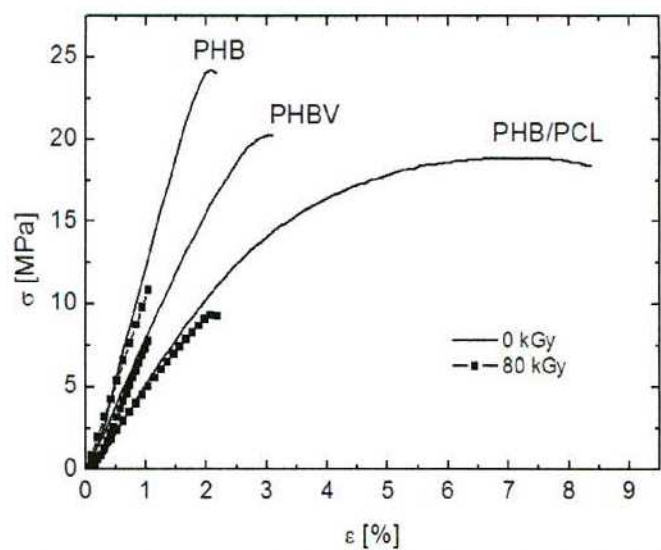


Figura 5.24 Comparación entre las curvas de tensión-deformación de PHB, PHBV y PHB/PCL sin irradiar e irradiados con 80kGy.

La respuesta tensil del PHB y PHBV observada en la curva tensión-deformación cuando no han sido sometidos a radiación y está caracterizada por una relación lineal corta seguida por fractura, por lo que pueden clasificarse como extremadamente frágiles [19]. El efecto que tiene la radiación y es ir intensificando este comportamiento a medida que se va incrementado la dosis absorbida. Por su parte, la mezcla PHB/PCL aunque exhibe mayor deformación plástica que los otros materiales para todas las dosis de irradiación, puede considerarse frágil debido a que la elongación a ruptura es menor que el 10% en todos los casos.

Las propiedades mecánicas más relevantes de un ensayo de tracción son el módulo tensil, E; el límite elástico, $\sigma_{0,2}$; la resistencia a la tracción, σ_m ; la deformación a rotura, ϵ_{rotura} ; y la tenacidad ($\int \sigma d\epsilon$). El módulo tensil representa la resistencia a la deformación plástica, es decir, la rigidez del polímero y está relacionado con la energía elástica tanto de la región cristalina como de la amorfa. La Figura 5.25 muestra el valor de E para las muestras de PHB, PHBV y PHB/PCL las cuales absorbieron distintas dosis de radiación γ .

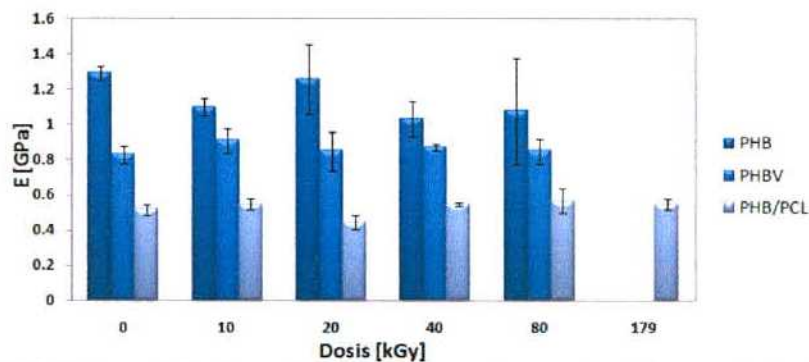


Figura 5.25 Módulo tensil (E) obtenido de las curvas de tensión-deformación de PHB, PHBV y PHB/PCL a distintas dosis de radiación γ .

Los datos indican que el PHB es más rígido que el PHBV y éste a su vez es más rígido que la mezcla PHB/PCL. Además, se observa que dentro del error experimental representado por la desviación estándar de las mediciones, el módulo tensil permanece invariable para todas las dosis de radiación γ y absorbida en los tres materiales.

Analizando también el límite elástico, el cual representa la resistencia del material a la deformación permanente, es posible afirmar que la radiación γ no afecta significativamente estos parámetros de la respuesta elástica en las tres muestras, incluso luego de la interacción de altas dosis de radiación con sus moléculas. La Figura 5.26 indica los valores de $\sigma_{0.2\%}$ del PHB, PHBV y PHB/PCL a distintas dosis de radiación γ .

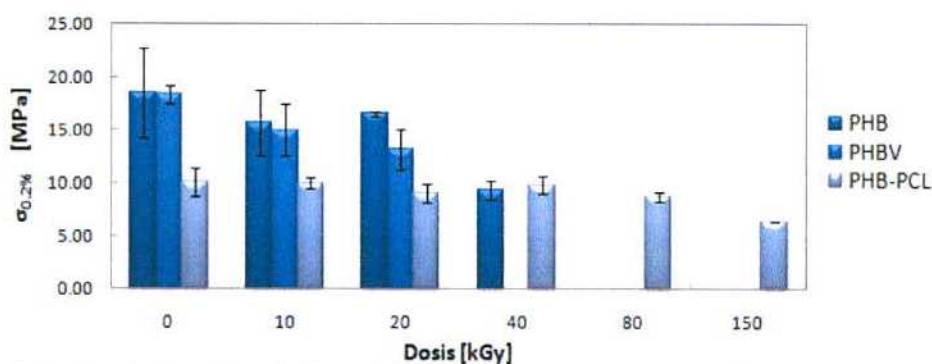


Figura 5.26 Límite elástico ($\sigma_{0.2\%}$) obtenido de las curvas de tensión-deformación de PHB, PHBV y PHB/PCL a distintas dosis de radiación γ .

Al observar qué ocurre con la resistencia a la tracción o tensión máxima resistida por la probeta, es posible advertir que σ_m disminuye a medida que mayores dosis de radiación son absorbidas por los tres materiales, tal como está señalado en la Figura 5.27. Cuando las muestras son irradiadas a 80kGy, el valor de σ_m del PHB exhibe una reducción del 41%, el PHBV del 42% y el PHB/PCL del 50%.

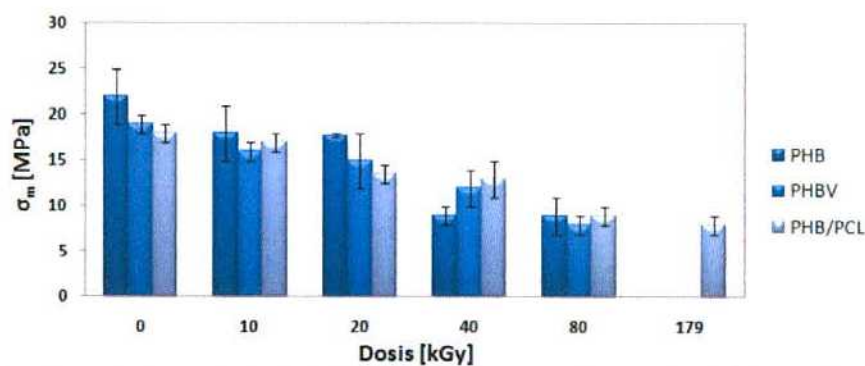


Figura 5.27 Resistencia a la tracción (σ_m) obtenida de las curvas de tensión-deformación de PHB, PHBV y PHB/PCL a distintas dosis de radiación γ .

No sólo disminuye la resistencia a la tracción, sino que en todos los materiales ensayados también la deformación a ruptura se reduce notablemente a medida que aumenta la dosis absorbida. La Figura 5.28 muestra los valores de elongación a ruptura obtenidos de

las curvas de tensión-deformación del PHB, PHBV y PHB/PCL a distintas dosis de radiación γ ; donde luego de absorber una dosis de 80kGy la $\epsilon_{r\text{PHB}}$ disminuye un 39%, $\epsilon_{r\text{PHBV}}$ se reduce en un 33% y $\epsilon_{r\text{PHB/PCL}}$ en un 24%.

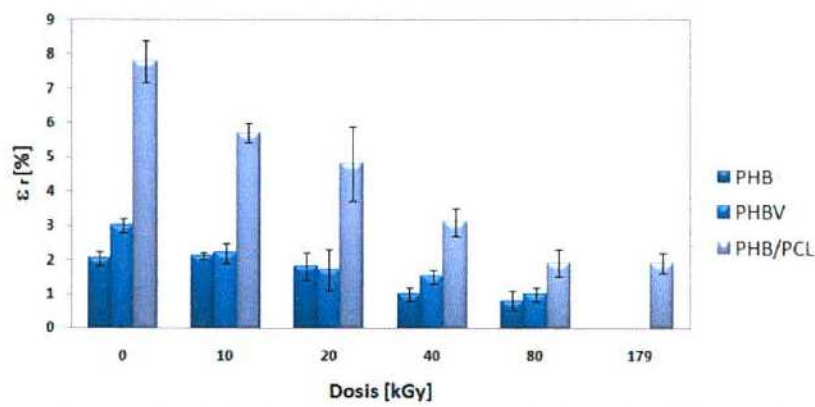


Figura 5.28 Elongación a ruptura (ϵ_r) obtenido de las curvas de tensión-deformación de PHB, PHBV y PHB/PCL a distintas dosis de radiación γ .

Además de los parámetros ya mencionados, la tenacidad también caracteriza el comportamiento del material, dependiendo de una combinación de la resiliencia y la ductilidad del mismo. La Figuras 5.29 muestra como la tenacidad varía notablemente con la dosis de radiación absorbida por las muestras de PHB, PHBV y PHB/PCL.

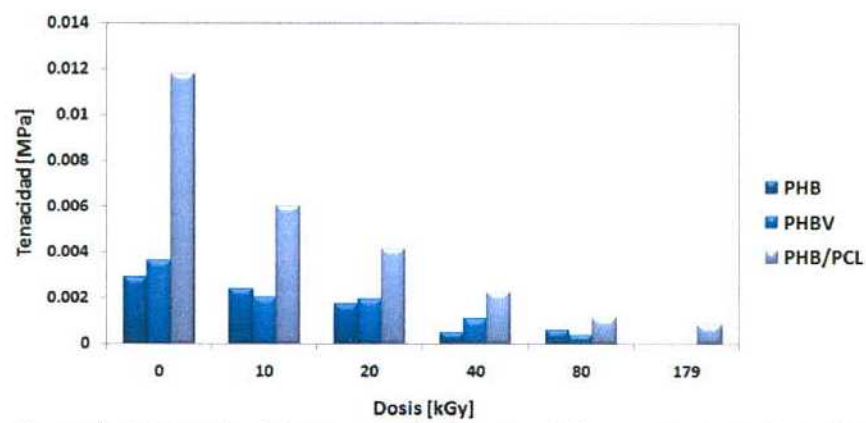


Figura 5.29 Tenacidad obtenida de las curvas de tensión-deformación de PHB, PHBV y PHB/PCL a distintas dosis de radiación γ .

En general, para el rango de dosis y condiciones de irradiación estudiados, en las tres muestras se observó que la respuesta elástica, incluyendo el módulo tensil y el límite elástico, permanecen prácticamente invariables para todas las dosis de radiación γ absorbida en los tres materiales, mientras que la tensión máxima y la elongación a ruptura exhiben una reducción marcada a medida que aumenta la dosis absorbida. La deformación elástica puede ser casi totalmente atribuida al deslizamiento reversible interlamelar, el cual involucra corte de las lamelas paralelas entre ellas con la fase amorfa sometida a corte [19]. En cambio, la deformación plástica de los polímeros semicristalinos frágiles es principalmente debida al

movimiento de los segmentos de cadenas en la fracción amorfa. Por eso es posible señalar que la significativa reducción de resistencia a la tracción y de la elongación a la ruptura se debe a la ruptura de cadenas en la fase amorfa producida por la irradiación γ .

Otro parámetro importante que permite evaluar el daño por irradiación es la estabilidad relativa a la radiación en aire, definida como la dosis requerida para que la elongación tensil se reduzca a un valor correspondiente al 50% de la elongación a ruptura de la muestra sin irradiar. En este caso, para una irradiación realizada a 10kGy/h se encontró que el valor de la estabilidad relativa para el PHB es de 80kGy y para el PHBV y el PHB/PCL es de 40kGy.

Considerando ahora los resultados experimentales de la elongación a ruptura en función de la dosis absorbida es posible, similarmente a lo realizado con los datos del peso molecular, ajustar estos valores con la siguiente ecuación:

$$\epsilon_b = \epsilon_{bo} + (\epsilon_{bo} - \epsilon_{bx}) e^{-D/D_o}$$

(6)

donde ϵ_{bo} es la elongación a la ruptura de la muestra no irradiada, ϵ_{bx} es el valor asintótico alcanzado a altas dosis y D_o es una constante característica del daño por irradiación.

La Figura 5.30 muestra los valores experimentales de variación de la elongación a ruptura con la dosis absorbida para los tres materiales, donde las líneas llenas corresponden al ajuste realizado mediante la ecuación 6.

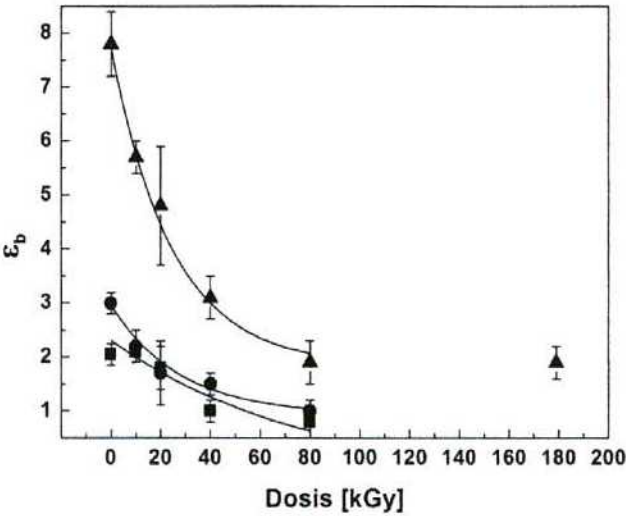


Figura 5.30 Curva de la disminución de la elongación a ruptura en función de la dosis de irradiación con radiación γ , ajustada por la ecuación (6). ■ PHB; ● PHBV y ▲ PHB/PCL.

Tal como lo muestra el gráfico, dicha ecuación demostró ser útil para representar la variación de la elongación a ruptura con la dosis absorbida. La tabla 5.5 detalla los valores utilizados en el ajuste de dichos datos.

Tabla 5.5. Valores obtenidos al ajustar los datos experimentales mediante la ecuación 6. Elongación a la ruptura de la muestra no irradiada, ϵ_{bo} ; valor asintótico alcanzado a altas dosis, ϵ_{boc} ; y constante característica del daño por irradiación, D_o .

	PHB	PHBV	PHB/PCL
ϵ_{bo}	2.4	2.9	7.7
ϵ_{boc}	0	0.9	1.8
D_o [kGy]	80	28	25

5.3.4 Propiedades térmicas

El programa de temperaturas utilizado para estudiar las propiedades térmicas consistió en una primera etapa de calentamiento, seguido de un ciclo de enfriamiento y una última fase de calentamiento, todas a la misma velocidad. La Figura 5.31 presenta los datos obtenidos de la muestra de PHB irradiada a distintas dosis con un esquema del programa de temperaturas utilizado.

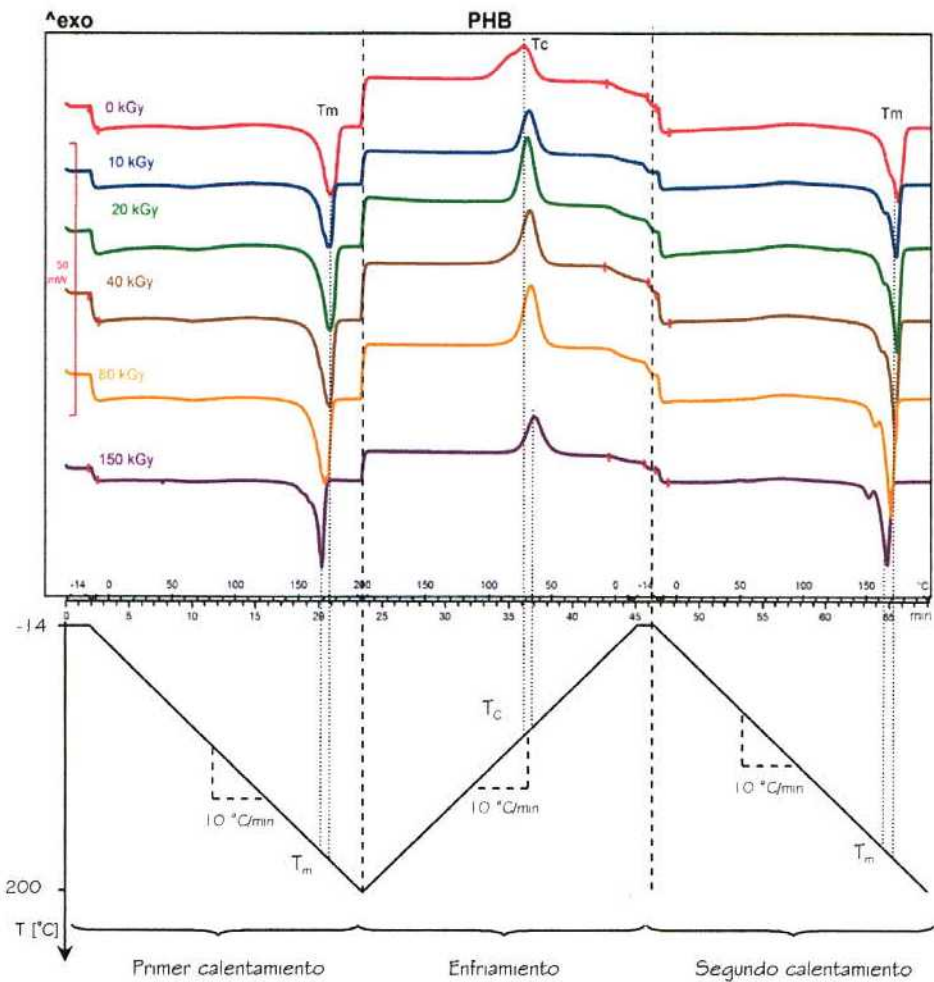


Figura 5.31 Termograma de muestras de PHB irradiadas a los niveles indicados y esquema del programa de temperatura utilizado.

La primera etapa de calentamiento (desde -14°C a 200°C) del programa de temperaturas utilizado para estudiar las propiedades térmicas del PHB, PHBV y PHB/PCL fue útil para determinar el daño producido por la radiación y en la estructura cristalina de las muestras. Por su parte, el ciclo de enfriamiento (desde 200°C a -14°C) permitió observar los cambios en las temperaturas de cristalización y entalpías; mientras que la última fase de calentamiento (desde -14°C a 200°C) arrojó información sobre los mecanismos de cristalización de las cadenas irradiadas. En ambas etapas de calentamiento el PHB presenta picos de fusión endotérmicos centrados en T_m , los cuales se van corriendo a menores temperaturas a medida que se incrementa la dosis absorbida, disminuyendo levemente la entalpía de fusión tal como lo muestra la tabla 5.6. A diferencia del primer calentamiento, en el segundo puede observarse la existencia de un pico secundario $T_{m2} < T_m$, el cual se atribuye al fundido de cristales con diferente espesor lamelar. Como una de las interacciones de la radiación con los polímeros es la rotura de cadenas, es probable que ésta sea la causa de la existencia de múltiples picos de fusión relacionados con diferentes espesores lamelares. Asimismo se mantiene la tendencia a disminuir su valor máximo al incrementar la dosis absorbida.

Tabla 5.6 Puntos de fusión (T_m), puntos de fusión secundarios (T_{m2}), temperaturas de cristalización (T_c) y entalpías de fusión (ΔH_m) y cristalización (ΔH_c) para las muestras de PHB irradiadas a los niveles indicados.

PHB	1 ^{er} Calentamiento		Enfriamiento		2 ^{do} Calentamiento	
Dosis [kGy]	T_m [$^{\circ}\text{C}$]	ΔH_m [J/g]	T_c [$^{\circ}\text{C}$]	ΔH_c [J/g]	T_{m2} [$^{\circ}\text{C}$]	T_m [$^{\circ}\text{C}$]
0	$173.7 \pm .2$	87 ± 3	71.7 ± 1.3	73.0 ± 3.6	164 ± 1	172 ± 2
10	$172.2 \pm .2$	86 ± 4	$68.5 \pm .3$	$67.2 \pm .2$	$162.6 \pm .1$	$172.7 \pm .4$
20	$173.4 \pm .3$	$86.0 \pm .5$	$69.8 \pm .7$	69.4 ± 1.5	162 ± 1	$173.6 \pm .6$
40	$172.9 \pm .5$	86 ± 2	$69.1 \pm .7$	70 ± 2	$160.2 \pm .2$	$171.2 \pm .1$
80	$169.6 \pm .1$	82 ± 2	$67.8 \pm .4$	69.0 ± 2.3	$156.3 \pm .3$	$168.2 \pm .2$
150	$167.7 \pm .6$	80 ± 7	$65.0 \pm .4$	58.0 ± 2.5	$151.5 \pm .1$	$165.4 \pm .3$

De la misma manera que con el fenómeno de fusión, durante el proceso de cristalización de las moléculas evidenciado durante la etapa de enfriamiento, se pudo ver que también los valores máximos de las temperaturas de cristalización se corren hacia menores temperaturas a medida que se incrementa la dosis absorbida por las muestras mientras que las entalpías de cristalización disminuyen levemente. Este comportamiento se relaciona con la rotura de cadenas que aumenta la movilidad de las macromoléculas y promueve la cristalización a menores temperaturas.

El efecto de la irradiación en las propiedades térmicas del PHBV es muy similar al del PHB, con la diferencia que durante el segundo calentamiento es posible registrar la temperatura de transición vítrea del copolímero, por contener mayor fracción amorfa que el homopolímero, el cual no varía con la dosis de irradiación absorbida. Además, aparece un pico exotérmico alrededor de los 50°C debido a la cristalización de las cadenas que no pudieron cristalizar durante el ciclo de enfriamiento, denominado *cristalización fría*, que está caracterizado por la temperatura del pico T_{cc} y por la entalpía ΔH_{cc} . Su comportamiento respecto a la dosis de radiación absorbida muestra que T_{cc} decrece levemente a medida que la dosis aumenta hasta 20kGy, y luego aumenta, mientras que ΔH_{cc} disminuye, tal como lo muestra la tabla 5.7 y el gráfico 5.32. Respecto a las entalpías de fusión, no se observa variación con la dosis de irradiación, indicando que la radiación y afecta principalmente a la región amorfa.

Tabla 5.7 Puntos de fusión (T_m), puntos de fusión secundarios (T_{m2}), temperaturas de transición vítrea (T_g), temperaturas de cristalización (T_c) y cristalización fría (T_{cc}), entalpías de fusión (ΔH_m) y cristalización (ΔH_c , ΔH_{cc}), para las muestras de PHBV irradiadas a los niveles indicados.

PHBV	1 ^{er} Calentamiento		Enfriamiento		2 ^{do} Calentamiento				
Dosis [kGy]	T_m [°C]	ΔH_m [J/g]	T_c [°C]	ΔH_c [J/g]	T_g [°C]	T_{cc} [°C]	ΔH_{cc} [J/g]	T_{m2} [°C]	T_m [°C]
0	166.4±.6	69±1	52.1±.3	11±1	1.7±.1	52.1±.8	38±1	147.3±.1	163.5±.3
10	167±1	62±3	53.6±.6	18±4	1.8±.1	50.0±.2	31±5	145.6±.4	162.2±.2
20	164.0±.4	65±2	53.3±.1	19±1	2.0±.1	50.3±.3	28.1±.7	144.9±.1	161.6±.1
40	163.0±.3	68±1	53.8±.3	21±3	1.8±.1	52.3±.4	23±3	143.8±.2	160.8±.1
80	160.5±.3	68±1	53.0±.2	20.2±.4	1.8±.1	54.3±.1	28.8±.2	141.0±.1	159.2±.1

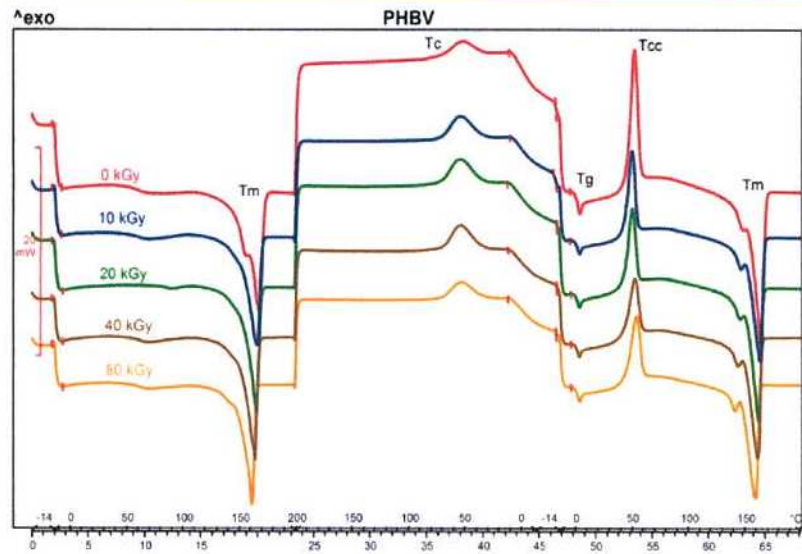


Figura 5.32 Termograma de muestras de PHBV irradiadas a los niveles indicados.

En el caso de las muestras de PHB/PCL, como los polímeros de la mezcla son inmiscibles es posible discernir picos correspondientes al PHB y al PCL en las diferentes fases del programa de temperaturas estudiado. La temperatura de fusión de la PCL es menor que la del PHB y se observa en ambas etapas de aumento de temperatura pero, en el segundo calentamiento, el pico endotérmico T_m de la PCL se superpone al pico de cristalización del PHB. También se puede apreciar un leve descenso de T_g con el aumento de la dosis absorbida, probablemente debido a que la movilidad de las cadenas poliméricas aumenta por la rotura de los enlaces covalentes ocasionado por la radiación γ . La tabla 5.8 y el gráfico 5.33 resumen la información obtenida.

Tabla 5.8 Puntos de fusión (T_m), temperaturas de cristalización (T_c), temperaturas de transición vítrea (T_g) y entalpías de fusión (ΔH_m) por gramo de la muestra PHB/PCL irradiadas a los niveles indicados.

PHB/PCL	1 ^{er} Calentamiento				Enfriamiento	2 ^{do} Calentamiento		
Dosis [kGy]	$T_{m\text{ PCL}}$ [°C]	$\Delta H_{m\text{ PCL}}$ [J/g]	$T_{m\text{ PHB}}$ [°C]	$\Delta H_{m\text{ PHB}}$ [J/g]	$T_{c\text{ PCL}}$ [°C]	T_g [°C]	$T_{m\text{ PCL}}$ [°C]	$T_{m\text{ PHB}}$ [°C]
0	59±1	33±5	173.9±.7	40±2	25.8±.7	2.5±.1	55.9±.4	173.6±.5
10	60±2	38±10	173.3±.1	42±.5	24.3±.5	2.7±.1	56.5±.9	173.1±.6
20	61±2	46±6	172.7±.2	36.6±.1	25.4±.1	2.2±.1	56.1±.1	172.5±.3
40	61±1	42±8	173.2±.1	36±5	28±2	2.0±.3	56.4±.3	172.1±.9
80	60±2	43±8	170.9±.6	38.1±.2	26.5±.1	1.5±.1	56.4±.1	169.4±.1
179	56±1	36±4	166.0±.1	39±2	29.5±.1	0.2±.1	55±1	165.0±.1

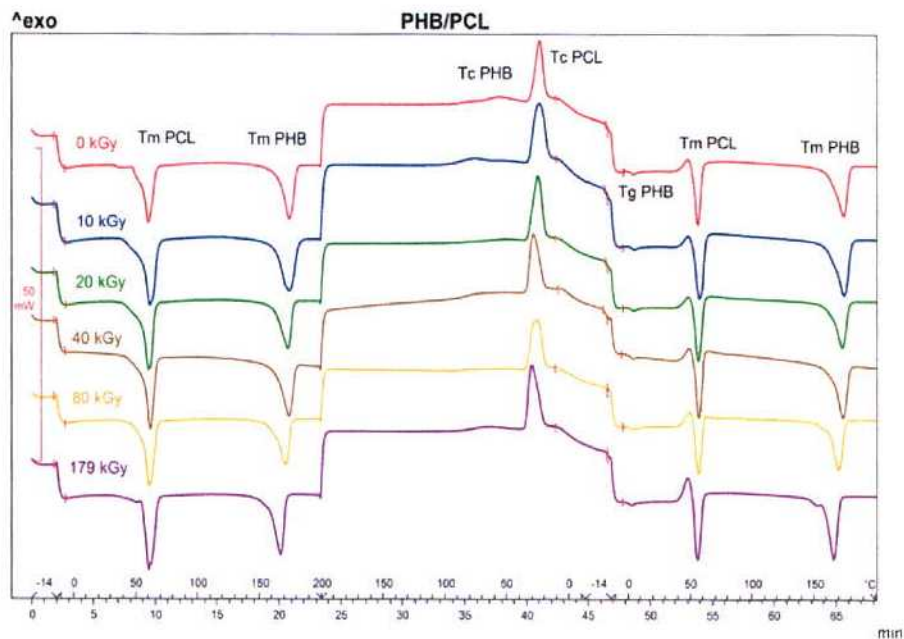


Figura 5.33 Termograma de muestras de PHB/PCL irradiadas a los niveles indicados.

Asimismo se puede indicar, comparando las tablas 5.6 y 5.8, que el polímero PCL no modifica el comportamiento térmico del PHB en función de la dosis de radiación absorbida.

Los resultados aquí obtenidos del efecto de la irradiación y en las propiedades térmicas en muestras irradiadas de PHB y PHBV también concuerdan con los de Mitomo et al. [17]. Ellos observaron que tanto en aire como en vacío las temperaturas de fusión y de transición vítrea del PHB y PHBV disminuían casi linealmente a medida que aumentaba la dosis absorbida (>100kGy); ocurriendo rotura de cadenas en ambas condiciones, mientras que sólo en vacío notaron entrecruzamiento de cadenas.

La figura 5.34 muestra la disminución de la temperatura de fusión con respecto a la dosis absorbida para las tres matrices, donde es posible apreciar que la PCL agregada a la mezcla no modifica el comportamiento del PHB ante la irradiación.

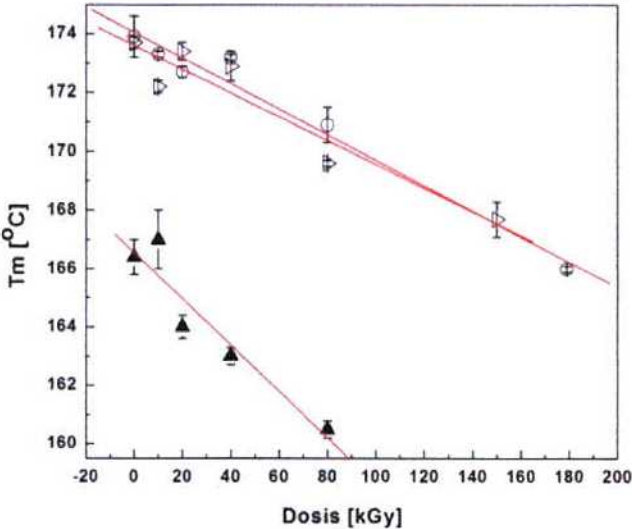


Figura 5.34 Variación de la temperatura de fusión según la dosis de radiación y absorbida para el ▽ PHB, ▲ PHBV y ○ PHB/PCL solo PHB.

Asimismo, cabe señalar que dicha relación disminuye más rápidamente para el PHBV donde la pendiente de la curva de tendencia lineal $p=(-7.92\pm1.51)\times10^{-2}$ es mayor que en el caso del PHB solo $p=(-4.04\pm0.66)\times10^{-2}$ o mezclado con PCL $p=(-4.344\pm0.383)\times10^{-2}$.

Esta tendencia de disminución de T_m en función de la dosis absorbida también coincide con los resultados del trabajo de Oliveira et al. [20] al estudiar el efecto de la irradiación con rayos γ en el peso molecular, las propiedades térmicas y los patrones de difracción de rayos X del PHB y del PHB-6.3%HV. Sin embargo, bajo las condiciones de irradiación del presente trabajo no se observó evidencia de que ocurra el fenómeno de quimiocristalización³

³ Quimiocristalización es el aumento del grado de cristalinidad de un polímero durante la exposición a la radiación debido a la liberación de fragmentos macromoleculares los cuales fueron incapaces de cristalizar durante el procesamiento.

allí mencionado, ya que el grado de cristalinidad no presenta diferencias significativas con la dosis ni se observa aumento de la entalpía de fusión. Por el contrario, en este trabajo se observó que el PHB exhibió una pequeña reducción de la entalpía de fusión a medida que aumenta la dosis, mientras que en las muestras irradiadas de PHBV o PHB/PCL el ΔH_m permaneció constante.

Como el PHBV y PHB/PCL tenían una importante fase amorfa, el termograma permitió registrar la temperatura de transición vítrea (T_g), la cual se reducía a medida que se incrementaba la dosis. Mientras menor sea el valor de T_g mayor será la movilidad relativa entre los segmentos de cadenas, lo cual permite señalar que la radiación daña principalmente la fase amorfa por rotura de cadenas. Asimismo, en el caso que la muestra presentara una proporción de fase cristalina dominante, si disminuye la T_g por acción de la irradiación, estaría indicando que la radiación y introduce defectos en las lamelas ordenadas.

Al analizar los mecanismos de cristalización de las cadenas irradiadas pudo observarse la existencia de un pico secundario de fusión, también presente en otros trabajos [17], el cual podría estar relacionado con el proceso recristalización ó con la presencia de cristales con diferente estructura o espesor lamelar [20], o podría implicar que la degradación por efecto de la irradiación y procede heterogéneamente en las regiones cristalinas [17].

Así, los estudios de variación de las propiedades térmicas con la dosis de irradiación sugieren que, para el rango de dosis y condiciones de irradiación estudiados, prevalece el proceso de corte de cadenas y éste se desarrolla esencialmente en la zona amorfa.

5.3.5 Peso molecular

Por medio de la técnica de cromatografía líquida de alta presión (HPLC) se puede establecer la variación del peso molecular de las muestras poliméricas irradiadas a diferentes dosis de radiación γ . Debido a las propiedades de la fase líquida utilizada en esta técnica, se optó por ensayar solamente el PHBV. La Tabla 5.9 resume cómo cambia el peso molecular promedio en número con la dosis de irradiación gamma absorbida por las muestras de PHBV.

Tabla 5.9. Peso molecular promedio en número de muestras de PHBV a distintas dosis absorbidas

Dosis [kGy]	$\overline{M}_n$ [g/mol]
0	130000 ± 4200
40	78700 ± 3200
80	71400 ± 1200
150	60400 ± 2400

A medida que aumentó la dosis de irradiación absorbida se observó un desplazamiento de la distribución de pesos moleculares hacia pesos menores. El resultado de la variación del peso molecular con la dosis absorbida obtenido refuerza la evidencia de que la reacción dominante que provoca la radiación y es el corte de cadenas en vez del proceso de entrecruzamiento. Para el caso particular de la muestra de PHBV, el peso molecular promedio en número se desplaza hacia valores menores a medida que aumenta la dosis absorbida. Estos valores permiten cuantificar la magnitud de la degradación producida por los rayos γ ajustando la variación del peso molecular en función de la dosis absorbida con la siguiente ecuación:

$$M = M_{\infty} + (M_0 - M_{\infty})e^{-D/D_0} \tag{5}$$

donde M_0 y M_{∞} son los pesos moleculares promedio de las muestras no irradiadas y con altas dosis de irradiación, respectivamente. D es la dosis en kGy y D_0 es una constante característica del daño producido por la radiación. La Figura 5.35 muestra como los datos experimentales del PHBV se ajustan apropiadamente por la ecuación (5), obteniéndose el valor de $D_0 = (28 \pm 7)$ kGy.

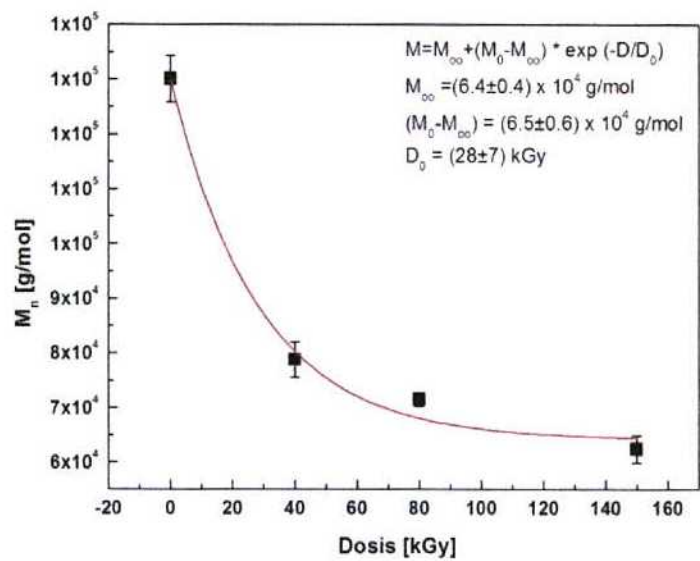


Figura 5.35 Curva del peso molecular promedio en número en función de la dosis de radiación y absorbida por muestras de PHBV.

Otra forma de cuantificar el daño por radiación es obtener la tasa de producción de reacciones por radiólisis, G , definido como el número promedio de un tipo específico de reacción producido por cada 100eV de energía absorbida. Así, si el efecto de la radiación se mide para dosis que no produzcan mucho daño en la microestructura, es decir, si se

considera que $M_{\infty} \ll M$ la ecuación (5) se reduce a $M^{-1} = M_0^{-1} e^{D/D_0}$, y para $D \ll D_0$ se tiene $\frac{1}{M} = \frac{1}{M_0} + \frac{1}{M_0 D_0} D$.

La relación entre resistencia del material al daño por radiación, D_0 , el peso molecular, el grado de cristalinidad y la tasa de reacción por radiólisis es $\frac{1}{M_0 D_0} = 1.04 \times 10^{-7} (1 - \chi_c) G$ [21].

Para PHBV $M_0 = 130042 \pm 4245$ y estableciendo un valor medio $\chi = 66 \pm 3$ (según datos obtenidos por WAXS), se obtiene que la tasa de corte de cadenas por radiólisis es $G_{\text{PHBV}} = 7.76 \text{ cortes}/100 \text{ eV}$.

Asimismo, comparando las Figuras 5.30 y 5.35 pude verse que el promedio de peso molecular de la muestra depende linealmente de ϵ_b , indicando que la elongación a la ruptura también es una propiedad adecuada para evaluar el daño por irradiación. Esta conclusión concuerda con un trabajo previo de Renstad et al. [22], quienes midieron la elongación a la ruptura del PHB y PHBV con diferentes pesos moleculares.

5.3.6 Dosis de radiación y para la irradiación de alimentos

En síntesis, se ha observado que en los polímeros semicristalinos PHB, PHBV y la mezcla PHB/PCL la cristalinidad no varía significativamente con la dosis absorbida mientras que sí lo hacen las propiedades térmicas, el peso molecular y las propiedades mecánicas, exceptuando el comportamiento elástico.

A raíz de los resultados obtenidos, es factible indicar que la irradiación y en aire provoca la ruptura de las cadenas poliméricas principalmente en la región amorfa. Sin embargo, este proceso no deteriora las propiedades iniciales del polímero dentro del rango de dosis de radiación y utilizado para preservar los alimentos o esterilizar envases alimentarios. Las dosis de radiación y generalmente utilizadas para preservar los alimentos, tabuladas en la tabla 5.10 van de 30 a 50kGy para la esterilización industrial de alimentos [23] y de 2 a 10kGy para pasteurización [24]. Es necesario tener en cuenta los valores de dosis a ser suministradas a los alimentos durante los diferentes procedimientos, ya que habitualmente primero se los empaqueta y luego se los irradia para evitar una recontaminación microbiana, por lo que los envases que los contienen recibirán la misma dosis de radiación.

Tabla 5.10 Valores de dosis comúnmente utilizados para la irradiación de alimentos [23].

Beneficios	Dosis (kGy)	Productos
Dosis bajas (hasta 1 kGy)		
Inhibición de brote	0.05-0.15	Papas, cebollas, ajos, raíz de jengibre, batata, etc.
Desinfección de parásitos y desinfestación de insectos	0.15-0.5	Cereales y legumbres, frutas frescas y secas, pescado seco y carne, cerdo fresco, etc.
Retraso de procesos fisiológicos (ej. maduración)	0.25-1.0	Frutas frescas y vegetales.
Dosis medias (1 – 10 kGy)		
Extensión de la vida de almacenamiento	1.0-3.0	Pescado fresco, frutillas, champiñones, etc.
Eliminación de microorganismos patogénicos y degradantes	1.0-7.0	Mariscos frescos y congelados, carne y pollo crudo o congelado, etc.
Mejoramiento de propiedades tecnológicas de los alimentos	2.0-7.0	Uvas (aumentando la producción de jugo), vegetales deshidratados (reducción del tiempo de cocción, etc.)
Dosis altas (10 – 50 kGy)		
Esterilización industrial (en combinación con calor leve)	30-50	Carne, pollo, mariscos, alimentos preparados, dietas hospitalarias esterilizadas.
Descontaminación de ciertos aditivos e ingredientes alimentarios	10-50	Especias, preparaciones de enzimas, goma natural, etc.

5.4 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE LA INTERFASE

En los materiales compuestos de matriz polimérica reforzados con fibras, la fibra está embebida en la matriz y entre ambas se desarrolla una zona de interfase con propiedades diferentes a las de cada componente. La función mecánica de dicha interfase es la de transmitir la tensión a la cual se somete el compuesto desde la débil y deformable matriz polimérica a las rígidas y fuertes fibras de refuerzo. La habilidad para transmitir dichas tensiones va a estar limitada por la resistencia de corte de la matriz, por la resistencia de adhesión de la interfase e interfaz fibra/matriz o por la capacidad de soportar la carga de las fibras. Para evaluar el desempeño del compuesto es necesario localizar el enlace más débil en el sistema y determinar el mecanismo de falla, y para esto se utilizan los ensayos micromecánicos. Existen una variedad de ensayos micromecánicos que permiten evaluar diferentes parámetros interfaciales en muestras de una sola fibra, entre los que se destacan el ensayo de fragmentación, el de extracción de una sola fibra, el de micro-despeque y el de micro-indentación [25-27]. Según las propiedades de la fibra y la matriz será posible escoger el ensayo apropiado que permitirá evaluar algún parámetro interfacial determinado por la interfaz e interfase del compuesto y relacionarlo con las propiedades mecánicas (más

detalles sobre los conceptos de interfaz e interfase en el Apéndice 2). Los parámetros interfaciales obtenidos mediante estas técnicas son la resistencia de corte interfacial τ_i , la tensión de corte de fricción τ_f , la energía de fractura interfacial G_i , el coeficiente de fricción interfacial μ , y la presión de contracción de la matriz sobre la fibra P_o . La resistencia de un compuesto está principalmente controlada por τ_i mientras que la tenacidad depende de P_o , μ y G_i [28].

Dado que se intenta aplicar el compuesto PHBV-fibra a la producción de envases que serán sometidos a esfuerzos elásticos, el parámetro interfacial de interés, para obtener información sobre la resistencia del compuesto y la habilidad de la interfase fibra-matriz de transferir la tensión desde el ambiente a la fase de refuerzo, es la resistencia de corte interfacial. Para ello, en un primer momento se planteó la posibilidad de utilizar el ensayo de fragmentación, ya que además de obtener τ_i era posible analizar los patrones de fragmentación que también arrojaban información sobre las condiciones físicas y mecánicas que llevaban la muestra a la fractura. Sin embargo, no fue posible utilizar este ensayo debido a que el valor de la deformación a rotura de la fibra (0.019) es mayor que la de la matriz (0.006) y, para que dicho ensayo pueda realizarse, es necesario que esta última sea mayor que la primera [29].

Para evaluar las propiedades mecánicas de las fibras de cáñamo y poder conocer el valor de la deformación a rotura de las mismas se realizaron ensayos de tracción. Utilizando fibras de diámetro promedio de $(90\pm30)\mu\text{m}$ los ensayos arrojaron un valor promedio de módulo tensil de 25.5GPa y una deformación a rotura promedio de 0.019. La Figura 5.36 muestra las curvas tensión-deformación de los ensayos de tracción de las fibras de cáñamo realizados a 30°C con una máquina de ensayos universal modelo Instron 1122 a una velocidad de cabezal constante de 0.2mm/min (velocidad de deformación: $1.3\times10^{-4}\text{s}^{-1}$).

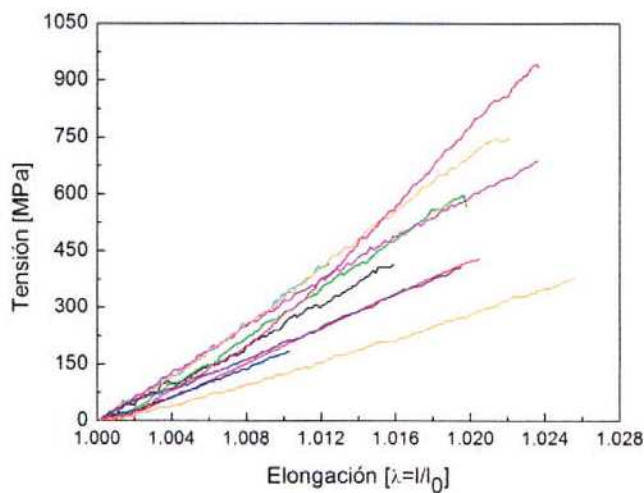


Figura 5.36 Curvas tensión-deformación de fibras de cáñamo.

Alternativamente, como la dinámica del proceso de extracción de la fibra de la matriz polimérica y el trabajo realizado contra las tensiones de fricción durante la extracción están fuertemente influenciados por diversos parámetros interfaciales, surgió la idea de utilizar este método para obtener τ_i . Una de las principales ventajas del ensayo de extracción es que permite estimar la adhesión fibra-matriz teniendo en cuenta la naturaleza no uniforme de la distribución de tensiones en la interfaz, ya que en las regiones donde se concentran las tensiones es donde se inician las fallas interfaciales [30]. Sin embargo, cabe aclarar que los ensayos micromecánicos brindan información integral de la interfaz, por lo cual no será posible determinar con los mismos las resistencias de corte pura y de tracción radial pura, necesarias para poder caracterizar completamente la resistencia adhesiva de la interfaz.

5.4.1 Ensayo de extracción de una sola fibra

El objetivo de esta parte del trabajo fue el de ensayar muestras con y sin zona transcristalina en la región de interfase fibra-matriz, para determinar así la influencia de dicha zona en las propiedades interfaciales del compuesto.

De los ensayos de extracción de una fibra se obtienen curvas de fuerza de extracción en función del desplazamiento de la mordaza que sujeta el extremo libre la fibra. Dicho desplazamiento comprende la elongación elástica del conjunto fibra-matriz y el deslizamiento de la fibra una vez que se ha despegado por completo de la matriz polimérica que la rodea.

5.4.1.1 Curvas fuerza de extracción - desplazamiento

La Figura 5.37 presenta dos curvas de fuerza de extracción (F) en función del desplazamiento del cabezal solidario a la fibra embebida (D), obtenidas al ensayar muestras de PHBV y fibra de cáñamo cristalizadas isotérmicamente a 0°C sin ZTC y a 80°C con una ZTC de aproximadamente $400\mu\text{m}$ de espesor lateral medido entre la fibra y la matriz. A fin de que las curvas puedan compararse entre sí se las normaliza con los valores del radio de la fibra (r_f) y de la longitud embebida (l_e) respectivos. En esta figura las referencias están indicadas para la curva de 0°C donde F_d es la fuerza alcanzada cuando se inicia la fisura y $F_{\text{máx}}$ es la fuerza máxima alcanzada cuando se produce una propagación inestable de la fisura. Además se indican las tres regiones que, en general, es posible distinguir en estas curvas.

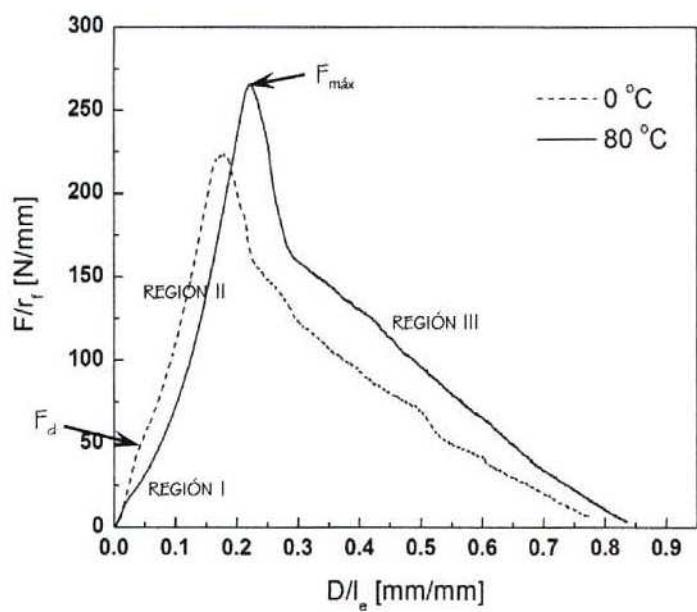


Figura 5.37 Curvas de fuerza de extracción en función del desplazamiento del cabezal solidario a la fibra embebida, de una muestra cristalizada a 0 °C (—) y otra a 80 °C (---), normalizadas considerando el radio y la longitud embebida de cada muestra.

Las tres regiones observadas en las curvas están relacionadas con la dinámica del proceso de extracción de la siguiente manera: 1) región I, de crecimiento lineal, donde F aumenta linealmente hasta llegar a un valor máximo F_d donde se inicia una fisura en la interfaz fibra-matriz; 2) región II, donde se propaga la fisura y simultáneamente se desliza la fibra que se ha despegado por completo de la matriz produciendo tensiones de corte de fricción, hasta alcanzar la $F_{máx}$, correspondiente al despegue catastrófico fibra-matriz ocurrido cuando la fisura se propagó por completo; y 3) región III, donde la F sufre una recuperación elástica como consecuencia del despegue catastrófico de la interfaz y sólo se mantiene por el esfuerzo de fricción, que va disminuyendo gradualmente a medida que la fibra se va extrayendo de la matriz. Los sistemas fibra-matriz cuyas curvas tienen pendiente acentuada y mayores valores de F_d en la región I indicarían mayores τ_i . La recuperación elástica de la región III está relacionada con la tensión de corte de fricción, τ_i , que corresponde a la tensión entre la fibra despegada y la matriz durante la extracción de la fibra. Y los compuestos con altos valores de P_o o μ van a presentar una región III de gran área (sin considerar la recuperación elástica), la cual puede ser atribuida al mayor trabajo hecho para contrarrestar la fricción, incrementando la tenacidad del compuesto. Por lo tanto, la diferencia en tamaño y forma de las regiones de la curva da una idea de la manera en que τ_i , P_o y μ varían entre los diferentes compuestos [30].

Los resultados experimentales aquí obtenidos mostraron que tanto para las muestras cristalizadas a 0 °C y sin ZTC como aquellas a 80 °C y con un espesor considerable de ZTC las

curvas de extracción en función del desplazamiento de la fibra presentan una forma similar. En ambas curvas se observó que en la ladera ascendente la fuerza de extracción de la fibra aumentaba hasta alcanzar un valor máximo F_d , donde se produjo un cambio de pendiente al momento de iniciarse la fisura. F continuó aumentando hasta alcanzar un valor máximo $F_{máx}$. Superado este valor la fibra se despegaba de la matriz completamente y, en consecuencia se manifestaba una caída abrupta de esfuerzo que se reducía al valor requerido para extraer la fibra desprendida de la matriz. Luego proseguía una última región donde la fuerza de extracción era mantenida por la fricción, disminuyendo gradualmente a medida que la fibra se iba extrayendo de la matriz.

5.4.1.2 Dependencia con la temperatura de cristalización

Con el objeto de determinar si la temperatura de procesamiento (0°C u 80°C), e indirectamente la microestructura, efectivamente afecta a la fuerza máxima ($F_{máx}$) y a la variación de fuerza respecto al desplazamiento (dF/dx) obtenidos en ensayos de extracción de una sola fibra se utilizó el método estadístico de análisis de varianza con un solo factor (ANOVA) [31].

El método estadístico consistió en el cálculo del cuadrado medio del factor que se controla durante el experimento (MS_A) y el cuadrado medio del error (MS_e). El primero permite conocer el grado en que la temperatura de procesamiento influye sobre la característica de respuesta ($F_{máx}$ ó dF/dx) y el segundo estima la variación por todos los factores no contemplados en el experimento e incorpora la acción “al azar” de innumerables factores que no están bajo estudio. Así, si la variación que provoca la temperatura de procesamiento es mayor que la provocada por otros factores y el “azar” ($MS_A > MS_e$) es posible decir que la temperatura de procesamiento influye sobre la fuerza máxima de extracción ó sobre la variación de fuerza respecto al desplazamiento, según qué característica de respuesta se esté analizando.

Se detallan a continuación las fórmulas 7 y 8, utilizadas para calcular del cuadrado medio de la temperatura (MS_A) y el cuadrado medio del error (MS_e), donde A es el factor a controlar y en este caso se refiere a la temperatura de procesamiento.

$$MS_A = \frac{\sum_{i=1}^a \frac{A_i^2}{n_{ai}} - \frac{T^2}{N}}{GL_A}$$

(7)

donde

a: cantidad de niveles de A (A0=0°C y A80=80°C)

A_i : suma de observaciones para el i-ésimo nivel de A
 n_{ai} : cantidad de observaciones en el i-ésimo nivel de A
 T : sumatoria de todas las observaciones
 N : cantidad total de observaciones
 GL_A : grados de libertad correspondientes al factor A

$$MS_e = \frac{\sum_{j=1}^a \sum_{i=1}^{n_{aj}} (y_{ij} - \bar{A}_j)^2}{GL_e} \tag{8}$$

donde

a : cantidad de niveles de A ($AO=0^{\circ}C$ y $ABO=80^{\circ}C$)
 n_{aj} : cantidad de observaciones en el i-ésimo nivel de A
 y_{ij} : i-ésima observación
 $\bar{A}_j$: promedio de observaciones para el j-ésimo nivel de A
 GL_e : grados de libertad correspondientes al error

Asimismo, para asegurar lo dicho anteriormente con un determinado grado de certeza, con esos datos se calculó una relación estadística llamada F de Snedecor (F_{Calc}) y se lo comparó con un valor de F tabulado.

$$F_{calc} = \frac{MS_A}{MS_e}$$

El F tabulado permite establecer el valor a partir del cual es posible afirmar que MS_A es mayor que MS_e con un determinado grado de certeza. Para un nivel de confianza de 95% el valor de F de tabla fue de 4.54 [32]. El valor de F calculado al analizar si la temperatura de procesamiento influye sobre la fuerza máxima de extracción fue de $F_{calc}=10.16$; y para saber si tiene incidencia en la variación de fuerza respecto al desplazamiento $F_{calc}=8.27$.

Como en ambos casos el F_{Calc} es mayor que el límite tabulado se puede afirmar que el cambio en la temperatura de procesamiento provoca una variación mayor en ambas respuestas ($F_{m\acute{a}x}$ y dF/dx) que la que puede esperarse a partir de otros factores no controlados. Así, a raíz de los resultados obtenidos de aplicar esta herramienta estadística a los datos experimentales, es posible afirmar, con un nivel de confianza del 95%, que el efecto en la fuerza máxima y en la variación de fuerza respecto al desplazamiento, obtenidas en el ensayo de extracción, se debe realmente a la temperatura de procesamiento y no es originada por el mero azar o por acción de otros factores no controlados.

Una vez corroborado que la temperatura de cristalización, y por ende la microestructura, afectan a la fuerza máxima y a la variación de fuerza respecto al desplazamiento, se procede a calcular la resistencia de corte interfacial.

5.4.2 Cálculo de la resistencia de corte interfacial

La literatura presenta varias teorías desarrolladas para predecir la carga que se necesita para despegar la fibra de la matriz en los ensayos de extracción de una sola fibra. Estas teorías están basadas en un criterio de tensión, obteniendo la máxima tensión de corte interfacial, o en un criterio de energía, calculando la energía de fractura interfacial [28]. En este trabajo, se prefirió realizar el análisis considerando el criterio de máxima tensión de corte interfacial si bien, también se intentó realizar el cálculo teniendo en cuenta la tensión de corte máxima en la interfaz que se alcanza cuando la fibra se despegga de la matriz (F_d). Sin embargo debido a la alta dispersión de los resultados ($F_d/r_f (0^\circ\text{C})=27\pm12\text{N/mm}$; $F_d/r_f (0^\circ\text{C})=51\pm27\text{N/mm}$) y a la dificultad, en algunos casos, para determinar fehacientemente el valor de F_d , se calculó la resistencia de corte interfacial considerando el valor de $F_{m\acute{a}x}$. Cabe aclarar que si en vez de considerar la tensión de corte máxima apenas se inicia la fisura (F_d) se utiliza la máxima fuerza alcanzada en el ensayo ($F_{m\acute{a}x}$), es necesario considerar a la tensión de corte interfacial máxima (τ_i) como una tensión de corte aparente (τ_{ap}), ya que $F_{m\acute{a}x}$ corresponde a la fuerza máxima alcanzada cuando la fisura se despegó catastróficamente e incluye tanto la fuerza necesaria para crear la fisura como también la fricción necesaria para deslizar el segmento de fibra ya despegado de la matriz.

Existen varios modelos que se utilizan para calcular el valor de τ_i o τ_{ap} a partir de los datos experimentales de un ensayo de extracción según este criterio, algunos de los cuales se resumen en el Anexo 3. Aquí se consideró el modelo de Yue et al. [25,28], ya que tienen en cuenta la configuración de aplicación de carga y la geometría de las muestras. Se emplean las ecuaciones A3.25 a A3.27 del Anexo 3 y se consideran $E_m=0.95\text{GPa}$ y $E_f=25.5\text{GPa}$, módulo de la matriz y la fibra, respectivamente, $G_m=2E(1+\nu)$ módulo de corte de la matriz y ν coeficiente de Poisson para el PHBV, $\nu=0.4$ [33]. Así, teniendo en cuenta la configuración de la aplicación de cargas en los ensayos de extracción de una fibra de cáñamo embebida en una matriz de PHBV, se obtuvo un valor de τ_{ap} de 7MPa para muestras cristalizadas isotérmicamente a 0°C y para aquellas cuya temperatura de procesamiento fue de 80°C , la resistencia de corte interfacial fue de 30MPa.

Para comparar con lo que ocurre en otros sistemas de fibras naturales y matrices poliméricas, se tabulan los valores de τ_i de otros compuestos citados en bibliografía y los obtenidos en este trabajo considerando la configuración de la aplicación de cargas. Así, la tabla 5.11 presenta valores de resistencia de corte interfacial obtenidos por el método de extracción de una fibra en diversos sistemas fibra natural-matriz polimérica.

Wong et al. [34] obtuvo el valor de τ_i de compuestos de ácido poli(L-láctico) (PLLA) o poli(3-hidroxibutirato) (PHB) reforzados con fibras de lino, donde en algunos casos se agregó a la matriz el aditivo glicerol triacetato (GTA), 4,4'-tiodifenol (TDP) o poliéster hiper-ramificado de tercera generación (HBP). Mediante el mismo método, Sydenstricker et al. [35] evaluó la τ_i en biocompuestos de fibra de sisal y resina de poliéster, donde las fibras se trataron con distintos porcentajes de NaOH y N-isopropil acrilamida.

Tabla 5.11 Resistencia de corte interfacial de sistemas de fibras naturales y matrices poliméricas.

Sistema	τ_i [MPa]	Referencia
PLLA sin aditivo/fibra sin tratar	12.5	[13]
PLLA con GTA/fibra sin tratar	14.5	[13]
PLLA sin aditivo/fibra lavada con acetona	10.3	[13]
PLLA con HBP/fibra lavada con acetona	8.2	[13]
Resina de poliéster/fibra sisal sin tratar	2.6	[16]
Resina de poliéster/fibra sisal con 1.0% NaOH	5.9	[16]
Resina de poliéster/fibra sisal con 1.0% N-isopropil acrilamida	5.9	[16]
PHB sin aditivo/fibra lavada con acetona	10.4	[13]
PHB con TDP/fibra lavada con acetona	16.6	[13]
PHBV/fibra de cáñamo; $T_c=0^{\circ}\text{C}$	7.11	En este trabajo
PHBV/fibra de cáñamo; $T_c=80^{\circ}\text{C}$	30.12	En este trabajo

Resulta necesario señalar que los valores de la resistencia de corte interfacial obtenidos por el método de extracción de una fibra dependen fuertemente de la configuración de la técnica de ensayo y del modelo utilizado para analizar los datos experimentales [34]; por ello, es posible que exista cierta dispersión en los datos obtenidos para los mismos sistemas en diferentes trabajos.

Por último se calculó la τ_i utilizando los datos experimentales y la ecuación A3.27 del Anexo 3. El valor de τ_i para las muestras cristalizadas a 0°C fue de 1.1 ± 0.6 GPa, mientras que para aquellas cristalizadas a 80°C fue de 495 ± 180 MPa. Como en el caso del cálculo de τ_{ap} , también se observó mayor variabilidad en los valores de las muestras cristalizadas a 0°C que a 80°C . Es de destacar la menor fricción realizada por la matriz al extraer la fibra una vez que la misma ya está completamente despegada cuando la microestructura de la zona cristalina es más uniforme por la presencia de la zona transcristalina.

Además, cabe aclarar que en este trabajo las fibras de cáñamo utilizadas solamente han sido lavadas y no se les ha realizado ningún tratamiento previo. Tampoco se les ha agregado

ningún aditivo ni agente acoplante a la matriz. Sin embargo, en estas condiciones, el desarrollo de la ZTC alrededor de la fibra a la temperatura de cristalización estudiada ha incrementado la tensión de corte interfacial, proporcionando al compuesto mayor resistencia mecánica ante esfuerzos de corte en la interfase. Si bien adecuados tratamientos de la fibra, aditivos y/o agentes acoplantes sumado al desarrollo de ZTC en la interfase lograrían aumentar la tensión de corte interfacial, es de destacar que mediante el apropiado control de la temperatura de cristalización se obtiene un incremento significativo en la resistencia al corte, reduciendo el tiempo y costo de procesamiento de las fibras a emplear para la fabricación del compuesto.

7.5 REFERENCIAS

- [1] Barham PJ, Keller A, Otun EL, Holmes PA. «Crystallization and morphology of a bacterial thermoplastic: poly-3-hydroxybutyrate» *Journal of Materials Science* 19 (1984); 2781-2794.
- [2] Hobbs K, Binger DR, Keller A, Barham PJ. «Spiralling optical morphologies in spherulites of poly(hydroxybutyrate)» *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 38 (2000); 1575-1578.
- [3] Organ SJ, Barham PJ. «Nucleation, growth and morphology of poly(hydroxybutyrate) and its copolymers» *Journal of Materials Science* 26 (1991); 1368-1374.
- [4] Arbelaiz A, Fernández B, Ramos JA, Mondragon I. «Thermal and crystallization studies of short flax fibre reinforced polypropylene matrix composites» *Thermochimica Acta* 440 (2005); 103-113.
- [5] Pompe G, Mäder E. «Experimental detection of transcrystalline interphase in glass-fiber/polypropylene composites» *Composites Science and Technology* 60 (2000); 2159-2167.
- [6] Wang C, Liu CR. «Transcrystallization of polypropylene composites: nucleating ability of fibres» *Polymer* 40 (1999); 289-298.
- [7] Wunderlich B. «Macromolecular Physics» Volumen 2; Nueva York, Estados Unidos; Academic Press; 1976.
- [8] Peng S, An Y, Chen C, Fei B, Zhuang Y, Dong L. «Isothermal crystallization of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)» *European Polymer Journal* 39 (2003); 1475-1480.
- [9] Ishida H, Bussi P. «Surface-induced crystallization in ultrahigh-modulus polyethylenefiber reinforced polyethylene composites» *Macromolecules* 24 (1991); 3569-3577.
- [10] Flory PJ. «Thermodynamics of crystallization in high polymers. IV. A theory of crystalline states and fusion in polymers, copolymers, and their mixtures with diluents» *Journal of Chemical Physics* 17 (1949); 223-240.
- [11] Hoffman JD, Miller RL. «Kinetics of crystallization from the melt and chain folding in polyethylene fractions revisited: theory and experiment» *Polymer* 38 (1997); 3151-3212.
- [12] Ghanem A. «On the validity of crystallization kinetics parameters derived from the depolarized light intensity (DLI) technique: An experimental study of polyvinylidene

- fluoride» *Journal of Polymer Science: Part B: Polymers Physics* 37 (1999); 997-1008.
- [13] Assouline E, Pohl S, Fulchiron R, Gérard J-F, Lustiger A, Wagner HD, Marom G. «The kinetics of α and β transcrystallization in fibre-reinforced polypropylene» *Polymer* 41 (2000); 7843-7854.
- [14] Parra DF, Rodrigues JAFR, Lugao AB. «Use of gamma-irradiation technology in the manufacture of biopolymer-based packaging films for shelf-stable foods» *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 236 (2005); 563-566.
- [15] Miyazaki SS, Yep AR, Kolton F, Hermida EB, Povolo F, Fernandes EG, Chiellini E. «Biodegradable Polymeric Films Based on Microbial Poly(3-Hydroxybutyrate). Effect of gamma radiation on mechanical properties and biodegradability» *Macromolecular Symposia* 197 (2003); 57-64.
- [16] Moura EAB, Ortiz AV, Wiebeck H, Paula ABA, Silva ALA, Silva LGA. «Effects of gamma radiation on commercial food packaging films—study of changes in UV/VIS spectra» *Radiation Physics and Chemistry* 71 (2004); 199-202.
- [17] Mitomo H, Watanabe Y, Yoshii F, Makuuchi K. «Radiation effect on polyesters» *Radiation Physics and Chemistry* 46 (1995); 233-238.
- [18] Buchalla R, Schüttler C, Bögl KW. «Effects of ionizing radiation on plastic food packaging materials: a review. Part 1: chemical and physical changes» *Journal of Food Protection* 56 (1993); 991-997.
- [19] Galeski A. «Strength and toughness of crystalline polymer systems» *Progress in Polymer Science* 28 (2003); 1643-1699.
- [20] Oliveira LM, Araújo ES, Guedes SML. «Gamma irradiation effects on poly(hydroxybutyrate)» *Polymer Degradation and Stability* 91 (2006); 2157-2162.
- [21] Moad CL, Winzor DJJ. «Quantitative characterization of radiation degradation in polymers by evaluation of scission and cross-linking» *Progress in Polymer Science* 23 (1998); 759-813.
- [22] Renstad R, Karlsson S, y Albertsson A-C. «Influence of processing parameters on the molecular weight and mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-hydrovalerate)» *Polymer Degradation and Stability* 57 (1997); 331-338.
- [23] International Consultative Group on Food Irradiation. «Facts about food irradiation» 1999. <http://www.iaea.org/nafa/d5/public/foodirradiation.pdf> (último acceso: Agosto de 2009).
- [24] Goulas AE, Riganakos KA, Kontominas MG. «Effect of ionizing radiation on physicochemical and mechanical properties of commercial monolayer and multilayer semirigid plastics packaging materials» *Radiation Physics and Chemistry* 69 (2004); 411-417.
- [25] Yue CY, Cheung WL. «Interfacial properties of fiber-reinforced composites» *Journal of Materials Science* 27 (1992); 3843-3855.
- [26] Zhandarov S, Mäder E. «Characterization of fiber/matrix interface strength: applicability of different tests, approaches and parameters» *Composites Science and Technology* 65 (2005); 149-160.
- [27] Jacob M, Joseph S, Pothan LA, Thomas S. «A study of advances in characterization of interfaces and fiber surfaces in lignocellulosic fiber-reinforced composites» *Composite Interfaces* 12 (2005); 95-124.
- [28] Yue CY, Looi HC. «Factors which influence the reliability of the assessment of interfacial bonding in fibrous composites using the pull-out test» *International Journal of Adhesion*

- and Adhesives 21 (2001); 309-323.
- [29] Favre JP, Jacques D. «Stress transfer by shear in carbon fibre model composites» *Journal of Materials Science* 25 (1990); 1373-1380.
- [30] Yue CY, Looi HC, Quek MY. «Assessment of fibre-matrix adhesion and interfacial properties using pull-out test» *International Journal of Adhesion and Adhesives* 15 (1995); 73-80.
- [31] Montgomery DC. «Diseño y análisis de experimentos» México; Grupo Editorial Iberoamericana, 2000.
- [32] Spiegel MR, Rapun LA. «Fórmulas y tablas de matemática aplicada» Madrid; McGraw-Hill/Interamericana de España SA; 1988.
- [33] Owen AJ, Keller I. «A note on the Young's modulus of isotropic two-component materials» *Polymer* 37 (1996); 527-530.
- [34] Wong S, Shanks R, A Hodzic. «Effect of additives on the interfacial strength of poly(L-lactic acid) and poly(3-hydroxy butyric acid)-flax fibre composites» *Composites Science and Technology* 67 (2007); 2478-2484.
- [35] Sydenstricker THD, Mochnaz S, Amico SC. «Pull-out and other evaluations in sisal-reinforced polyester biocomposites» *Polymer Testing* 22 (2003); 375-380.

6. CONCLUSIONES

El presente trabajo amplía el conocimiento sobre los materiales compuestos de matriz polimérica biodegradable de origen bacteriano reforzado con fibras naturales, aportando nuevos datos sobre la interfase fibra/matriz generada en compuestos de PHBV reforzado con fibras de cáñamo, incluyendo su morfología, cinética de cristalización y comportamiento mecánico.

Considerando la morfología de los compuestos de PHBV y fibras de cáñamo fue posible observar que, tanto en el seno del polímero (zona cristalina, ZC) como en la interfase (zona transcristalina, ZTC), el grosor de las bandas, el tamaño de las esferulitas y el espesor de la ZTC dependen de la temperatura de cristalización, pudiéndose evidenciar esta dependencia en los experimentos de cristalización isotérmica y en aquellos realizados a velocidad de enfriamiento constante. Aunque los valores del espesor promedio de la ZTC en función de la T_C fueron cuantitativamente distintos al de los radios de las esferulitas de la ZC se vio que ambos siguieron la misma tendencia. Además, se encontró que a partir de una T_C de alrededor de 100°C en el compuesto PHBV/fibra de cáñamo no se desarrolla ZTC.

Por otra parte, para caracterizar cuantitativamente la habilidad de la fibra para promover la formación de zona transcristalina en la región de interfase fibra/matriz, se comparó el valor de la diferencia de energía libre superficial $\Delta\sigma$ con la energía libre superficial lateral σ en el seno del polímero. Estos valores se obtuvieron analizando los resultados de la velocidad de nucleación del PHBV sobre la fibra de cáñamo y la velocidad de crecimiento de la ZTC, ambos bajo condiciones de cristalización isotérmica. La diferencia de energía libre superficial asociada a la formación de la ZTC fue de $\Delta\sigma=4.4 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$. Como la energía libre superficial lateral de los cristales no depende de la fibra y es igual en la ZC que en la ZTC, fue posible comparar el valor de $\sigma=5.1 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$ publicado en bibliografía con el valor de $\Delta\sigma$ aquí calculado. Se vio que $\Delta\sigma < \sigma$, indicando que la fibra de cáñamo contribuye a la formación de la zona transcristalina como interfase fibra/matriz.

Bajo condiciones de cristalización no isotérmica, los experimentos realizados permitieron calcular la energía de activación de las zonas cristalina y transcristalina, siendo 95 kJ/mol y 175 kJ/mol respectivamente. La mayor energía de activación observada en la cristalización de la ZTC se atribuye al mayor grado de ordenamiento de la misma.

Considerando el comportamiento mecánico de la interfase fibra/matriz, el parámetro interfacial de interés en este trabajo, para obtener información sobre la resistencia del compuesto y la habilidad de la interfase fibra-matriz de transferir la tensión desde el ambiente a la fase de refuerzo, fue la resistencia de corte interfacial, τ_i . Para ello, se realizaron ensayos de extracción de una sola fibra de cáñamo de la matriz de PHBV en muestras cristalizadas isotérmicamente a 0°C (sin ZTC) y a 80°C (con ZTC). En ambos casos, se obtuvieron curvas de fuerza de extracción en función del desplazamiento de la fibra en la matriz donde se pudieron identificar tres zonas; una de pendiente acentuada relacionada con el valor de τ_i ; otra afectada por la tensión de corte de fricción; y la última que corresponde a la tensión entre la fibra despegada y la matriz durante la extracción de la fibra.

Para saber si la temperatura de procesamiento (0°C u 80°C) tenía efecto en la fuerza máxima y en la variación de fuerza respecto al desplazamiento, obtenidas en el ensayo de extracción, se aplicó el método estadístico de análisis de varianza con un solo factor (ANOVA) a los datos experimentales. Como resultado de este análisis es posible afirmar, con un nivel de confianza del 95%, que el efecto en la fuerza máxima y en la variación de fuerza respecto al desplazamiento obtenidas en el ensayo de extracción, se debe realmente a la temperatura de procesamiento y no es originada por el mero azar o por acción de otros factores no controlados.

Además, a partir de los datos dados por las curvas de fuerza de extracción en función del desplazamiento de la fibra en la matriz polimérica, asumiendo el criterio de máxima tensión de corte interfacial y teniendo en cuenta la configuración de la aplicación de cargas, se obtuvo un valor de τ_i de 7MPa para muestras cristalizadas isotérmicamente a 0°C sin región transcristalina, y de 30MPa para aquellas con ZTC cuya temperatura de procesamiento fue de 80°C.

Por ello, es posible indicar que al elaborar compuestos de matriz de PHBV reforzadas con fibras de cáñamo, si lo que se desea es resistencia mecánica deberá buscarse que la temperatura del molde sea tal que permita el desarrollo de ZTC alrededor de la fibra de refuerzo. Una temperatura de cristalización próxima a los 80°C, demostró ser capaz de promover la formación de una región transcristalina que le confiere mayor resistencia mecánica ante esfuerzos de corte en la interfase. Asimismo, los resultados obtenidos de la cinética de cristalización de la ZTC indicaron que a 80°C la velocidad de cristalización fue máxima.

Además, el PHB y PHBV tienen la desventaja que cuando se los enfría rápidamente en los moldes cristalizan a bajas temperaturas y subsecuentemente, mientras están almacenados a

temperatura ambiente les sigue una cristalización secundaria. Esto va fragilizando el material a medida que el grado de cristalinidad aumenta logarítmicamente con el tiempo de almacenamiento. Si estos polímeros pudieran cristalizar a mayores temperaturas se desarrollarían estructuras cristalinas más perfectas y así la fragilidad podría inhibirse y las propiedades mecánicas mejorar. Como las fibras agregadas se comportan como agentes nucleantes, éstas además de formar ZTC podrían colaborar con la formación de cristales más perfectos y mejorar las propiedades mecánicas del compuesto a corto y largo plazo. Aparentemente la superficie de las fibras actuaría como alineador de las cadenas moleculares del polímero, creando por un lado un efecto reforzante en la dirección de la fibra y por otro generando una matriz anisotrópica.

Por otro lado, el presente trabajo proporciona información sobre el efecto de la radiación y los polímeros biodegradables de origen bacteriano poli(hidroxibutirato), PHB; poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato), PHBV; y la mezcla de poli(hidroxibutirato) con policaprolactona, PHB/PCL; ya que éste ha demostrado ser un método conveniente para esterilizar envases alimentarios o irradiar alimentos dentro de sus propios envases. Luego de irradiar muestras de PHB, PHBV y PHB/PCL a una tasa de radiación constante de 10 kGy/h, en aire y a temperatura ambiente con una fuente de ^{60}Co es posible afirmar que, bajo las condiciones de irradiación previamente mencionadas, el proceso que prevalece es la ruptura de cadenas esencialmente en la zona amorfa. El hecho de que no se hayan producido cambios significativos en la variación del porcentaje de cristalinidad con las dosis de radiación y absorbida por las muestras, sugirió que en la interacción de la radiación con la matriz termoplástica semicristalina la zona cristalina no está esencialmente afectada. Las propiedades térmicas por su parte, mostraron que la temperatura de transición vítrea (T_g) se reducía a medida que se incrementaba la dosis, aumentando la movilidad relativa entre los segmentos de cadenas, lo cual indicó que la radiación daña principalmente la fase amorfa por rotura de cadenas. Las propiedades mecánicas de las matrices extremadamente frágiles (PHB y PHBV) y frágiles (PHB/PCL) presentaron una elongación a ruptura menor que el 10% antes de ser irradiadas. La significativa reducción de resistencia a la tracción, la elongación a la ruptura y la tenacidad, y los prácticamente inalterados valores del módulo tensil y el límite elástico observados a medida que aumentaba la dosis de radiación absorbida, contribuyen a afirmar que la radiación produce ruptura de cadenas en la fase amorfa. Por último, utilizando la técnica de cromatografía líquida de alta presión, se vio que a medida que aumentó la dosis de irradiación absorbida hubo un desplazamiento de la distribución de pesos moleculares promedio en número hacia pesos menores. Con estos últimos datos se cuantificó el daño por

radiación, obteniendo el número promedio de cortes de cadenas producido por cada 100eV de energía absorbida, $G_{\text{PHBV}} = 7.76 \text{ cortes}/100\text{eV}$.

Analizando las relaciones de elongación a la ruptura y peso molecular promedio en número en función de la dosis absorbida se observó que la elongación a la ruptura depende linealmente del promedio de peso molecular de la muestra. Esto permite proponer a la elongación a la ruptura como una propiedad adecuada para evaluar el daño por irradiación.

Alternativamente, se evaluó el daño por irradiación indicando la estabilidad relativa a la radiación en aire, definida como la dosis requerida para que la elongación tensil se reduzca a un valor correspondiente al 50% de la elongación a ruptura de la muestra sin irradiar. En este caso, para una irradiación realizada a 10kGy/h se encontró que el valor de la estabilidad relativa para el PHB fue de 80kGy y para el PHBV y el PHB/PCL fue de 40kGy.

A raíz de los resultados obtenidos, es factible indicar que la irradiación y en aire provoca la ruptura de las cadenas poliméricas principalmente en la región amorfa pero la extensión de este proceso no deteriora las propiedades originales del polímero dentro del rango de dosis de radiación y utilizado para preservar los alimentos o esterilizar envases alimentarios.

El desarrollo experimental del presente trabajo y su posterior análisis permitieron caracterizar la zona interfase generada en compuestos de matriz de PHBV reforzada con fibras naturales de cáñamo. Se observó el papel que cumple la zona transcristalina en la transferencia de tensiones en este sistema y el daño por radiación y en las matrices de PHB, PHBV y PHB/PCL. Así, teniendo en cuenta la información provista por este trabajo, será posible optimizar el diseño de materiales compuestos de matriz de PHBV y fibra de cáñamo ajustando las condiciones de procesamiento para proporcionar propiedades adecuadas para envasar alimentos.

7. AGRADECIMIENTOS

Quisiera agradecer muy especialmente a mis padres, Susana y César, a mis hermanos, Silvia y Horacio, y a mi novio Mauricio, por brindarme en todo momento e incondicionalmente todo su apoyo, confianza y amor; indispensables para alcanzar esta meta. Gracias por enseñarme que con esfuerzo y constancia lo puedo lograr.

Profundamente agradecida también a mi querida directora Élida, quien me ha dedicado su incansable ayuda, confianza y orientación.

A Alicia Sarce, por su noble calidez y permanente disposición a lo largo de estos años.

A Oxana Yashchuk, Sara Novas, Víctor Fernández y Norberto Fernández, por su afectuoso compañerismo y entrañable amistad que me acompañan siempre.

A Ricardo Montero y Ramón Castillo Guerra, por su inestimable colaboración e insuperable predisposición, vital para el desarrollo de mi trabajo.

A Daniel Perini, Claudio di Grillo, Sergio Aricó, Gonzalo Zbihlei, al personal del taller, Virgilio Goldbeck y Claudio Arenas, por su valiosa ayuda y preciada disponibilidad.

A Silvia Miyazaki y Patricia Eisenberg, por sus valiosas sugerencias y aportes que sirvieron para enriquecer este trabajo.

A Adalberto Pereyra (Tito) y Fernando Palumbo (Palito), por su generosa ayuda.

Y a todos aquellos que colaboraron y estuvieron conmigo de distinta manera, aunque la omisión de sus nombres sea causa de mi involuntaria escasez de memoria.

TRABAJOS PRESENTADOS EN CONGRESOS Y REVISTAS CIENTÍFICAS

CONGRESOS NACIONALES E INTERNACIONALES

- *On transcrystallinity in Poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate)-hemp fibre composites*", V.I. Mega, V. Fernández, G. De Titto, P. Eisenberg, E.B. Hermida; COMAT 2005, Capital Federal, Buenos Aires.
- *"Modificaciones en el comportamiento termomecánico de poliésteres biodegradables sometidos a irradiación gamma"*, V.I. Mega, V. Fernández, P. Eisenberg, E.B. Hermida; CONAMET/SAM, 2006, Santiago de Chile, Chile.
- *"Mechanical and Thermal effects of γ -irradiation on biodegradable polymeric films based on Poly(3-hydroxybutyrate)"*, V.I. Mega, V. Fernández, P. Eisenberg, E.B. Hermida; INYC 2006, Estocolmo, Suecia.
- *"Análisis de la microestructura de compuestos de poliésteres biodegradables reforzados con fibras naturales de cáñamo"*, V.I. Mega; I Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales, 2006, San Martín, Buenos Aires.
- *"Cambios en el peso molecular, biodegradación y cristalinidad de polihidroxicanoatos sometidos a irradiación gamma"*, V.I. Mega, O. Yashchuk, S.S. Miyazaki, E.B. Hermida; SAM/CONAMET, 2007, San Nicolás, Buenos Aires.
- *"Determinación del esfuerzo de corte en la interfase de una fibra de cáñamo embebida en una matriz de biopolímero"*, V.I. Mega, E.B. Hermida; SAM/CONAMET, 2009, Buenos Aires.

REVISTAS CIENTÍFICAS

- *"Transcrystallization kinetics at the poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/hemp fibre interface"*, E.B. Hermida, V.I. Mega, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol 38, (2007), p. 1387-1394.
Citado por:
 - *"Transcrystallization behavior at the poly(lactic acid)/sisal fibre biocomposite interface"*, Y. Wang, B. Tong, S. Hou, M. Li, C. Shen, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 42 (1) (2011), 66-74.

- “Gamma irradiation effects on mechanical and thermal properties and biodegradation of poly(3-hydroxybutyrate) based films”, E.B. Hermida, V.I. Mega, O. Yashchuk, V. Fernández, P. Eisenberg, S.S. Miyazaki, *Macromolecular Symposia*, 263 (2008) 102-113.

Citado por:

- “Photodegradation of poly(3-hydroxybutyrate)”, R.K. Sadi, G.J.M. Fehine, N.R. Demarquette, *Polymer Degradation and Stability*, 95 (12) (2010), 2318-2327.

ANEXO I : DESCRIPCIÓN TERMODINÁMICA DEL PROCESO DE NUCLEACIÓN

AI - I NUCLEACIÓN PRIMARIA

Considerando un sistema compuesto por un polímero que primero se funde y está en estado líquido; cuando se baja la temperatura del sistema por debajo del punto de fusión éste, con el proceso de cristalización, intentará disminuir su energía libre transformando la fase líquida en fase sólida. Así la energía libre de cristalización (ΔG) se puede expresar en general como:

$$\Delta G = G_{\text{SÓLIDO}} - G_{\text{LÍQUIDO}} \quad (\text{A1.1})$$

donde

$G_{\text{SÓLIDO}}$: energía libre total del cristal, (J)

$G_{\text{LÍQUIDO}}$: energía libre total del fundido, (J)

Sin embargo hay que tener en cuenta que aunque el sistema intente disminuir su energía libre neta creando una nueva fase sólida, también se crea simultáneamente una interfaz sólido-líquido que provoca un aumento de la energía libre. Todo cristal cuando aparece debe hacerlo como un pequeño cristal con gran área superficial específica. Escribiendo la energía libre del cristal (G_{CRISTAL}) más precisamente se tiene que:

$$G_{\text{CRISTAL}} = G_v + \sum \gamma A \quad (\text{A1.2})$$

donde

G_v : energía libre del volumen, (J)

γ : energía libre superficial específica (Jm^{-2})

A : área de la superficie, (m^2)

Combinando ambas ecuaciones (A1.1 y A1.2) se tiene que la energía libre de cristalización, o cambio total de energía libre neta por cristal es:

$$\Delta G = \Delta G_v + \sum \gamma A \quad (\text{A1.3})$$

Como la temperatura del sistema es menor que la correspondiente al punto de fusión ($T < T_m$), la energía libre de volumen es negativa ($\Delta G_v < 0$) y todas las energías libres superficiales específicas son positivas ($\gamma > 0$), excepto en el caso de nucleación heterogénea.

Así, según cuánto varíen ambos términos va a cambiar la energía libre de cristalización provocando o inhibiendo la transformación a fase sólida del sistema.

A1 - 1.1 Nucleación homogénea

Una forma de comprender el fenómeno de la nucleación es conociendo el tamaño y la energía libre de formación del núcleo crítico a partir de la expresión del cambio total de energía libre neta por cristal. Los parámetros que definen el tamaño del núcleo crítico son las energías superficiales y el grado de subenfriamiento ($\Delta T = T_m - T$). Si la nucleación primaria es homogénea el núcleo nace en el seno del fluido. La figura A1.1 esquematiza el caso de un núcleo prismático con dimensiones a , b y l .

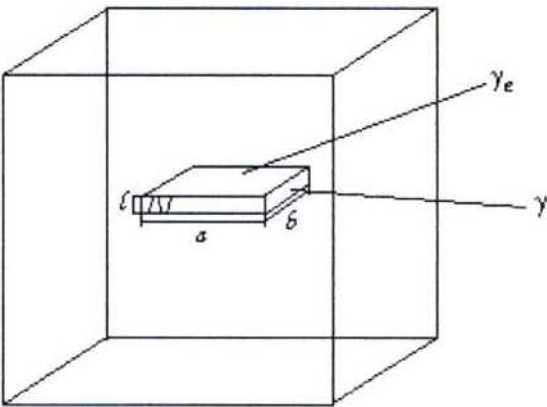


Figura A1.1 Nucleación primaria homogénea. Dimensiones del núcleo y energías superficiales.

Las superficies del núcleo con cadenas plegadas tienen una energía libre superficial plegada γ_e , mientras que las demás tienen energía libre superficial lateral γ . Aplicando la ecuación (A1.1) en el análisis se tiene que:

$$\Delta G = V_S \Delta G_V + A_P \gamma + A_L \gamma_e = -ab l \Delta G_V + 2 l \gamma (a + b) + 2 a b \gamma_e \tag{A1.4}$$

donde

- V_S : volumen de la fase sólida (m^3)
- A_P : área del núcleo plegada (m^2)
- A_L : área del núcleo lateral (m^2)

Una vez conocida la relación entre la energía libre de cristalización, las dimensiones del núcleo, y las energías superficiales se pueden calcular la energía libre para la formación del núcleo crítico y sus dimensiones.

Por simplicidad se supone que $a=b$, así la ecuación A1.4 queda:

$$\Delta G = V_S \Delta G_V + A_P \gamma + A_L \gamma_e = -a^2 l \Delta G_V + 4 a l \gamma + 2 a^2 \gamma_e \tag{A1.5}$$

Cuando $\frac{\partial(\Delta G)}{\partial a} = 0$ y $\frac{\partial(\Delta G)}{\partial l} = 0$ se alcanza la máxima energía libre y corresponde al núcleo

de tamaño crítico a^* y l^* , así:

$$a^* = \frac{4\gamma}{\Delta G_f} \quad (A1.6)$$

$$l^* = \frac{4\gamma_e}{\Delta G_f} \quad (A1.7)$$

Ahora,

$$\Delta G_f = \Delta H_f + T\Delta S_f \quad (A1.8)$$

Suponiendo que ΔH_f no depende de la temperatura, para $T = T_m$ coexisten las fases líquida y sólida así que $\Delta G_f = 0$. Entonces,

$$\Delta G_f = \frac{\Delta H_f \Delta T}{T_m} \quad (A1.9)$$

donde

$\Delta T = T_m - T$: grado de subenfriamiento, (K)

Reemplazando (A1.9) en las dimensiones críticas del cristal tenemos:

$$a^* = \frac{4\gamma T_m}{\Delta H_f \Delta T} \quad (A1.10)$$

$$l^* = \frac{4\gamma_e T_m}{\Delta H_f \Delta T} \quad (A1.11)$$

Estas ecuaciones indican cómo afectan al tamaño de núcleo crítico las energías libres superficiales y el grado de subenfriamiento, manteniendo una relación directa e inversamente proporcional respectivamente.

Cabe aclarar que cuando el grado de subenfriamiento es muy alto la entalpía de fusión depende de la temperatura, y en ese caso según Hoffman la energía libre hasta la T_g

(temperatura de transición vítrea) es $\Delta G_f = \frac{\Delta H_f T \Delta T}{T_m^2}$.

Ahora, para obtener la energía libre de formación del núcleo crítico se reemplaza a^* y l^* en la ecuación A1.5 y se tiene:

$$\Delta G^* = \frac{32\gamma^2 \gamma_e T_m^2}{(\Delta H_f \Delta T)^2} \quad (A1.12)$$

Se puede ver la relación entre ambos parámetros graficando la variación del tamaño del núcleo en función de su cambio de energía libre de cristalización (Figura A1.2).

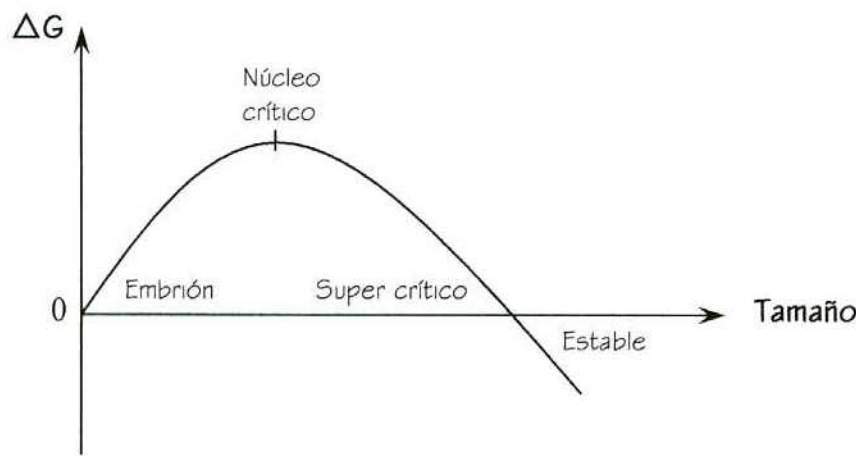


Figura A1.2 Variación de energía libre de cristalización en función del tamaño del núcleo.

Teniendo presente que al tratarse de un proceso de cristalización el sistema se encuentra a temperaturas menores al punto de fusión, a medida que disminuye la temperatura van disminuyendo también las fluctuaciones aleatorias moleculares. Debido a esto las moléculas se van reordenando para formar cristales, agregando y quitando dinámicamente partículas cristalizables al futuro núcleo, aún inestable. Así el sistema intenta reducir su energía libre creando cristales para transformarse en fase sólida, pero cuando el núcleo comienza a formarse se encuentra con que tiene que crear una gran área superficial. En este caso $\Delta G_v < \sum \gamma A$, por lo que $\Delta G > 0$ y el núcleo que se forma es inestable y no tiene capacidad de crecer porque el sistema reduce su energía libre re-disolviendo el núcleo. A estos núcleos inestables se los denomina *embriones*. A medida que va aumentando el tamaño del núcleo, llega un momento en el que $\Delta G_v = \sum \gamma A$ y $\Delta G = 0$ y se lo llama *núcleo de tamaño crítico*. Este valor marca el límite entre embriones y *núcleos de tamaño supercrítico*, donde $\Delta G_v > \sum \gamma A$ pero aún $\Delta G > 0$. En este caso el sistema disminuye su energía libre con el crecimiento de la fase sólida. Una vez que $\Delta G_v > \sum \gamma A$ y $\Delta G < 0$ el tamaño del núcleo corresponde a un *núcleo termodinámicamente estable* que permite el posterior crecimiento del cristal.

Cuanto más grande sea el tamaño del núcleo crítico que se necesita para que el polímero pueda cristalizar, será necesario más tiempo para que se lleve a cabo el proceso de nucleación.

A1 - 1.2 Nucleación heterogénea

Este tipo de nucleación requiere la presencia de algún sustrato en contacto con el polímero líquido, capaz de promover la nucleación sobre su superficie al reducir la cantidad de moléculas necesarias para alcanzar el tamaño crítico. Además la energía libre para la formación del núcleo crítico es menor que en el caso homogéneo, disminuyendo así la barrera de energía libre para que ocurra la nucleación.

Para calcular el tamaño del núcleo crítico se tiene en cuenta el esquema de la figura A1.3, donde se considera el caso de un núcleo prismático con dimensiones a , b y l , siendo el sustrato la pared izquierda del recipiente que contiene el polímero fundido.

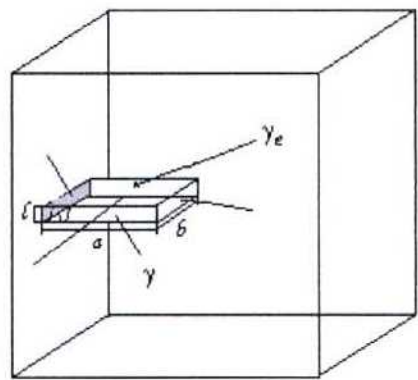


Figura A1.3 Nucleación primaria homogénea. Dimensiones del núcleo y energías superficiales.

Las energías libres superficiales son las correspondientes a las superficies plegadas γ_e (>0), las superficies laterales γ (>0), la superficie de la interfaz que se crea entre el cristal y el líquido γ_{CF} (>0), el área nueva de la interfaz entre el cristal y el sustrato γ_{CS} (>0), y la superficie de la interfaz que se pierde entre el líquido fundido y el sustrato γ_{SF} (<0).

Aplicando la ecuación (A1.1) en el análisis se tiene que:

$$\begin{aligned} \Delta G &= V_S \Delta G_V + A_P \gamma + A_L \gamma_e + A_{CF} \gamma_{CF} + A_{CS} \gamma_{CS} - A_{SF} \gamma_{SF} = \\ \Delta G &= -ab l \Delta G_V + 2ab \gamma_e + 2a l \gamma + b l (\gamma_{CF} + \gamma_{CS} - \gamma_{SF}) = \\ \Delta G &= -ab l \Delta G_V + 2ab \gamma_e + 2a l \gamma + b l \Delta \gamma \end{aligned} \tag{A1.13}$$

donde

$$\Delta \gamma = \gamma_{CF} + \gamma_{CS} - \gamma_{SF}, \text{ (Jm}^{-2}\text{)}$$

De la misma manera que para el caso de nucleación homogénea, si es conocida la relación entre la energía libre de cristalización, las dimensiones del núcleo, y las energías superficiales se pueden calcular las dimensiones y la energía libre para la formación del núcleo crítico.

Por simplicidad se asume que $a=b$. Entonces la expresión A1.13 se convierte en la siguiente:

$$\Delta G = -a^2 l \Delta G_V + 2a^2 \gamma_e + 2a l \gamma + a l \Delta \gamma \tag{A1.14}$$

Cuando $\frac{\partial(\Delta G)}{\partial a}=0$ y $\frac{\partial(\Delta G)}{\partial l}=0$ se alcanza la máxima energía libre correspondiente al núcleo de tamaño crítico a^* y l^* . Y si además ΔH_f no depende de la temperatura, para $T=T_m$, $\Delta G_f=0$, aplicando la ecuación A1.9 se tiene:

$$a^* = \frac{4\gamma}{\Delta G_f} = \frac{4\gamma T_m}{\Delta H_f \Delta T} \tag{A1.15}$$

$$l^* = \frac{4\gamma_e}{\Delta G_f} = \frac{4\gamma_e T_m}{\Delta H_f \Delta T} \tag{A1.16}$$

Es importante notar que estas dimensiones son iguales a las del núcleo crítico de la nucleación homogénea donde $\Delta\gamma=0$. Sin embargo, aunque ambos tipos de nucleación tengan el mismo tamaño de núcleo crítico, debido a la presencia del sustrato se necesitan menos moléculas para alcanzar el tamaño crítico en el caso de nucleación heterogénea que en la homogénea.

Aunque el tamaño crítico es el mismo la energía libre de formación del núcleo crítico, la cual se obtiene reemplazando a^* y l^* en la ecuación A1.14, es diferente:

$$\Delta G^* = \frac{16\Delta\gamma\gamma_e T_m^2}{(\Delta H_f \Delta T)^2} \tag{A1.17}$$

La menor energía libre de formación del núcleo crítico cuando hay un sustrato que promueve la nucleación heterogénea indica una menor barrera de energía libre para formar el núcleo crítico.

Wunderlinch propone dos expresiones de ΔG^* alternativas a la ecuación A1.17 si se trata de las siguientes dos situaciones:

- *grandes subenfriamientos*: donde la dimensión b^* se acerca a la dimensión

molecular b_0 , entonces
$$\Delta G^* = \frac{4b_0\gamma\gamma_e T_m}{\left(\Delta H_f \Delta T - \frac{\Delta\gamma T_m}{b_0}\right)}.$$

- *superficies rugosas*: cuando los sitios de nucleación son grietas, agujeros o irregularidades de la superficie. Asumiendo un borde ilimitado en el sustrato a lo

$$\text{largo de la dimensión } l, \quad \Delta G^* = \frac{8\Delta\gamma^2\gamma_e T_m^2}{(\Delta H_f \Delta T)^2}.$$

AI - 1.3 Autonucleación

En este caso, las superficies que las macromoléculas del polímero fundido o en solución utilizarán para nuclear es la de sus propios cristales, que sobrevivieron a un fundido o disolución previa.

Con el siguiente procedimiento es posible obtener este tipo de nucleación. Consiste en fundir el polímero por encima de su temperatura de fusión (T_m) de manera tal que no quede ningún cristal en el fundido. Luego se lo enfría a una determinada temperatura (T_1) por debajo de T_m donde permita el crecimiento de nuevos cristales. Se vuelve a calentar hasta una determinada temperatura (T_2) por encima de T_m durante un período de tiempo definido, para que comience a fundir y sólo sobrevivan algunos cristales. Finalmente se enfría hasta la temperatura de cristalización (T_C) donde los cristales previamente formados que sobrevivieron a la segunda fusión, sirven como sitios de nucleación, permitiendo que se desarrolle la cristalización.

Al analizar este método se pueden reconocer qué factores influyen en la autonucleación:

- El número de núcleos va a estar determinado principalmente por T_2 y por el tiempo durante el cual se mantiene a esa temperatura.
- La T_C tiene muy poco efecto en el número de núcleos. Esto contrasta con lo que ocurre en la nucleación heterogénea donde el número de núcleos depende mucho de T_C .
- Pero existen otros factores que sí modifican el número de núcleos por gramo de polímero. Éste va a aumentar si la velocidad a la que se calienta para llegar a T_2 después de la cristalización inicial es baja; o si aumenta la concentración de cristales creados en T_1 ; o si disminuye T_1 , ya que si aumenta el grado de subenfriamiento ($\Delta T = T_m - T_1$) los cristales serán más pequeños y habrá mayor cantidad.
- Asimismo la fracción de alto peso molecular de la muestra es particularmente relevante en este tipo de nucleación ya que va a ser más probable que los núcleos formados con cadenas de alto peso molecular sobrevivan a la segunda fusión.

Para saber por qué los núcleos pueden sobrevivir a la fusión se pueden citar dos posibles efectos. El primero tiene que ver con los cristales que se forman a bajas temperaturas

durante la cristalización inicial, probablemente cuando la muestra se funde estos cristales se ubican en grietas allí presentes y evitando que se fundan a altas temperaturas. Otra razón podría ser que un embrión, es decir un núcleo de tamaño subcrítico creado por las fluctuaciones del estado estacionario a altas temperaturas puede convertirse en supercrítico o estable al templarlo a una temperatura de cristalización más baja. Entre ambas posibilidades, la retención de núcleos subcríticos al templar es la más probable. Estos núcleos son inactivos a altas temperaturas pero pueden provocar cristalización inmediata por autonucleación a bajas temperaturas. Experimentalmente este tipo de nucleación por enfriamiento causa una nucleación independiente de tiempo.

AI - 1.4 Limitaciones

Este tratamiento de la nucleación tiene ciertas limitaciones:

- 1) *Si hay grandes subenfriamientos:* el núcleo crítico reduce mucho su tamaño alcanzando dimensiones moleculares. Entonces se debe tener en cuenta que existirá interacción entre las superficies opuestas por estar muy cerca una de otra. Así será necesario considerar la dependencia de la energía superficial con el tamaño del núcleo, que en el desarrollo anterior no está evaluado.
- 2) *Crecimiento estrictamente cristalográfico:* se asume que crece así al permitir usar ΔH_i y ΔS_i tal como se miden en los experimentos macroscópicos. En realidad, el material inicialmente cristalizado no tiene la perfección inicial para usar estas sustituciones.
- 3) *Condición de equilibrio:* con las deducciones previas estamos considerando que el núcleo tiene su forma determinada por la condición de equilibrio. Esto es una limitación porque no se tienen en cuenta otros caminos de nucleación también posibles. Aunque son menos probables que el camino de equilibrio, son muchos, por lo que serían relevantes. Igualmente, cálculos por simulación comprobaron que el ΔG^* calculado para condiciones de equilibrio no sería muy diferente al calculado por caminos alternativos de no equilibrio.

Aunque existen ciertas limitaciones, esta forma de describir termodinámicamente el proceso de cristalización es conveniente y adecuada para comprender el significado de los términos que intervienen en la expresión de la velocidad de nucleación, no obstante no deben dejarse de tener en cuenta dichas situaciones.

Esta descripción del proceso de cristalización permite entender porqué aunque tienen el mismo tamaño crítico la nucleación heterogénea necesita una menor barrera de energía libre que la homogénea. Además se evidencia la dependencia del tamaño de núcleo crítico con el

grado de subenfriamiento y las energías superficiales, así como también su relación con la energía libre de formación del núcleo. También es importante tener en cuenta la dependencia de las dimensiones del tamaño crítico con la inversa del grado de subenfriamiento y la dependencia de la energía libre de formación del núcleo crítico con la inversa del cuadrado del grado de subenfriamiento. Esta diferencia permite que exista una barrera de energía libre de nucleación finita, posible de superar cuando el núcleo alcanza el tamaño crítico.

Ahora es fácil entender porqué un polímero necesita formar núcleos y estar subenfriado para cristalizar. A medida que la temperatura va decreciendo la creación de núcleos permite disminuir la energía libre del sistema, transformando la fase líquida en sólida. Posteriormente, como cualquier aumento en la superficie del núcleo va a provocar una $\Delta G > 0$ (ya que será $\Delta G_v < \sum \gamma A$), los núcleos van a permitir que se le agreguen moléculas cristalizables en una esquina de forma apropiada, de manera tal que no haya cambio neto en el área superficial, siendo posible que progrese la cristalización sin aumentar la energía libre de cristalización del sistema. Y el grado de subenfriamiento tiene que ver con la necesidad de llegar a una temperatura de cristalización por debajo del punto de fusión donde las fluctuaciones aleatorias de las moléculas sean menores, éstas se puedan agregar y creen un núcleo que se convierta en estable superando el tamaño de núcleo crítico.

AI - 2 NUCLEACIÓN SECUNDARIA Y TERCIARIA

Una vez producida la nucleación primaria, el proceso de cristalización continuará con la nucleación secundaria, y posteriormente por nucleación terciaria o molecular. De esta manera, después de la formación del primer núcleo (nucleación homogénea, heterogénea, autonucleación), el crecimiento de los cristales estará controlado por algún otro tipo de nucleación (secundaria, terciaria, molecular).

En la nucleación secundaria y terciaria se pueden distinguir dos casos:

- Crecimiento a partir de pequeñas moléculas
- Crecimiento a partir de grandes moléculas

Existen dos diferencias principales en el crecimiento de pequeñas y grandes moléculas. Una es inherente a la naturaleza de la macromolécula, que tenderá a formar los bordes del núcleo en crecimiento en forma recta y no con kinks, porque sino llevaría mucha energía y lo que necesita es una macroconformación estable. Además si la cadena tuviese muchos kinks sería inestable y se volvería a fundir o disolver. La otra diferencia tiene que ver con la naturaleza de las superficies superior e inferior del núcleo de cadenas moleculares. Para cadenas plegadas no es posible el crecimiento en la dirección de la cadena adicionando

nuevo material a la cadena plegada. Y para el caso de la micela con flecos hay un gran efecto en la energía libre (γ_e') introducida por la interfaz amorfa-cristalina.

A1 - 2.1 Crecimiento a partir de pequeñas moléculas

La nucleación secundaria de una nueva capa de material cristizable sobre una superficie suave (núcleo primario) está relacionada con el caso de nucleación heterogénea, con la condición que $\Delta\gamma$ es cero. La figura A1.4 muestra el esquema utilizado para calcular la energía libre de formación de un núcleo secundario sobre uno primario.

La energía libre de formación del núcleo es:

$$\Delta G = -ab_0l\Delta G_v + 2ab_0\gamma_e + 2b_0l\gamma \tag{A1.18}$$

donde

$b = b_0$ dimensión molecular, para considerar que las capas crecen una después de la otra.

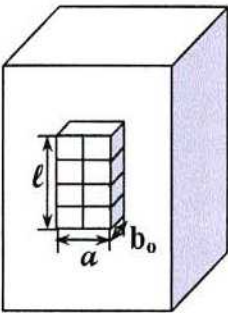


Figura A1.4 Esquema para calcular la energía libre de formación de un núcleo secundario sobre uno primario.

Igual que antes se obtienen las dimensiones del núcleo crítico evaluando $\frac{\partial(\Delta G)}{\partial a} = 0$ y $\frac{\partial(\Delta G)}{\partial l} = 0$, en la ecuación (A1.18):

$$a^* = \frac{2\gamma}{\Delta G_f} = \frac{2\gamma T_m}{\Delta H_f \Delta T} \tag{A1.19}$$

$$l^* = \frac{2\gamma_e}{\Delta G_f} = \frac{2\gamma_e T_m}{\Delta H_f \Delta T} \tag{A1.20}$$

Y para calcular la energía libre de formación del núcleo crítico se reemplaza a^* y l^* en la ecuación (A1.18):

$$\Delta G^* = \frac{4\gamma\gamma_e b_0 T_m}{(\Delta H_f \Delta T)} \quad (\text{A.1.21})$$

Igual que en la nucleación primaria este tratamiento sirve como aproximación ya que involucra pequeñas moléculas y condiciones de equilibrio. Para el caso de macromoléculas es necesario tener en cuenta otros factores.

A1 - 2.2 Crecimiento a partir de grandes moléculas

La energía libre de formación del núcleo crítico para la nucleación secundaria de cadenas poliméricas se puede calcular mediante simulaciones en computadora siendo:

$$\Delta G^* = C + \frac{3(\gamma\gamma_e)^{1.25} (b_0^6 a_0 c_0 T_m)^{0.25}}{\Delta G_f (kT)^{0.5}}$$

A1 - 3 NUCLEACIÓN MOLECULAR

Este tipo de nucleación se distingue de la nucleación primaria, secundaria y terciaria porque se refiere a la forma en que se adicionan moléculas al cristal en vez enfocarse en cómo se forma el núcleo a partir del fundido o solución (primaria), o una nueva capa del núcleo (secundaria y terciaria).

Una evidencia cualitativa de nucleación molecular es la observación experimental de segregación hacia fuera del cristal en crecimiento, de moléculas de menor peso molecular que el de las moléculas de las superficies que crecen.

A1 - 4 REFERENCIAS

[1] Wunderlich, B. *Macromolecular Physics*. Vol. 2. 2 vols. Academic Press, 1976.

ANEXO 2: INTERFAZ E INTERFASE

A2 - 1 DEFINICIÓN

Jacob et al. [1] definieron *interfaz* como la región bidimensional entre la fibra y la matriz que tiene propiedades intermedias entre aquellas de la fibra y la matriz. Por otro lado, *interfase* es una zona de transición que tampoco tiene ni las propiedades de la fibra ni las del polímero y es de naturaleza heterogénea tridimensional.

Por su parte, para Yue et al. [2] la interfaz e interfase de un compuesto reforzado con fibras son de naturaleza físicamente diferentes. La *interfaz* es la frontera en la que el refuerzo y la matriz se encuentran, mientras que la *interfase* es una capa de matriz que tiene una estructura morfológica diferente de la matriz del compuesto debido a la presencia de la superficie de la fibra ó una capa de material mezclado de dos fases que están en contacto con la superficie de la fibra. Esto último se refiere a los casos en que la fibra tiene algún tipo de capa protectora y la interfase se forma por la mezcla entre la capa protectora y el polímero. Además, identificaron a la región transcristalina que se desarrolla sobre la superficie de la fibra como la interfase en los compuestos con matriz termoplástica reforzada con fibras.

En todos los casos, la naturaleza de la interfaz e interfase varía con el sistema compuesto específico.

A2 - 2 ROL EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS

Luego de establecer claramente la diferencia entre la naturaleza de la interfaz y la interfase, Jacob et al. [62] explicaron cuál es su rol en las propiedades mecánicas del compuesto. En la interfaz las moléculas de la matriz pueden anclarse a la superficie de la fibra por reacción química o adsorción, lo cual determina la extensión de adhesión interfacial; mientras que la interfase, que separa el polímero del refuerzo fibroso, es de esencial importancia en la transferencia de tensiones.

Una interfase que es más suave que el polímero que lo rodea resultará en un compuesto con menor tenacidad y dureza total, pero mayor resistencia a la fractura. Por otro lado, una interfase que es más dura que el polímero que lo rodea le dará al compuesto menor resistencia a la fractura pero lo hará muy tenaz y duro.

Por otro lado, la interfaz también incide en la resistencia y la tenacidad de los materiales reforzados con fibras, ya que estas propiedades y la integridad bajo carga del compuesto también están determinadas por la unión interfacial entre las fibras de refuerzo y la matriz. Una interfaz fuerte crea un material que exhibe una ejemplar resistencia y fuerza pero de naturaleza muy frágil con fácil propagación de grietas a través de la matriz y las fibras. Una interfaz más débil reduce la eficiencia de transferencia de tensión de la matriz a la fibra y como resultado la resistencia y la dureza no son altas. Es por ello, que cuando las propiedades de fractura de un compuesto son un criterio importante es ventajosa una interfaz débil. Si la interfaz es débil una grieta propagándose transversalmente a través de un compuesto es más probable que se desvíe de su trayectoria y crezca a lo largo de la interfaz fibra-matriz resultando en despegue y/o extracción de la fibra. Ambos mecanismos contribuyen a un aumento de la tenacidad de fractura del compuesto. Yue et al. [63] también concordaron con el análisis de Jacob et al., y manifestaron que la naturaleza de la interfaz tenía una gran influencia en el modo de falla y la tenacidad del compuesto, donde una interfaz fuerte promovería la propagación de grietas a través de las fibras mientras que una interfaz débil promovería la falla por despegue y extracción de la fibra.

A2 – 3 REFERENCIAS

- [1] Jacob, M, S Joseph, L A Pothan, y S Thomas. «A study of advances in characterization of interfaces and fiber surfaces in lignocellulosic fiber-reinforced composites.» *Composite Interfaces* 12 (2005): 95-124.
- [2] Yue, C Y, y W L Cheung. «Interfacial properties of fiber-reinforced composites.» *Journal of Materials Science* 27 (1992): 3843-3855.

ANEXO 3: MODELO DE CORTE DIFERIDO

A3 - I MODELO DE CORTE DIFERIDO (SHEAR LAG MODEL)

El modelo de corte diferido, originalmente propuesto por Cox, es el más utilizado para describir el efecto que tiene aplicar una carga en compuestos de fibras cortas y alineadas. El mismo se centra en transferencia de tensiones desde la matriz a la fibra por medio de tensiones de corte interfaciales, basándose en las tensiones de corte en la matriz y la interfaz. La base de los cálculos se muestra esquemáticamente en la Figura A3. I (a-c).

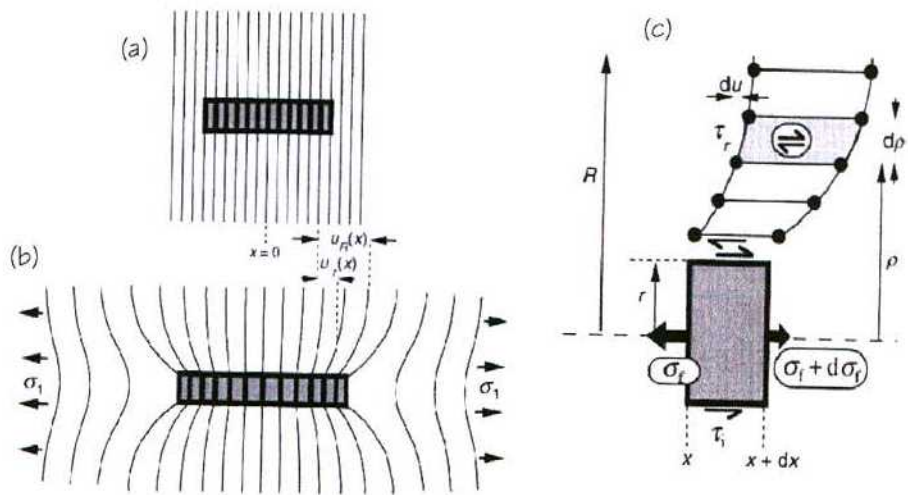


Figura A3. I Esquema para explicar el modelo de corte diferido, mostrando (a) el sistema sin carga, (b) los desplazamientos u axiales introducidos al aplicar tensión paralela a la fibra, y (c) la variación en dirección radial de la tensión de corte y la deformación en la matriz [1].

En este diagrama se dibujan líneas de referencia en la fibra y en la matriz circundante, las cuales se encuentran inicialmente rectas y normales al eje de la fibra (Fig. A3. I a). En la Figura A3. I b se observa la aplicación de carga externa al compuesto en dirección paralela al eje de la fibra. La atención se concentra en las distorsiones de la matriz cerca de la fibra, representada esquemáticamente en A3. I c.

La variación de la tensión de corte en la matriz en dirección radial, τ , (a una dada distancia axial x del punto medio de la fibra) se obtiene igualando las fuerzas de corte en anillos vecinos (con radios $r_1=p$ y $r_2=p+dp$ de longitud dx (ver Fig. A3. I c)):

$$2\pi r_1 \tau_1 dx = 2\pi r_2 \tau_2 dx$$
$$\therefore \frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{r_2}{r_1}$$

Por lo tanto, la tensión de corte τ en la matriz a cualquier radio ρ está relacionada con aquella de la interfaz fibra/matriz, τ_i por:

$$\tau = \tau_i \left(\frac{r}{\rho} \right)$$

El campo de deformación alrededor de la fibra se puede definir en términos del desplazamiento, u , de la matriz en dirección x , relativo a la posición donde no hay tensión aplicada (ver Fig. A3.1). El incremento de este desplazamiento, du , al alejarse del eje de la fibra una distancia $d\rho$ está determinada por la deformación de corte γ , y por lo tanto por el módulo de corte G_m :

$$\frac{du}{d\rho} = \gamma = \frac{\tau}{G_m} = \frac{\tau_i}{G_m} \left(\frac{r}{\rho} \right)$$

Para cualquier valor de x , la diferencia entre el desplazamiento de la matriz de radio R y el de la interfaz está dado por la integración de la ecuación anterior:

$$\begin{aligned} \int_{u_r}^{u_R} du &= \frac{\tau_i r}{G_m} \int_r^R \left(\frac{d\rho}{\rho} \right) \\ u_R - u_r &= \frac{\tau_i r}{G_m} \ln \left(\frac{R}{r} \right) \end{aligned} \tag{A3.1}$$

Se asume que la deformación de la matriz es uniforme lejos de vecindad de la fibra. El radio R representa algún lugar en el campo lejano donde esta condición se vuelve operativa.

La acumulación de la tensión de tracción en la fibra está determinada por la distribución de tensiones de corte interfaciales. Refiriéndose a la figura A3.1c, el balance de fuerzas básico actuando sobre un elemento de la fibra es:

$$\begin{aligned} 2\pi r \, dx \, \tau_i &= - \pi r^2 d\sigma_f \\ \frac{d\sigma_f}{dx} &= - \frac{2\tau_i}{r} \end{aligned} \tag{A3.2}$$

Ahora, la variación de τ_i con x es desconocida a priori, pero se puede utilizar la Ecuación A3.1 para relacionarla con los desplazamientos y , así a las deformaciones axiales. Se asume que no hay deformación de corte en la fibra y que la adhesión interfacial es perfecta (tal que $u_r = u_f$, el desplazamiento de la superficie de la fibra). Se utiliza la siguiente relación para el módulo de corte de la matriz:

$$G_m = \frac{E_m}{2(1 + \nu_m)}$$

Y sustituyéndolo en la ecuación A3.1 lleva al resultado:

$$\frac{d\sigma_f}{dx} = -\frac{2E_m(u_R - u_f)}{(1 + \nu_m)r^2 \ln\left(\frac{l}{f}\right)} \quad (\text{A3.3})$$

Los desplazamientos en sí mismo son desconocidos, pero sus diferenciales están relacionados con deformaciones identificables. Para la fibra:

$$\frac{du_f}{dx} = \varepsilon_f \left(= \frac{\sigma_f}{E_f} \right) \quad (\text{A3.4})$$

La expresión correspondiente a la matriz es menos definida. El diferencial de u_R se aproximará a la deformación de la matriz lejos de la fibra, por lo menos a lo largo de toda la longitud de la fibra, y esto a su vez es cercano a la deformación total del compuesto ε :

$$\frac{du_R}{dx} \cong \varepsilon_m \approx \varepsilon \quad (\text{A3.5})$$

Aunque no sea riguroso es una buena aproximación ya que la deformación de la matriz lejos de la fibra es aproximadamente uniforme a lo largo (y más allá) de la longitud de la fibra, tal como se ve en la Figura A3.1 b. La deformación (y la tensión) en la fibra se acumula con la distancia desde los extremos de la fibra.

Finalmente, la distribución de tensiones en la fibra se puede determinar diferenciando la Ecuación A3.3 y sustituyendo:

$$\frac{d^2\sigma_f}{dx^2} = \frac{n^2}{r^2} (\sigma_f - E_f \varepsilon) \quad (\text{A3.6})$$

donde n es una constante adimensional dada por:

$$n = \left[\frac{2E_m}{E_f(1 + \nu_m) \ln\left(\frac{l}{f}\right)} \right]^{1/2} \quad (\text{A3.7})$$

La Ecuación A3.6 es una ecuación diferencial lineal de segundo orden estándar con la solución:

$$\sigma_f = E_f \varepsilon + B \sinh\left(\frac{nx}{r}\right) + D \cosh\left(\frac{nx}{r}\right) \quad (\text{A3.8})$$

Aplicando las condiciones de contorno $\sigma_f=0$ en $x=\pm L$, donde L es la mitad de la longitud de la fibra, y escribiendo la relación de aspecto (L/r) como s , se obtiene la siguiente solución:

$$\sigma_i = E_f \varepsilon \left[1 - \operatorname{sech} h(ns) \cosh \left(\frac{nx}{r} \right) \right] \tag{A3.9}$$

Diferenciando la Ecuación A3.9 y según la Ecuación A3.2 se obtiene la variación de la tensión de corte interfacial a lo largo de la fibra:

$$\tau_i = \frac{n\varepsilon}{2} E_f \operatorname{sech} h(ns) \sinh \left(\frac{nx}{r} \right) \tag{A3.10}$$

Así, las ecuaciones A3.9 y A3.10 permiten hacer predicciones sobre la distribución de tensiones a lo largo de la longitud de la fibra.

A3 - 2 MODELO DE YUE ET AL – CONFIGURACIÓN DE EXTREMO FIJO

Se considera la aplicación de una carga a una muestra tal como la que se ilustra en la Figura A3.2. El radio de la matriz cilíndrica es r_m y el radio de la fibra es r . La carga se aplica tirando de los lados opuestos de la muestra, siendo uno el extremo libre de la fibra y el otro la región de la matriz alejada del extremo de la fibra embebida. Se asume que la tensión a través de extremo embebido de la fibra es insignificante y que bajo la acción de la fuerza de extracción, F_p , la muestra se desplaza elásticamente tal como se muestra en la Figura A3.3.

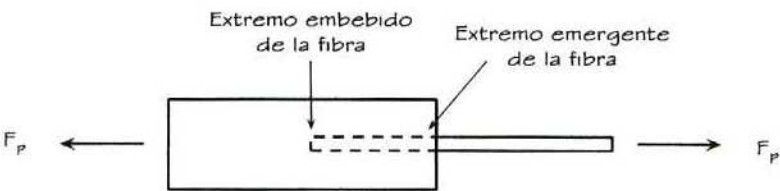


Figura A3.2 Esquema del ensayo de extracción de una sola fibra de fondo fijo [2].

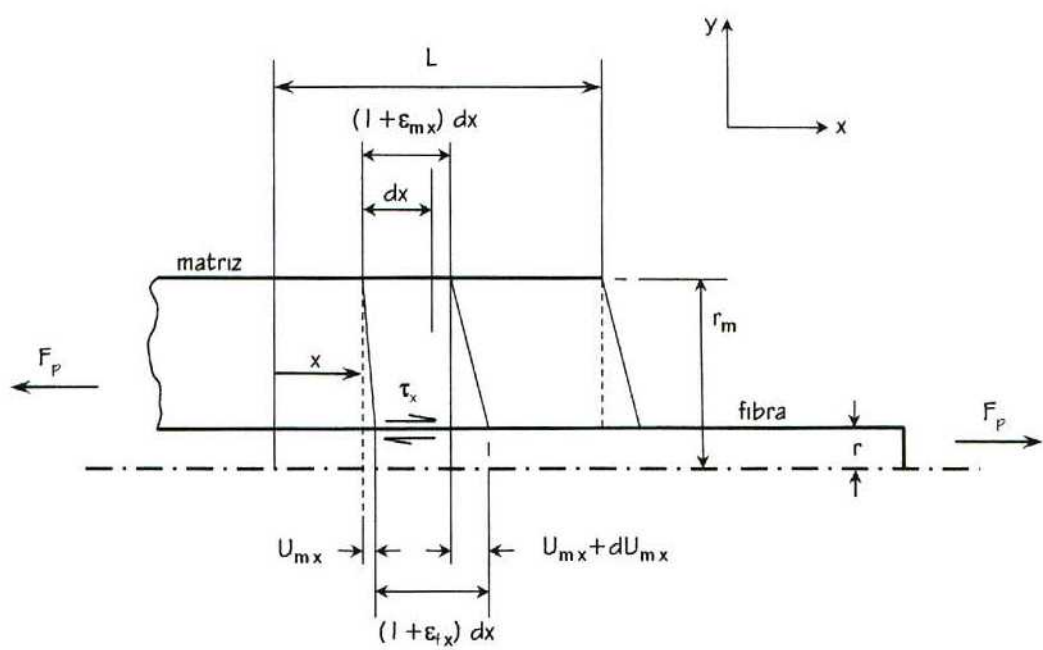


Figura A3.3 Esquema del desplazamiento elástico de la interfaz fibra-matriz sometida a carga [2].

Despreciando la tensión a través del extremo de la fibra, puede demostrarse considerando los desplazamientos que:

$$(1 + \epsilon_{mx})dx + du_{mx} = (1 + \epsilon_{fx})dx$$
$$\frac{du_{mx}}{dx} = \epsilon_{fx} - \epsilon_{mx} \tag{A3.11}$$

Seguidamente, se consideran las tensiones actuando sobre un elemento de la fibra y de la matriz en la interfaz de la muestra utilizada en el ensayo de extracción tal como se ve en la Figura A3.4, obteniendo del equilibrio de fuerzas en la interfaz:

$$\pi (r_m^2 - r^2)d\sigma_{mx} = - 2\pi r \tau_x dx$$

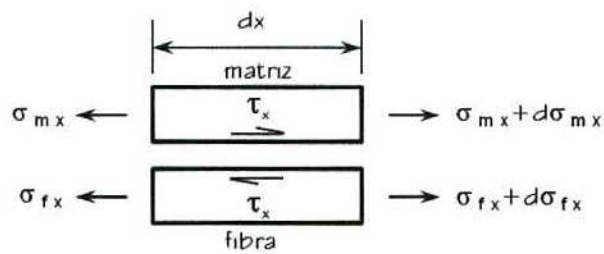


Figura A3.4 Distribución de tensiones en la interfaz [2].

Despejando la tensión de corte se tiene:

$$\tau_x = - \left(\frac{r_m^2 - r^2}{2r} \right) \frac{d\sigma_{rx}}{dx} \quad (A3.12)$$

Para el elemento de la fibra se puede igualar $\pi r^2 d\sigma_{fx} = - 2\pi r \tau_x dx$ tal que:

$$\tau_x = - \frac{r}{2} \left(\frac{d\sigma_{fx}}{dx} \right) \quad (A3.13)$$

Para cualquier sección transversal en x (ver Fig. A3.3) la fuerza de extracción puede calcularse según:

$$F_p = \pi (r_m^2 - r^2) \sigma_{rx} + \pi r^2 \sigma_{fx} \quad (A3.14)$$

Observando la figura A3.2 se puede ver que el desplazamiento U_{rx} se puede escribir como:

$$U_{rx} = \int_r^{r_m} \frac{\tau_y}{G_m} dy \quad (A3.15)$$

donde τ_y es la tensión de corte de la matriz en la dirección de y , y G_m es el módulo de corte de la matriz. La fuerza de corte, S_i , en el elemento de la matriz en la interfaz es $S_i = 2\pi r \tau_x dx$. Como la muestra para el ensayo de extracción se sujeta por el extremo de la matriz, no actúa ninguna fuerza de corte en la superficie circunferencial. Asumiendo que la fuerza de corte disminuye linealmente en la dirección y desde S_i en la interfaz hasta cero en la superficie de la circunferencia de la matriz, la tensión de corte a través de la matriz, τ_y es:

$$\tau_y = \tau_x \frac{r}{y} \left(\frac{r_m - y}{r_m - r} \right)$$

Sustituyendo las ecuaciones anteriores en la ecuación A3.15 e integrando se tiene:

$$U_{rx} = \frac{r \tau_x}{G_m} \left[\left(\frac{r_m}{r_m - r} \right) \ln \left(\frac{r_m}{r} \right) - 1 \right] \quad (A3.16)$$

Diferenciando la ecuación A3.16 con respecto a x ,

$$\frac{dU_{rx}}{dx} = \frac{r}{G_m} \left[\left(\frac{r_m}{r_m - r} \right) \ln \left(\frac{r_m}{r} \right) - 1 \right] \frac{d\tau_x}{dx} \quad (A3.17)$$

Diferenciando la ecuación A3.12 con respecto a x ,

$$\frac{d\tau_x}{dx} = - \left(\frac{r_m^2 - r^2}{2r} \right) \frac{d^2 \sigma_{rx}}{dx^2} \quad (A3.18)$$

De las ecuaciones A3.18, A3.17 y A3.14, y aplicando la ley de Hooke a las deformaciones ϵ_{ix} y ϵ_{rx} en la ecuación A3.11 se puede mostrar que:

$$\frac{d^2 \sigma_{mx}}{dx^2} = K_a \sigma_{mx} + C_a \quad (A3.19)$$

donde K_a y C_a son constantes denotadas por:

$$K_a = 2G_m \left[\left(\frac{r_m}{r_m - r} \right) \ln \left(\frac{r_m}{r} \right) - 1 \right]^{-1} (r_m^2 - r^2)^{-1} \left[\frac{E_m(r_m^2 - r^2) + E_f r^2}{r^2 E_m E_f} \right]$$

$$C_a = -2G_m F_p \left[\left(\frac{r_m}{r_m - r} \right) \ln \left(\frac{r_m}{r} \right) - 1 \right]^{-1} (r_m^2 - r^2)^{-1} (\pi r^2 E_f)^{-1}$$

La ecuación A3.19 es una ecuación diferencial de segundo orden, cuya solución es:

$$\sigma_{mx} = \frac{F_p}{(r_m^2 - r^2)\pi} \left\{ \psi + (1 - \psi) \exp(-\alpha x) - [\psi + (1 - \psi) \exp(-\alpha L)] \frac{\sinh(\alpha x)}{\sinh(\alpha L)} \right\} \quad (A3.20)$$

donde

$$\alpha = K_a^{1/2}$$

$$\psi = \frac{E_m(r_m^2 - r^2)}{E_m(r_m^2 - r^2) + E_f r^2}$$

Diferenciando la ecuación A3.20 con respecto a x y sustituyendo en la ecuación A3.12 se obtiene la distribución de la tensión de corte interfacial:

$$\tau_x = \frac{F_p}{2\pi r} \left\{ \alpha(1 - \psi) \exp(-\alpha x) + [\psi + (1 - \psi) \exp(-\alpha L)] \frac{\alpha \cosh(\alpha x)}{\sinh(\alpha L)} \right\} \quad (A3.21)$$

Y la expresión la tensión de tracción en la fibra es:

$$\sigma_{fx} = \frac{F_p}{\pi r^2} \left\{ 1 - \left(\psi + (1 - \psi) \exp(-\alpha x) - [\psi + (1 - \psi) \exp(-\alpha L)] \frac{\sinh(\alpha x)}{\sinh(\alpha L)} \right) \right\} \quad (A3.22)$$

de manera que la tensión de tracción promedio en la matriz, σ_{mx} , la tensión de corte en la interfaz, τ_x , y la tensión de tracción en la fibra, σ_{fx} , están gobernadas por las ecuaciones A3.20, A3.21 y A3.22 respectivamente.

A3 – 2.1 METODOLOGÍA PARA EL ANÁLISIS DE DATOS

Tal como se mencionó en la Sección 5.4.1, los datos experimentales obtenidos de los ensayos de extracción se presentan generalmente en un gráfico de la fuerza de extracción (F) vs. longitud embebida (l_e).

La resistencia de corte interfacial aparente, τ_{ap} , se puede determinar ajustando los datos experimentales con una curva utilizando el criterio de cuadrados mínimos basado en la relación teórica entre la carga máxima de extracción, $F_{máx}$, y la longitud embebida, L , para una dada configuración de carga. Para un ensayo de extracción donde la configuración de

aplicación de carga es desde el extremo opuesto de la fibra emergente de la muestra (configuración de fondo fijo) se utiliza la siguiente ecuación:

$$\tau_i = \frac{K_0}{L_0} \quad (A3.23)$$

donde;

$$K_0 = \sum_{j=1}^n \frac{4\pi a_j \sinh \alpha_j L_j}{[\alpha_j (1 - \psi_j) + \alpha_j \psi_j \cosh(\alpha_j L_j)]^2} F_j$$

$$L_0 = \sum_{j=1}^n \frac{8\pi^2 a_j^2 \sinh^2 \alpha_j L_j}{[\alpha_j (1 - \psi_j) + \alpha_j \psi_j \cosh(\alpha_j L_j)]^2}$$

Tanto en K_0 como L_0 cada término en las sumatorias se refiere a cada muestra particular ensayada indicada como la j -ésima muestra, con su respectivo radio de fibra a_j , longitud embebida L_j , máxima fuerza de despegue medida F_j , y constantes α_j y ψ_j siendo n el número de muestras (del orden de 10).

Las constantes α y ψ dependen de las propiedades de los componentes y de la geometría del sistema, según las Ecuaciones A3.24 y A3.25:

$$\alpha_j = \left\{ \frac{2G_m}{(b_j^2 - a_j^2) \left[\left(\frac{b_j}{b_j - a_j} \right) \ln \left(\frac{b_j}{a_j} \right) - 1 \right]} \left[\frac{E_m (b_j^2 - a_j^2) + E_f a_j^2}{a_j^2 E_m E_f} \right] \right\}^{1/2} \quad (A3.24)$$

$$\psi_j = \left[\frac{E_m (b_j^2 - a_j^2)}{E_m (b_j^2 - a_j^2) + a_j^2 E_f} \right] \quad (A3.25)$$

donde α_j y ψ_j son constantes calculadas para cada muestra particular ensayada, indicada como la j -ésima constante, con su respectivo radio de fibra a_j y espesor de matriz b_j .

Por otra parte, el valor de la tensión de corte interfacial de fricción, τ_i , se puede determinar de ensayos de extracción individuales considerando el trabajo empleado contra la fricción, W_f , durante la extracción tal que:

$$\tau_i = \frac{W_f}{\pi a L^2} \quad (A3.26)$$

donde a es el radio de la fibra y L la longitud embebida. Así, la presión de contracción de la matriz, P_0 , se puede obtener usando τ_i , el valor estimado experimentalmente del coeficiente de fricción interfacial, μ , y la siguiente ecuación:

$$\tau_i = \mu P_0 = \frac{1}{2\pi a} \left(\frac{dF_d}{dL} \right)_{L \geq L_c}$$

A3 – 3 REFERENCIAS

- [1] Hull D, Clyne TW. «An Introduction to Composite Materials» Segunda edición; Great Britain; Cambridge University Press; 1996.
- [2] Yue CY, Cheung WL. «Interfacial properties of fibrous composites. Part I Model for the debonding and pull-out processes» Journal of Materials Science 27 (1992); 3173-3180.
- [3] Yue CY, Looi HC. «Factors which influence the reliability of the assessment of interfacial bonding in fibrous composites using the pull-out test» International Journal of Adhesion & Adhesives 21 (2001); 309-323.

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
CENTRO DE INFORMACION CAC