

NANOCOMPUESTOS CON PROPIEDADES FINALES OPTIMIZADAS A PARTIR DE LA MODIFICACIÓN QUÍMICA DE LOS REFUERZOS Y/O LA TÉCNICA DE PROCESAMIENTO

Leandro Ludueña¹, Analía Vázquez² y Vera Alvarez¹

¹INTEMA (COMP) - CONICET - Universidad Nacional de Mar del Plata, J.B. Justo 4302
(7600) Mar del Plata, Argentina. e-mail: ludueña@fi.mdp.edu.ar, alvarezvera@fi.mdp.edu.ar

²INTECIN – CONICET – Universidad de Buenos Aires, Las Heras 2214
(1127) Ciudad de Buenos Aires, Argentina. e-mail: anvazque@fi-uba.ar

Resumen

En este trabajo se obtuvieron nanocompuestos de matriz polimérica biodegradable (policaprolactona: PCL) y nano-refuerzos (montmorillonita) con propiedades finales optimizadas a partir de tratamientos químicos de los refuerzos ó la modificación de la técnica de procesamiento. Las arcillas fueron caracterizadas mediante: ángulo de contacto y de absorción de agua (polaridad superficial y global), análisis termogravimétrico (TGA, estabilidad térmica de las arcillas y cantidad de modificador orgánico) y difracción de rayos X (DRX, espaciamento). Se obtuvieron films de PCL con diferentes arcillas y se caracterizaron por TGA, DRX, propiedades mecánicas, impacto y barrera. Se demostró que un 5% en peso de arcilla C20A conduce a una elevada efectividad en la mejora de la rigidez, la resistencia al impacto y las propiedades de barrera de la PCL. Luego, se estudió el efecto de modificar los parámetros de extrusión (temperatura, velocidad de rotación y tiempo de residencia) y la técnica de procesamiento (estirado, moldeo por inyección, moldeo por compresión) sobre la morfología y las propiedades finales. Se demostró que los parámetros de extrusión no tienen una influencia significativa sobre las propiedades finales, concluyendo que, en las condiciones de procesamiento estudiadas, el paso crítico para obtener un alto grado de dispersión del refuerzo dentro de la matriz es la optimización de la compatibilidad matriz/refuerzo. Por último, se demostró que utilizando determinadas técnicas de procesamiento es posible orientar a las partículas de arcilla preferencialmente en la dirección del flujo mejorando las propiedades mecánicas del nanocompuesto.

Palabras clave: nanocompuestos, modificación química, procesamiento, propiedades finales.

Abstract

Nanocomposites with final optimized properties from chemical modification of fillers and / or technical processing. In this study, we obtained biodegradable polymer nanocomposites (polycaprolactone: PCL) and nano-reinforcements (montmorillonite) with optimized final properties from chemical treatment of the reinforcement or modification of the processing technique. The clays were characterized by: the contact angle and water absorption (surface polarity, and global), thermogravimetric analysis (TGA, thermal stability of clays and amount of organic modifier) and X-ray diffraction (XRD, spacing). PCL films were obtained with different clays and were characterized by TGA, XRD, mechanical properties, impact and barrier. It was demonstrated that 5% by weight of clay C20A leads to highly effective in improving the stiffness, impact resistance and barrier properties of the PCL. Then, we studied the effect of altering extrusion parameters (temperature, rotation speed and residence time) and the processing technique (drawing, injection molding, compression molding) on the morphology and final

properties. It was demonstrated that the extrusion parameters have no significant influence on the final properties, concluding that, in the processing conditions studied, the critical step to obtain a high degree of dispersion of reinforcement within the matrix is to optimize the compatibility matrix / reinforcement. Finally, it was shown that using certain processing techniques can guide the clay particles preferentially in the direction of flow to improve the mechanical properties of nanocomposite.

Key words: nanocomposites, chemical modification, processing technique, final properties.

Introducción

Durante décadas, se han reforzado materiales poliméricos con el objetivo de aumentar varias propiedades como la resistencia mecánica, al calor y al impacto, o disminuir otras como conductividad eléctrica y permeabilidad a gases tales como el oxígeno y el vapor de agua, dependiendo de la aplicación. En la mayoría de los casos, la interacción en la superficie entre los dos componentes no es lo suficientemente intensa lo que hace que las propiedades mecánicas de los compuestos no sean las deseadas. Luego, las interfaces juegan un rol importante en las propiedades físicas y mecánicas de los compuestos [1-2]. Una buena adhesión a lo largo de la interface puede obtenerse a través de un mejor mojado del refuerzo por la matriz durante la fabricación y también mediante enlaces químicos entre ambos.

Por otra parte, los elementos de refuerzo macroscópicos contienen generalmente imperfecciones. La perfección estructural mejora si estos elementos se vuelven de menor tamaño: se espera que las propiedades últimas del refuerzo se alcancen si el tamaño de los mismos es del orden molecular o atómico.

El desarrollo de la tecnología de nanocompuestos de matriz polimérica con refuerzos inorgánicos ha recibido gran atención en los últimos diez años. La escala nanométrica es el rango entre las dimensiones micro y la escala molecular. La era de la nanotecnología polímero/arcilla comenzó con el trabajo de Toyota sobre la exfoliación de partículas de arcilla en nylon – 6 en los finales de la década del '80 y los comienzos de la década del '90 [3-5]. En este trabajo se demostró la significativa mejora de las propiedades del polímero en un amplio rango de propiedades con el agregado de partículas que poseen alto valor de longitud en función del espesor de escala nanométrica [5] o relación de aspecto.

Las arcillas son uno de los refuerzos más utilizados [6-9] pero es esencial que se intercalen o exfolien para que actúen como nanopartículas. Dentro de estos refuerzos, la utilización de la bentonita es interesante ya que, sumado a los factores ambientales y económicos, su abundancia natural, alta resistencia mecánica, y resistencia química, la hacen muy útil como refuerzos de materiales poliméricos. Este tipo de arcilla se caracteriza por una carga negativa moderada (conocida como capacidad de intercambio de cationes, CEC, y expresada en meq/100gr). El principal problema que presentan estas nanopartículas es que debido a sus cargas están en forma de agregados, para poder separarlas se debe aumentar el tamaño de las galerías y posteriormente se deben dispersar en el polímero que tiene alta viscosidad. Únicamente si se logra la exfoliación (pérdida total del orden de los estratos de arcilla) se alcanzarán las propiedades óptimas del material final.

Una de las metodologías usadas para exfoliar las nanopartículas de arcilla es la modificación química de las mismas mediante sales de amonio cuaternarias de distintos pesos moleculares que permiten el intercambio iónico del catión Na^+ (sodio) o Ca^{++} (calcio) por este compuesto que presenta mayor peso molecular y logra un mayor espaciado entre las láminas de

arcilla. El tipo de alquilamonio depende de si el polímero es hidrofóbico o hidrofílico [5,10-12]. Luego de realizada la modificación química de las nanopartículas, éstas se deben mezclar y dispersar con el polímero mediante la aplicación de un esfuerzo de corte y elongación y de esta forma lograr la distribución de las partículas en el polímero [6-7, 13].

Como dijimos antes, las propiedades finales del nanocompuesto van a depender de la distribución y dispersión de estas nano cargas en la matriz polimérica que puede mejorarse o bien modificando al refuerzo o bien optimizando el procesamiento. Tanto las extrusoras de doble tornillo como los mezcladores intensivos presentan corte y flujo elongacional, por lo tanto mejoran la calidad de mezclado, y permiten una buena dispersión de los nanorefuerzos dentro de matrices termoplásticas. Sin embargo, el grado de dispersión alcanzado es función de las variables de procesamiento (tales como el tiempo de residencia o mezclado, la velocidad de rotación y el perfil de temperaturas empleado). Luego, las propiedades mecánicas, térmicas, reológicas y de barrera de los nanocompuestos son fuertemente dependientes del grado de dispersión de la arcilla en la matriz, el cuál puede estar gobernado por los dos fenómenos. Cuando la compatibilidad entre la matriz y el refuerzo es buena, los esfuerzos de corte durante el procesamiento pueden acelerar el proceso hasta la obtención de la morfología final pero la variación de las condiciones de procesamiento tiene un efecto despreciable con respecto al alto grado de compatibilidad entre los elementos del sistema. Por lo tanto es de esperar que las propiedades de los nanocompuestos no tengan variaciones importantes con la condiciones de procesamiento. Por otro lado, si el grado de compatibilidad es bajo, sí es necesario encontrar los parámetros de procesamiento óptimos para romper partículas aglomeradas de arcilla facilitando la intercalación del polímero y seguramente mejorando la dispersión del refuerzo.

Los objetivos principales de este trabajo fueron:

- Analizar el efecto del modificador de la arcilla sobre el comportamiento final (propiedades térmicas, mecánicas y al impacto, de barrera y biodegradabilidad) de nanocompuestos de PCL/montmorillonita y utilizar esta información a fin de determinar el mejor refuerzo para la PCL.
- Correlacionar el comportamiento de los nanocompuestos con las características (espaciamiento basal, hidrofiliidad y estabilidad térmica) de la arcilla.
- Estudiar el efecto de las condiciones de procesamiento (extrusión: temperatura, velocidad de rotación de los tornillos y tiempo de residencia) sobre la morfología y las propiedades térmicas de la PCL y los nanocompuestos.
- Determinar el efecto de diferentes técnicas de procesamiento (estirado, moldeo por inyección y moldeo por compresión) sobre la orientación de las plateletas de arcilla dentro de la matriz y sobre las propiedades finales del nanocompuesto.

Desarrollo experimental

Materiales

Se utilizó como matriz de los nanocompuestos Policaprolactona (PCL) de Mn=80000 suministrada por Aldrich, Milwaukee, USA. Los nanorefuerzos utilizados fueron arcillas comerciales (originales y modificadas) de Southern Clay Products Inc., USA. Las características de las arcillas utilizadas se muestran en la **Tabla I**.

Preparación de los nanocompuestos

Estudio de la compatibilidad PCL/arcilla. La matriz y los nanocompuestos fueron preparados en una microextrusora de doble tornillo *DSM Xplore 5&15*. Se obtuvieron nanocompuestos de PCL con las diferencias arcillas utilizadas (Tabla I). Los parámetros de extrusión fueron los siguientes: velocidad de rotación de los tornillos 150 r.p.m, tiempo de residencia 1

Tabla II. Nombres abreviados para los diferentes parámetros de extrusión utilizados

Nombre	Tiempo de Residencia (min)	Perfil de Temperaturas (°C)	Velocidad de Rotación de los Tornillos (rpm)
CB	2	(60;90;120)	100
CT1	2	(60;80;100)	100
CT2	2	(70;100;130)	100
CV1	2	(60;90;120)	50
CV2	2	(60;90;120)	150
CR1	3	(60;90;120)	100
CR2	4	(60;90;120)	100

Tabla III. Nombres para los materiales preparados con el sistema de estirado.

Matriz	Nanocompuesto	Velocidad del Rodillo (mm/min)
PCL-EST200	PCL/C20A-EST200	200
PCL-EST300	PCL/C20A-EST300	300
PCL-EST400	PCLC20A-EST400	400

estudiadas. Se obtuvieron films de 0.1 ± 0.05 mm de espesor. Las muestras fueron nombradas como se muestra en la **Tabla III**.

Moldeo por Inyección. Se prepararon muestras por moldeo por inyección en un equipo Micro Injection Moulding Machine 10 cc Xplore. Por medio de un cabezal cilíndrico de 1.5 mm de diámetro colocado a la salida de la extrusora, se alimenta un reservorio calefaccionado (110°C) el cuál, una vez lleno de polímero fundido (Paso 1), es introducido dentro de la inyectora (Paso 2) y el polímero es inyectado dentro del molde (30°C) por medio del pistón de inyección. Una vez llenado el molde, se mantiene la presión constante para contrarrestar la contracción durante el enfriamiento y mantener la estabilidad dimensional de la pieza. La matriz y los nanocompuestos fueron nombrados como PCL-INY y PCL/C20A-INY.

Moldeo por Compresión. Se utilizó un mezclador intensivo tipo Brabender marca Haake Rheomix 600 para preparar mezclas (PCL/arcilla) mediante la técnica de intercalación en fundido. Se obtuvieron films de 0.5mm de espesor. Los nombres para la matriz y el nanocompuesto fueron PCL-CB-COMP y PCL/C20A-CB-COMP respectivamente, donde CB hace referencia a la condición base de extrusión.

Caracterización

Caracterización de las arcillas

Medidas de ángulo de contacto. Se prepararon, con una prensa, pastillas compactas de 10 mm de diámetro y 3 mm de espesor de cada arcilla. Antes de los ensayos, dichas pastillas se secaron en estufa a 105°C hasta alcanzar un peso constante. Sobre la superficie de éstas se depositaron gotas de etilenglicol ($\gamma_d = 30.1$ and $\gamma_p = 17.6$) y diiodometano ($\gamma_d = 50.8$ and $\gamma_p = 0$) ambas de Aldrich Co.. Los ángulos de contacto se midieron con un Goniómetro. Las dimensiones de las gotas se determinaron utilizando el software Image Pro-Plus. Todas las medidas se llevaron a cabo a temperatura ambiente. A partir de estos resultados se pueden determinar las componentes polar (γ_p) y dispersiva (γ_d) de la tensión superficial (para cada arcilla) de la siguiente manera:

$$\gamma_{LV} \cdot (1 + \cos\theta) = 2 \cdot [(\gamma_{LV}^d \cdot \gamma_s^d)^{1/2} + (\gamma_{LV}^p \cdot \gamma_s^p)^{1/2}] \quad (1)$$

Ensayos de absorción de agua. Los ensayos se realizaron en un ambiente a 90% HR (simulado con una solución al 34% en peso de glicerina en agua). Antes de los ensayos, las muestras se secaron en estufa de vacío hasta alcanzar un peso constante. Se colocaron los polvos de cada arcilla en recipientes de peso conocido, se introdujo el conjunto dentro de la atmósfera controlada y se tomaron medidas de peso (recipiente+polvo) a tiempos prefijados. La absorción de agua a cada tiempo se calculó como:

$$M_t (\%) = \frac{M_t - M_0}{M_0} \cdot 100 \quad (2)$$

Análisis termogravimétrico (TGA). Se realizó el análisis termogravimétrico de las arcillas a una velocidad de 10°C/min de 25°C a 1000°C en un Shimadzu TGA-50 en atmósfera de nitrógeno para evitar la termo-oxidación de las muestras. Se determinó la masa residual de arcilla a 900°C. Comparando los valores entre la arcilla sin modificar y las orgánicamente modificadas se puede analizar la cantidad de modificador en las mismas. Mediante la derivada de la curvas de masa residual porcentual en función de la temperatura (DTGA) se obtuvo el valor de temperatura para la cual la velocidad de degradación térmica del ión modificador es máxima.

Mediante esta técnica también se estudió la degradación térmica de las arcillas en condiciones isotérmicas a temperaturas cercanas a las utilizadas en la extrusión con PCL (120°C – 140°C – 160°C – 180°C) durante 30 minutos. Se utilizó la máxima velocidad de calentamiento permitida por el equipo para llegar hasta cada temperatura. En este caso los ensayos se realizaron en atmósfera de aire para simular de forma más real el ambiente durante el procesamiento.

Difracción de Rayos X (DRX). Este ensayo se realizó a temperatura ambiente en un difractómetro PW1710 equipado con un generador CuK α ($\lambda=1.5406$ Å). La tensión del generador fue de 45 kV y la corriente de 30 mA.

Caracterización de los nanocompuestos

Análisis termogravimétrico (TGA). Se realizó el análisis termogravimétrico de las muestras en atmósfera de nitrógeno con un caudal de 20 ml/min y una velocidad de calentamiento de 10°C/min de 25°C a 1000°C. El equipo utilizado fue un Shimadzu TGA-50. El contenido de arcilla de cada compuesto fue determinado a partir de la masa del residuo a 1000°C, considerando la pérdida de masa de cada arcilla para las mismas condiciones (ambos, matriz y modificador orgánico se volatilizan a dicha temperatura).

Microscopía electrónica de transmisión (TEM). Las micrografías de TEM fueron tomadas en un equipo JEOL JEN 1220 operado a 100kV. Se cortaron secciones ultra-finas de las muestras

(~50nm) a -120°C utilizando un crio-ultra-microtoma Leica UCT equipado con una cuchilla de diamante.

Propiedades mecánicas. Se realizaron ensayos de tracción uniaxial en una máquina de ensayos universales INSTRON 4467 a temperatura ambiente y a una velocidad de travesa de 50 mm/min. Las muestras fueron preacondicionadas a 60% de humedad relativa. Para ello, antes de los ensayos, se secaron las mismas en una estufa de vacío a 40 °C durante 72 h (hasta peso constante) y se colocaron en un recipiente a 60% de humedad relativa. Dicha humedad se logró con una solución al 72% p/p de glicerina en agua. Cada probeta fue extraída del recipiente al momento del ensayo. A partir de las curvas experimentales se calcularon el módulo de Young, la resistencia a la tracción y la elongación a la rotura.

Impacto. Los mismos materiales observados por TEM fueron sometidos a ensayos de impacto por caída de dardo. Se utilizaron muestras de 80 mm de diámetro y los ensayos se realizaron a 1m/seg. El equipo utilizado fue un Fractovis de Ceast. Se obtuvieron curvas de carga-desplazamiento a partir de las cuales se calculó la energía total para penetrar totalmente la muestra, E_{tot} , calculando el área total bajo las curvas. El desempeño de los nanocompuestos sometidos a la perforación por impacto fue también evaluado mediante el índice de ductilidad, ID , el cual se obtiene según la siguiente ecuación:

$$ID = \frac{E_{prop}}{E_{tot}} \quad (3)$$

donde E_{prop} es la energía requerida para la penetración completa del disco luego de la iniciación de fisura.

Permeabilidad al vapor de agua. Se realizaron ensayos de transmisión de vapor de agua a la matriz pura y a los materiales elegidos para el análisis por TEM, siguiendo las recomendaciones establecidas en la norma ASTM E96-00 utilizando el método desecante [(CaCl₂)]. Los films fueron previamente acondicionados a 63% HR y 28°C hasta alcanzar las condiciones de equilibrio (2 días). Luego, se colocó cloruro de calcio (CaCl₂) en la cámara inferior de una copa de acrílico sellada por las muestras quedando un área de transferencia de 1.94 x 10⁻³m². Inicialmente, las humedades relativas fueron de 0% y 63% para la cámara inferior y superior respectivamente. La diferencia de humedades relativas genera una gradiente de presión el cuál es la fuerza impulsora para la transmisión del vapor de agua. Se pesaron las copas (junto con la muestra, el CaCl₂ y el vapor transmitido en el tiempo transcurrido) cada 12 horas durante 10 días. Se graficó la masa del conjunto en función del tiempo para cada muestra y se calculó la pendiente del ajuste lineal de los puntos experimentales. Los valores de permeabilidad al vapor de agua fueron reportados como PVA y se calcularon como se muestra en la siguiente ecuación:

$$PVA = \frac{\Delta W}{\Delta t} \cdot e \cdot [A \cdot (p_2 - p_1)]^{-1} \quad (4)$$

donde DW/Dt es la pendiente calculada, e es el espesor de film, A es el área de transferencia y $(p_2 - p_1)$ es la diferencia de presión de vapor a través del film calculada como el valor absoluto de HR multiplicado por la presión de vapor de agua a la temperatura de ensayo.

Resultados y Discusión

Caracterización de las arcillas

Difracción de Rayos X

El espaciamiento interlamilar ($d001$) de cada arcilla fue determinado a partir de ensayos de DRX. Los resultados se muestran en la **Tabla I**. Este parámetro es de importancia ya que se espera que a medida que $d001$ aumente las cadenas poliméricas tengan mayor espacio para intercalarse, conduciendo a nanocompuestos con mayor grado de dispersión. Los valores más altos fueron los encontrados para las arcillas C93A y C20A.

Medidas de Ángulo de Contacto

Teniendo en cuenta la importancia del grado de compatibilidad entre la matriz y la arcilla para optimizar el grado de dispersión del nanocompuesto, un factor importante para analizar es el grado de polaridad del refuerzo. Debido a que la matriz es hidrofóbica con un grado de polaridad muy bajo (cerca del 6% [14]), la interacción será mayor a medida que el grado de hidrofiliidad del refuerzo disminuya. En primer lugar se realizaron medidas de ángulo de contacto con diferentes solventes para analizar la polaridad superficial de las arcillas. Los resultados se muestran en la **Tabla IV**.

Los menores valores de polaridad superficial fueron los de las arcillas C10A y C20A. No se muestran los resultados para CNa+ ni C25A ya que no se pudieron obtener gotas estables de los diferentes solventes sobre la superficie de las pastillas de arcilla.

Ensayos de Absorción de Agua

Además del análisis superficial del grado de polaridad, también se comparó el grado de hidrofiliidad de las arcillas mediante ensayos de absorción de humedad, los cuales nos brindan información del comportamiento global del material. En la **Figura 1** (a y b) se muestran los resultados de absorción de agua en función del tiempo y a las 24 horas.

Las arcillas C93A y 20A presentaron los menores valores de absorción de agua. Hasta este punto se determinó el espaciamiento basal de las arcillas y la compatibilidad química matriz/refuerzo, determinando que las arcillas C20A y C93A son las mejores candidatas para la preparación de nanocompuestos con matriz de PCL, teniendo en cuenta el carácter hidrofóbico de la matriz.

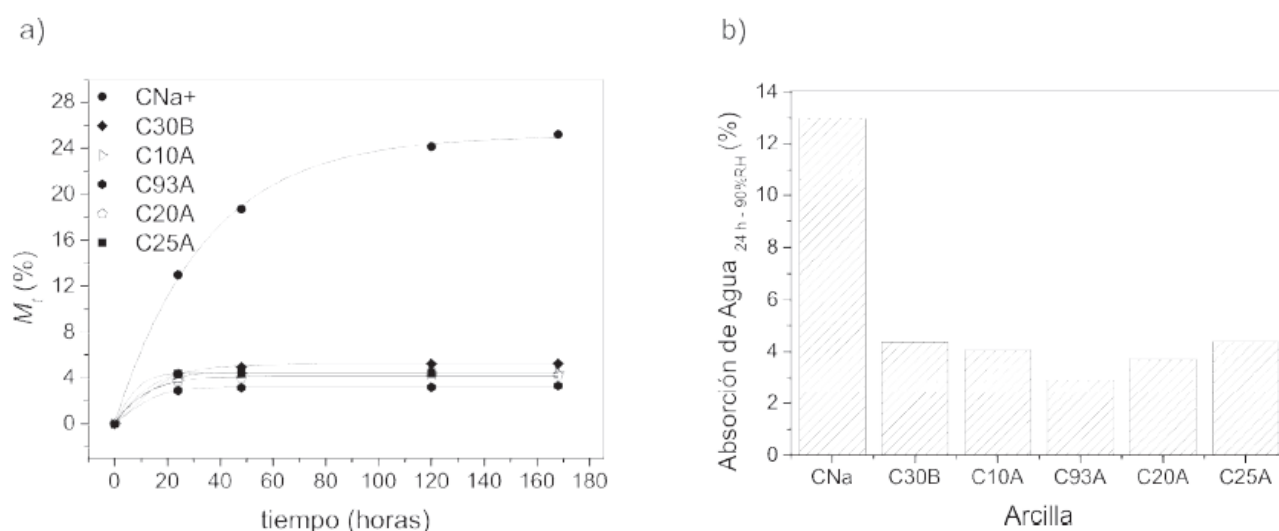


Fig. 1. Resultados de absorción de agua: (a) en función del tiempo; (b) a las 24 horas.

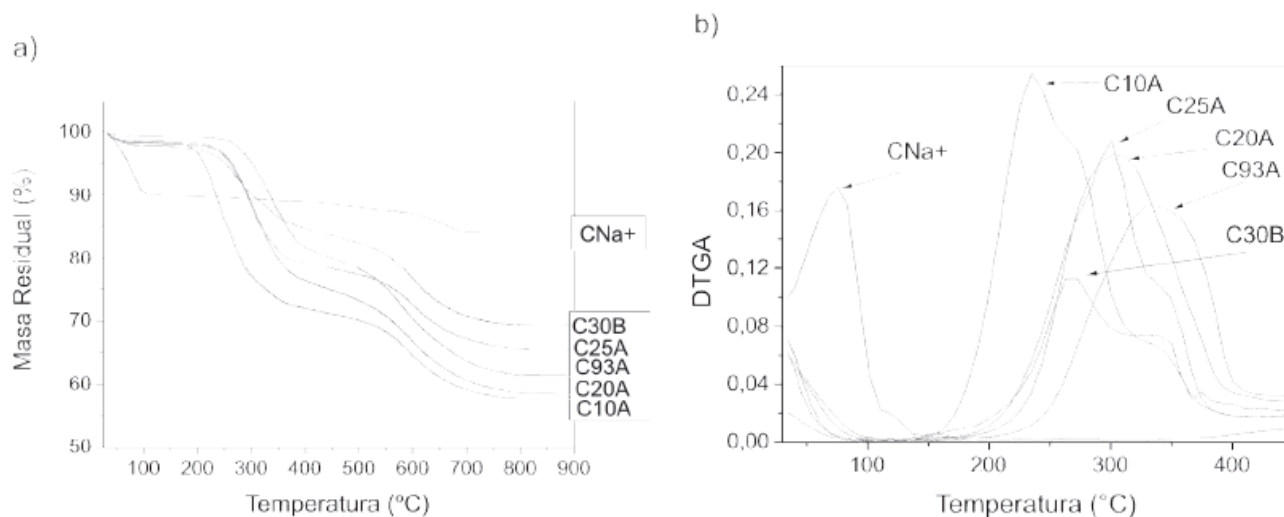


Fig. 2. Resultados del análisis termogravimétrico dinámico de las arcillas: (a) masa residual; (b) derivada DTGA; en función de la temperatura

Análisis Termogravimétrico

Un efecto que puede ser determinante al preparar los nanocompuestos en una extrusora de doble tornillo (temperatura y esfuerzos de corte intensos) es la estabilidad térmica y mecánica de los modificadores orgánicos de las arcillas [15]. Este estudio se realizó mediante el análisis termogravimétrico de las muestras. En la **Figura 2** (a,b) se muestra la masa residual de las arcillas en función de la temperatura y el análisis de DTGA con los valores de velocidad máxima de degradación térmica de los cationes modificadores de arcilla (*Tpico*).

En la **Figura 2** se puede observar que la arcilla CNa+ es la que presenta la caída de masa residual más abrupta en el rango de 50°C-120°C debido a la evaporación del agua de la muestra, demostrando que este refuerzo es el que presenta mayor carácter hidrofílico (como fue demostrado también a partir de la **Figura 1**).

En la **Tabla V** se resumen los valores de: contenido de agua (calculados como la pérdida de masa a 120°C), contenido de modificador orgánico dentro de cada arcilla (calculado como la pérdida de masa a 900°C restando el contenido de agua correspondiente) y temperatura de máxima velocidad de degradación de los modificadores de las arcillas, *Tpico* (**Figura 2 b**).

Es esperable que los mayores valores de contenido de agua calculados por TGA se obtengan con las arcillas que fueron capaces de absorber más cantidad de esta. Para analizar esta hipótesis se estableció un ranking de absorción de agua y de contenido de agua por TGA y se vio que los límites fueron coherentes. La arcilla más hidrofílica (CNa+, sin modificar) presentó los mayores valores de absorción de agua y de contenido de agua (TGA), mientras que los menores valores de ambos ensayos se obtuvieron con la C93A.

En la **Tabla V** se puede observar un rango de temperaturas de degradación de los modificadores orgánicos entre 235 °C y 338 °C (extremos para C10A y C93A). En la misma tabla se muestra que la cantidad de catión modificador respecto a la masa total de arcilla es elevada (entre 28% y 41% en peso), por lo tanto, es de interés estudiar la posibilidad de degradación de los mismos durante el procesamiento, ya que si ocurre, este va a ser uno de los parámetros que determine las propiedades mecánicas finales del nanocompuesto. La temperatura de procesamiento impuesta en el equipo en nuestro caso no superó los 120°C, pero se sabe que los esfuerzos de corte en el mezclador, sumados a la alta viscosidad del polímero, provocan un aumento de la temperatura del fundido por disipación viscosa y los modificadores pueden haberse degradado en distintas proporciones, tanto térmica como mecánicamente, dependiendo de las características de

Tabla V. Resultados del análisis termogravimétrico dinámico (TGA, DTGA)

Arcilla	Cont. de Agua (%)	Cont. de Modificador (% en peso)	T_{pico} (°C)
CNa+	9.9	----	----
C25A	1.4	33	300
C30B	2.2	28	268
C10A	1.6	41	235
C93A	0.6	38	338
C20A	1.8	40	304

cada uno. Aún así, se puede pensar que la degradación no es instantánea por lo que el polímero podría tener tiempo de intercalarse entre los estratos y este fenómeno afectaría más a las propiedades finales (nanocompuesto con menos cantidad de arcilla que la ingresada a la extrusora por la volatilización del modificador orgánico) que a la dispersión de la arcilla dentro de la matriz.

Teniendo en cuenta que los ensayos de TGA se realizan a una velocidad de calentamiento de 10°C/min, resulta evidente la importancia de realizar ensayos isotérmicos a diferentes temperaturas para evaluar si es posible que ocurra la degradación del modificador orgánico a temperaturas cercanas a las de procesamiento (menores a las de la **Figura 2 b** pero teniendo en cuenta el tiempo de residencia en la extrusora). Luego de plantear esta hipótesis, se decidió realizar ensayos de TGA isotérmicos en el rango de 120°C a 180°C. En la **Figura 3 (a-c)** se muestra la pérdida de peso para cada arcilla al cabo de 3 y 30 minutos para los extremos del rango de temperatura analizado. La temperatura inicial de 120°C se seleccionó ya que se supuso, a partir de los ensayos dinámicos de TGA, que a esta temperatura se extrae la totalidad de agua de la muestra. Con el propósito de analizar sucesos relacionados sólo con los modificadores orgánicos, a los valores de pérdida de masa de los ensayos isotérmicos para cada arcilla, se le restó el valor correspondiente de contenido de agua de la **Tabla V**. Los tiempos se seleccionaron de esa manera ya que el primer valor corresponde a un tiempo de residencia acorde a la extrusora utilizada y el segundo es una condición extrema que nos permitiría observar diferencias significativas. En ningún caso se observó pérdida de masa a 3 y 30 minutos de permanencia a 120°C. Con este resultado se concluye que a dicha temperatura sólo se produce la extracción de agua. En el caso de CNa+ no se observó pérdida de peso en el rango de tiempos y temperaturas analizados debido a que no está modificada químicamente.

Por otro lado, analizando los resultados a 180°C para C10A, se observó que la pérdida de peso a 30 min fue 9 veces mayor que a 3 minutos lo cual se puede atribuir a la degradación térmica del modificador orgánico. La misma tendencia se obtuvo comparando los valores a 3 y 30 min de permanencia a 180°C para todas las arcillas modificadas, excepto para C20A. Al comparar las **Figuras 3** y la **Tabla V** se puede observar que las arcillas de mayores y menores valores de pérdida de masa a 30 minutos de permanencia a 180°C son las de menor y mayor estabilidad térmica, respectivamente.

Cabe destacarse la importancia de este resultado ya que 180°C es una temperatura que se encuentra 50°C por debajo de la menor temperatura de degradación calculada a partir de los ensayos dinámicos (T_{pico} de DTGA), y está dentro del rango de las temperaturas de procesamiento tanto de la PCL como de polímeros tradicionales y de ingeniería. Si bien 30 minutos es un valor que está por encima del tiempo de residencia al que generalmente se encuentra sometido un

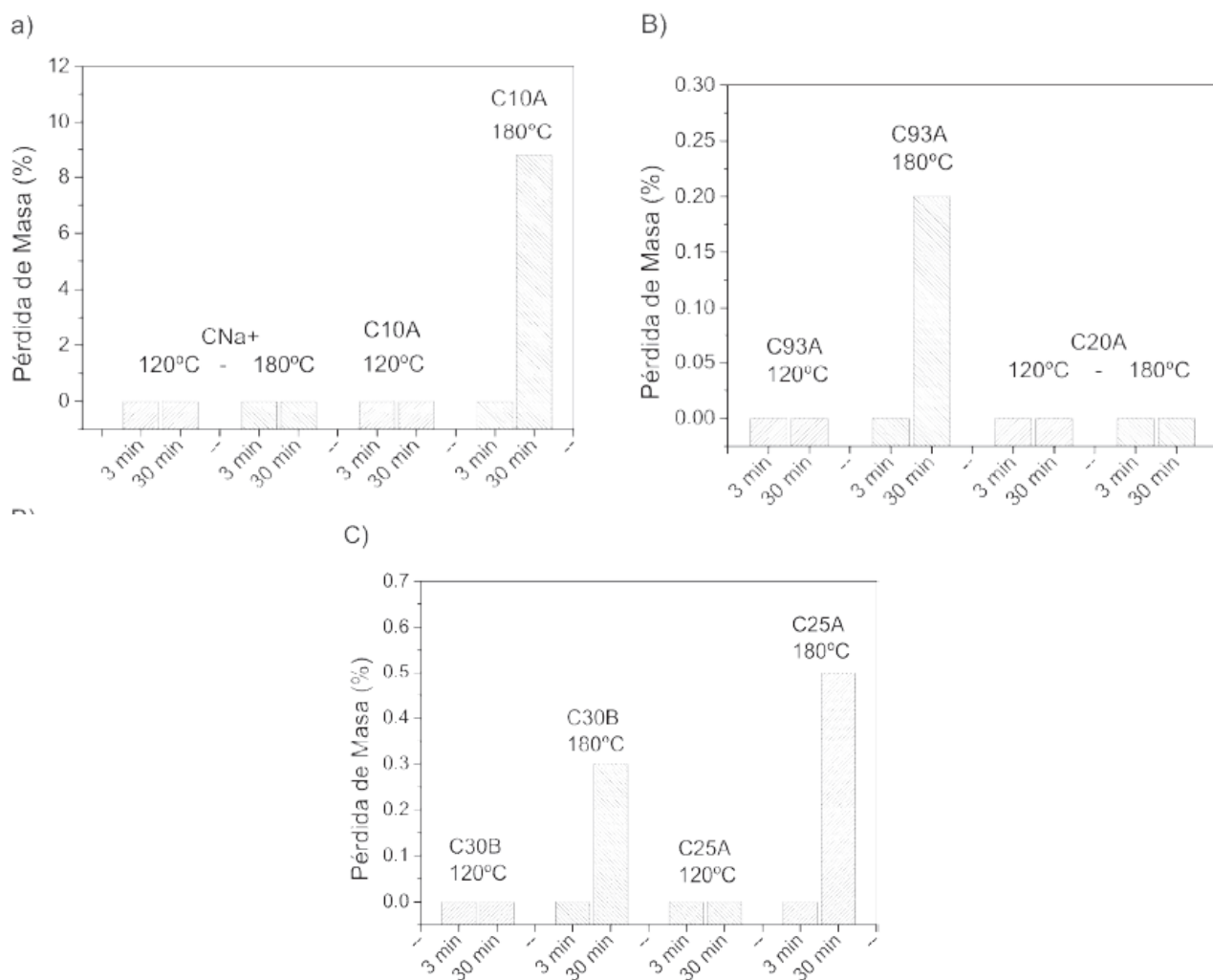


Fig. 3. Pérdida de masa a 120 y 180°C para 3 y 30 min: (a) CNa+ y C10A; (b) C93A y C20A; (c) C30B y C25A.

polímero dentro de una extrusora, no se debe olvidar que los ensayos de TGA isotérmicos no simulan esfuerzos de corte, los cuáles no sólo aumentan la temperatura del fundido por disipación viscosa, sino que también pueden degradar mecánicamente a los modificadores orgánicos, lo que puede llevar a la degradación de los mismos a temperaturas y tiempos considerablemente menores a los analizados. Esto puede conducir a un material con propiedades muy diferentes a las que se esperan cuando se optimiza la compatibilidad matriz/refuerzo. Actualmente se está estudiando cómo se podrían incorporar los esfuerzos de corte en los ensayos de degradación térmica.

Caracterización de los Nanocompuestos

Análisis morfológico y Contenido de Arcilla en los Nanocompuestos

Las propiedades finales de los nanocompuestos están determinadas tanto por el contenido de refuerzo como por el grado de dispersión del mismo dentro de la matriz [16]. En la **Tabla VI** se muestra la cantidad de arcilla dentro de cada nanocompuesto (TGA) y el análisis morfológico de los mismos ($d_{001final}$ y Δd_{001} , DRX). Analizando la tabla se puede observar que el contenido final de arcilla dentro de la matriz fue muy diferente entre los distintos nanocompuestos. El procedimiento para preparar las mezclas con la cantidad de refuerzo deseada se determinó luego de analizar experimentalmente que para obtener nanocompuestos con 5% en peso de arcilla se necesitaba incorporar a la tolva 6% en peso de refuerzo, ya que esa diferencia de 1% respecto a la masa total de mezcla se perdía por volatilización del polvo de arcilla en el trayecto hasta la tolva o por acumulación en la juntura tolva-camisa. Por esta razón se esperaban valores

en el rango de $5.5 \pm 0.5\%$ en peso pero sólo los nanocompuestos con CNa+ y C20A caen dentro de estos límites. Como CNa+ es una arcilla sin modificar y C20A, junto con C93A, son las que presentaron la mayor estabilidad térmica del modificador orgánico, este resultado hace suponer que en los demás casos se produjo la degradación térmica y/o mecánica de los modificadores orgánicos. Esta observación se respalda con los resultados del nanocompuesto con C10A que presentó la menor cantidad en peso de refuerzo, siendo C10A la arcilla con mayor cantidad de modificador y cuyo modificador orgánico presentó la menor estabilidad térmica. Analizando los demás resultados de TGA de la **Tabla VI** se observó que los valores son coherentes con la estabilidad térmica y la concentración del modificador orgánico excepto para C93A. El ión modificador de la arcilla C93A, junto con el de la C20A, presentaron la mayor estabilidad térmica, pero analizando la estructura química de ambos iones (**Tabla I**) se puede observar que el ión de la C20A es más voluminoso por lo que podría presentar mayor resistencia mecánica frente a los esfuerzos de corte. Cabe destacarse que este estudio debe ser realizado para cada sistema polímero/arcilla-modificada que se prepare mediante técnicas donde la temperatura y los esfuerzos de corte estén presentes ya que la mejora de la compatibilidad matriz/refuerzo podría no conducir a los resultados esperados. El análisis morfológico de cada arcilla dentro de la matriz comenzó con la determinación de valor del espaciamiento basal final (d_{001}^{final}) y del aumento del espaciamiento basal del refuerzo (Δd_{001}). Los valores se pueden observar en la **Tabla VI**. Cabe recordarse que tanto el aumento de d_{001}^{final} como el de Δd_{001} serían indicadores de un mayor grado de dispersión del refuerzo dentro de la matriz.

En la **Figura 4** se muestran los patrones de DRX de los diferentes nanocompuestos estudiados.

Se puede observar que el nanocompuesto con C20A fue el único para el que desapareció el pico de difracción d_{001} , por lo que se puede asegurar que, si bien en este caso no es posible calcular el valor real de d_{001}^{final} , esta arcilla hubiese presentado el mayor valor de este parámetro. Por otro lado, se calculó cuál debería ser la posición 2θ del pico de difracción de C20A para el mayor valor de Δd_{001} obtenido, que corresponde al nanocompuesto con C30B. El resultado fue de $2\theta = 2.1^\circ$ por lo cual el pico en el nanocompuesto con C20A podría haberse observado en la posición marcada con un punto rojo en la **Figura 4**. Esto demuestra que el valor de Δd_{001} fue aún mayor que el del nanocompuesto PCL/C30B y que la arcilla C20A presentó el mayor grado de dispersión dentro de la matriz.

Tabla VI. Resultados de los ensayos de TGA y DRX

Material PCL +	Cont. de arcilla, W_p (fracción en peso)	Cont. de arcilla, f_p (fracción en vol.)	d_{001}^{final} (Å)	Δd_{001} (%)*
CNa+	0.059	0.130	14.1	21
C25A	0.037	0.056	28.3	52
C30B	0.033	0.053	33.1	79
C10A	0.013	0.020	28.3	47
C93A	0.025	0.039	28.9	22
C20A	0.053	0.076

$$* \Delta d_{001} (\%) = \frac{d_{001}^{final} - d_{001}}{d_{001}} \cdot 100$$

Las propiedades finales del nanocompuesto dependerán tanto del grado de dispersión del refuerzo dentro de la matriz como así también de la concentración de arcilla dentro del nanocompuesto [13, 16, 17-19]. Como se dijo anteriormente, es posible que el proceso de intercalación del polímero no se vea influenciado por la degradación térmica del modificador orgánico debido a que este último proceso no es instantáneo. Como resultado final se obtendría un nanocompuesto con el grado de dispersión del refuerzo esperado (de acuerdo con la compatibilidad química entre los componentes) pero de concentración de arcilla menor que la incorporada a la mezcla.

Se pueden observar las mismas tendencias (excepto para C93A) al comparar la resistencia térmica del modificador orgánico y la concentración de arcilla final en el nanocompuesto con lo cual queda demostrado que la degradación del ión modificador durante el mezclado es un factor determinante de la cantidad de refuerzo final en el nanocompuesto.

Por otro lado, si bien todas las arcillas modificadas presentaron mayores valores de d_{001} final y Δd_{001} que la CNa+, al comparar la compatibilidad química matriz/refuerzo con el grado de dispersión de la arcilla dentro de la matriz, la C20A es la única que presentó un resultado coherente (a mayor compatibilidad química, mayor grado de dispersión de la arcilla en el nanocompuesto). Esto demuestra que la cinética degradación de los modificadores orgánicos y la cinética de interacción de estos con las cadenas de polímero, es tan influyente sobre el grado de dispersión final del refuerzo en la matriz como la compatibilidad entre los componentes.

A partir de estos resultados se concluye que por más que se inviertan esfuerzos en la compatibilización química entre los componentes si no se tiene en cuenta la resistencia térmica y mecánica de los modificadores orgánicos, tanto el grado de dispersión como la concentración del refuerzo dentro de la matriz podrían no ser los esperados.

Con este análisis, puede afirmarse que la arcilla C20A es la principal candidata para la preparación de nanocompuestos con PCL como matriz, tanto por la compatibilidad química con la PCL como así también por la resistencia térmica y mecánica del modificador orgánico.

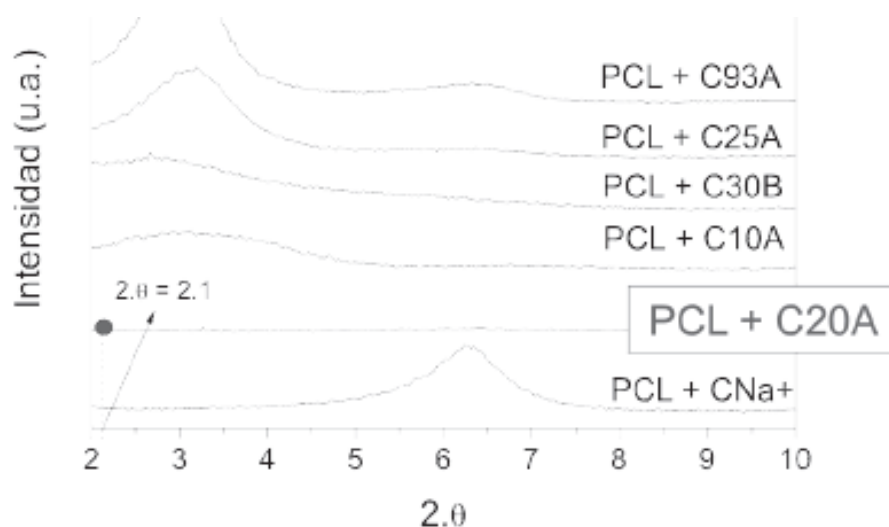


Fig. 4. Patrones de DRX de los nanocompuestos estudiados.

Tabla VII. Propiedades mecánicas para la PCL y sus nanocompuestos

Material PCL +	Cont. de arcilla, W_p (fracción en peso)	Módulo de Young (MPa)	E_{nc}/E_m^*	Resistencia (MPa)	Elongación a la Rotura (%)
----		233 ± 7	1.00	15.0 ± 0.3	1906 ± 82
CNa+	0.059	306 ± 8	1.31	15.8 ± 1.3	1345 ± 123
C25A	0.037	253 ± 13	1.09	14.3 ± 0.6	1553 ± 119
C30B	0.033	303 ± 28	1.30	14.0 ± 0.2	1212 ± 38
C10A	0.013	250 ± 27	1.07	14.7 ± 0.6	1274 ± 134
C93A	0.025	250 ± 26	1.07	14.6 ± 0.4	1534 ± 29
C20A	0.053	331 ± 30	1.42	14.1 ± 0.9	1430 ± 5

* E_{nc} y E_m son los módulos de Young del nanocompuesto y de la matriz, respectivamente.

Propiedades Mecánicas

Los resultados analizados anteriormente determinarán las propiedades finales del nanocompuesto. En un principio se estudiaron las propiedades mecánicas de los diferentes sistemas las cuales se resumen en la **Tabla VII**.

Como resultado general, se observó que todas las arcillas producen un incremento del módulo de Young respecto a la matriz pura, mientras que la resistencia permaneció casi constante y la elongación a la rotura disminuyó hasta un 36% en el mayor de los casos, pero aún así los valores de esta última propiedad siguen siendo elevados comparados con los de los polímeros tradicionales. Por otro lado, se puede observar que no existe una tendencia clara entre los valores de módulo de Young y el grado de dispersión de la arcilla dentro de la matriz, ya que, por ejemplo, uno de los mayores valores de módulo de Young se obtuvo con el nanocompuesto preparado con la arcilla sin modificar y de menor grado de dispersión en el nanocompuesto (CNa+). Estos resultados están estrictamente relacionados con las diferencias encontradas al analizar la cantidad de refuerzo dentro de cada nanocompuesto y con el hecho de que el módulo efectivo de la partícula de CNa+ es mayor que el de cualquier arcilla modificada. En la **Tabla VII** se puede observar que los nanocompuestos con CNa+ y C20A fueron los que presentaron la mayor cantidad de arcilla dentro de la matriz. Teniendo en cuenta que el nanocompuesto con CNa+ mostró el menor grado de dispersión, se deduce que comparando con la mayoría de las arcillas modificadas, la cantidad de refuerzo fue predominante para el incremento de la rigidez respecto al grado de dispersión alcanzado. Por otro lado, se puede observar de la **Tabla VII** que tampoco existe una tendencia de aumento de módulo de Young en función de la cantidad de refuerzo confirmando que las propiedades mecánicas dependen tanto del grado de dispersión como de la cantidad de refuerzo dentro de la matriz. Debido a esto, para evaluar experimentalmente la efectividad de cada arcilla sobre el aumento de la rigidez en nanocompuestos de matriz polimérica, es necesario expresar los valores de módulo de Young en función del cociente entre la fracción volumétrica del refuerzo y el parámetro que mejor represente el grado de dispersión de la arcilla dentro de la matriz. En la **Figura 5 (a-c)** se muestra el módulo de Young relativo para cada sistema PCL/arcilla en función de distintos cocientes: $fp^*(e/d001inicial)$; $fp^*(e/d001final)$; $fp/\Delta d001$; siendo $e = 1$ nm el espesor de una plateleta de arcilla y $\Delta d001$ expresado en fracción.

Una mayor pendiente en la **Figura 5** se puede asociar a una mayor efectividad de la arcilla para la mejora de la rigidez de la matriz. En el caso de las Figuras 5 b y c se realizó una estimación conservativa de los valores de $d001_{final}$ y $\Delta d001$ para ubicar la posición de los puntos correspondientes al nanocompuesto con C20A (marcado en las figuras como “mínima pendiente”) en base al mayor valor de $\Delta d001$ obtenido (79% para PCL/C30B), debido a que no se conocen los valores reales de $d001_{final}$ y $\Delta d001$ por la desaparición del pico de difracción. Arriba de cada figura se puede observar un ranking de grado de dispersión a partir del parámetro utilizado en cada eje de abscisas del mismo gráfico. La relación más coherente entre efectividad para el aumento del módulo de Young y grado de dispersión se obtiene al graficar Enc/Em en función de $fp*(e/d001_{final})$, por lo tanto, se puede concluir que el parámetro más representativo de la estructura de la arcilla dentro del nanocompuesto es el espaciamiento basal final.

Hasta este momento, se analizó la efectividad del refuerzo para la mejora de la rigidez de la matriz, pero más allá de este factor, obtener el mayor valor de módulo de Young posible es el principal objetivo. Por esta razón, al tener en cuenta el efecto del procesamiento (degradación de los modificadores orgánicos y disminución del contenido final de refuerzo), se demostró que es conveniente preparar nanocompuestos con arcilla sin modificar (CNa+) que con las modificadas C10A, C25A y C93A, más aún teniendo en cuenta los procesos adicionales que requiere la modificación química de las mismas. En el caso de la arcilla C20A, no sólo la resistencia térmica y mecánica del modificador orgánico, sino también el alto grado de dispersión alcanzado con esta arcilla, hacen que este refuerzo sea el más efectivo para el aumento de la rigidez de nanocompuestos con matriz de PCL preparados por procesos de extrusión. Cabe destacarse que la C30B presentó también una buena compatibilidad con la PCL, alto grado de dispersión en la matriz y condujo a un considerable incremento de la rigidez de la PCL aunque en menor medida que la C20A. Por esta razón los siguientes estudios fueron realizados sólo para la PCL y los nanocompuestos con C20A, C30B y CNa+, esta última utilizada como referencia.

Caracterización de los nanocompuestos de PCL con CNa+, C30B y C20A

Microscopía Electrónica de Transmisión

Para complementar el análisis morfológico, se analizó con más detalle la estructura de las plateletas de arcilla a partir de micrografías de microscopía electrónica de transmisión, las cuales se pueden observar en la **Figura 6 (a-c)** para los nanocompuestos de PCL con CNa+, C30B y C20A.

Se observaron aglomerados (400-1000 nm) junto con regiones intercaladas para el caso de los nanocompuestos con CNa+, mientras que un mayor grado de intercalación en ausencia de aglomerados se obtuvo con los preparados con C30B y aún un mayor grado de dispersión mostraron los nanocompuestos con C20A. Estos resultados concuerdan con el análisis morfológico previo.

Impacto

El estudio de las propiedades al impacto es fundamental al tener en cuenta que la mayor parte de los polímeros semicristalinos (como el polietileno y el polipropileno) son dúctiles a bajas velocidades de deformación, pero a altas velocidades, como las que se desarrollan en los ensayos de impacto por caída de dardo, se comportan de forma frágil ya que al aumentar la velocidad de deformación la tensión de fluencia aumenta, promoviendo este modo de fractura [20]. Por estas razones, alta tenacidad en tracción, no significa necesariamente alta tenacidad al impacto [21]. Aumentando la cantidad de microrefuerzos rígidos se ha mejorado tanto la

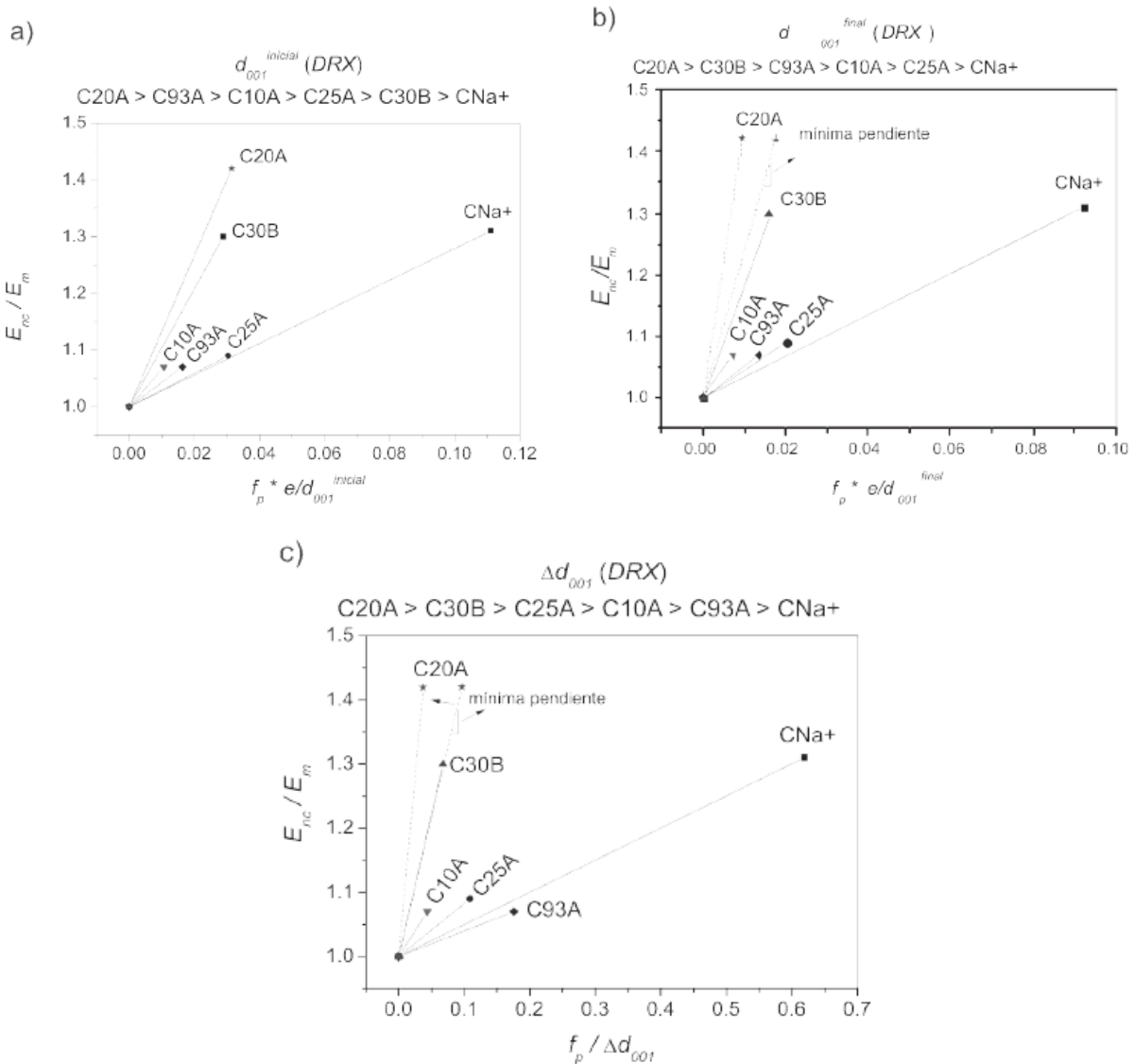


Fig. 5. Módulo de Young relativo para la PCL y sus nanocompuestos en función de: (a) $f_p \cdot e/d_{001}^{inicial}$; (b) $f_p \cdot e/d_{001}^{final}$; (c) $f_p/\Delta d_{001}$.- 73 - V. Alvarez. *Premio Alvaro Alonso Barba en Ing. de Materiales*

tenacidad al impacto como la rigidez de diferentes polímeros termoplásticos [29-32], mientras que la incorporación de microrefuerzos blandos mejora la tenacidad al impacto pero reduce el módulo de elasticidad de estos materiales [22].

La forma, el tamaño y el grado de dispersión de los refuerzos dentro de la matriz, determinan el área superficial específica en contacto con el polímero. Para una dada fracción volumétrica de refuerzo, el área superficial total de nanopartículas es mucho más grande que el de micropartículas. Por lo tanto, si se asume que todas las partículas se despegan de la matriz, los nanocompuestos absorberán más energía que los convencionales microcompuestos [23].

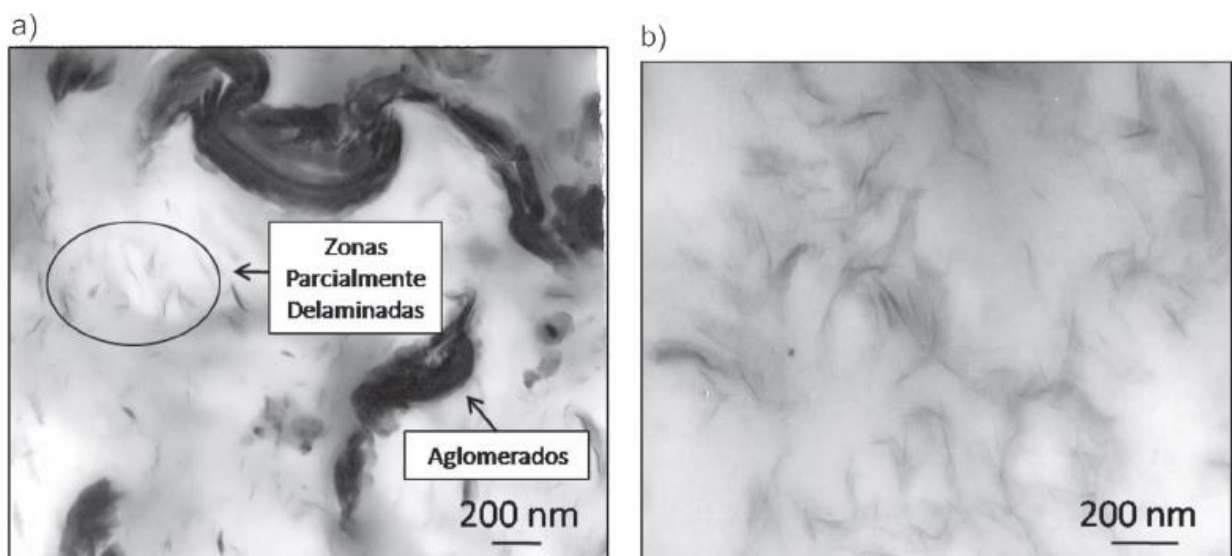
En la **Figura 7** se muestran las curvas de carga-desplazamiento obtenidas de los ensayos de impacto para la PCL y sus nanocompuestos con CNa+, C30B y C20A. Se puede observar que para todas las curvas la carga aumenta en función del desplazamiento hasta un punto máximo, el cuál delimita un área conocida como la energía necesaria para iniciar una

fisura. Luego de este punto, se observó (también para todas las curvas) que si bien la carga comienza a disminuir en función del desplazamiento, no lo hace en forma abrupta, demostrando que se absorbe energía durante la propagación de la fisura iniciada. El área luego del punto máximo se conoce como la energía requerida para propagar una fisura (E_{prop}). Este tipo de comportamiento es típico de los polímeros que fallan de forma dúctil [24]. A partir de estas curvas se determinaron dos parámetros de importancia: el índice de ductilidad y la energía de fractura que se muestran en la **Tabla VIII**. Si bien el índice de ductilidad no presentó variaciones significativas entre los diferentes materiales analizados, la energía de fractura aumentó al incorporar todos los refuerzos analizados, lo cual sugiere que la arcilla provee mecanismos de daño más eficientes para la absorción de energía ante la fractura por impacto [23].

Los materiales analizados presentaron diferentes fracciones volumétricas y distintos grados de dispersión del refuerzo dentro de la matriz. En la **Figura 8 (a-c)** se muestran las curvas de energía de fractura en función de diferentes parámetros relacionados con la cantidad y el grado de dispersión del refuerzo dentro de la matriz para intentar analizar cuál de ellos, o si la combinación de ambos, es más determinante sobre la tendencia en los valores de tenacidad al impacto. El valor mínimo de $d001_{final}$ para el nanocompuesto con C20A se calculó en base al máximo valor de aumento de espaciamiento basal ($\Delta d001=79\%$) por ello la ubicación real de los puntos correspondientes a este nanocompuesto se ubicarán en forma paralela al eje de abscisas en la dirección marcada por las flechas de las Figuras 8 b y c.

En la **Figura 8 a** se puede observar que los valores de E_{tot} presentan un máximo en función del contenido de refuerzo, pero teniendo en cuenta a qué material corresponde cada punto, también se puede deducir que el grado de dispersión del refuerzo presenta la misma tendencia en función del contenido de arcilla, por lo tanto no se puede extraer una tendencia de aumento de la energía de fractura al analizar los resultados solo en función de la cantidad de arcilla.

Por otro lado, en la **Figura 8 c** se puede observar una tendencia clara de aumento E_{tot} en función de $d001_{final}$, demostrando que el grado de dispersión del refuerzo dentro de la matriz es el parámetro predominante que determinó las propiedades al impacto del nanocompuesto para el rango de cantidad de refuerzo analizado.



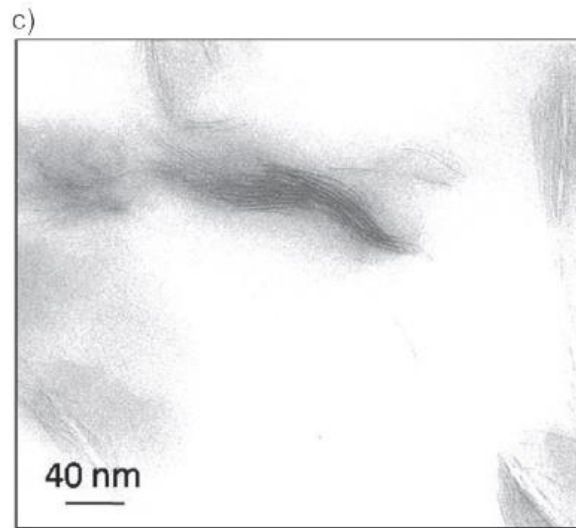


Fig. 6. Micrografías TEM de nanocompuestos de PCL con: (a) CNa+; (b) C30B; (c) C20A. - 75 –
V. Alvarez. Premio Alvaro Alonso Barba en Ing. de Materiales

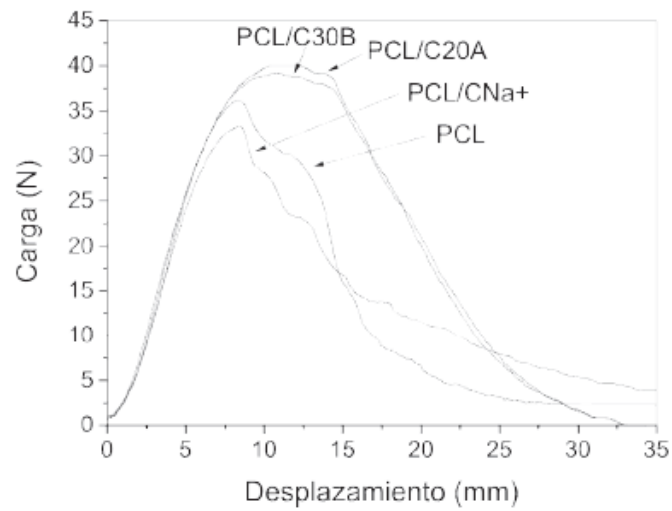
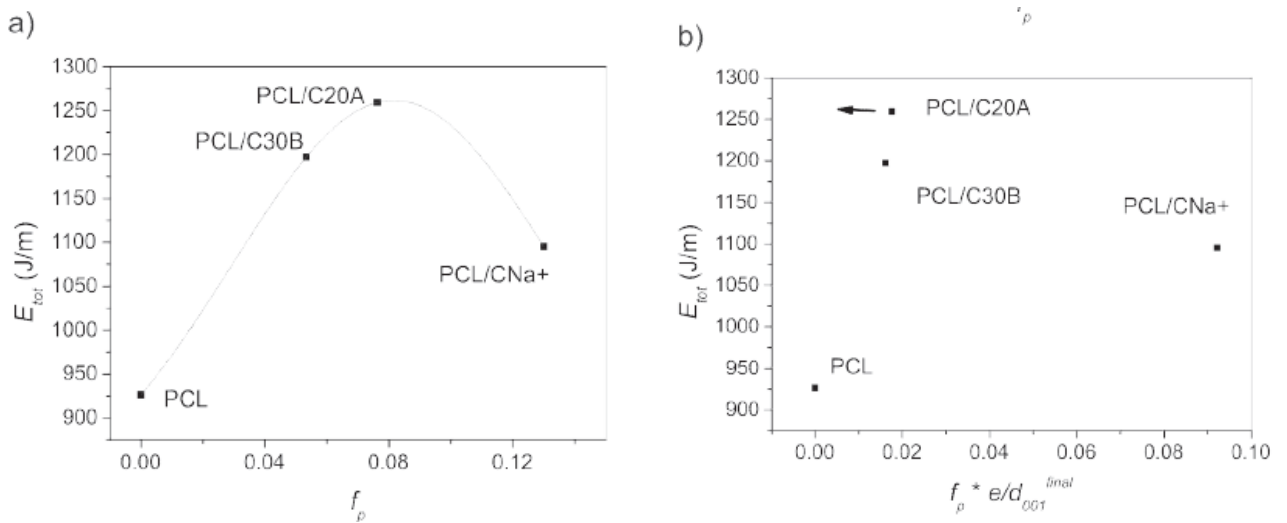


Fig.a 7. Curvas obtenidas en los ensayos de impacto por caída de dardo para la PCL y sus nanocompuestos con CNa+, C30B y C20A.



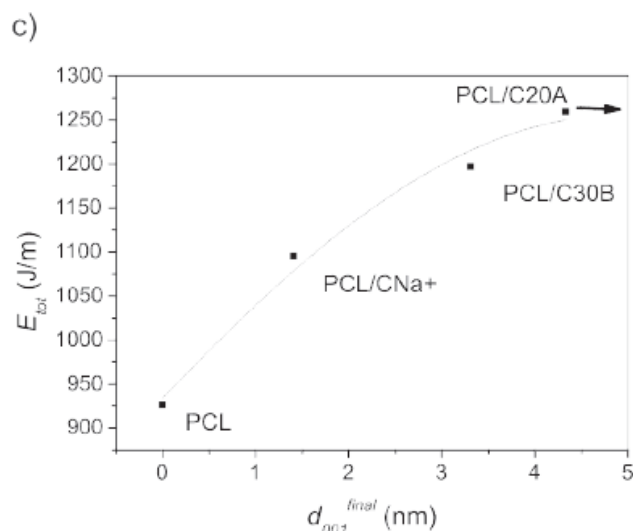


Figura 8. Energía de fractura al impacto en función de: (a) fp; (b) $fp^*(e/d_{001}^{final})$; (c) d_{001}^{final} .

Permeabilidad al Vapor de Agua

Los nanocompuestos de matriz polimérica reforzados con arcillas son efectivos para utilizarse como materiales de barrera para el envasado en la industria de alimentos donde la permeabilidad a los gases determina la aplicación particular del material [25-26]. Incorporando bajas cantidades de arcilla a la matriz (< 5% en peso) se han demostrado mejoras en las propiedades de barrera a gases para diferentes polímeros tales como poliimida [27-28], policaprolactona [29] y polivinilalcohol [30]. Un alto grado de dispersión de la arcilla en una matriz polimérica mejora en mayor medida las propiedades de barrera comparado con los convencionales microcompuestos [25-30].

En la **Tabla VIII** se incluyen los resultados de los ensayos de permeabilidad al vapor de agua de la PCL y sus nanocompuestos con CNa+, C30B y C20A. Se puede observar que la permeabilidad al vapor de agua disminuyó al incorporar las arcillas. Si bien la tendencia de esta disminución con el aumento del grado de dispersión más que con la cantidad de refuerzo parece clara, aún así se realizó el mismo análisis que para las propiedades al impacto graficando los valores de PVA en función de parámetros que tengan en cuenta el efecto el grado de dispersión y del contenido de refuerzo por separado y en simultáneo. Los resultados se muestran en la **Figura 9** (a-c).

En este caso, la dirección de la ubicación real de los puntos para el nanocompuesto con C20A también se marcó con una flecha en los gráficos y fueron calculados a partir del mismo criterio que para el análisis de las propiedades en impacto. Se puede observar que las tendencias son las mismas que para el análisis de las propiedades al impacto. Con estos resultados se deduce que la preparación de nanocompuestos Figura 8. Energía de fractura al impacto en función de: (a) fp; (b) $fp^*(e/d_{001}^{final})$; (c) d_{001}^{final} con alto grado de dispersión del refuerzo en la matriz es predominante para la mejora de las propiedades de barrera frente a la incorporación de mayores cantidades del mismo (en el rango de contenido de refuerzo estudiado). Esto se debe a que en presencia de partículas impermeables a los gases, las propiedades de barrera dependen sólo del camino tortuoso que deben superar las moléculas de gas para atravesar el film polimérico permeable [31]. Un mayor grado de dispersión de las partículas produce un gran incremento en la tortuosidad del camino para la permeación de las moléculas gaseosas provocando una mayor efectividad en la disminución de la PVA que para

fracciones volumétricas de partícula mayores [32]. Es posible que exista una cantidad mínima de partículas con alto grado de dispersión por debajo de la cual comiencen a ser más efectivas un mayor número de partículas de menor grado de dispersión en la matriz, sin embargo, en los casos analizados en este capítulo el grado de dispersión del refuerzo dentro de la matriz fue el parámetro predominante.

Estudio de las Condiciones de Procesamiento: Nanocompuestos PCL + 5% C20A

Extrusión, 1 Etapa de Fusión

Se estudió el efecto de las condiciones de procesamiento sobre las propiedades térmicas de la PCL y de los nanocompuestos extrudados (antes de la preparación de los films, 1^{ra} etapa de fusión) y se pudo ver que la variación de los parámetros de extrusión (en la ventana de procesamiento estudiada) no tiene un efecto notorio sobre el grado de cristalinidad ni sobre la temperatura de fusión tanto de la matriz como del nanocompuesto. Este resultado es esperable ya que las condiciones de enfriamiento no cambiaron entre las distintas muestras y tanto el grado de dispersión como la concentración del refuerzo dentro de la PCL no tienen una influencia significativa sobre estos parámetros.

Moldeo por Compresión, 2 Etapas de Fusión

Se pudo observar que la modificación de las condiciones de procesamiento no tiene efecto sobre los valores ni sobre la forma de las curvas de viscosidad en función de la velocidad de corte de los films de nanocompuestos preparados por moldeo por compresión.

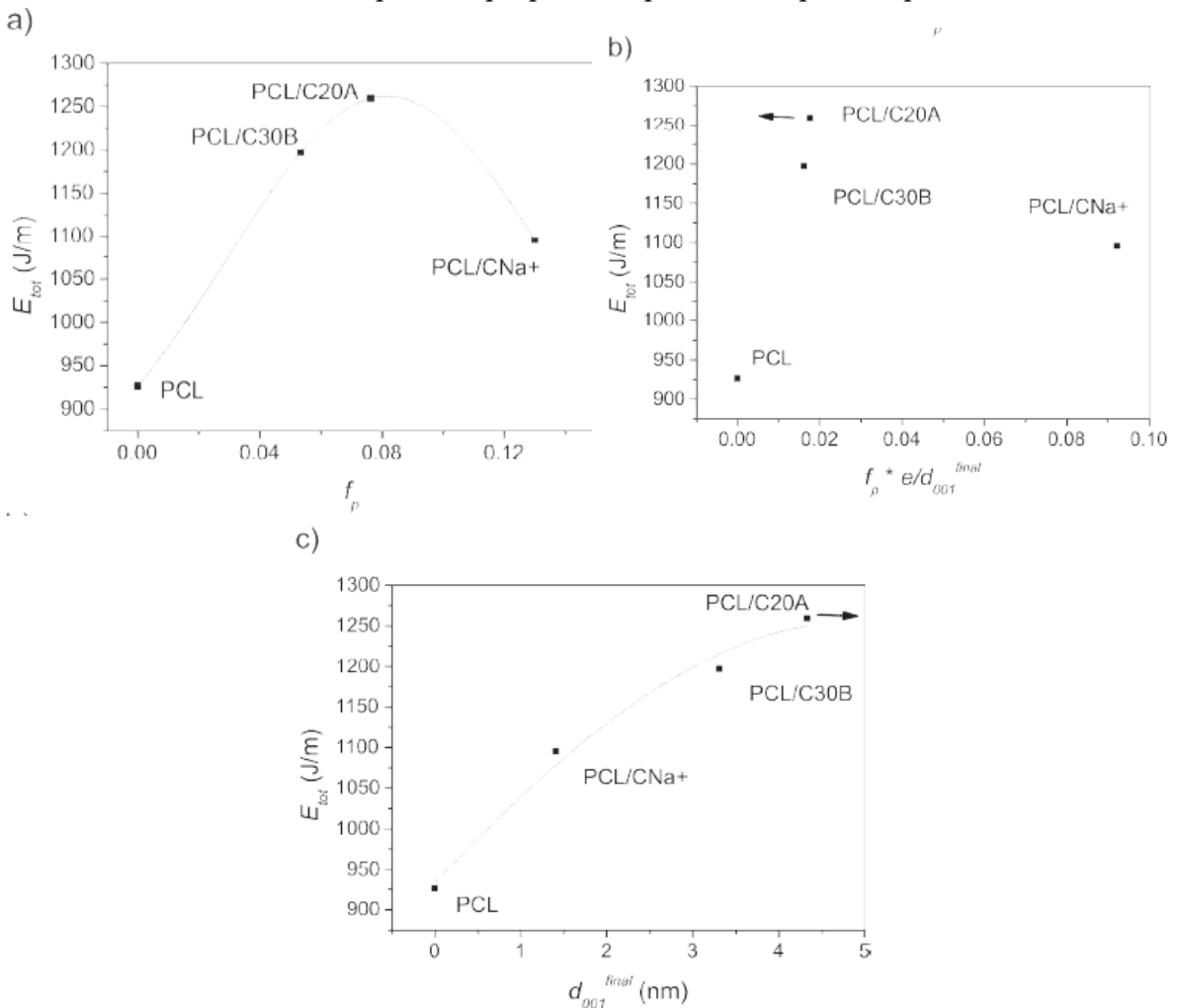


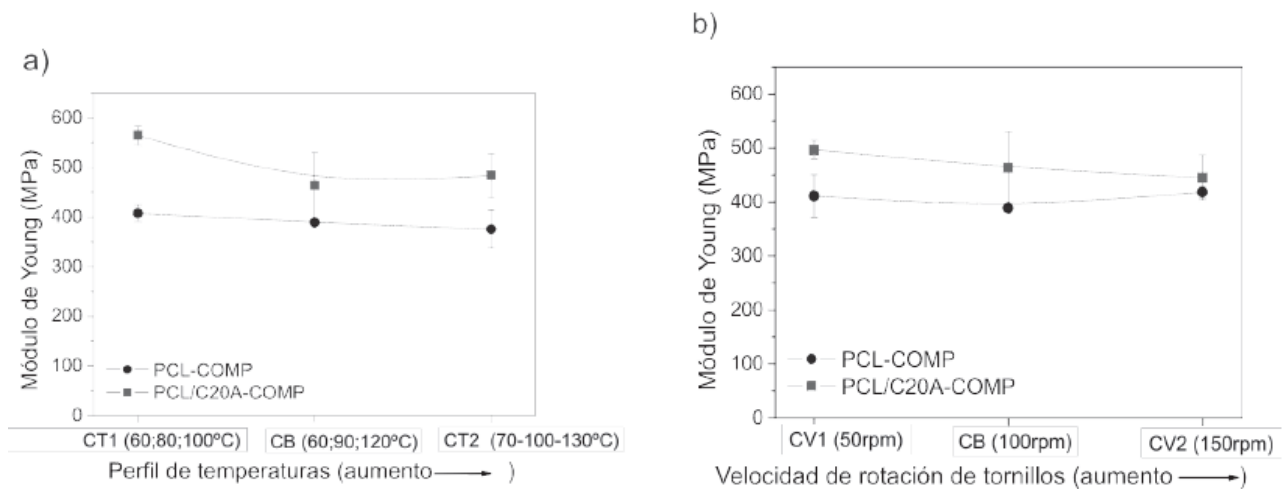
Fig. 9. Permeabilidad al vapor de agua en función de: (a) f_p ; (b) $f_p * (e/d_{001}^{final})$; (c) d_{001}^{final} .

Tabla VIII. Resultados de los ensayos de impacto por caída de dardo y permeabilidad al vapor de agua para la PCL y sus nanocompuestos con CNa+, C30B y C20A

PCL +	E_{tot} (J/m)	ID	PVA [gr/(s.m.Pa)]*10 ⁻¹¹
---	926	0.652	2.03 ± 0.10
CNa+	1095	0.706	1.79 ± 0.06
C30B	1197	0.644	1.30 ± 0.03
C20A	1259	0.653	1.21 ± 0.10

$T = 27.8^{\circ}\text{C}; HR = 66.4\%$

En la **Figura 10** (a-c) se muestra el efecto de las condiciones de extrusión sobre el módulo de Young para la PCL-COMP y el nanocompuesto PCL/C20A-COMP. Se puede observar que en todos los casos los valores de módulo de Young de los nanocompuestos fueron superiores a los de la matriz preparada en las mismas condiciones de extrusión. Por otro lado, teniendo en cuenta las barras de error de los gráficos, se puede concluir que el cambio de las condiciones de procesamiento no tiene un efecto significativo sobre los valores de módulo de Young tanto de la PCL como del nanocompuesto PCL/C20A, excepto para la condición de extrusión de menor temperatura (CT1). En este último caso se observó, solo para el nanocompuesto PCL/C20A-COMP, que el valor de módulo de Young es mayor al de todas las condiciones de extrusión ($E=564\text{MPa}$, el cual representa un aumento en el módulo de Young del 39% con respecto a la matriz preparada en las mismas condiciones). Una posible explicación a este resultado es que bajo estas condiciones de temperatura la viscosidad del polímero cumpla de forma más adecuada con los requisitos de ser lo suficientemente baja como para no inhibir el movimiento de las cadenas de polímero durante el proceso de intercalación y lo suficientemente elevada como para mejorar el mezclado (mejora de la distribución de las partículas). Se pudo ver que la variación de los parámetros de procesa miento tampoco tiene un efecto notorio sobre la resistencia a la tracción y la elongación a la rotura tanto en el caso de la matriz como en el de los nanocompuestos.



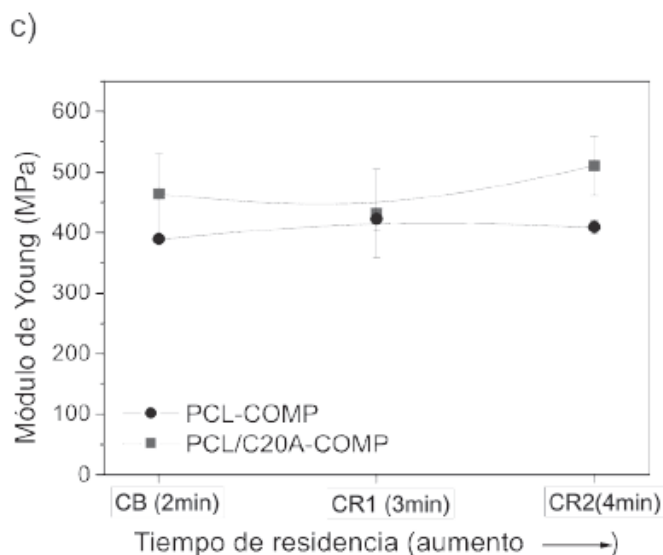


Fig. 10. Módulo de Young en función de: (a) perfil de temperaturas en la camisa; (b) velocidad de rotación de tornillos; (c) tiempo de residencia.

Estudio del tipo de Procesamiento

Producción de Films por Estirado

En la **Figura 11** se muestran los films de la matriz pura obtenidos a diferentes velocidades de estirado. En esta figura también se pueden observar dimensiones características de cada film (ancho y espesor, el último nombrado como *esp*). El nanocompuesto presentó el mismo comportamiento. El caudal volumétrico de polímero se mantuvo constante (estuvo determinado por las condiciones constantes de extrusión (CB)), por lo tanto el ancho y el espesor de los films fue disminuyendo en función de la velocidad de estirado. Se puede ver que para velocidades inferiores a 200 mm/min el flujo no se estabilizó y no fue posible obtener films planos ni homogéneos en el espesor ni en el ancho. Esto puede ser consecuencia de que las condiciones de enfriamiento no fueron las adecuadas debido al elevado espesor de los films al salir del cabezal de extrusión [33]. Por otro lado, a velocidades mayores de 400 mm/min, no sólo no se logró obtener films con buena estabilidad dimensional, sino que también se produjo, en algunas zonas, la falla del material debido a la severidad de la velocidad de estirado impuesta. Por estas razones, el rango de velocidades de estirado en el que se obtuvieron films de buena estabilidad dimensional no fue amplio (200-400 mm/min) y posiblemente esta sea la razón de que tanto las propiedades mecánicas como así también las térmicas no hayan presentado variaciones significativas.

Para los estudios posteriores se eligió la matriz y el nanocompuesto preparados a 300 mm/min, para el que se obtuvo la mayor diferencia entre los valores promedio de módulo de Young de la matriz y del nanocompuesto (75% de aumento).

Comparación entre Estirado, Inyección y Moldeo por Compresión

Para producir los films por estirado, al salir de la extrusora el material debe ser enfriado por debajo de la temperatura de máxima velocidad de cristalización y por encima de la temperatura de transición vítrea para la estabilización del flujo y el control del espesor [33]. En estas condiciones y aplicando un esfuerzo de estirado mediante un sistema de rodillos, se ha

demostrado la alineación de las cadenas poliméricas producida por el flujo extensional desarrollado en la dirección de estirado [33].

En el caso de moldeo por inyección ciertas regiones del líquido también se ven sometidas a un flujo extensional, el cual produce la alineación de las cadenas poliméricas en las zonas cercanas a las paredes del moldeo. El grado de orientación de las cadenas es inferior al de los films producidos por estirado, ya que el centro de la muestra no experimenta dicho flujo extensional lo cual produce que las propiedades sean anisotrópicas [33]. En este caso, la orientación de las nanopartículas sería producida solamente en la superficie y en el centro estarían al azar.

En el caso de moldeo por compresión, el polímero no experimenta esfuerzos de corte ni flujo extensional intensos, por lo que no se produce la alineación preferencial de las cadenas de polímero [33]. También cabe destacarse que estas muestras fueron las únicas que se vieron sometidas a dos procesos de fusión (extrusión + moldeo por compresión), mientras que en los casos de estirado y moldeo por inyección el proceso fue continuo.

Una hipótesis se basa en que el mismo flujo extensional que produce la alineación de las cadenas poliméricas, también sea capaz de orientar los distintos arreglos de arcilla (zonas intercaladas y exfoliadas). La orientación de las partículas produciría el aumento del módulo de Young.

En la **Tabla IX** se incluyen las propiedades térmicas de la PCL y el nanocompuesto PCL/C20A preparados a partir de las diferentes técnicas de procesamiento.

Se puede observar que la temperatura de fusión de los distintos materiales no varió con el tipo de procesamiento ni al incorporar la arcilla, probablemente debido a que no hubo cambios en la morfología de los cristales [34]. El grado de cristalinidad entre la matriz y el nanocompuesto preparados mediante la misma técnica tampoco presentó variaciones significativas, excepto para los films obtenidos por estirado donde el grado de cristalinidad disminuyó levemente al incorporar el refuerzo. Por lado, al analizar el efecto del tipo de procesamiento, se puede observar que el grado de cristalinidad, tanto de la matriz pura como del nanocompuesto, disminuyó en el siguiente orden: X_{cr} Compresión > X_{cr} Estirado > X_{cr} Inyección. Este efecto se debe a las diferentes condiciones de enfriamiento.

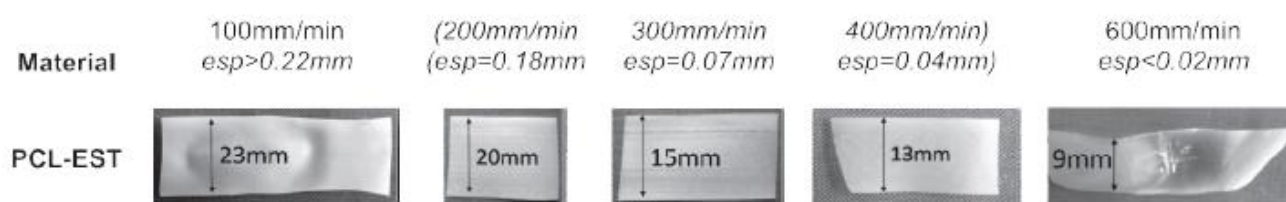


Fig. 11. Films de PCL pura obtenidos a diferentes velocidades de estirado.

Tabla IX. Propiedades térmicas de la PCL y su nanocompuesto con C20A preparados a partir de las distintas técnicas de procesamiento

Muestra	X_w (%)	T_f (°C)
PCL-CB-COMP	65	66
PCL-INY	52	68
PCL-EST300	57	68
PCL/C20A-CB-COMP	62	65
PCL/C20A-INY	51	68
PCL/C20A-EST300	52	66

Con el fin de analizar la morfología de los diferentes materiales y la existencia o no de la alineación de las partículas, se tomaron micrografías de TEM, que se pueden observar en la **Figura 12** (a-c) para los nanocompuestos preparados a partir de las diferentes técnicas de procesamiento.

La morfología de los nanocompuestos no cambió con el tipo de procesamiento, observando para todos los casos regiones intercaladas y exfoliadas de características similares. Teniendo en cuenta este resultado y las hipótesis planteadas acerca de los films preparados por moldeo por compresión (i. reaglomeración parcial de las partículas de arcilla; ii. optimización de la compatibilidad química matriz/refuerzo), se podría descartar la hipótesis de la reaglomeración parcial de las partículas, y se demuestra que la mejora de la compatibilidad química matriz/refuerzo fue determinante para la obtención de un alto grado de dispersión de la arcilla independientemente de la severidad de los esfuerzos de corte y del grado de mezclado que puedan generar las diferentes condiciones y tipos de procesamiento utilizados en este trabajo.

A partir de estas micrografías también se puede analizar si se produjo o no la alineación de las partículas de refuerzo. Tanto en el caso de estirado como en el de moldeo por inyección, se observó cierto grado de alineación de las partículas de arcilla, mientras que para los nanocompuestos preparados por moldeo por compresión la orientación fue al azar. No se conoce la ubicación de donde fueron tomadas las micrografías de moldeo por inyección, ya que si bien se informó claramente las zonas de interés de acuerdo al flujo del material en cada tipo de procesamiento, al recibir las micrografías el operario no informó las regiones de donde fueron tomadas. Aún así, al observar la alineación de las partículas en la **Figura 12 b** de moldeo por inyección, se supone que fueron tomadas en una zona cercana a la pared del molde y en dirección paralela al movimiento del frente de flujo del polímero, ya que, como se dijo previamente, en el centro de estas muestras se hubiese esperado una orientación al azar como en el caso de moldeo por compresión.

En la **Figura 13** se muestran las variaciones de las propiedades mecánicas del nanocompuesto respecto de la matriz pura preparados a partir de las distintas técnicas de procesamiento utilizadas, calculada como $P(\%) = [(P_{nc} - P_m) / P_m] \cdot 100$, donde P es la propiedad analizar y los subíndices nc y m hacen referencia al nanocompuesto y a la matriz pura, respectivamente.

Los valores de módulo de Young de la matriz pura están determinados principalmente por dos fenómenos: el grado de orientación de las cadenas y el grado de

crystalinidad del polímero [33]. Se demostró anteriormente que el grado de cristalinidad disminuyó en el mismo orden en que

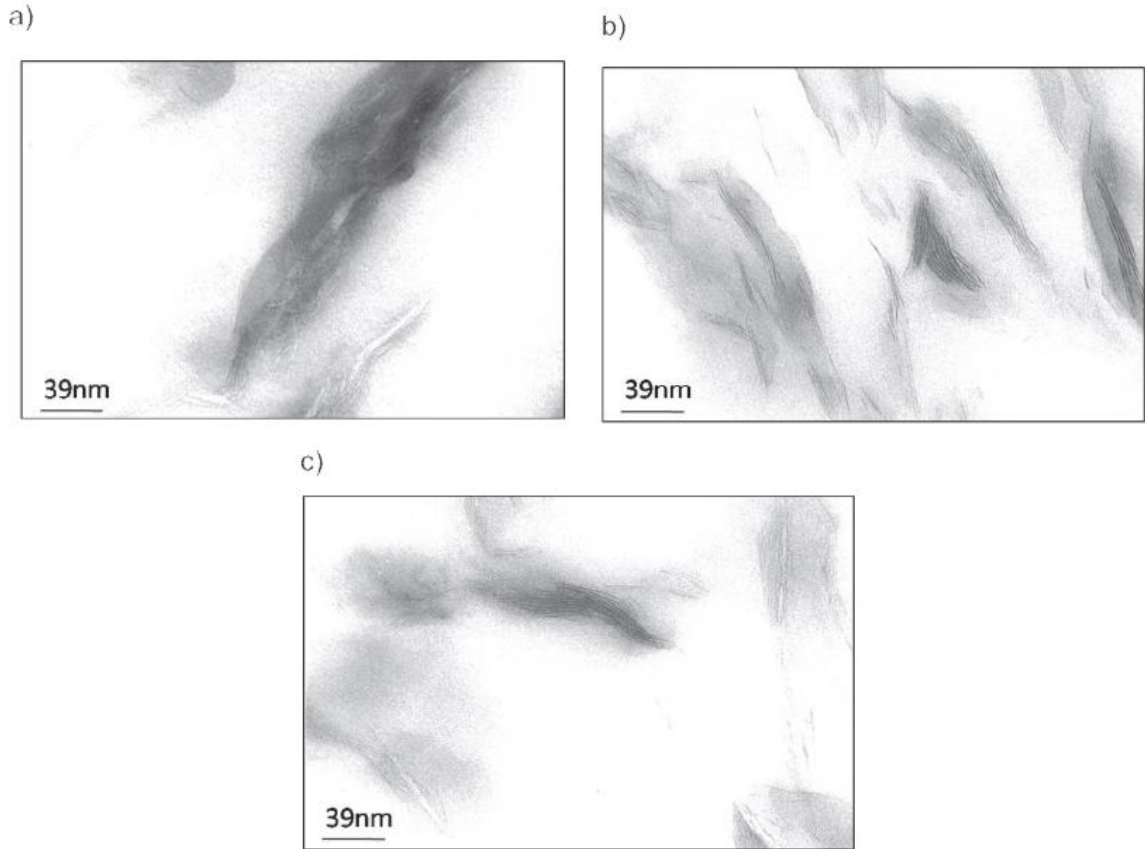


Fig. 12. Micrografías de TEM del nanocompuesto PCL/C20A: (a) Estirado; (b) Inyección; (c) Compresión.

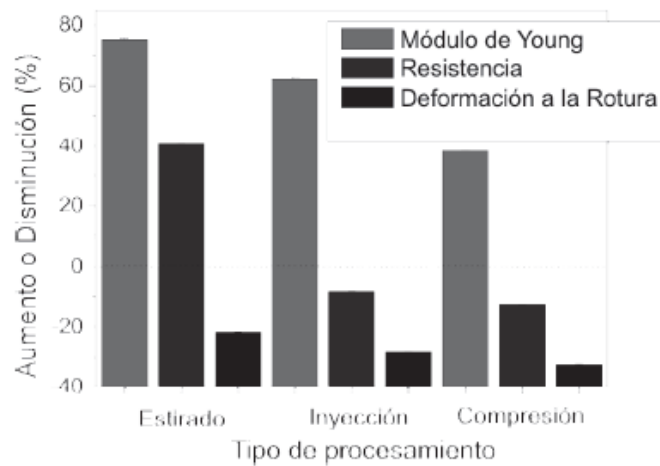


Fig. 13. Cambios porcentuales en las propiedades mecánicas del nanocompuesto respecto de la matriz pura en función del tipo de procesamiento.

se esperaba que la alineación de las cadenas poliméricas fuera mayor (compresión → inyección → estirado). El mismo orden se observó para la disminución de los valores de módulo de Young de la matriz pura (el mayor valor se obtuvo para moldeo por compresión), por lo que se deduce que el grado de cristalinidad de la matriz es más determinante sobre esta propiedad que el grado de orientación de las cadenas poliméricas para las condiciones de procesamiento utilizadas.

Analizando la resistencia a la tracción de la matriz pura, el grado de cristalinidad también parece ser determinante ya que los menores valores se obtuvieron para los films preparados por estirado.

No se observaron diferencias significativas en los valores de elongación a la rotura de la matriz pura.

En el caso de los nanocompuestos, se podría suponer que la presencia de nanopartículas con alto grado de dispersión dentro de la matriz y de elevada rigidez (180GPa frente a 0.5GPa, para la arcilla y la PCL respectivamente), hace despreciable el efecto de la alineación de las cadenas poliméricas y de las diferencias en el grado de cristalinidad de la matriz (teniendo en cuenta que estas últimas fueron poco significativas). Además, el grado de dispersión del refuerzo dentro de la matriz fue similar con todas las técnicas de preparación, por lo cual las variaciones en las propiedades mecánicas se pueden atribuir a la alineación de las partículas de arcilla.

El valor de módulo de Young de los nanocompuestos fue mayor siguiendo el mismo orden en que los valores de la matriz disminuyeron. Este resultado condujo a que la eficiencia del aumento de la rigidez sea considerablemente más elevada para la técnica de estirado, seguido por moldeo por inyección y por último, moldeo por compresión.

Conclusiones

Se prepararon nanocompuestos de PCL con 6 diferentes arcillas para determinar cuál es el refuerzo más adecuado para optimizar las propiedades mecánicas, al impacto y de barrera de la matriz, utilizando el método de extrusión para la preparación de las mezclas.

Se demostró que la cinética de degradación de los modificadores orgánicos de las arcillas es tan determinante sobre el grado de dispersión final del refuerzo en la matriz como la compatibilidad arcilla/matriz. Debido a las altas concentraciones de modificador orgánico que tienen las arcillas, la degradación de los mismos determinó también la cantidad final de refuerzo en el nanocompuesto.

Como la cantidad y el grado de dispersión final del nanorefuerzo en la matriz determinan las propiedades finales del nanocompuesto, se estableció que la cinética de degradación de los modificadores puede ser un factor crítico.

Una vez caracterizada la morfología y la cantidad de refuerzo dentro de cada nanocompuesto, se estudiaron las propiedades mecánicas y de barrera de los diferentes materiales.

Se analizaron las propiedades mecánicas de los diferentes materiales concluyendo que estas son dependientes tanto de la cantidad de refuerzo en el nanocompuesto como así también de su grado de dispersión. Se observaron aumentos de hasta un 42% en el módulo de

Young respecto al valor de la matriz, sin provocar cambios significativos en la resistencia ni en la elongación a la rotura.

Por otro lado, los estudios y análisis realizados permitieron establecer que la energía total al impacto por caída de dardo y la permeabilidad al vapor de agua fueron dependientes del grado de dispersión más que de la cantidad de refuerzo en el nanocompuesto. En el caso del comportamiento al impacto, el refuerzo provee mecanismos de absorción de energía más eficientes que los correspondientes a los convencionales microcompuestos, mientras que al analizar la permeabilidad al vapor de agua, alto grado de dispersión del refuerzo en la matriz aumenta notablemente la tortuosidad del camino para el paso de las moléculas gaseosas disminuyendo la velocidad del proceso.

La arcilla C20A fue la que condujo al nanocompuesto con PCL de mejor compatibilidad química entre los componentes, de más alto grado de dispersión del refuerzo en la matriz y a una cantidad de refuerzo acorde a la ingresada en la extrusora debido a que los modificadores orgánicos presentaron la estabilidad térmica más elevada. Por estas razones, las propiedades finales del nanocompuesto fueron optimizadas con respecto a los otros refuerzos utilizados llegando a obtener un incremento del 42% del módulo de Young, con variaciones despreciables en el valor de resistencia a la tracción y con elevada elongación a la rotura.

Se analizó el efecto de las condiciones y del tipo de procesamiento sobre las propiedades térmicas y mecánicas de nanocompuestos PCL/arcilla. No se observaron diferencias en las propiedades térmicas y mecánicas de la matriz ni de los nanocompuestos al modificar los parámetros de extrusión debido a que no se observaron diferencias en el grado de dispersión del refuerzo dentro de la matriz.

El grado de cristalinidad de la matriz y de los nanocompuestos disminuyó en función de la severidad de las condiciones de enfriamiento impuesta por cada tipo de procesamiento utilizado.

El flujo extensional impuesto en los procesamientos de estirado y de moldeo por inyección mejoró la efectividad para la mejora de la rigidez de la matriz debido a la alineación de las partículas de arcilla, pero no modificó el grado de dispersión del refuerzo dentro de la matriz.

La principal conclusión de este trabajo es que las propiedades finales del nanocompuesto estuvieron determinadas por la compatibilidad química polímero/arcilla independientemente de las condiciones de extrusión utilizadas. El flujo extensional aporta también un efecto de orientación de las nanopartículas pero es menos importante que la compatibilidad química de la arcilla con el polímero.

Referencias

- [1] Zhou, S.J., Curtin, W.A. Failure of fiber composites: A lattice green function model. *Acta Metallurgica et Materialia* 43 (8): 3093 (1995).
- [2] Lepoittevin B, Pantoustier N, Devalckenaere M, Alexandre M, Kubies D, Calberg C. *Macromolecules* 35:8385 (2002). Lepoittevin, B.; Devalckenaere, M.; Pantoustier, N.; Alexandre, M.; Kubies, D.; Calberg, C.; Jerome, R.; Dubois. Poly(ϵ -caprolactone)/clay nanocomposites prepared by melt intercalation: mechanical, thermal and rheological properties. *Polymer* 43: 4017 (2002).

- [3] Okada, A. US Patent 4,739,007 (1998).
- [4] Kawasumi, M. US Patent 4,810,734 (1989).
- [5] Usuki, A.; Kojima, Y.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Fukushima, Y.; Kurauchi, T. Synthesis Of nylon-6/clay hybrid. *Materials Researching* 8: 1179 (1993).
- [6] LeBaron, P.C., Wang Z., Pinnavaia, T.J. Polymer-layered 6. silicate nanocomposites: an overview, *Applied Clay Science* 15: 11 (1999).
- [7] Schmidt, G., Nakatani, A., Butler, P, Han, C. Small-Angle Neutron Scattering from Viscoelastic Polymer-Clay Solutions. *Macromolecules* 35: 4725 (2002).
- [8] Avella, M., Bondioli, F., Cannillo, V., Di Pace, E., Errico, M., Ferrari, A.M., Focher, B., Malinconico, M. Poly(ϵ -caprolactone)-based nanocomposites: Influence of compatibilization on properties of poly(ϵ -caprolactone)–silica nanocomposites. *Composites Science and Technology* 66: 886 (2006).
- [9] Chen B., Evans, J.R.G. Poly(ϵ -caprolactone)-Clay Nanocomposites: Structure and Mechanical Properties. *Macromolecules* 39: 747 (2006).
- [10] Carrado, K. A. Synthetic Organo- and Polymer-Clays: Preparation, Characterization, and Materials Applications. *Applied Clay Science* 17: 1 (2000).
- [11] Kato, M., Usuki, A., Okada, A. Synthesis of Polypropylene Oligomer–Clay Intercalation Compounds. *Journal of Applied Polymer Science* 66: 1781 (1997).
- [12] Reichert, P. Poly(propylene)/Organoclay Nanocomposite Formation: Influence of Compatibilizer Functionality and Organoclay Modification. *Macromolecular Materials Engineering* 275: 8 (2000).
- [13] Alexandre, M.; Dubois, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering* 28: 1-63 (2000).
- [14] Alvarez, V., I. Mondragón, and A. Vázquez, *Influence of chemical treatments on the Interfacial adhesion between sisal fibre and different biodegradable polymers*. *Composite Interfaces*, 2007. **14**(7-9): p. 605-616.
- [15] Su, S. and C.A. Wilkie, *The thermal degradation of nanocomposites that contain an oligomeric ammonium cation on the clay*. *Polymer Degradation and Stability*, 2004. **83**(2): p. 347-362.
- [16] Ludueña, L.N., V.A. Alvarez, and A. Vazquez, *Processing and microstructure of PCL/clay nanocomposites*. *Materials Science and Engineering: A*, 2007. **460-461**: p. 121-129.
- [17] Ludueña, L.N., A. Vazquez, and V.A. Alvarez, *Crystallization of polycaprolactone-clay nano composites*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008. **109**(5): p. 3148-3156 [18] Lepoittevin, B., et al., *Poly([var epsilon]-caprolactone)/clay nanocomposites prepared by melt intercalation: mechanical, thermal and rheological properties*. *Polymer*, 2002. **43**(14): p. 4017-4023.
- [19] Di, Y., et al., *Nanocomposites by melt intercalation based on polycaprolactone and organoclay*. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 2003. **41**(7): p. 670-678.
- [20] Tanniru, M. and R.D.K. Misra, *On enhanced impact strength of calcium carbonate -reinforced high-density polyethylene composites*. *Materials Science and Engineering: A*, 2005. **405**(1-2): p. 178-193.
- [21] Galeski, A., *Strength and toughness of crystalline polymer systems*. *Progress in Polymer Science*, 2003. **28**(12): p. 1643-1699.
- [22] Bartczak, Z., et al., *Toughness mechanism in semi-crystalline polymer blends: II. High density polyethylene toughened with calcium carbonate filler particles*. *Polymer*, 1999. **40**(9): p. 2347-2365.
- [23] Sun, L., et al., *Energy absorption capability of nanocomposites: A review*. *Composites Science and Technology*, 2009. **69**(14): p. 2392-2409.
- [24] Nielsen L.E. and Landel R.F., *Stress-Strain Behaviour and Strength*, in *Mechanical properties of polymers and composites*. 1994, Marcel Dekker, Inc., New York. p. 307-315.

- [25] Giannelis, E.P., R. Krishnamoorti, and E. Manias. 1999. p. 108-147.
- [26] Lim, S.T., Hyun, Y.H., Choi, H.J., Jhon, M.S. Synthetic Biodegradable Aliphatic Polyester/Montmorillonite Nanocomposites. *Chemical Materials* 14: 1839 (2002).
- [27] Yano, K., A. Usuki, and A. Okada, *Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid films*. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 1997. **35**(11): p. 2289-2294.
- [28] Yano, K., et al., *Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid*. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 1993. **31**(10): p. 2493-2498.
- [29] Giannelis, E.P., *Polymer Layered Silicate Nanocomposites*. *Advanced Materials*, 1996. **8**(1): p. 29-35.
- [30] Strawhecker, K.E. and E. Manias, *Structure and properties of poly(vinyl alcohol)/Na⁺ montmorillonite nanocomposites*. *Chemistry of Materials*, 2000. **12**(10): p. 2943-2949.
- [31] Bharadwaj, R.K., *Modeling the Barrier Properties of Polymer-Layered Silicate Nanocomposites*. *Macromolecules*, 2001. **34**(26): p. 9189-9192.
- [32] Lu, C. and Y.W. Mai, *Permeability modelling of polymer-layered silicate nanocomposites*. *Composites Science and Technology*, 2007. **67**(14): p. 2895-2902.
- [33] Baird, D.G. and D.I. Collias, *Molding and Forming*, in *Polymer Processing: Principles and Design*, J.W.a. Sons, Editor. 1998, Wiley Interscience: Toronto. p. 346.
- [34] Pérez, C.J., et al., *Non-isothermal crystallization of MaterBi-Z/clay nanocomposites*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2007. **88**(3): p. 825-832.

Manuscrito recibido el 31 de marzo de 2011.

Aceptado el 25 de abril de 2011.