

**Obtención de Nanocompuestos de Matriz Polimérica
Biodegradable**

Materiales:

Policaprolactona - Montmorillonita Comercial Modificada (Cloisite 30B)

Técnicas de preparación:

Exfoliación-Adsorción (EA)

Intercalación en Fundido + Moldeo por Compresión (IFMC)

Estudio de materiales de partida y condiciones de preparación por medio de EA en búsqueda de óptimas propiedades mecánicas y comparación con IFMC.

Técnicas de Caracterización:

- Hinchamiento Libre de Arcilla en Solventes
- Tracción Uniaxial
- Absorción de Agua
- Picnometría
- Calorimetría Diferencial de Barrido
- Análisis Termogravimétrico
- Microscopía Óptica
- Microscopía Diferencial de Barrido
- Difracción de Rayos X
- Modelado de Propiedades Mecánicas

Proyecto Final para optar al grado de Ingeniero en Materiales

Autor: Leandro N. Ludueña (lealudu@fi.mdp.edu.ar)

Directora: Dra. Analía Vazquez (anvazque@fi.mdp.edu.ar)

Co-Directora: Dra. Vera Alvarez (alvarezvera@fi.mdp.edu.ar)

ÍNDICE

RESUMEN.....	3
INTRODUCCIÓN	
1.0 Estudio de mercado de polímeros biodegradables.....	5
2.0 Características de la Policaprolactona.....	6
3.0 Introducción a la nanotecnología.....	8
4.0 Materiales de nanorefuerzo.....	9
5.0 Estructura de nanocompuestos.....	13
6.0 Caracterización de nanocompuestos.....	16
7.0 Preparación de nanocompuestos.....	17
8.0 Nanocompuestos vs. compuestos tradicionales reforzados con fibras.....	18
9.0 Objetivos.....	19
<u>Capítulo 1. MATERIALES Y MÉTODOS</u>	
1.1 Materiales.....	21
1.2 Preparación de films de nanocompuestos por medio de exfoliación-adsorción.....	22
1.3 Preparación de films de nanocompuestos por medio de intercalación en fundido seguido de moldeo por compresión.....	24
1.4 Caracterización.....	25
<u>Capítulo 2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</u>	
2.1 Elección de condiciones óptimas de preparación de nanocompuestos por medio de exfoliación-adsorción.....	28
2.1.1 Interacción polímero-solvente.....	28
2.1.2 Interacción arcilla-solvente.....	29
2.1.3 Caracterización.....	34
2.2 Caracterización de nanocompuestos obtenidos por intercalación en fundido.....	63
2.3 Comparación entre las técnicas de exfoliación adsorción e intercalación en fundido + moldeo por compresión.....	73
2.4 Modelado de propiedades mecánicas. Modelo micromecánico de Halpin-Tsai. Parámetros estructurales efectivos.....	79
CONCLUSIONES.....	85
REFERENCIAS	88
ANEXO.....	90

Resumen

Ante la necesidad de disminuir la contaminación en el medio ambiente se ha puesto énfasis en los últimos tiempos en producir productos poliméricos biodegradables. En este trabajo se obtuvieron films nanocompuestos de matriz polimérica biodegradable (Policaprolactona, *PCL*) y arcilla (montmorillonita comercial modificada, *C30B*) destinados a la industria de envases para alimentos.

Se utilizaron dos métodos de obtención diferentes. Uno de los métodos, se utiliza a escala de laboratorio y el otro es aplicable a nivel industrial. El objetivo es obtener con la segunda de las técnicas, nanocompuestos con propiedades similares a las obtenidas con el primero de ellos. Establecido este objetivo, se eligieron los siguientes métodos de preparación de nanocompuestos:

- obtención de films por *Casting*, aplicable sólo a escala de laboratorio y conocido en el área de nanocompuestos como *Exfoliación Adsorción (EA)*. Con esta técnica se espera que las propiedades mecánicas sean superiores debido a que el solvente utilizado actúa como agente de dispersión de la arcilla.
- *Mezclado en Fundido*, conocido en el área de nanocompuestos como *Intercalación en Fundido*, luego del cuál se obtuvieron films por *Moldeo por Compresión (IFMC)*, siendo esta combinación aplicable industrialmente.

Antes de preparar los films por la técnica de *EA* se buscaron los solventes capaces de disolver la *PCL* y se encontró que el más eficaz en la disolución fue el diclorometano. Por otro lado, este solvente no mostró buena interacción con la arcilla utilizada por lo que se investigaron otros solventes que sí la tenían. Mediante el método de hinchamiento libre de la arcilla se determinó que el solvente óptimo (disolución del polímero e hinchamiento de la arcilla) el cuál consistió en una mezcla de diclorometano y dimetilformamida al 50% v/v. Aún así, debido a que el hinchamiento libre es a nivel macroscópico, se procesaron y caracterizaron films con diclorometano.

La caracterización mecánica, térmica y morfológica fue llevada a cabo mediante ensayos de tracción uniaxial, calorimetría diferencial de barrido (*DSC*), análisis termogravimétrico (*TGA*), absorción de agua, densidad picnométrica, microscopía óptica (*MO*), microscopía diferencial de barrido (*SEM*) y difracción de rayos X (*DRX*).

A partir de las propiedades mecánicas se determinó el tiempo óptimo en baño ultrasónico para *EA* con los dos solventes utilizados, que resultó ser 15 minutos en ambos casos.

Se demostró por *DRX* la obtención de nanocompuestos de estructura mixta: intercalada y exfoliada con los dos solventes, pero las micrografías de *MO* y *SEM* revelaron una gran cantidad de defectos en forma de huecos y aglomerados de arcilla en el caso de los nanocompuestos obtenidos con diclorometano. En los nanocompuestos obtenidos con la mezcla de solventes los defectos fueron menores en número y tamaño. Se adjudicó este hecho a la mayor temperatura de ebullición de la dimetilformamida. Una vez determinado el solvente adecuado y tiempo óptimo en ultrasonido se estudió el efecto del porcentaje en peso de refuerzo sobre las propiedades finales. Se observó que los nanocompuestos con 5 % en peso de arcilla condujeron a las mejores propiedades mecánicas.

Con el primer set de parámetros (temperatura, tiempo de mezclado, velocidad de rotación) utilizado, modificando sólo el porcentaje en peso de arcilla, los nanocompuestos obtenidos por *IFMC* superaron las propiedades mecánicas respecto al mejor nanocompuesto obtenido por *EA*. Este resultado fue consecuencia de que los films de *IFMC* no presentaron huecos debido a que no se utiliza solvente. Mediante micrografías de *SEM*, también se observaron, en algunos casos, aglomerados de arcilla pero de menor tamaño. También en este caso, los nanocompuestos con 5 % en peso de arcilla mostraron las mejores propiedades mecánicas. La estructura obtenida en este caso también fue mixta: intercalada y exfoliada (*DRX*).

Se compararon las propiedades mecánicas entre el mejor nanocompuesto obtenido por cada una de las técnicas. Las micrografías de *SEM* mostraron aglomerados de arcilla sólo en el caso de *EA*.

Mediante el modelo micromecánico de Halpin-Tsai se obtuvo un mayor grado de exfoliación de la arcilla para *IFMC*.

De esta manera se demostró, contrariamente a lo esperado, que con la técnica de aplicación industrial (*IFMC*) se obtienen nanocompuestos *PCL/C30B* con mejores propiedades mecánicas y mayor grado de dispersión que con *EA* cuyo alcance es sólo de laboratorio.

Introducción

1.0 Estudio de Mercado de polímeros biodegradables

La producción de envases y embalajes es el subsector más grande de la industria de transformación de los polímeros. La industria alimenticia es su principal usuario. A pesar de las consecuencias medioambientales, el mercado europeo de envases y embalajes plásticos está aumentando cada año en miles de millones en cuanto a la producción. Por esto, previendo una legislación futura restrictiva encaminada a reducir el peso y volumen de los envases y embalajes, estas industrias están muy interesadas en aparecer en el mercado de envases y embalajes biodegradables baratos [1].

En la Fig. 1 se puede ver que las expectativas de crecimiento del mercado de productos poliméricos biodegradables en Japón son elevadas [1].

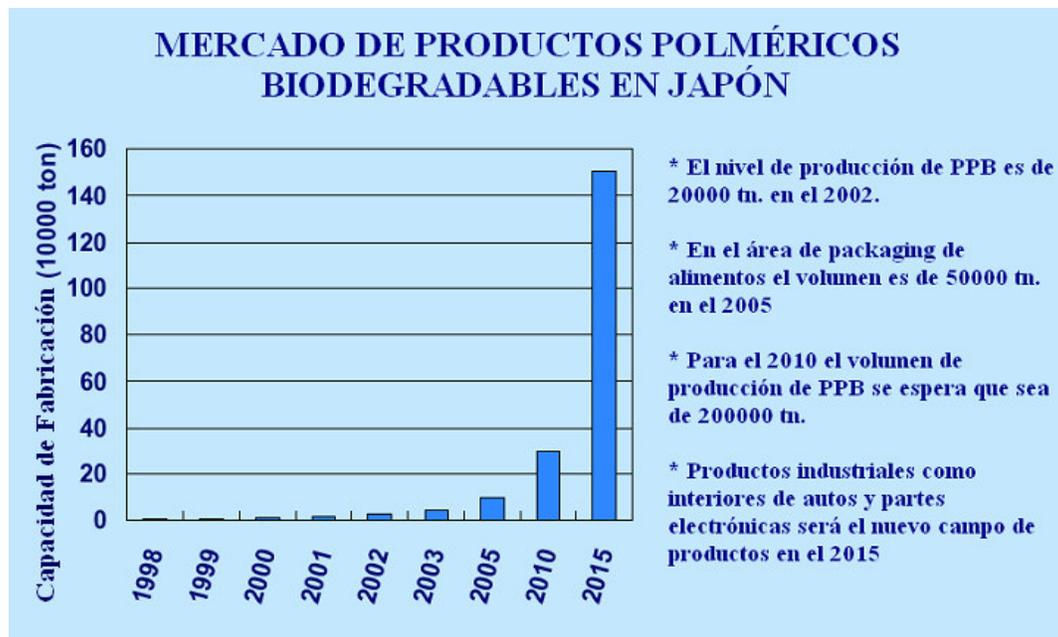


Figura 1. Evolución del mercado Japonés en productos biodegradables [1].

La principal limitación de este tipo de productos es su costo siendo más del triple del de los polímeros de mayor uso en la industria (Fig 2). Esta es la razón por la que el volumen de producción de los polímeros convencionales sigue estando hoy en

día muy por encima del de los biodegradables. En el año 2000 la diferencia era de 15.000.000 frente a 10.000 toneladas respectivamente (Fig 2) [1].

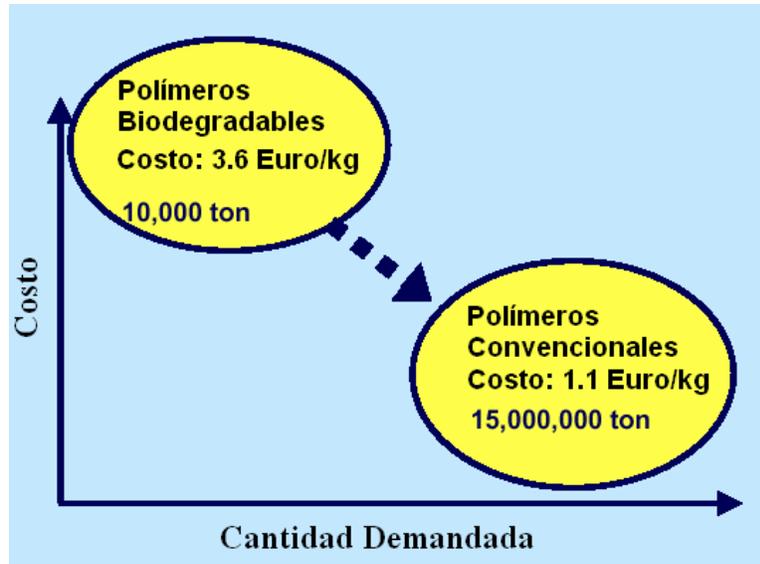


Figura 2. Comparación de costos y cantidades demandadas entre polímeros biodegradables y convencionales en el año 2000 [1].

2.0 Características de la Policaprolactona

Dentro de los polímeros sintéticos biodegradables se encuentra la policaprolactona (*PCL*) (Fig 3).

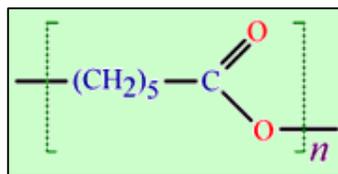


Figura 3. Estructura química de la unidad repetitiva de *PCL*.

La *PCL* es un poliéster parcialmente cristalino, lineal e hidrofóbico que puede ser consumido lentamente por microorganismos [2]. Sus propiedades físicas y su disponibilidad comercial la hacen un candidato muy atractivo como sustituto de polímeros no-biodegradables de aplicaciones comunes y en áreas específicas como de

medicina y agricultura [3]. La principal limitación para su utilización es su baja temperatura de fusión ($T_f \approx 65^\circ\text{C}$) [4]. Su costo es otra de las desventajas ya que es más elevado que el de los polímeros utilizados en la actualidad para la industria de envases de alimentos tales como el polietileno (*PE*) y el polipropileno (*PP*).

Jo Ann Ratto y col. [5] estudiaron la degradación de nanocompuestos *PCL*/arcilla en suelo. La arcilla no fue la utilizada en este trabajo, pero el propósito es dar una idea de los tiempos de degradación de la matriz.

En la Fig. 4 se muestra la biodegradación de *PCL* de diferentes pesos moleculares y de nanocompuestos *PCL*/arcilla.

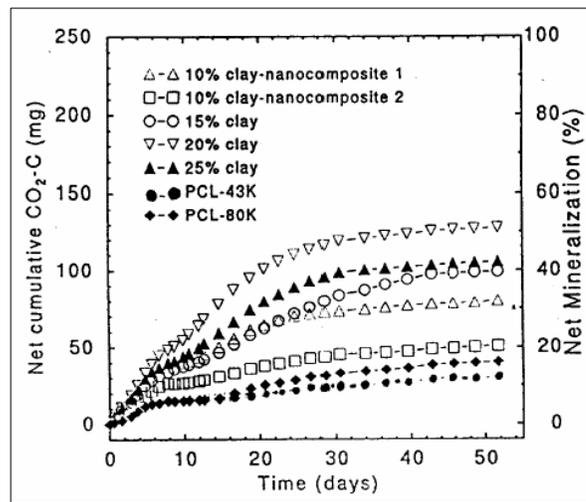


Figura 4. Biodegradación en suelo de *PCL* Mn=43000 y 80000 y nanocompuestos *PCL*/arcilla en función del tiempo. Norma UML-7645 “Standard Test Method for Determining the Aerobic Degradation of Plastics Materials in Contact with Soil” [5].

En la figura anterior se observa un 18% de mineralización en suelo para *PCL* Mn=80000 al cabo de 50 días. La mineralización es el proceso de biodegradación mediante el cuál el carbono de las cadenas de polímero se convierte en CO_2 . La presencia de un 20% en peso de la arcilla utilizada por los autores de este trabajo aumenta el porcentaje de mineralización a 40% en 20 días.

3.0 Introducción a la nanotecnología

La competitividad de la *PCL* frente a los clásicos polímeros no-biodegradables tales como *PE* y *PP* se intenta mejorar con el desarrollo de la tecnología de nanocompuestos de matriz polimérica con refuerzos inorgánicos [6-8].

El objetivo de reforzar materiales poliméricos ha sido aumentar varias propiedades como la resistencia al calor, resistencia mecánica y resistencia al impacto, o disminuir otras como conductividad eléctrica y permeabilidad a gases como oxígeno y vapor de agua. Estos materiales reforzados, en su mayoría, no tienen una interacción intensa en la superficie entre los dos componentes. Además los elementos de refuerzo macroscópicos por lo general contienen imperfecciones. La perfección estructural se alcanza cada vez más si estos elementos se vuelven de menor tamaño [9].

Se espera que las propiedades últimas de los elementos de refuerzo se alcancen si el tamaño de los mismos es del orden molecular o atómico. Por ejemplo, los nanotubos de carbono poseen el mayor valor de módulo elástico ($\approx 1,7$ TPa!). De forma similar, los estratos de arcilla de 1 nm de espesor (construidos a partir de sólo tres capas de óxido metálico), poseen una estructura cristalina perfecta. Sin embargo, cuanto más pequeños son los elementos de refuerzo, más grande es la superficie interna y consecuentemente su tendencia a aglomerarse en una matriz más que a dispersarse homogéneamente. Esto se debe a que al aumentar la dispersión, la superficie de contacto entre los elementos y la matriz aumenta dramáticamente y consecuentemente, se incrementan los problemas en crear una intensa interacción en esta interface [9].

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 [6,10,11]. 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 [12].

4.0 Materiales de nanorefuerzo

Se pueden distinguir tres tipos de nanocompuestos dependiendo del número de dimensiones de las partículas dispersas que se encuentran en el rango del nanómetro. Cuando las tres dimensiones son del orden del nanómetro, estamos hablando de partículas isodimensionales tales como las partículas de sílice esféricas obtenidas por métodos “in situ” sol-gel [13,14] o por polimerización promovida directamente desde su superficie [15]. Cuando dos dimensiones están en la escala nanométrica y la tercera es mayor, formando una estructura alargada, se habla de nanotubos o whiskers como por ejemplo, nanotubos de carbono [16] o whiskers de celulosa [17,18]. El tercer tipo de nanocompuestos se caracteriza por tener sólo una dimensión en el rango del nanómetro. En este caso el refuerzo se presenta en forma de capas de uno a pocos nanómetros de espesor y de cientos a miles nanómetros de largo. Estos materiales se obtienen en su mayoría mediante la intercalación del polímero (o un monómero posteriormente polimerizado) dentro de las galerías del mineral. De esta manera se pueden obtener aumentos en el módulo de Young, resistencia mecánica y al calor y reducción en la permeabilidad a gases [19].

Como se dijo anteriormente, la exfoliación de minerales estratificados y por lo tanto la preparación de materiales nanocompuestos homogéneos se ve seriamente limitada por la fuerte tendencia a aglomerarse que tienen los materiales en capas debido a sus grandes superficies de contacto. En la Fig. 5 se muestra un gráfico de la relación entre el área superficial y volumen A/V para una partícula cilíndrica con un volumen dado graficada en función de la relación de aspecto $a=l/d$ [9].

Los valores de A/V aumentan de forma más abrupta con respecto a la relación de aspecto para los materiales tipo en capas comparado con los tubos. Como consecuencia, la incorporación de fibras aisladas inorgánicas modificadas superficialmente en la escala del nanómetro parece ser más fácil ya que la superficie de contacto entre las fibras es mas bien pequeña comparada con la de los materiales en capas. El factor limitante para la utilización de nanotubos, por ejemplo de carbono, es su alto precio respecto al de los silicatos estratificados cuya disponibilidad es alta y su precio accesible [9].

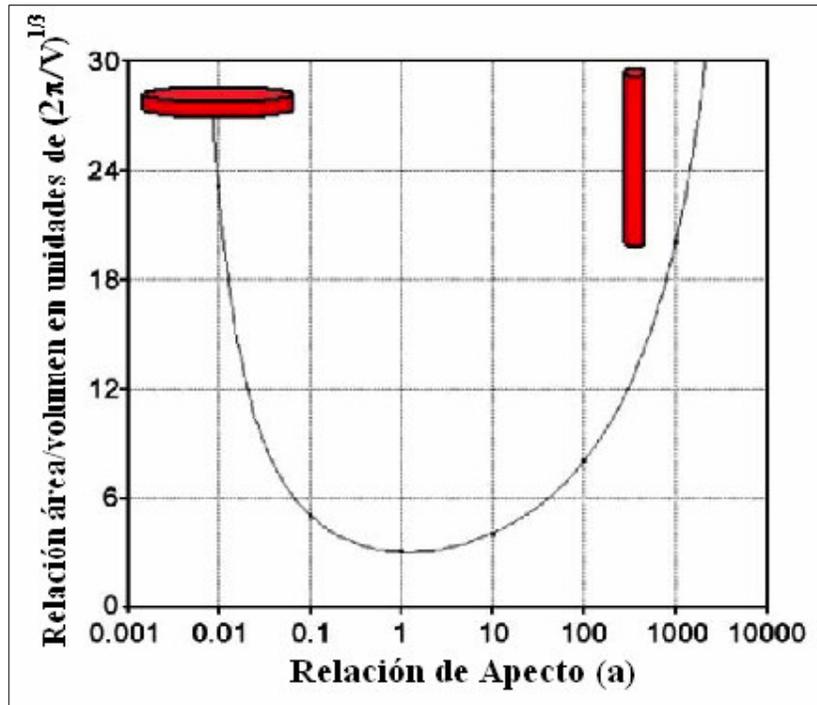


Figura 5. Relación área superficial-volumen (A/V) en función de la relación de aspecto para partículas cilíndricas con un volumen dado. El valor de A/V aumenta más rápido con la relación de aspecto para los materiales en capas que para cilindros [9].

De esta manera las nanopartículas más utilizadas para reforzar materiales poliméricos son los silicatos estratificados, los cuales pertenecen a la familia estructural conocida como filosilicatos 2:1 (Fig. 6). Su red cristalina consiste en estratos bidimensionales donde una capa octaédrica central de alúmina o magnesio está unida a dos tetraedros externos de sílice de tal manera que los iones oxígeno de la capa octaédrica también pertenecen a las capas tetraédricas [19].

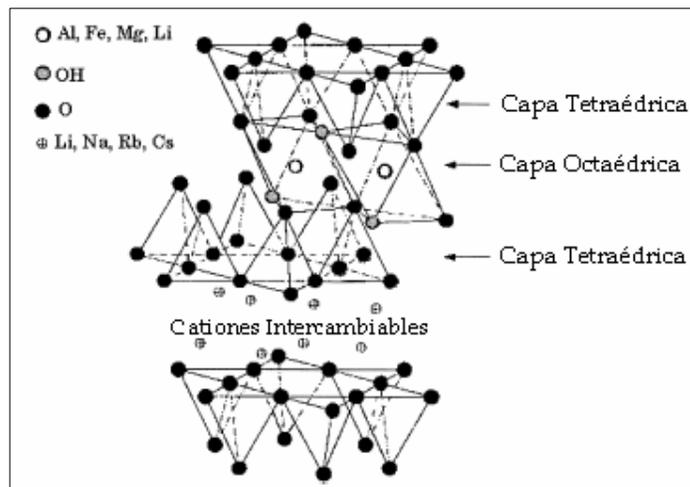


Figura 6. Estructura de Filossilicatos 2:1 [20].

El espesor de los estratos es de alrededor de 1nm y las dimensiones laterales de estos pueden variar de 300Å a varios micrones y aún más dependiendo del silicato en particular. Estos estratos están apilados unidos por fuerzas de Van der Waals con un espaciado regular llamado distancia entre estratos, galería o espaciamiento basal. La sustitución isomórfica en la superficie de los estratos (por ejemplo, Al^{+3} reemplazado por Mg^{+2} o por Fe^{+2} , o Mg^{+2} reemplazado por Li^{+}) genera cargas negativas que son balanceadas por cationes alcalinos o alcalino-térreos localizados entre los estratos [19]. Como las fuerzas entre los estratos son relativamente débiles, se puede realizar fácilmente la intercalación de moléculas pequeñas entre los estratos [21].

La mayoría de los polímeros son hidrofóbicos y no son compatibles con las arcillas hidrofílicas, por lo que es necesario realizar un pretratamiento a la arcilla o al polímero a fin de hacerlos más compatibles. Existen diversas formas de aumentar la compatibilidad entre el polímero y la arcilla. El método más popular es el de convertir estos filossilicatos hidrofílicos en organofílicos. Los cationes hidratados entre los estratos pueden ser intercambiados con surfactantes catiónicos tales como alquilamonio u alquilsulfonio. La arcilla modificada posee menor energía superficial y es más compatible con polímeros hidrofóbicos. Estos polímeros pueden ser capaces de introducirse dentro de las galerías bajo condiciones de procesamiento bien definidas.

Montmorillonita, Hectorita y Saponita son los silicatos estratificados comúnmente utilizados debido a sus pequeños tamaños de partícula y sus propiedades de intercalación. Sumado a los factores ambientales y económicos, su abundancia natural, alta resistencia mecánica, y resistencia química, hacen a estas arcillas útiles como refuerzos de materiales poliméricos. Su estructura se puede ver en la Fig. 6 y sus fórmulas químicas en la Tabla 1.

Tabla 1. Estructura Química de los Filosilicatos 2:1.

Filosilicato 2:1	Fórmula General*
Montmorillonita	$M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$
Hectorita	$M_x(Mg_{6-x}Li_x)Si_8O_{20}(OH)_4$
Saponita	$M_xM_6(Si_{8-x}Al_x)O_{20}(OH)_4$

*M=cación monovalente; x=grado de sustitución isomórfica (entre 0.5 y 1.3).

Este tipo de arcilla se caracteriza por una carga negativa moderada (conocida como capacidad de intercambio de cationes, *CEC*, y expresada en meq/100gr). La carga varía de estrato a estrato y debe ser considerada más bien como un valor promedio a lo largo de todo el cristal. La mayoría de los cationes intercambiables se encuentran dentro de las galerías. Por ello, cuando los cationes hidratados son intercambiados con cationes orgánicos tales como alquilamonios, aumenta la distancia entre estratos.

Para describir la estructura entre estratos de las arcillas modificadas, hay que tener en cuenta que la carga negativa originada en el estrato de silicato produce que el grupo catiónico de la molécula de alquilamonio resida preferentemente en la superficie del estrato quedando la cola orgánica en diferentes arreglos. En un dado rango de temperatura son dos los parámetros que definen la distancia entre estratos: la capacidad de intercambio catiónico del silicato estratificado, manejando el empaquetamiento de las cadenas, y el largo de cadena de las colas orgánicas. De acuerdo a datos de difracción de rayos X se dedujo que dependiendo del largo de las cadenas orgánicas se pueden encontrar diferentes arreglos: cadenas paralelas al estrato de silicato, formando mono o biestratos o, dependiendo de la densidad de empaquetamiento y del largo de las cadenas para acomodarse en dirección contraria a la superficie, se pueden formar arreglos mono o bimoleculares llamados parafínicos [22] como se ve en la Fig. 7.

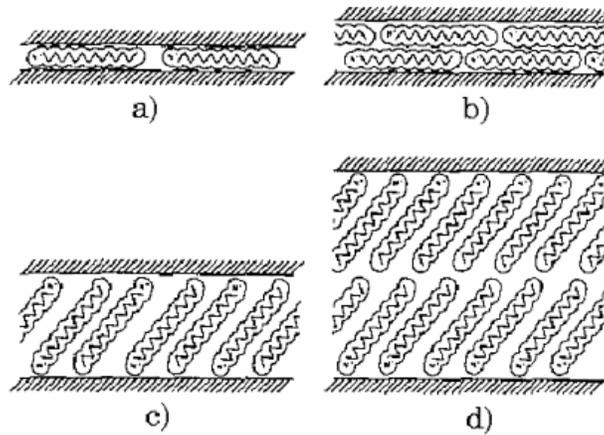


Figura 7. Arreglo de cadenas alquílicas en silicatos estratificados: (a) monoestrato lateral; (b) biestrato lateral; (c) monoestrato tipo parafina y (d) biestrato tipo parafina [23].

5.0 Estructura de nanocompuestos

Dependiendo de la naturaleza de los componentes usados (arcilla, catión orgánico y matriz polimérica) y el método de preparación, se pueden obtener tres tipos de compuestos cuando se mezcla la arcilla estratificada con un polímero. Estos tipos de compuestos se muestran en las Fig. 8 (a-c).

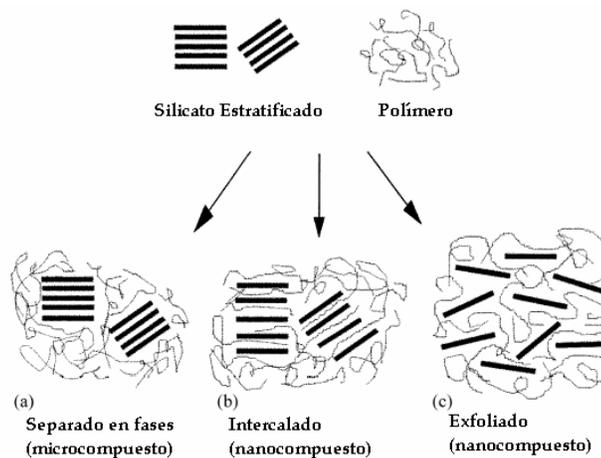


Figura 8. Esquema de diferentes tipos de compuestos resultantes de la mezcla de silicatos estratificados y polímeros: (a) microcompuesto separado en fases; (b) nanocompuesto intercalado y (c) nanocompuesto exfoliado [19].

Cuando el polímero es incapaz de introducirse entre las capas de silicato se forma un microcompuesto separado en fases (Fig. 8 a.). En este caso las propiedades se mantienen en el rango de los tradicionales microcompuestos. Además de esta familia clásica de compuestos se pueden lograr dos tipos de nanocompuestos. Uno de ellos se caracteriza por una estructura *intercalada* (Fig. 8b.) en la cuál una cadena polimérica extendida (y algunas veces más de una) se intercala entre los estratos de silicato resultando en una morfología mixta construida a partir de estratos inorgánicos y cadenas poliméricas en forma alternada. Cuando los estratos de silicato están dispersos completa y uniformemente en una matriz polimérica continua, se obtiene una estructura *delaminada* o *exfoliada* (Fig. 8c.).

Para alcanzar las mejores propiedades es necesario obtener una estructura totalmente exfoliada (Fig. 8c.), pero la tendencia a la aglomeración de las partículas de arcilla ha sido difícil de superar o ha llevado a mezclas termodinámicamente inestables [9]. En tales sistemas, son tres los componentes que tienen que ser considerados: la partícula (superficie), el componente interfacial (surfactante) y las cadenas de matriz polimérica.

Trabajos teóricos recientes [24] determinaron que la pérdida de entropía de las cadenas poliméricas que penetran en el gap entre estratos, es compensada por la ganancia de entropía de las moléculas de surfactante en el estado de interacción con las cadenas del polímero (Fig. 9).

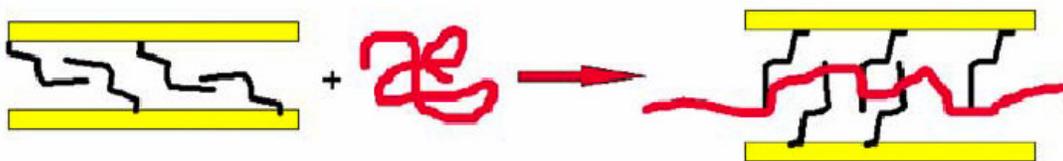


Figura 9. Dibujo esquemático de la situación en la cuál una cadena polimérica está entrando en el gap de dos estratos de arcilla. La pérdida de entropía del polímero es compensada aproximadamente por la ganancia de entropía de las cadenas de surfactante atacadas en la superficie de los estratos [9].

Esto podría significar que la entalpía de interacción entre las moléculas de surfactante y las cadenas poliméricas es el valor decisivo para la incorporación homogénea y termodinámicamente estable de nanopartículas en una matriz polimérica. Vaia y col. [24] desarrollaron una teoría para entender el impacto de las diferentes entalpías de interacción en la posibilidad de dispersión de partículas en una matriz polimérica. Tres interacciones toman importancia: interacción polímero-surfactante, interacción superficie-surfactante e interacción polímero-superficie. Los cálculos llevan a la conclusión de que, aún cuando las cadenas de surfactante son miscibles con la matriz polimérica, una separación completa de los estratos depende de la formación de interacciones polímero-superficie muy favorables. Si este no es el caso, se puede alcanzar una buena dispersión de las partículas con la ayuda de fuerzas de corte intensas durante la preparación y el procesamiento de estos nanocompuestos, con la consecuencia de que el sistema quede termodinámicamente inestable. Si una mezcla de estas características se calentara por encima de la temperatura de fusión del polímero, mediante un procesamiento secundario (por ejemplo mezclado en extrusora seguido de moldeo por compresión), se produciría inmediatamente una reaglomeración parcial de las partículas.

En otros trabajos, Vaia y Giannelis [25-27], determinaron que la intercalación del polímero procede desde los bordes de las partículas de arcilla primaria hacia el centro. Debido a que se encontró que la transferencia de masa dentro de la partícula es el paso limitante en la formación del nanocompuesto, el grado de mezclado es crítico para la rápida formación del nanocompuesto. El procesamiento con fuerzas de corte tales como con la utilización de ultrasonido, un reómetro de platos paralelos o una extrusora, disminuyen el tiempo de formación del nanocompuesto rompiendo las partículas primarias. Sin embargo, la compatibilidad química entre la matriz polimérica y la química del tratamiento de la arcilla resultó ser nuevamente el factor determinante de la morfología final del nanocompuesto.

De esta manera se pueden sacar conclusiones respecto al efecto de las fuerzas de corte durante el procesamiento en función del grado de interacción de los constituyentes:

- *Buena interacción polímero-surfactante y superficie-surfactante, y mala interacción polímero-superficie:* en este caso se podrá obtener una buena dispersión con la ayuda de fuerzas de corte, pero la mezcla permanecerá termodinámicamente inestable y se producirá una re-aglomeración parcial instantánea de las partículas de arcilla si durante un procesamiento secundario se eleva la temperatura por encima de la de fusión de la matriz, llevando a una estructura intercalada o a un microcompuesto dependiendo del grado de las interacciones.
- *Buena interacción polímero-surfactante, superficie-surfactante y polímero-superficie:* en estas circunstancias se obtendrán nanocompuestos con estructura exfoliada cualquiera sea la condición de ensayo. La utilización de fuerzas de corte durante el procesamiento sólo servirá para disminuir el tiempo de formación del nanocompuesto.
- *Mala interacción polímero-surfactante, superficie-surfactante y polímero-superficie:* en este caso no se obtendrá un nanocompuesto. Aún con la ayuda de fuerzas de corte sólo se podrán romper grandes partículas de arcilla llegando a la formación, en el mejor de los casos, de un microcompuesto. Las fuerzas de corte no tendrán ningún efecto en la exfoliación de las partículas.

6.0 Caracterización de nanocompuestos

Generalmente se utilizan diversas técnicas para caracterizar las estructuras de nanocompuestos. La Difracción de Rayos X (*DRX*) sirve para identificar estructuras intercaladas o exfoliadas. En los nanocompuestos intercalados la estructura de multiestrato repetitiva está bien preservada, permitiendo la determinación del espaciado entre estratos. La intercalación del polímero incrementa el espaciado entre estratos en comparación con el espaciado original de la arcilla llevando a un corrimiento del pico de difracción 001 a menores ángulos (2θ). Cuando la estructura está exfoliada el pico de difracción desaparece del espectro de Rayos X debido a que el espaciado entre los estratos es demasiado grande (por ejemplo, superando 8 nm en el caso de estructura exfoliada ordenada) o porque no existe más orden en el nanocompuesto. Se puede

obtener una estructura intermedia en los nanocompuestos presentando exfoliación e intercalación a la vez. En este caso se observa un ensanchamiento del pico de difracción y se debe completar la caracterización mediante microscopía para definir la estructura global [19].

Para caracterizar la morfología de este tipo de compuestos se utilizan técnicas complementarias tales como Microscopía Electrónica de Barrido (*SEM*) y de Transmisión (*TEM*) o Microscopía de Fuerza Atómica (*AFM*) [19].

7.0 Preparación de nanocompuestos

Se han considerado varias estrategias para preparar nanocompuestos polímero/arcilla. Ellas se dividen en tres procesos principales [28]:

- *Exfoliación-adsorción*: se exfolia el mineral en estratos aislados usando un solvente en el cual el polímero (o un prepolímero en el caso de polímeros insolubles tales como la poliimida) es soluble. Los silicatos estratificados se pueden dispersar fácilmente en un solvente adecuado debido a las fuerzas débiles que apilan los estratos. Luego el polímero es adsorbido en las capas delaminadas, y cuando se evapora el solvente, las capas de arcilla se vuelven a juntar quedando el polímero en el medio formando, en el mejor caso, una estructura de multiestrato ordenada. Esta técnica posee dificultades para la producción comercial de nanocompuestos para la mayoría de los polímeros ingenieriles por el alto costo de los solventes requeridos y por la separación de fases de los productos sintetizados a partir de estos solventes. También hay consideraciones ambientales y de seguridad que restringen la utilización de esta técnica. Esta técnica se utilizó con polímeros solubles en agua para producir nanocompuestos [29,30] basados en polivinilalcohol (*PVOH*) [31,32], poli(óxido de etileno) (*PEO*) [32-36] o ácido poliacrílico (*PAA*) [36].
- *Polimerización intercalativa in situ*: mediante esta técnica el equipo de investigación de Toyota [37,38] comenzó con el estudio de nanocompuestos nylon 6/Na-montmorillonita hace 10 años. En este caso el silicato estratificado

se hincha dentro del monómero líquido (o una solución de monómero) de tal forma que la formación del polímero puede llevarse a cabo entre las capas intercaladas. La polimerización se puede iniciar por calor o radiación, mediante la difusión de un iniciador adecuado o mediante un iniciador orgánico o catalizador, fijado por medio de intercambio catiónico dentro del espaciado entre estratos antes del paso de hinchamiento por el monómero. Este método es capaz de producir nanocompuestos con un buen grado de exfoliación y se ha aplicado un amplio rango de sistemas poliméricos.

- *Intercalación en fundido*: el silicato estratificado se mezcla con la matriz polimérica en estado fundido. Bajo estas condiciones, si las superficies de los estratos son lo suficientemente compatibles con el polímero elegido, el polímero puede ingresar en el espacio entre estratos y formar un nanocompuesto intercalado o exfoliado. Aunque la eficiencia de la intercalación es menor que en el caso de la *polimerización in-situ*, este método posee la ventaja de que puede ser aplicado a la industria de procesamiento de polímeros para producir nanocompuestos mediante técnicas tradicionales de procesamiento de polímeros tales como extrusión y moldeo por inyección. Mediante esta técnica se han obtenido nanocompuestos de poliestireno con diferentes arcillas [39], polipropileno con arcillas modificadas [40,41], etc.

8.0 Nanocompuestos vs. compuestos tradicionales reforzados con fibras

La pregunta que surge durante el desarrollo de la nanotecnología es si se considera razonable la utilización de nanocompuestos polímero/arcilla para reemplazar los compuestos reforzados con fibra tradicionales, teniendo en cuenta el esfuerzo y dinero que se deben invertir en su estudio. Las propiedades mecánicas obtenidas con el mejor nanocompuesto polímero/arcilla son mucho menores que las de los compuestos reforzados con una alta fracción volumétrica de fibras. Para lograr mejores propiedades mecánicas en los nanocompuestos polímero/arcilla, se necesitan más elementos de refuerzo. Sin embargo no es posible producir una estructura altamente exfoliada con un alto porcentaje de carga de arcilla. A medida que se produce la exfoliación, el área

superficial de la fase de refuerzo aumenta de cientos a miles de veces. De esta manera el número de moléculas poliméricas es insuficiente para mojar toda la superficie. Sin embargo, cuando se comparan los nanocompuestos polímero/arcilla y los compuestos reforzados con fibra en el rango de baja carga, los nanocompuestos son los que exhiben las mejores propiedades como se observa esquemáticamente en la Fig. 10.

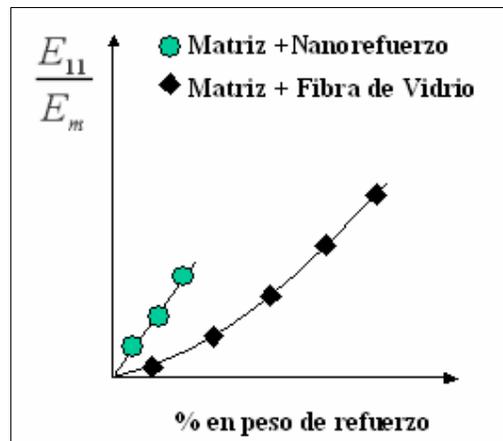


Figura 10. Comparación esquemática de valores de módulo de Young entre materiales compuestos tradicionales de fibra de vidrio y nanocompuestos.

De esta manera el mercado de los compuestos tradicionales con baja fracción volumétrica de fibras podría verse afectado con el desarrollo de nanocompuestos de polímero/arcilla. Por otro lado, el progreso en nanocompuestos ha tenido poco impacto en el mercado de compuestos con alta fracción volumétrica de fibras.

9.0 Objetivos

El objetivo principal de este trabajo es obtener nanocompuestos de matriz biodegradable y arcilla que puedan ser fabricados industrialmente con equipos comúnmente utilizados. Para ello se realizará la comparación mecánica y morfológica de los films obtenidos mediante una técnica de obtención de nanocompuestos sólo aplicable a escala de laboratorio como lo es *Exfoliación-Adsorción (EA)*, más conocida como casting, y un método tradicional utilizado en el procesamiento de polímeros a

nivel industrial como lo es la *Intercalación en Fundido* (mezclado en fundido) seguido de *Moldeo por Compresión (IFMC)*. Se intentarán igualar las propiedades mecánicas mediante la técnica de aplicación industrial.

Capítulo 1

Materiales y Métodos

1.1 Materiales

Se utilizó como matriz de los nanocompuestos Policaprolactona (PCL) de Mn=80000 suministrada por Aldrich, Milwaukee, USA. Como refuerzo se utilizó Cloisite 30B comercial (MT2EtOT) provista por Southern Clay Products Inc., USA, la cuál es una montmorillonita modificada con una sal de amonio terciario (metil tallow dihidroxietilamonio) cuya estructura química se puede ver en la Fig. 11. Los datos de la arcilla utilizada se encuentran en la Tabla 2 [42].

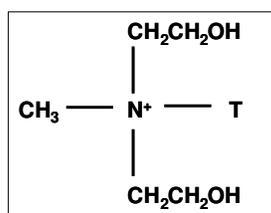


Figura 11. Estructura química del modificador orgánico de Cloisite 30 B, donde T es (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14) [42].

Tabla 2. Propiedades de Cloisite 30B [42].

Propiedades de Tratamiento	Modificador Orgánico *	Concentración de Modificador de arcilla	% de Humedad	Gravedad Específica (gr./cc)	d ₀₀₁ ** (Å)
Cloisite 30B	MT2EtOT	90 meq/100gr de arcilla	<2%	Cloisite 30B	18.5

* MT2EtOT: metil tallow dihidroxietilamonio

** d₀₀₁=espaciado basal de la arcilla

1.2 Preparación de films nanocompuestos por exfoliación-adsorción (EA)

Se prepararon films nanocompuestos utilizando dos solventes. Uno de ellos fue diclorometano provisto por Biopack, lote 256/04, y el otro una mezcla al 50% v/v de diclorometano y dimetilformamida. La dimetilformamida fue suministrada por Dorwil.

DICLOROMETANO: se disolvieron, en un elermeyer de 250 ml. de capacidad, 2.25gr de *PCL* con 56 ml. de diclorometano en ultrasonido a 40°C durante 50 minutos. Luego se introdujeron 11ml de diclorometano en un tubo de ensayo de 17mm de diámetro y se colocaron suavemente 0.11gr de Cloisite 30B, correspondiente a un 5% en peso de arcilla Cloisite 30B (5C30B) respecto a la cantidad de *PCL* utilizada. Antes de utilizar la arcilla se la secó a 105°C en estufa durante 24 hs. En algunos casos se produjo la formación de aglomerados dentro del tubo de ensayo, los cuales se hicieron desaparecer mediante agitación manual. Esta mezcla se introdujo en el mismo baño ultrasónico que la *PCL* durante 5 minutos y, una vez finalizado el tiempo de disolución, se volcó el contenido del tubo dentro del elermeyer. La mezcla final fue procesada durante 5, 10, 15 y 20 minutos en ultrasonido a 40°C y se coló en cápsulas petri de 150mm de diámetro. La evaporación del solvente se realizó a temperatura ambiente.

DICLOROMETANO-DIMETILFORMAMIDA 50% v/v: el procedimiento para la preparación de los films fue el mismo con la diferencia de que el tiempo de disolución de la *PCL* fue de 90 minutos y la evaporación del solvente se realizó en estufa a 50°C.

En las Fig. 12 y 13 se resume el procedimiento para la obtención de los films nanocompuestos por *EA* con diclorometano y con la mezcla de solventes respectivamente.

Una vez obtenido el tiempo óptimo en ultrasonido (15 minutos) y el solvente más eficaz (diclorometano-dimetilformamida 50% v/v), se prepararon films 0, 2.5, 7.5 y 10% en peso de arcilla (matriz; 2,5C30B; 5C30B; 7,5C30B; 10C30B) mediante el mismo procedimiento.

En ambos casos se obtuvieron films de espesor en el rango de 0.07 a 0.14mm y de 150 mm. de diámetro.

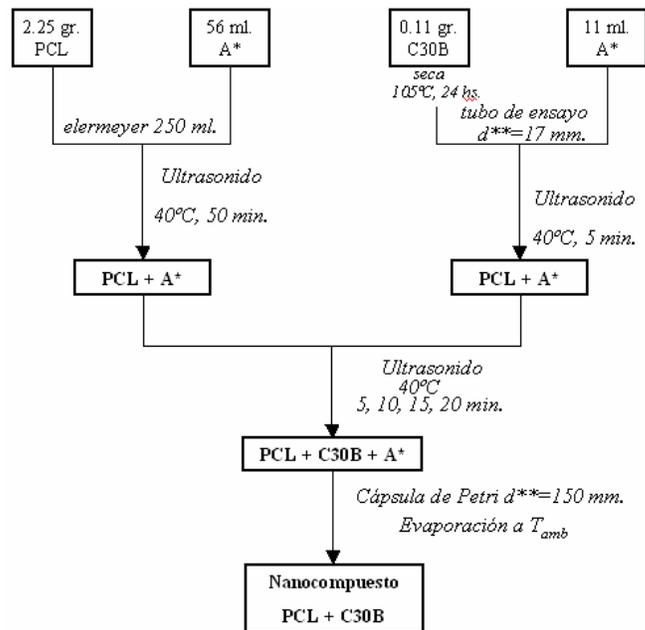


Figura 12. Diagrama que muestra el procedimiento para la obtención de films de nanocompuestos mediante EA con diclorometano (*A) como solvente. **d = diámetro.

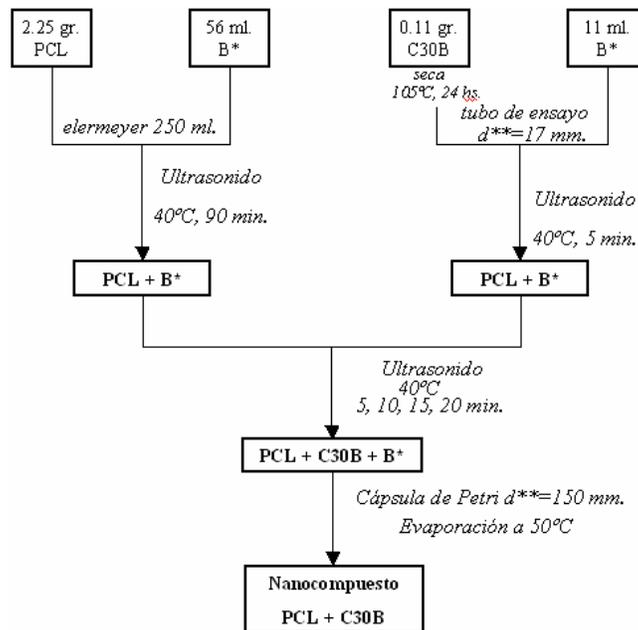


Figura 13. Diagrama que muestra el procedimiento para la obtención de films de nanocompuestos mediante EA con diclorometano-dimetilformamida 50% v/v (*B) como solvente. **d = diámetro.

1.3 Preparación de films nanocompuestos por intercalación en fundido seguido de moldeo por compresión (IFMC)

Se utilizaron 30gr de PCL para formar mezclas con 0, 2.5 y 7.5 en peso de arcilla Cloisite 30B (matriz; 2,5C30B; 5C30B; 7,5C30B) en un mezclador Haake Rheomix 600 a 100°C y 150 r.p.m. Luego se formaron placas de 150 mm. x 200 mm. x 0.3 a 0.5 mm. de espesor por moldeo por compresión en una prensa hidráulica a 100°C. El material estuvo en la prensa 5 minutos sin presión y 10 minutos con una presión de 7 MPa. En la Fig. 14 se resume este procedimiento.

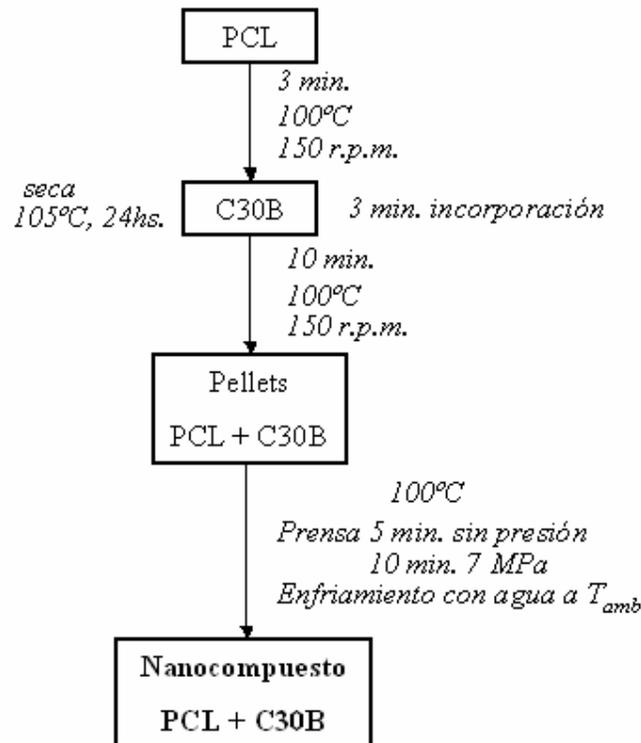


Figura 14. Diagrama que muestra el procedimiento utilizado en la obtención de los films de nanocompuestos por IFMC.

1.4 Caracterización

- GRADO DE HINCHAMIENTO:

Se estudió el hinchamiento a escala macroscópica de la arcilla en tres solventes mediante una técnica denominada *hinchamiento libre*. Para ello se utilizaron tres probetas graduadas de 100 ml. y se colocaron 100 ml. de dimetilformamida, 100 ml. de diclorometano y 100 ml. de una mezcla al 50% v/v de diclorometano y dimetilformamida respectivamente. Luego se agregaron lentamente en cada probeta 2 gr. de Cloisite 30B previamente seca (105°C, 24 hs.). Luego de 24hs se pudieron observar dos fases presentes dentro de las probetas. La primer fase fue la suspensión compuesta de arcilla y solvente, y la segunda fue solvente puro sin arcilla. Para comparar los diferentes volúmenes hinchados, V_s , definido como el volumen de la suspensión, se necesitó tener en cuenta el volumen de la arcilla seca, V_c . El factor de hinchamiento libre, S , se puede definir según la ecuación 1 [43]:

$$S = \frac{(V_s - V_c)}{(V_c)} \quad (1)$$

Se puede ver que cuando S igual a 0, la arcilla no es hinchada por el solvente y cuando S es igual a 1 el volumen es el doble del volumen inicial del polvo de arcilla.

- PROPIEDADES MECÁNICAS:

Se realizaron ensayos de tracción uniaxiales en una máquina de ensayos universales INSTRON 4467 a temperatura ambiente y a una velocidad de travesa de 50 mm./min. Las dimensiones de las probetas pueden verse en la Fig. 15 y se obtuvieron de la norma ASTM D882-91.

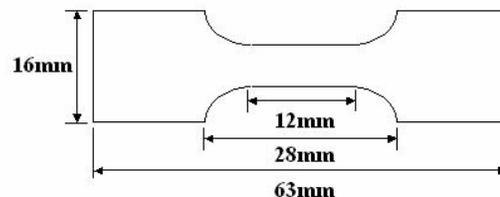


Figura 15. Dimensiones de las probetas utilizadas en los ensayos de tracción uniaxial.

Las muestras fueron ensayadas a humedad controlada. Para ello se secaron las mismas en una estufa de vacío a 40°C durante 72hs y se colocaron en un recipiente a 60% de humedad relativa. Dicha humedad se logró con una solución al 72% p/p de glicerina. Se obtuvieron datos de módulo de Young, resistencia y elongación a la rotura de un promedio de entre tres y seis probetas.

- GRADO DE CRISTALINIDAD:

El grado de cristalinidad de los films fue analizado por calorimetría diferencial de barrido (*DSC*). Se realizaron ensayos dinámicos desde 25°C hasta 100°C a una velocidad de 10°C/min en atmósfera de nitrógeno con un caudal de 20 ml/min. El equipo utilizado fue un Calorímetro Shimadzu DSC-50 (ASTM D3417-83). Se calculó el porcentaje de cristalinidad de los nanocompuestos según la ecuación 2 [44]:

$$X_{cr} (\%) = \frac{\Delta H_f}{w_{PCL} \times \Delta H_{100}} \times 100 \quad (2)$$

donde; ΔH_f = valor medido de calor de fusión

w_{PCL} = porcentaje en peso de *PCL*

ΔH_{100} = calor de fusión de *PCL* 100% cristalino.

- ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO:

Se realizó el análisis termogravimétrico (*TGA*) de las muestras en atmósfera de nitrógeno a 20ml/min a una velocidad 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 del residuo dejado por encima de la temperatura de degradación de la matriz (410°C).

- ANÁLISIS MORFOLÓGICO:

La morfología de los nanocompuestos fue analizada por Difracción de Rayos X (*DRX*), microscopía óptica (*MO*) y microscopía electrónica de barrido (*SEM*).

Los ensayos de *DRX* se realizaron en el instituto Cribbab de Bahía Blanca. Las especificaciones del difractómetro utilizado se encuentran en la Tabla 3 y las condiciones de ensayo en la Tabla 4.

Tabla 3. Especificaciones técnicas del difractómetro utilizado en DRX.

Difractómetro Tipo	Tubo Anódico	Tensión del Generador (kV)	Corriente del Generador (mA)	λ_1 (Å)	λ_2 (Å)	λ_1/λ_2
PW1710	Cu	45	30	1.54060	1.54439	0.500

Tabla 4. Condiciones de ensayo de DRX.

Ángulo Inicial (°2θ)	Ángulo Final (°2θ)	Paso (°2θ)
2	60	0.035

Las micrografías de SEM se tomaron con un microscopio JSM-6460 en la Universidad Nacional de Mar del Plata, Facultad de Ciencias Exactas. Mediante esta técnica se observó la morfología en el espesor y en algunos casos también en la superficie. Para no deformar la superficie a observar las muestras fueron llevadas a una temperatura inferior a la de transición vítrea, mediante la inserción de las mismas en aire líquido, para luego ser cortadas con un filo de cutter y cubiertas con una lámina delgada de oro en el espesor.

Se utilizó MO para observar la morfología de la superficie. Mediante el software Image Pro Plus se analizó el tamaño de los defectos en la superficie y el número de defectos por mm². Estos cálculos se realizaron mediante un promedio de cuatro fotos del mismo film de diferentes lugares de su superficie.

Se calculó la densidad picnométrica a 20°C en agua utilizando el procedimiento de la norma ASTM D792-91. Previamente a este ensayo se estudió la absorción de agua en función del tiempo verificando que no hubiese absorción en el tiempo en que las muestras están sumergidas en agua dentro del picnómetro. A partir de la densidad picnométrica se calculó el volumen de huecos [45] según la ecuación 3:

$$V_v = 100 - \left[\left(w_a \times \frac{\rho_c}{\rho_f} \right) + (100 - w_a) \times \frac{\rho_c}{\rho_m} \right] \quad (3)$$

donde; w_a = porcentaje en peso de arcilla

ρ_c = densidad del compuesto

ρ_f = densidad del refuerzo

ρ_m = densidad de la matriz.

Capítulo 2

Resultados y Discusión

2.1 Elección de condiciones óptimas de preparación de nanocompuestos por exfoliación-adsorción (EA)

2.1.1 Interacción polímero-solvente

Antes de comenzar la preparación de los nanocompuestos se buscaron todos los solventes capaces de disolver *PCL*. Se utilizó cloroformo, dioxano y diclorometano [46] en ultrasonido utilizando una temperatura máxima de baño menor a la temperatura de fusión de la *PCL* para minimizar el tiempo de disolución. Esta temperatura fue fijada en 40°C. Se utilizó también un tiempo mínimo de disolución en ultrasonido de 50 min. Se prepararon soluciones con exceso de solvente (0.3% p/v) de forma tal de que la cantidad de éste no fuese el factor limitante en la disolución en esta etapa. No se observó disolución alguna con dioxano en las condiciones propuestas, mientras que con cloroformo la disolución fue incompleta y el único caso donde se logró la disolución total del polímero fue con diclorometano (Tabla 5).

Tabla 5. Disolución de *PCL* Mn = 80000 en ultrasonido a 40°C durante 50 min en soluciones 0.3% p/v de diferentes solventes

<u>Solvente</u>	<u>Disolución</u>
Dioxano	Ninguna
Cloroformo	Incompleta
Diclorometano	Completa

La poca efectividad del dioxano y cloroformo se debió en gran medida al alto peso molecular de la *PCL* utilizada (Mn = 80000). Se probó la disolución de *PCL* de menor peso molecular (Mn = 10000) y todos los solventes la disolvieron en las condiciones propuestas (Tabla 6), pero los films obtenidos ni siquiera pudieron ser

extraídos de los moldes por la gran fragilidad que presentaban. Debido a esto no se continuó con su estudio.

Tabla 6. Disolución de *PCL* Mn = 10000 en ultrasonido a 40°C durante 50 min en soluciones 0.3% p/v de diferentes solventes.

Solvente	Disolución
Dioxano	Completa
Cloroformo	Completa
Diclorometano	Completa

Una vez elegido el solvente (diclorometano) se procedió a buscar la cantidad mínima necesaria para la disolución de la *PCL* en la temperatura y tiempo propuestos. El estudio resultó en soluciones 4 % p/v.

2.1.2 Interacción arcilla-solvente

Como ya se dijo antes, en este trabajo se utilizó Cloisite 30B como refuerzo debido a que en trabajos anteriores Bénédicte Lepoittevin y col. [47] estudiaron el efecto sobre las propiedades mecánicas de diferentes montmorillonitas (modificadas y sin modificar) en la preparación de nanocompuestos de *PCL* mediante intercalación en fundido y obtuvieron los mejores resultados con esta arcilla.

El objetivo de la utilización de la técnica de *EA* es que el solvente que disuelve la matriz, también aumente la distancia entre estratos de la arcilla para la posterior intercalación del polímero. Para obtener la mejor dispersión de la arcilla delaminada todos los componentes deben ser compatibles. En un primer paso, el nivel de interacciones entre la arcilla y los solventes es el parámetro clave que gobierna la dispersión de los estratos y por lo tanto será un factor determinante en las propiedades finales del nanocompuesto.

Si la concentración de arcilla es suficiente, la asociación entre estratos induce la formación de una estructura continua. Van Olphen [48] describió tres modos de asociación entre estratos (Fig. 16): (i) cara-cara (CC); (ii) borde-cara (BC); (iii) borde-

borde (BB). La asociación (CC) lleva a la formación de placas más gruesas y grandes mientras que las (BC) y (BB) llevan a estructuras tridimensionales.

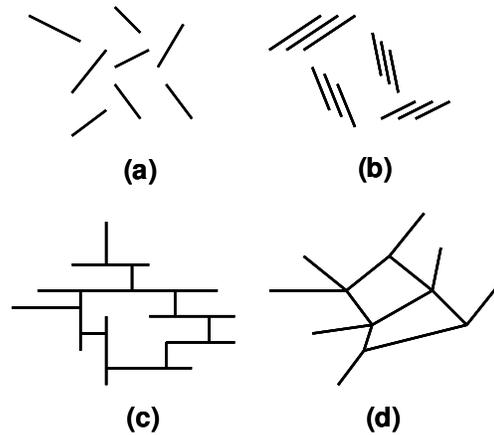


Figura 16. Modos de agrupamiento de estratos en suspensiones: (a) dispersos, (b) cara-cara (CC), (c) borde-cara (BC), (d) borde-borde (BB).

Hoy en día no se entiende en forma clara el fenómeno de hinchamiento de arcillas organofílicas en solventes orgánicos.

Moraru [49] observó que para el mismo largo de cadena de ion modificador el hinchamiento entre galerías es mayor cuando las cadenas orgánicas contienen grupos aromáticos, por lo que los derivados de alquilamonios tienen menor capacidad de hinchamiento debido a la formación de puentes entre estratos. Por otro lado la naturaleza química de los solventes, caracterizada por ejemplo por su permitividad, es un factor determinante en el proceso de hinchamiento [49,50].

Burgentzlé y col. [51] estudiaron el fenómeno de hinchamiento de diferentes montmorillonitas en distintos solventes. Encontraron que Cloisite 30B sólo se hincha en solventes polares o anfóteros. Se entiende por solvente anfótero aquel que posee carácter polar y no polar al mismo tiempo como la acetona y dimetilformamida.

El hinchamiento se produce en dos pasos: (i) el solvente primero difunde en las galerías entre los estratos y cubre a estos por dentro y por fuera sin un incremento de la distancia entre ellos, (ii) en segundo lugar, los iones orgánicos se solvatan y se destruyen las interacciones de Van der Waals entre estratos.

Igualmente, luego de estudiar el hinchamiento a escala nanométrica, encontraron que no hay correlación entre el hinchamiento y la distancia entre estratos, por lo tanto, un solvente que posea una gran capacidad para hinchar la arcilla en el sentido macroscópico no tiene por qué estar aumentando la distancia entre estratos. Esto se debe a que el proceso de hinchamiento puede que se lleve a cabo mediante un proceso denominado *percolación* dando como resultado un macrogel sin la modificación de la distancia entre estratos (Fig. 17).

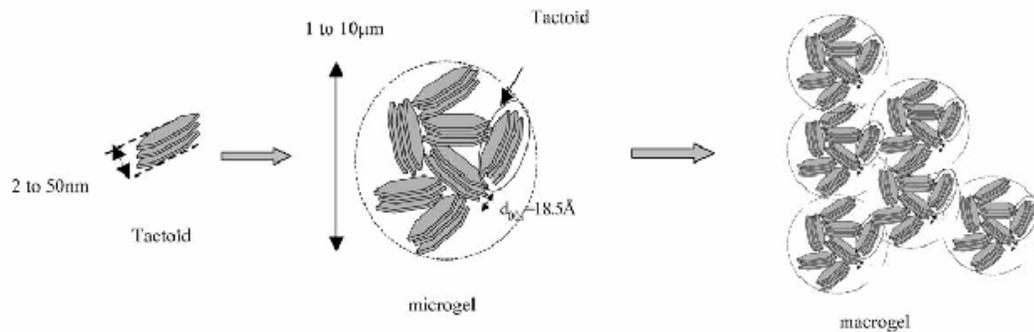


Figura 17. Modelado del efecto de percolación que lleva a la formación del macrogel [51].

Los solventes más efectivos en el aumento del espaciamiento basal resultaron ser aquellos que combinan polaridad con carácter organofílico. En todas las arcillas estudiadas se generó un aumento del espaciamiento entre galerías para los solventes anfóteros. Por lo tanto es de esperar que con solventes anfóteros la Cloisite 30B presente ambos fenómenos, hinchamiento micro y macroscópico. Los valores más altos de hinchamiento a escala micro y macroscópica para Cloisite 30B fueron obtenidos con dimetilformamida (C_3H_7NO) [51]. En la Fig. 18 se resumen los valores del factor de hinchamiento libre, S , y la distancia entre estratos, d_{001} , para suspensiones de Cloisite 30B en varios solventes [51].

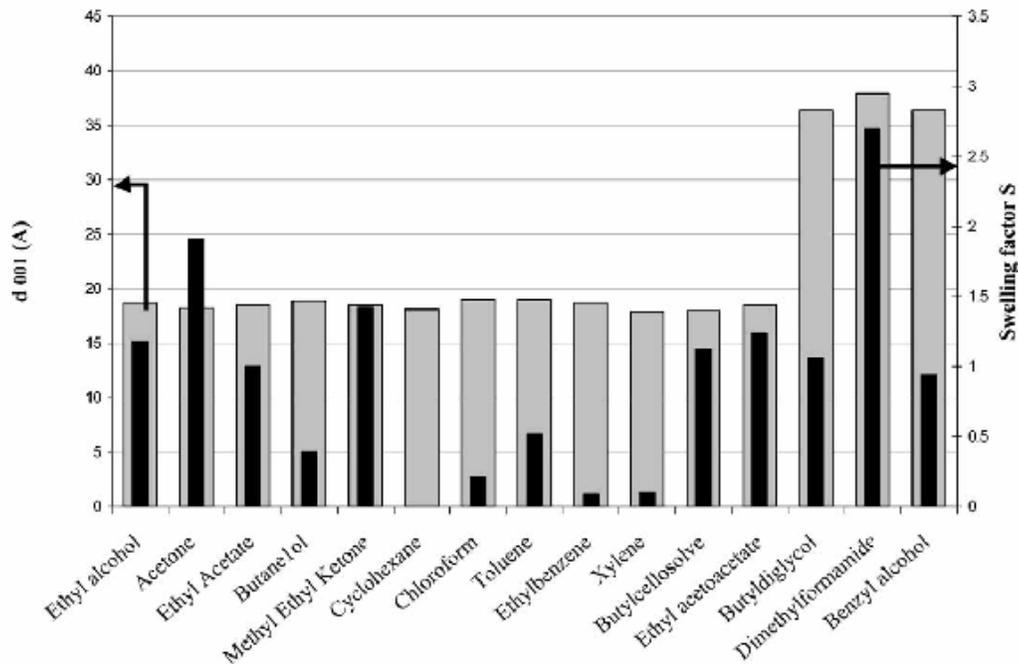


Figura 18. Factor de hinchamiento libre, S (■), y distancia entre estratos, d_{001} (■), para suspensiones de Cloisite 30B en varios solventes. [51]

El solvente utilizado en la disolución de la policaprolactona (diclorometano) no fue estudiado en el trabajo de Burgentzlé y col. [51]. Igualmente, debido al carácter no polar de este solvente (CH_2Cl_2), se espera que no tenga buena interacción con la arcilla. Por ello se decidió utilizar una mezcla al 50% v/v de diclorometano y dimetilformamida (líquidos completamente miscibles) para lograr la disolución de la matriz y al mismo tiempo un aumento considerable de la distancia entre estratos de la arcilla utilizada.

En este trabajo se estudió el hinchamiento de Cloisite 30B a escala macroscópica en diclorometano, dimetilformamida y en una mezcla al 50% v/v de diclorometano y dimetilformamida estimando los valores del *Factor de Hinchamiento Libre* (S) (sección 1.4). Los resultados pueden verse en la Tabla 7 y Fig. 19. Como era de esperar, el valor de S para diclorometano (solvente no polar) fue considerablemente inferior al de dimetilformamida (solvente anfótero). Con la mezcla de solventes se obtuvo un comportamiento positivo ya que el valor de S fue muy superior al de diclorometano, aproximándose al valor de dimetilformamida.

Tabla 7. Factor de hinchamiento libre, S , para Cloisite 30B en diferentes solventes.

Solvente	Factor de Hinchamiento Libre, S .
Diclorometano	22
Diclorometano-Dimetilformamida 50% v/v	89
Dimetilformamida	97

NOTA: la cantidad de arcilla utilizada en este caso fue de 2 gr. mientras que Burgentzlé y col. utilizaron 5 gr. Esta es la posible razón de la diferencia de valores con los de la Figura 13. Esta técnica solo sirve como comparación en idénticas condiciones de ensayo.



Figura 19. Hinchamiento libre de Cloisite 30B en: (a) diclorometano, (b) diclorometano-dimetilformamida al 50% v/v, (c) dimetilformamida.

2.1.3 Caracterización

En la Tabla 8 se pueden ver las propiedades mecánicas de films de *PCL* obtenidos por casting con diferentes solventes

Tabla 8. Propiedades mecánicas de films de *PCL* obtenidos por casting con diferentes solventes.

Solvente*	Módulo de Young (MPa)	Resistencia a la Tracción (MPa)	Elongación a la Rotura (%)
A	434 ± 28	28,5 ± 7,5	540 ± 142
B	405 ± 18	40,0 ± 8,0	668 ± 90

*A=diclorometano, B=diclorometano-dimetilformamida al 50%v/v.

Las propiedades mecánicas de los films de *PCL* fueron diferentes según el solvente utilizado. La temperatura de ebullición de los solventes es de 40°C para diclorometano y 153°C para dimetilformamida. El proceso de evaporación fue de 6 hs. a temperatura ambiente para diclorometano y de 24 hs. a 50°C para la mezcla de los solventes. Este fenómeno se produce justamente por la diferencia de temperaturas de ebullición. Cuanto menor es la diferencia entre la temperatura a la que se pone a evaporar y la temperatura de ebullición, mayor será la fuerza impulsora para la evaporación, y por lo tanto, mayor será la evolución de gases desde la superficie. Esto produce que la morfología de la superficie sea diferente utilizando diferentes solventes.

En las Fig 20 (a,b) se pueden observar las micrográficas de la superficie de evaporación de los films por microscopía óptica (*MO*). Se tomaron 8 fotos de diferentes zonas de cada material y se eligieron las más representativas. Justamente para el caso de la utilización de diclorometano como solvente se observaron huecos en la superficie mientras que con la utilización de la mezcla de solventes no aparecieron estos defectos. Al utilizar la mezcla de solventes, el primero en evaporarse es el diclorometano ($T_{eb} = 40^{\circ}\text{C}$). Una vez evaporado todo el diclorometano, queda dimetilformamida ($T_{eb} = 153^{\circ}\text{C}$) y *PCL* en la cápsula de petri. Se observó en esta etapa que el polímero adopta un estado gomoso, sin cristalizar, debido a que la dimetilformamida no disuelve a la *PCL*. Este estado gomoso permite que el polímero fluya lentamente en forma similar a la del

estado líquido, y de esta manera, los defectos introducidos durante la evaporación del diclorometano desaparecen en el tiempo en que se evapora la dimetilformamida.

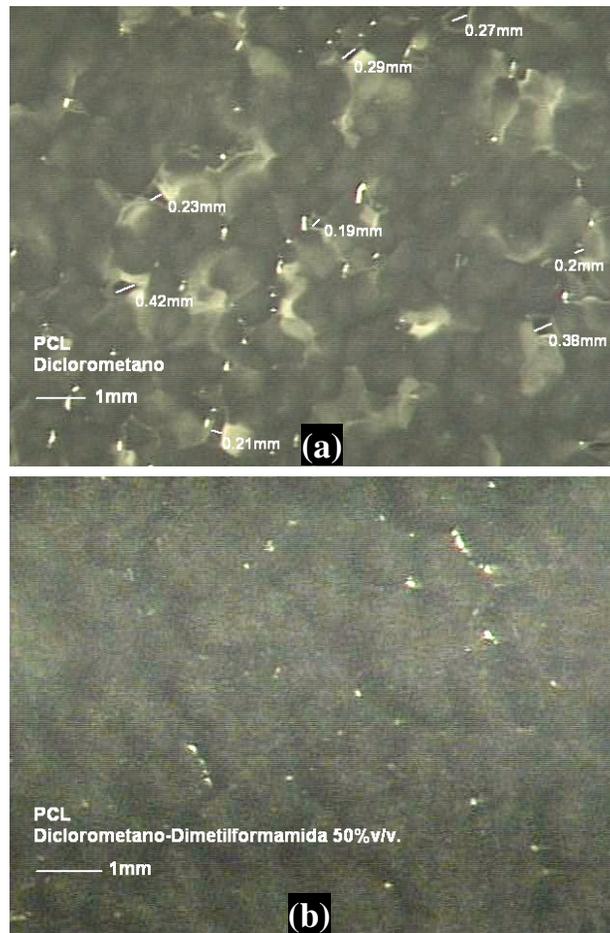


Figura 20. Microscopía óptica de superficie de evaporación de films de PCL obtenidos por casting con: (a) diclorometano, (b) diclorometano-dimetilformamida al 50% v/v.

En la Tabla 9 se resumen las características de los defectos observados por MO y se encuentran también los valores de densidad picnométrica. Como se dijo en la sección 1.4, antes de realizar los ensayos de picnometría se estudió la absorción de agua de los films y se verificó que no existiera absorción de agua en el tiempo en que se realiza el ensayo de picnometría.

Tabla 9. Densidad picnométrica, tamaño medio de huecos y número de huecos en el plano superficial obtenidos por *MO*.

Material	Solvente*	ρ_p (gr/cm ³)	T. H. (mm)	N. H. (n/mm ²)
Matriz <i>PCL</i>	A	0,999	0,27	0,07
Matriz <i>PCL</i>	B	0,999	0,00	0,00

*A=diclorometano, B=diclorometano-dimetilformamida al 50%v/v.

donde;

ρ_p = Densidad Picnométrica

T. H. = Tamaño Medio de Huecos en el plano de evaporación

N.H. = Número de Huecos por Unidad de Superficie

De esta tabla se puede ver que los valores de densidad picnométrica fueron iguales, por lo tanto, el volumen de huecos se puede considerar igual. No obstante, se debe tener en cuenta que el volumen de huecos que se obtiene por picnometría no tiene en cuenta los que son cerrados, o sea, donde no puede ingresar el agua.

Si la cantidad y tamaño de defectos fuesen iguales para los films obtenidos con los distintos solventes, habría menor diferencia en las propiedades. La resistencia fue un 30% menor para el caso de los films de *PCL* obtenidos utilizando diclorometano, mostrando claramente el resultado de los defectos introducidos durante la evaporación.

Por otro lado, el módulo fue un 8% mayor pero la dispersión en el módulo de Young es alta y un valor 8% mayor (en valor medio) para el caso de diclorometano, cae dentro del rango para la mezcla de solventes. De esta manera se puede considerar que el valor de módulo es el mismo para las dos matrices

En la Fig. 21 se muestran las curvas de flujo de calor obtenidas de los ensayos de *DSC* para ambas matrices. Se observó que para el caso de diclorometano el pico de fusión se encuentra 1°C más arriba que para la mezcla de solventes.

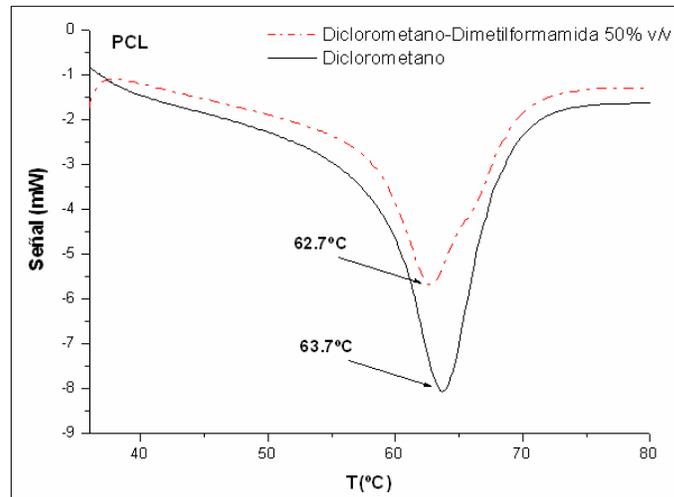


Figura 21. Curvas de flujo de calor para films de *PCL* obtenidos por casting con diferentes solventes.

La cristalinidad de la *PCL* es otra de las propiedades que puede cambiar al utilizar diferentes solventes y también trae como consecuencia cambios en las propiedades mecánicas. En la Tabla 10 se puede ver el efecto de los distintos solventes en la cristalinidad de la *PCL* obtenida por *DSC*.

Tabla 10. Cristalinidad, calculada a partir de *DSC*, de films de *PCL* obtenidos por casting con diferentes solventes.

Material	Solvente*	ΔH_f (J/gr.)	X_{cr} (%)** (ec. 2)
Matriz <i>PCL</i>	A	89,60	63
Matriz <i>PCL</i>	B	81,85	58

*A=diclorometano, B=diclorometano-dimetilformamida al 50%v/v.

** $\Delta H_{fusión}$ *PCL* 100% cristalino =142 J/gr. [52]

A mayor cristalinidad se espera mayor módulo y resistencia. En este caso, si bien la cristalinidad de los films obtenidos con diclorometano fue mayor que la de aquellos obtenidos utilizando la mezcla de solventes, los defectos introducidos durante la evaporación de este solvente parecieron ser el factor predominante, dando como resultado peores propiedades mecánicas.

En las Fig. 22 (a,b) se encuentran las curvas de tensión nominal-deformación nominal de la matriz y de los nanocompuestos 5C30B obtenidos por *EA* con los dos solventes utilizados y a diferentes tiempos de baño en ultrasonido.

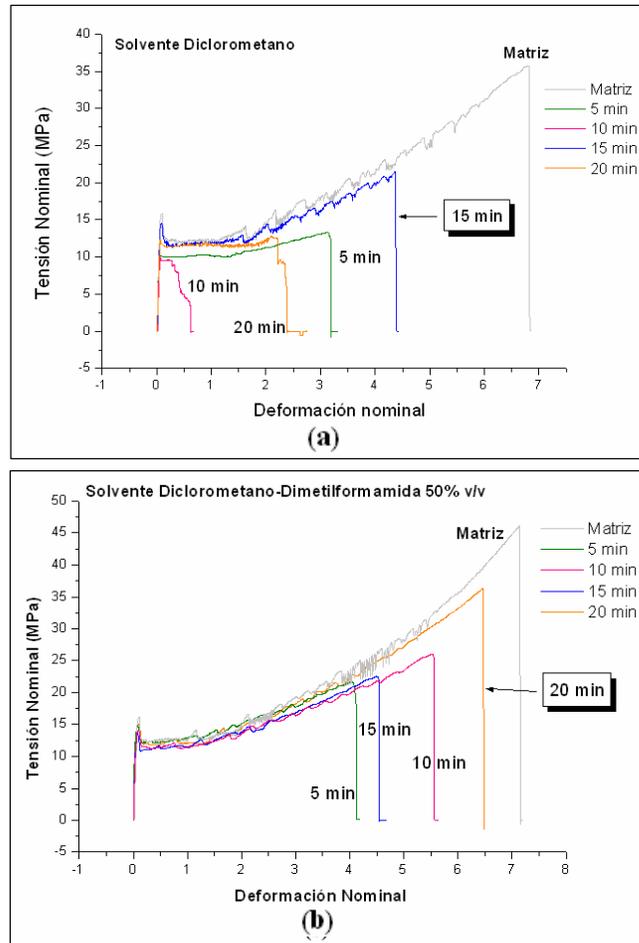


Figura 22. Registros tensión deformación de las matrices y de los nanocompuestos 5C30B obtenidos por *EA* con los dos solventes estudiados a diferentes tiempos de baño en ultrasonido: (a) diclorometano: optimización de propiedades para 15 min.; (b) diclorometano-dimetilformamida al 50% v/v: optimización de propiedades para 20 min.

De la figura anterior se puede observar que los valores de elongación a la rotura y resistencia de los nanocompuestos 5C30B fueron menores que los de la matriz para los dos solventes y para todos los tiempos en ultrasonido. No sucedió lo mismo con el módulo de Young, ya que para el caso de la mezcla de solventes se obtuvo, en el mejor caso (15 minutos en ultrasonido), un aumento del 47% en el módulo pero con una disminución del 40% en la resistencia y de un 33% en la elongación a la rotura.

En las Fig. 23 (a-c) se resumen las propiedades mecánicas en función del tiempo en ultrasonido, mostrando el tiempo de optimización de las propiedades para cada solvente y el mayor valor de módulo de Young obtenido por la técnica de *EA*. En el anexo se encuentra la tabla con los valores de estas propiedades.

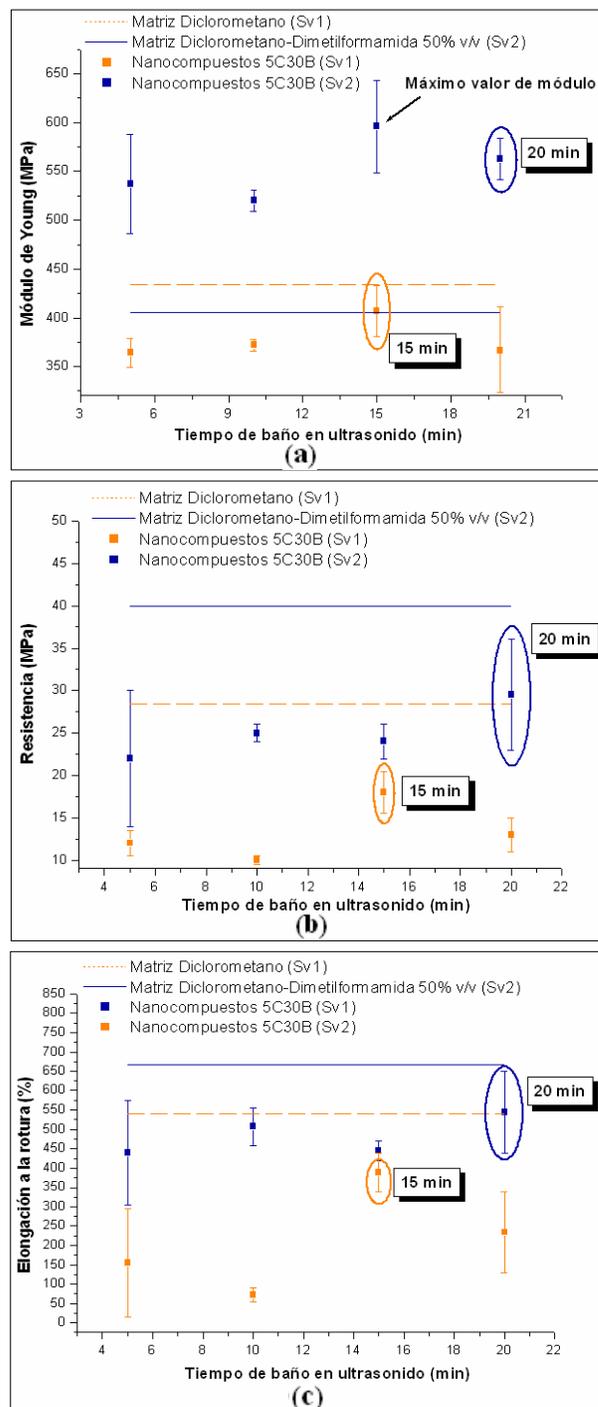


Figura 23. Propiedades mecánicas de las matrices y de los nanocompuestos 5C30B obtenidos por EA en función del tiempo en ultrasonido para cada solvente utilizado: (a) Módulo de Young; (b) Resistencia; (c) Elongación a la Rotura. En cada gráfico se encuentran también los tiempos para los cuales se optimizó el conjunto de propiedades para cada solvente. En la Fig. 23 (a) se puede ver el máximo valor de módulo obtenido por la técnica de EA.

Como es de esperar una disminución en la elongación a la rotura al incorporar el refuerzo [53], el “*tiempo óptimo en ultrasonido*” fue elegido como el tiempo en el cuál el módulo de Young es máximo, teniendo en cuenta que la disminución en el resto de las propiedades fuese aceptable. Con este tiempo se continuó el estudio modificando el porcentaje en peso de refuerzo (Cloisite 30B). Esta aclaración se debe a que a 20 minutos en ultrasonido se obtuvo un aumento del módulo menor que a 15 minutos (39% contra 47%) pero la disminución en la resistencia y elongación a la rotura también fueron menores (26% frente a 40% en la resistencia y de 18% frente a 33% en la elongación a la rotura) por lo que a 20 minutos el conjunto de propiedades mecánicas sería mejor. Igualmente, se debe tener en cuenta que las comparaciones entre las propiedades mecánicas de los diferentes materiales fueron en valor medio y, como la dispersión en los valores es alta para este tipo de materiales, las diferencias presentadas de aumentos o disminución de las propiedades no son absolutamente reales. De esta manera se debe tomar un criterio razonable a la hora de elegir las mejores propiedades mecánicas. El adoptado en este trabajo, como se dijo anteriormente, consistió en buscar el mayor valor de módulo con una disminución aceptable en el resto de las propiedades.

En el caso de la utilización de diclorometano el mejor conjunto de propiedades mecánicas, así como también el mayor valor de módulo, se obtuvo a los 15 minutos en ultrasonido, pero igualmente todas las propiedades quedaron por debajo de las de la matriz debido a la presencia de defectos en la superficie.

En la Tabla 11 se pueden ver los valores de densidad picnométrica de los films 5C30B para cada solvente y a diferentes tiempos en ultrasonido.

Tabla 11. Densidad picnométrica y volumen de huecos de los nanocompuestos 5C30B obtenidos por EA con diferentes solventes y a distintos tiempos de baño ultrasónico.

Tiempo en ultrasonido (min)	Densidad Picnométrica (gr/cm ³)	
	SV _A *	SV _B *
5	0,999	0,999
10	0,999	0,999
15	1,000	0,999
20	0,999	0,999

*SV_A=diclorometano, SV_B=diclorometano-dimetilformamida al 50%v/v.

En la Fig. 24 se presentan los valores de volumen de huecos (ec. 3, $\rho_f = 1.98 \text{ gr/cm}^3$ [42]) para los mismos materiales de la Tabla 11.

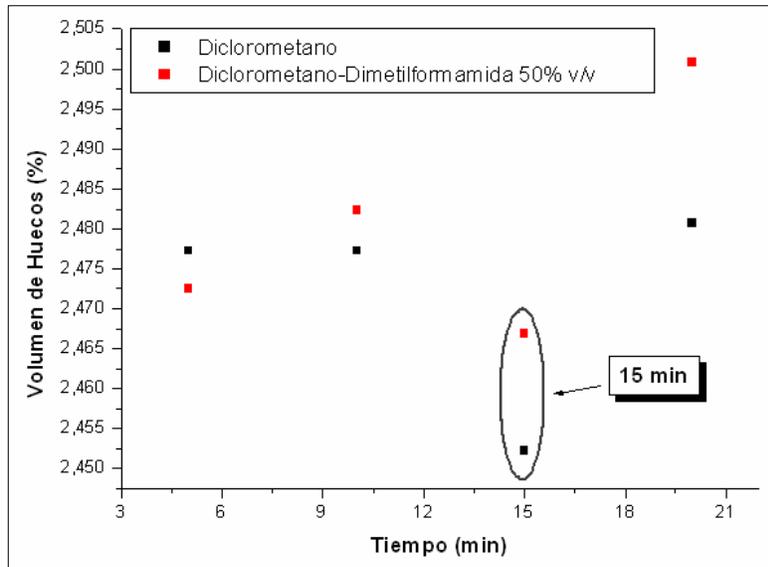


Figura 24. Efecto del tiempo en ultrasonido de los nanocompuestos 5C30B preparados mediante EA en el volumen de huecos obtenido por picnometría (ec. 3, $\rho_f = 1.98 \text{ gr/cm}^3$ [42]).

La variación del volumen de huecos con el tiempo en ultrasonido fue muy pequeña. Igualmente se observó un mínimo en el volumen de huecos a 15 minutos en ultrasonido para ambos solventes.

Para completar este estudio, se tomaron fotos mediante microscopía óptica mostrando el efecto del tiempo en ultrasonido sobre la morfología de la superficie de los nanocompuestos 5C30B y de la matriz. De esta forma, se calculó el tamaño medio y el número medio de huecos por unidad de superficie. En las Fig. 25 (a-f) se observan las micrografías para los films obtenidos con diclorometano.

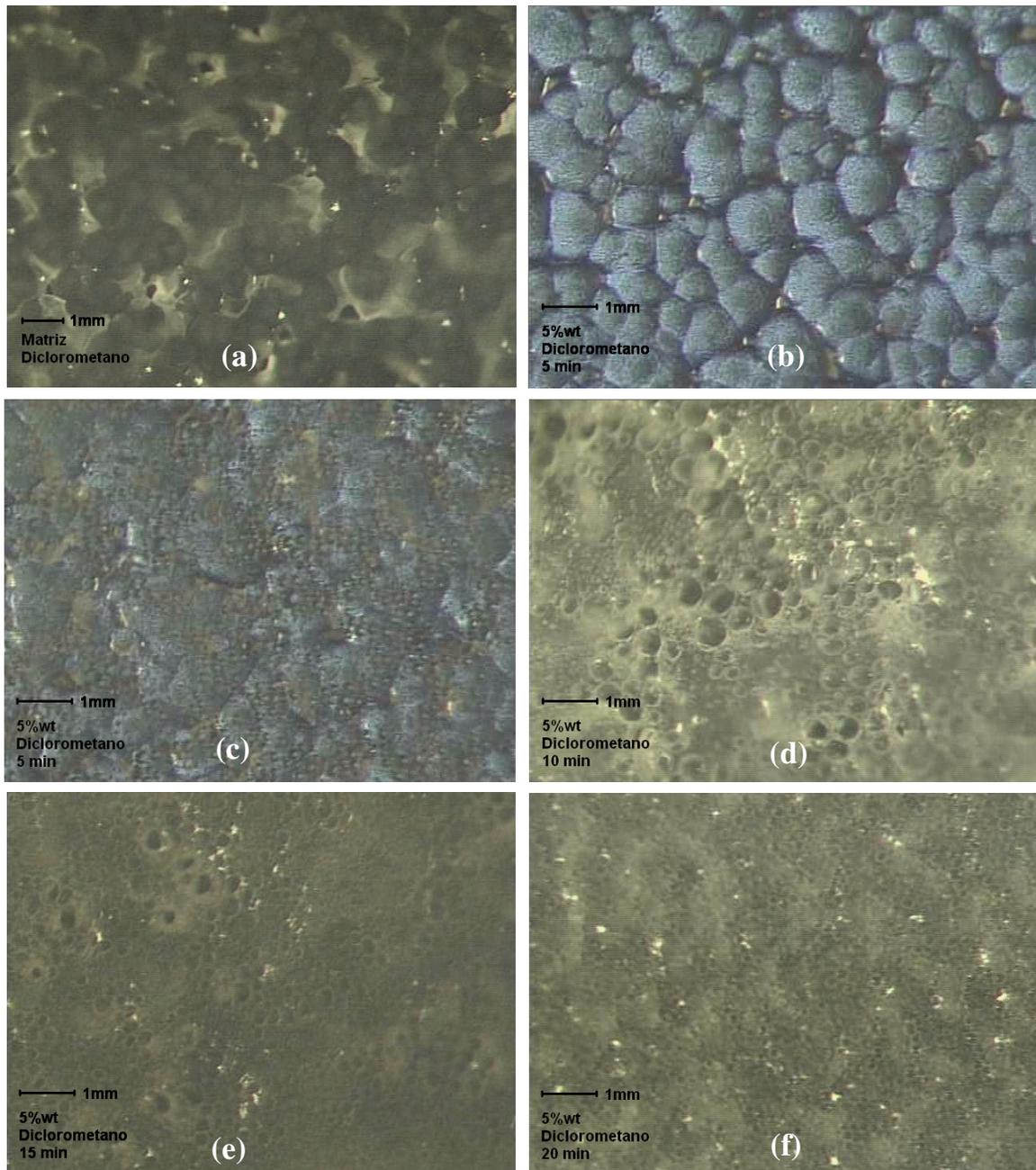


Figura 25. Micrografías obtenidas por microscopía óptica mostrando el efecto del tiempo en ultrasonido sobre la morfología de la superficie de films obtenidos con diclorometano: (a) matriz; (b,c) 5C30B, 5 minutos; (d) 5C30B, 10 minutos; (e) 5C30B, 15 minutos; (f) 5C30B, 20 minutos.

En la Tabla 12 se resume el efecto del tiempo en ultrasonido sobre el número y tamaño de defectos de la matriz y de los nanocompuestos 5C30B obtenidos con diclorometano.

Tabla 12. Efecto del tiempo en ultrasonido en el número y tamaño de huecos de los films obtenidos con diclorometano.

Material	t ultrasonido (min)	T. H. (mm)	N. H. (n/mm ²)
Matriz	0	0,27	0,07
	5	0,09	4,00
5C30B	10	0,30	1,90
	15	0,19	2,50
	20	0,11	5,20

donde;

T. H. = Tamaño Medio de Huecos en el plano de evaporación

N.H. = Número de Huecos por Unidad de Superficie

Se puede observar de la tabla anterior que la presencia de la arcilla aumentó notablemente el número de huecos y produjo, en algunos casos, una disminución en el tamaño de los mismos. Las partículas de arcilla dispersas en la solución de polímero y solvente pueden haber actuado como centros de nucleación de burbujas generando un mayor número de defectos. El aumento del número de defectos fue la causa de la obtención de propiedades mecánicas menores que las de la matriz para todos los tiempos en ultrasonido.

Por otro lado, el tiempo en ultrasonido tuvo un efecto aleatorio sobre los defectos estudiados.

En las Fig. 26 (a-e) se realiza el análisis anterior pero para el caso de los films obtenidos con la mezcla de solventes.

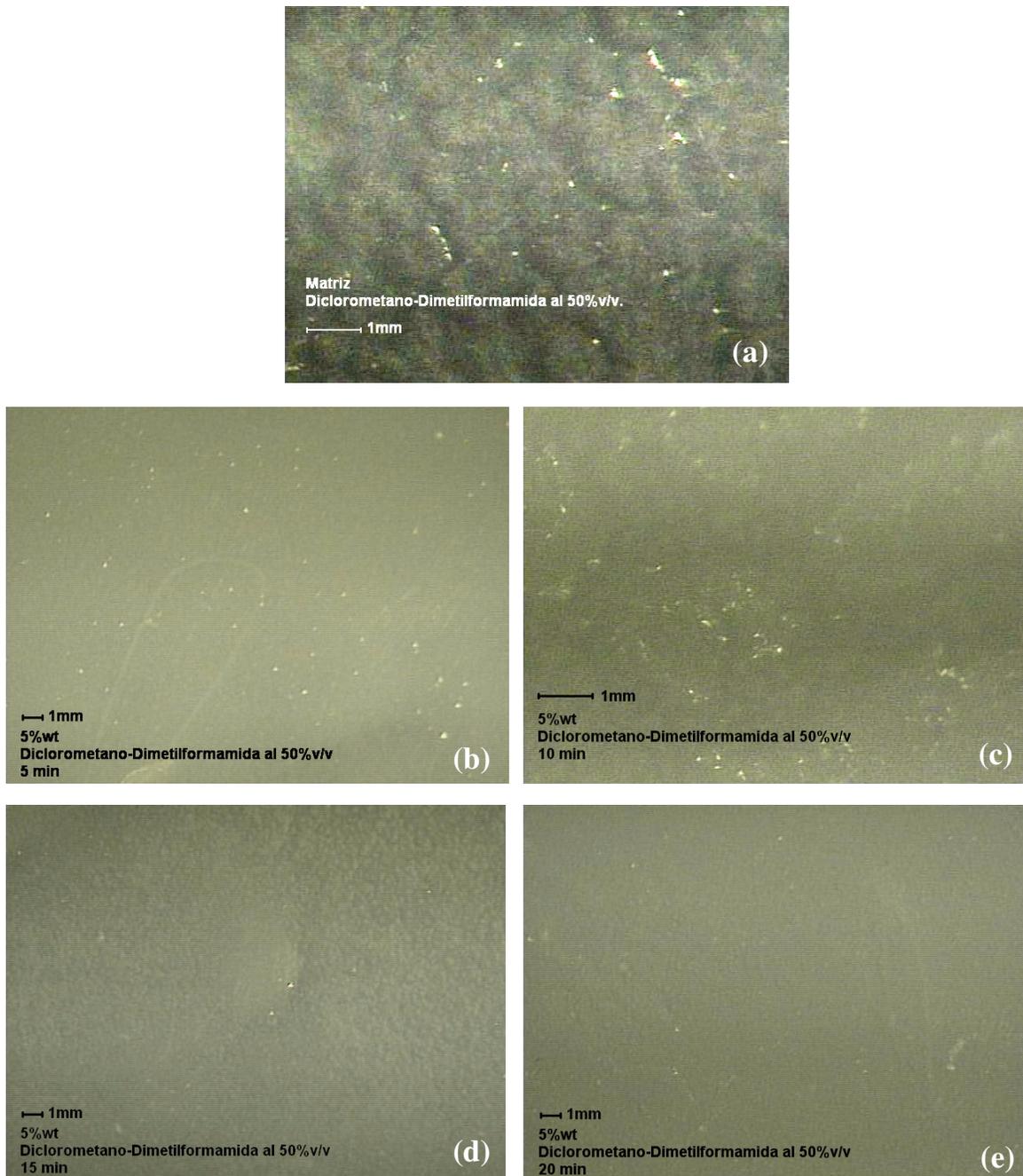


Figura 26. Micrografías obtenidas por microscopía óptica mostrando el efecto del tiempo en ultrasonido sobre la morfología de la superficie de films obtenidos con diclorometano-dimetilformamida al 50% v/v: (a) matriz; (b) 5C30B, 5 minutos; (c) 5C30B, 10 minutos; (d) 5C30B, 15 minutos; (e) 5C30B, 20 minutos.

De la Fig. 26 se observa que ni la matriz ni los nanocompuestos 5C30B presentaron huecos y el tiempo en ultrasonido no tuvo influencia sobre la morfología de la superficie. Esta es la razón por la que en todos los tiempos en ultrasonido se hayan obtenido mayores valores de módulo respecto a la matriz pura, aún en el caso en que la arcilla no estuviese exfoliada o intercalada. Como se explicó anteriormente, la superficie libre de defectos se debe en gran medida a la diferencia de temperatura de ebullición de los solventes utilizados en la mezcla (pag. 33). La única diferencia es que en este caso, una vez evaporado todo el diclorometano, queda arcilla en la cápsula de petri además de dimetilformamida y polímero. Aún con la presencia de la arcilla, el polímero mantuvo un estado gomoso luego de la evaporación del diclorometano permitiendo la desaparición de los defectos durante la evaporación de la dimetilformamida.

Al observar el espesor de los nanocompuestos mediante microscopía electrónica se logró, en algunos casos, observar la superficie de los films y una vez más se dejó evidencia de la tendencia del diclorometano a la formación de defectos e irregularidades en la superficie durante la evaporación. En las Fig. 27 (a-,d) se pueden ver las micrografías de *SEM* de los nanocompuestos 5C30B obtenidos con diclorometano a 10 y 15 minutos en ultrasonido y de la mezcla de solventes a 10 minutos del mismo.

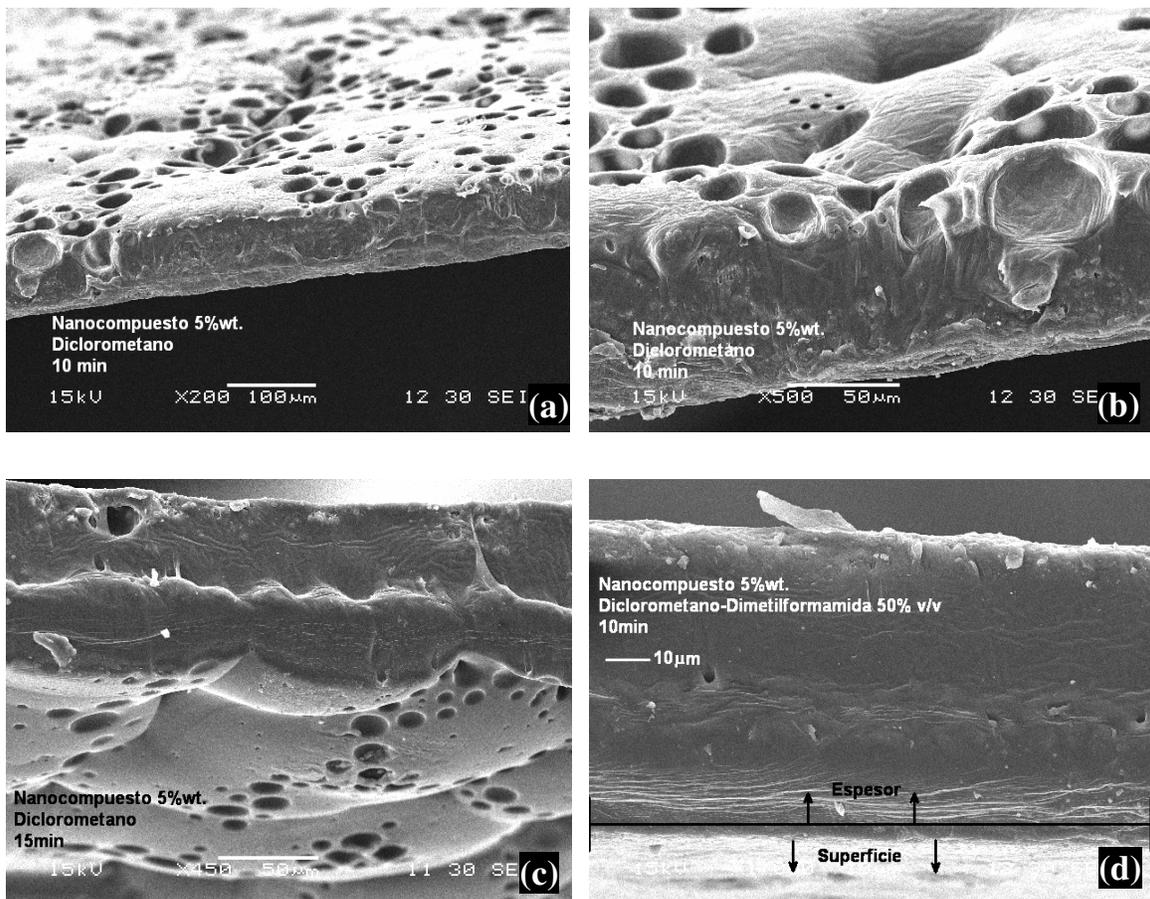


Figura 27. Micrografías de *SEM* mostrando la superficie de los films nanocompuestos obtenidos por *EA* con diferentes solventes a distintos tiempos de baño en ultrasonido: (a) 5C30B, diclorometano, 10 min.; (b) 5C30B, diclorometano, 10 min.; (c) 5C30B, diclorometano, 15 min.; (d) 5C30B, diclorometano-dimetilformamida 50% v/v, 10 min.

En la figura anterior se ve claramente la diferencia en la morfología de la superficie ya que en el caso de la mezcla de solventes, la superficie fue lisa y no se observaron huecos, mientras que con diclorometano se observó una superficie muy irregular con una gran cantidad de defectos en forma de huecos, como se observó también por microscopía óptica.

En las Fig. 28 (a,b) se muestran las curvas de flujo de calor obtenidas por *DSC* de las matrices y de los nanocompuestos 5C30B correspondientes a cada solvente.

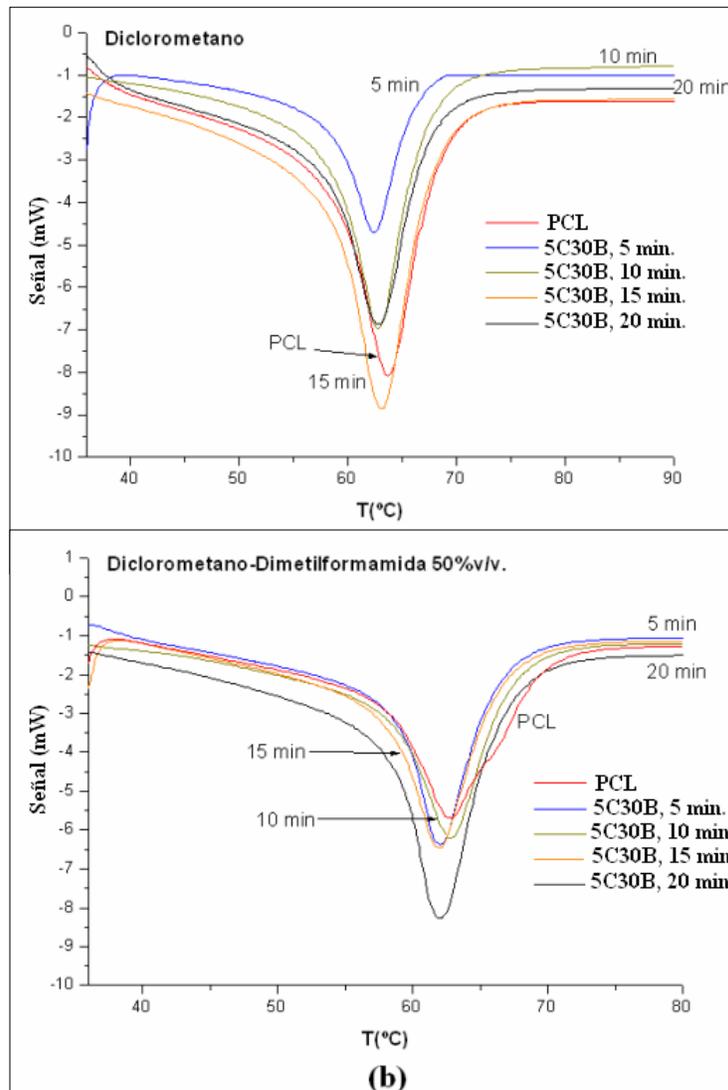


Figura 28. Curvas de flujo de calor (DSC) de films obtenidos por EA a diferentes tiempos de baño en ultrasonido con: (a) diclorometano; (b) diclorometano-dimetilformamida 50% v/v.

En la Fig. 28 a. (diclorometano) se observa un corrimiento de 63.7°C (matriz) a 63.2°C (nanocompuesto 5C30B) para 5 minutos en ultrasonido. En la Fig. 28 b. (diclorometano-dimetilformamida) se observa un corrimiento de 62.7°C (matriz) a 62°C (nanocompuesto 5C30B) para 20 minutos en ultrasonido. Dentro de estos rangos cayeron el resto de las temperaturas.

Como se dijo previamente, la cristalinidad de la matriz es un factor importante sobre las propiedades mecánicas. En la Tabla 13 se encuentra el efecto del tiempo en

ultrasonido sobre la cristalinidad (ec.2) de la matriz y los nanocompuestos 5C30B calculada a partir de *DSC*.

Tabla 13. Efecto del tiempo en ultrasonido en la cristalinidad calculada a partir de *DSC* de los films obtenidos por *EA* para cada solvente utilizado.

Material	$t_{\text{ultrasonido}}$ (min)	ΔH_f (J/gr.)		X_{cr} (%)**	
		SV _A *	SV _B *	SV _A *	SV _B *
Matriz	0	89,6	81,9	63	58
	5	80,7	71,4	60	53
5C30B	10	75,7	79,5	56	59
	15	84,9	80,2	63	59
	20	74,6	83,2	55	62

*SV_A=diclorometano, SV_B=diclorometano-dimetilformamida al 50%v/v.

** $\Delta H_{\text{fusión PCL 100\% cristalino}} = 142 \text{ J/gr. [52]}$

En el caso de la utilización de diclorometano como solvente no se observó una dependencia clara del grado de cristalinidad con el tiempo en ultrasonido, pero sí hay una tendencia a su disminución al incorporar el refuerzo. Este fenómeno, también tiene el efecto de empeorar las propiedades mecánicas respecto a la matriz. Igualmente la diferencia en los valores de cristalinidad fue baja, por lo que su influencia en las propiedades mecánicas es insignificante frente al grado de dispersión de la arcilla o a la magnitud de los defectos introducidos durante la evaporación.

Utilizando la mezcla de solventes el grado de cristalinidad aumentó con el tiempo en ultrasonido comenzando con un valor por debajo de la matriz superando a éste a partir de los 10 minutos de baño en ultrasonido.

Como se dijo en la introducción, el parámetro más crítico en la mejora de las propiedades mecánicas es el estado de la arcilla dentro de la matriz. Para determinar el mismo se realizaron estudios de *DRX* y *SEM*. En las Fig. 29 (a,b) se encuentran los patrones de difracción de Rayos X para la arcilla y los nanocompuestos 5C30B a diferentes tiempos en ultrasonido obtenidos con diclorometano y la mezcla de solventes respectivamente.

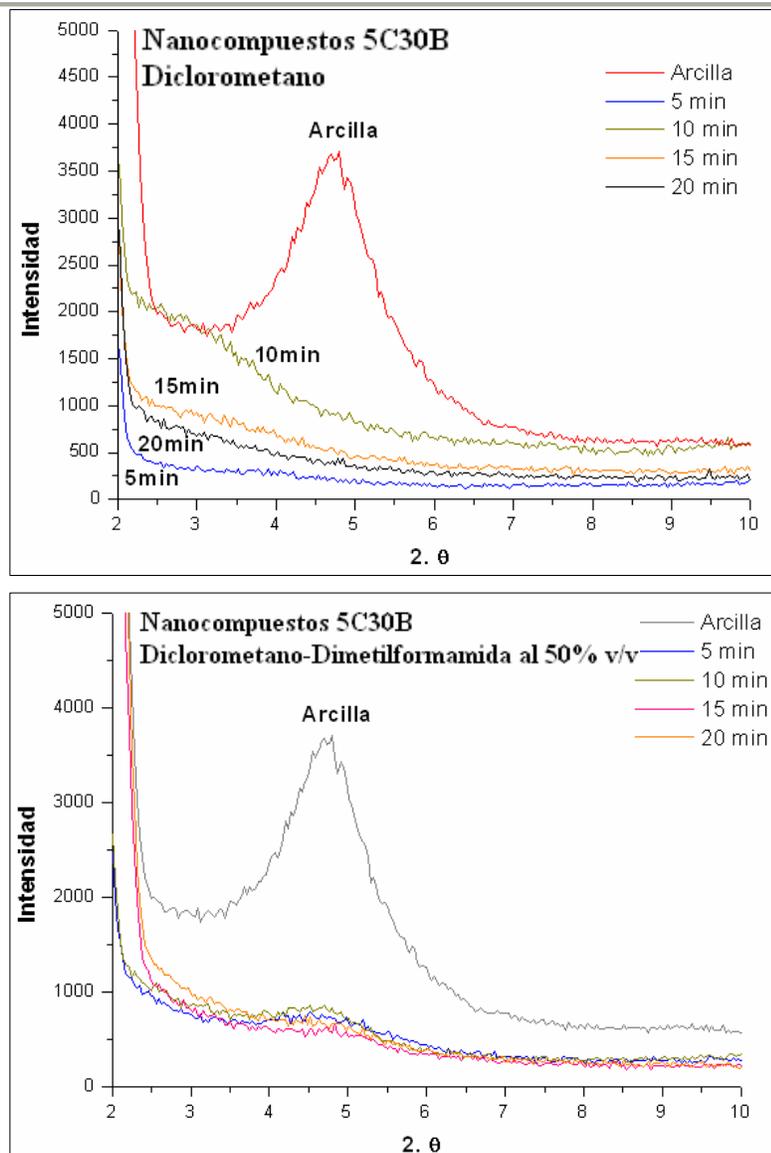


Figura 29. DRX de la arcilla y los nanocompuestos 5C30B obtenidos por EA a distintos tiempos de baño en ultrasonido: (a) diclorometano; (b) diclorometano-dimetilformamida 50%v/v.

Para ambos solventes y para todos los tiempos en ultrasonido se observó un corrimiento del pico de difracción correspondiente al plano 001 hacia menores ángulos junto con un ensanchamiento del mismo. Si bien este fenómeno no quiere decir que se hayan obtenido nanocompuestos totalmente exfoliados (ver introducción sección 6.0 pag. 17), sí se puede asegurar una estructura mixta: intercalada y exfoliada.

En las Fig. 30 (a-e) se encuentran las micrografías de SEM de la matriz y de los nanocompuestos 5C30B obtenidos por EA con diclorometano a diferentes tiempos en

ultrasonido. En el caso de los nanocompuestos 5C30B se observaron, para todos los tiempos en ultrasonido, huecos y partículas de arcilla de tamaño entre 0.5 y 4 μm en el espesor.

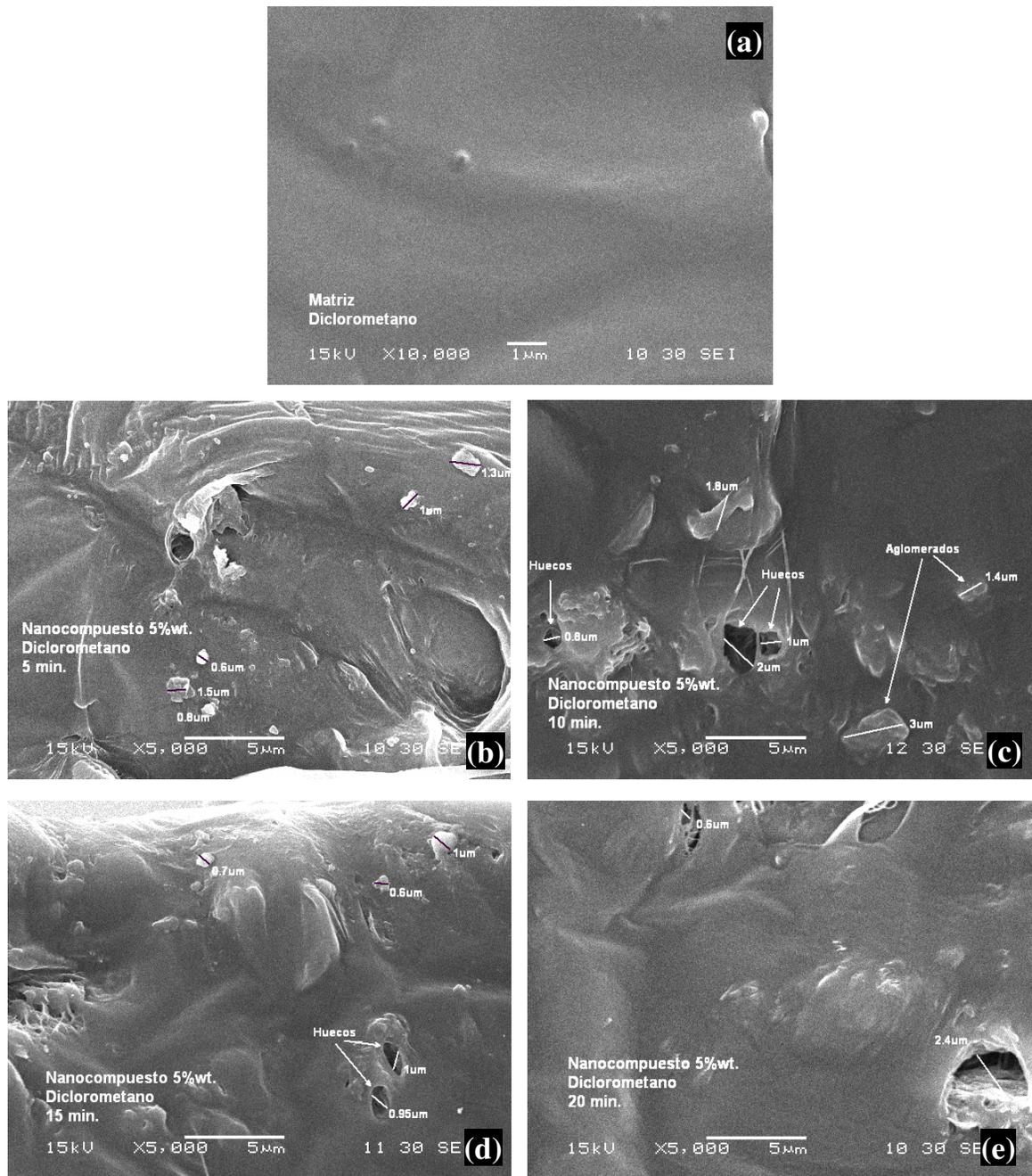


Figura 30. Micrografías de SEM de films obtenidos por EA con diclorometano a diferentes tiempos en ultrasonido: (a) matriz; (b) 5C30B, 5 min.; (c) 5C30B, 10 min.; (d) 5C30B, 15min; (e) 5C30B, 20 min.

En la Tabla 14 se encuentra el efecto del tiempo en ultrasonido en el tamaño de partículas de arcilla y de defectos en el espesor de los films obtenidos por EA con diclorometano.

Tabla 14. Efecto del tiempo en ultrasonido en el tamaño de partículas de arcilla y de defectos en el espesor de films obtenidos por EA con diclorometano.

Material	t ultrasonido (min)	T. H.Esp. (μm)	T. P.Esp. (μm)
Matriz	0	0,0	0,0
	5	1,0	1,1
5C30B	10	1,4	1,9
	15	0,8	0,8
	20	2,0	2,1

donde;

T. H. Esp. = Tamaño Medio de Huecos en el Espesor

T. P. Esp. = Tamaño Medio de Partículas “Stacks” de Arcilla en el Espesor.

En la tabla anterior se puede ver que el menor tamaño de partículas y de huecos coincidió con el tiempo en ultrasonido en el cuál se optimizaron las propiedades de los nanocompuestos 5C30B con diclorometano (15 minutos). Igualmente, como ya se dijo, la mayor cantidad de defectos introducidos en presencia de la arcilla fueron los encargados de empeorar las propiedades mecánicas de los nanocompuestos respecto a la matriz aún a los 15 minutos en ultrasonido.

En las Fig. 31 (a-e) se encuentra el mismo análisis anterior mediante SEM pero para la obtención de los films con diclorometano-dimetilformamida al 50% v/v.

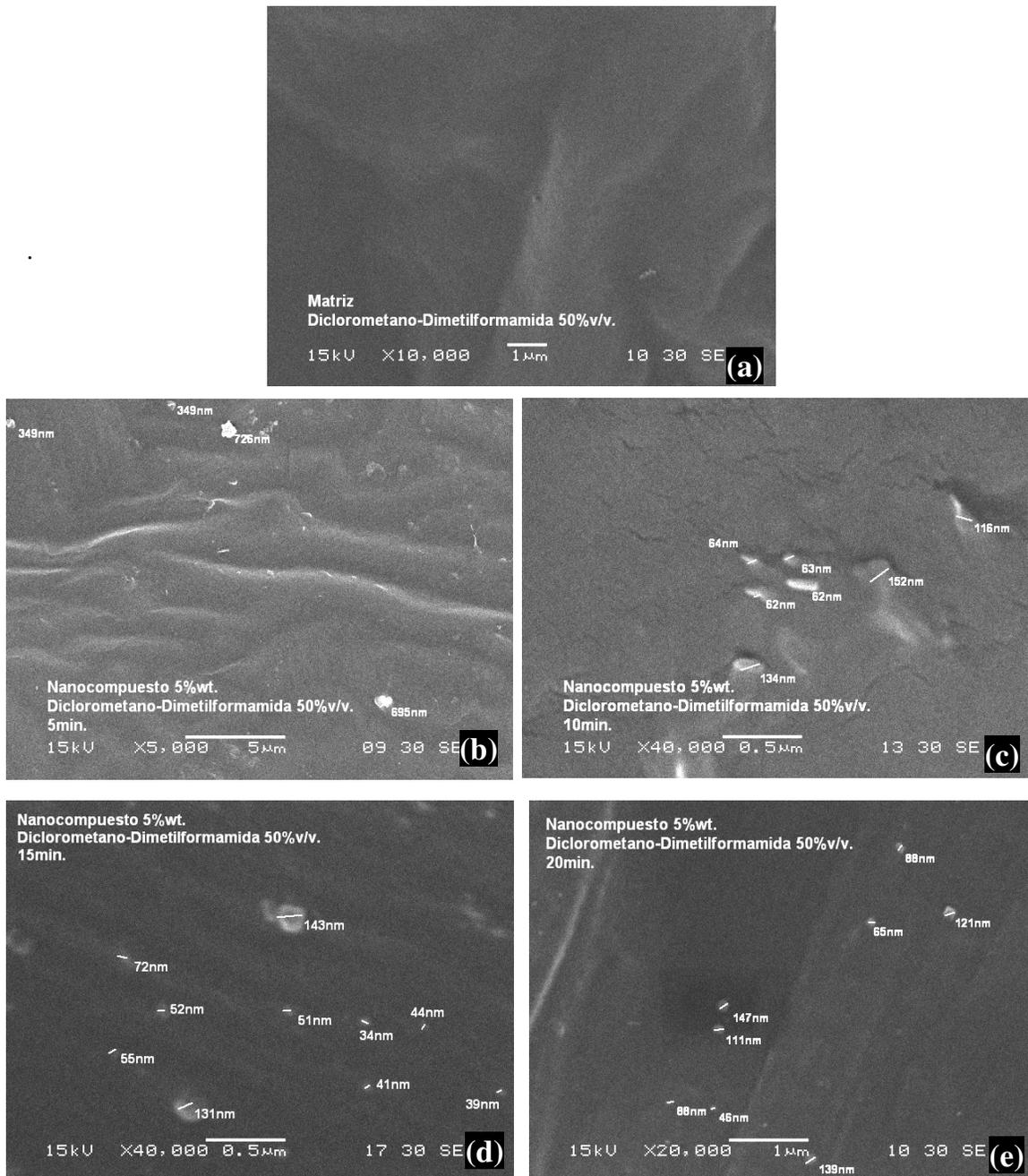


Figura 31. Micrografías de SEM de films obtenidos por EA con diclorometano-dimetilformamida al 50% v/v a diferentes tiempos en ultrasonido: (a) matriz; (b) 5C30B, 5 min.; (c) 5C30B, 10 min.; (d) 5C30B, 15min; (e) 5C30B, 20 min.

En el caso de la utilización de la mezcla de solventes no se observaron huecos pero sí se encontraron partículas de arcilla (Fig. 31) aunque de menor tamaño que en el caso de diclorometano. En la Tabla 15 se encuentra el análisis sobre los defectos observados en las micrografías de *SEM* de la matriz y de los nanocompuestos 5C30B obtenidos por *EA* con diclorometano-dimetilformamida al 50% v/v a diferentes tiempos en ultrasonido.

Tabla 15. Efecto del tiempo en ultrasonido sobre el tamaño de partículas de arcilla y de defectos en el espesor de films obtenidos por *EA* con diclorometano-dimetilformamida al 50% v/v.

Material	t ultrasonido (min)	T. H.Esp. (µm)	T. P.Esp. (µm)
Matriz	0	0	0
	5	0	529
5C30B	10	0	100
	15	0	89
	20	0	92

donde;

T. H. Esp. = Tamaño Medio de Huecos en el Espesor

T. P. Esp. = Tamaño Medio de Partículas “*Stacks*” de Arcilla en el Espesor.

Comparando las Tablas 14 y 15 se observa para el caso de diclorometano un rango de tamaños de partículas entre 800 y 2100 nm. mientras que para el caso de la mezcla de solventes el rango fue de 89 a 529 nm. Se espera que si los aglomerados son de menor tamaño las propiedades mecánicas sean mejores.

Se observó que los menores tamaños de partícula se obtuvieron, para el caso de la mezcla de solventes, a 15 y 20 minutos en ultrasonido, los cuales fueron los tiempos de mayor valor de módulo y de la optimización de las propiedades mecánicas respectivamente.

Se debe tener en cuenta que el estudio de *SEM* no determina el grado de exfoliación de la arcilla ya que la existencia de partículas de mayor o menor tamaño no indica un mayor o menor número de estratos apilados por partícula. La magnificación de *SEM* no permite observar láminas de arcilla intercaladas y/o exfoliadas. Para

determinar el grado de exfoliación se deben utilizar otras técnicas de caracterización como *TEM* o *AFM*.

El paso siguiente en la optimización del módulo de Young fue la variación del porcentaje en peso de arcilla utilizando el solvente y el tiempo en ultrasonido para los cuales se alcanzó el mayor valor de esta propiedad para los nanocompuestos 5C30B (diclorometano-dimetilformamida 50% v/v; 15 minutos en ultrasonido).

En la Fig. 32 se encuentran las curvas de tensión nominal-deformación nominal de los films obtenidos por *EA* con diferentes porcentajes en peso de arcilla y en las condiciones óptimas de preparación.

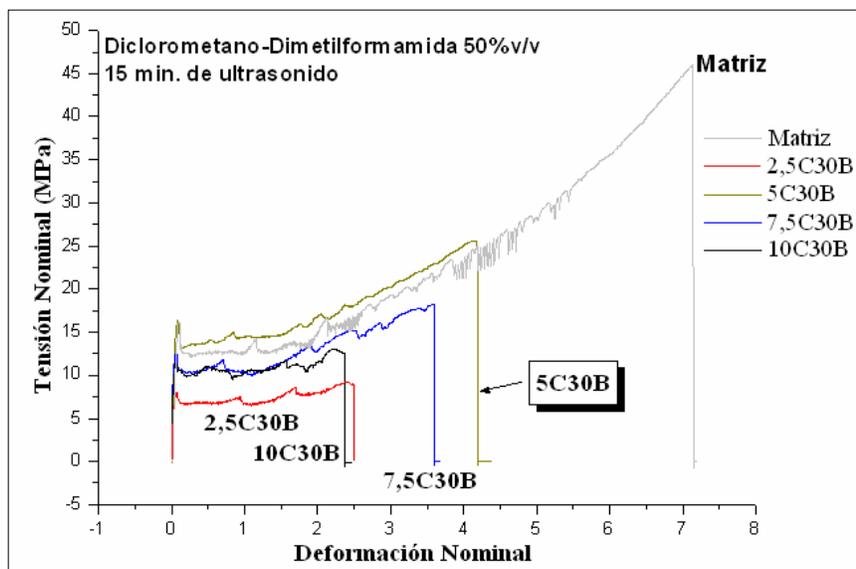


Figura 32. Curvas tensión deformación para films con diferentes porcentajes en peso de arcilla en las condiciones óptimas de preparación de nanocompuestos por medio de *EA* (diclorometano-dimetilformamida 50% v/v, 15 minutos en ultrasonido).

Se observa, de la figura anterior, que los valores de resistencia y de elongación a la rotura de los nanocompuestos 2,5C30B; 5C30B; 7,5C30B y 1030B quedaron por debajo de los correspondientes a la matriz.

En las Fig. 33 (a-c) se resumen las propiedades mecánicas de la matriz y los nanocompuestos con diferentes porcentajes en peso de arcilla. También se muestra el porcentaje de arcilla para el cuál se obtuvieron las mejores propiedades mecánicas en las condiciones óptimas de preparación por *EA*. En el anexo se encuentra la tabla con los valores de las propiedades mecánicas de estos materiales.

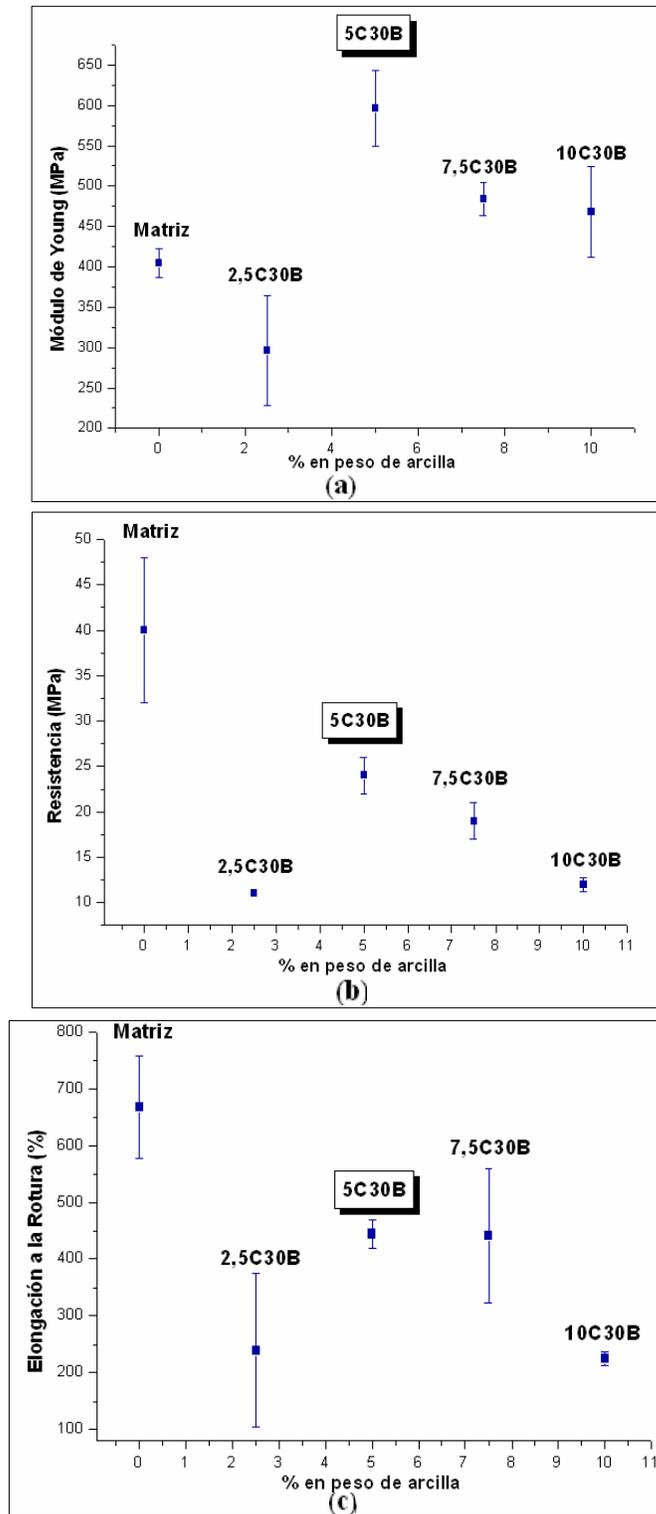


Figura 33. Propiedades mecánicas en función del porcentaje en peso de arcilla en condiciones óptimas de preparación por medio de EA (15 min. ultrasonido, diclorometano-dimetilformamida 50% v/v): (a) Módulo de Young; (b) Resistencia; (c) Elongación a la Rotura.

De la Fig. 33 a. se observa que el mayor valor de módulo se alcanzó con los nanocompuestos 5C30B. También la resistencia y elongación a la rotura resultaron superiores para este porcentaje de carga respecto a los demás nanocompuestos. Los nanocompuestos 2,5C30B presentaron un valor de módulo de Young menor que el de la matriz. Esto sólo puede suceder por la generación de defectos. Estos defectos fueron revelados mediante microscopía óptica. Previamente a la observación de las micrografías se estudió el efecto del porcentaje en peso de carga sobre la densidad picnométrica y el volumen de huecos de los films nanocompuestos.

En la Tabla 16 se pueden ver los valores de densidad picnométrica de films con diferentes porcentajes en peso de arcilla en las condiciones óptimas de preparación por EA.

Tabla 16. Densidad picnométrica de films obtenidos por EA (15 min. ultrasonido, diclorometano-dimetilformamida al 50% v/v) para diferentes porcentajes en peso de arcilla.

Material	Densidad Picnométrica (gr/cm ³)
Matriz	0,999
2,5C30B	0,999
5C30B	0,999
7,5C30B	0,999
10C30B	0,999

En la Fig. 34 se encuentran los valores de volumen de huecos (ec. 3, $\rho_f = 1.98\text{gr/cm}^3$ [42]) en función del porcentaje en peso de arcilla para los mismos materiales de la Tabla 16.

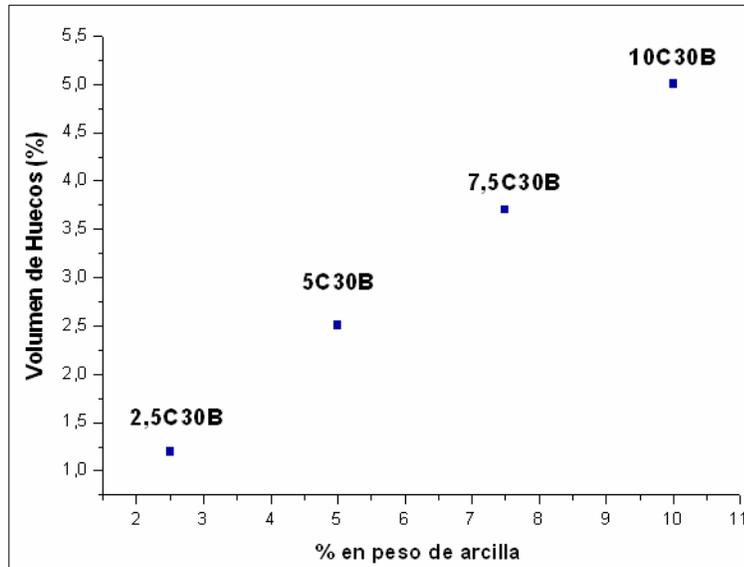


Figura 34. Efecto del porcentaje en peso de arcilla en el volumen de huecos obtenido por picnometría (ec. 3, $\rho_f = 1.98\text{gr/cm}^3$ [42]) para films obtenidos en condiciones óptimas de preparación por EA (15 min. ultrasonido, diclorometano-dimetilformamida al 50% v/v).

Se pudo observar un aumento lineal del volumen de huecos obtenido por picnometría con el porcentaje en peso de arcilla que puede ajustarse según la ecuación 4:

$$V_h = 0.504 * \%_{\text{arcilla}} \quad (4)$$

Se hubiese esperado un mayor volumen de defectos para los nanocompuestos 2,5C30B ya que el valor de módulo de este fue menor que el correspondiente a la matriz, pero no sucedió. Como se dijo anteriormente, el volumen de huecos obtenido por esta técnica no tiene en cuenta los huecos cerrados por lo que se debe completar este estudio con microscopía. Igualmente la diferencia en el volumen de huecos es muy pequeña por lo que no se le puede adjudicar el hecho de que para los nanocompuestos 2,5C30B se haya obtenido un menor valor de módulo que para la matriz.

Las Fig. 35 (a-e) muestran las micrografías de microscopía óptica de la superficie de evaporación de films con diferentes porcentajes en peso de arcilla en las condiciones óptimas de preparación por EA.

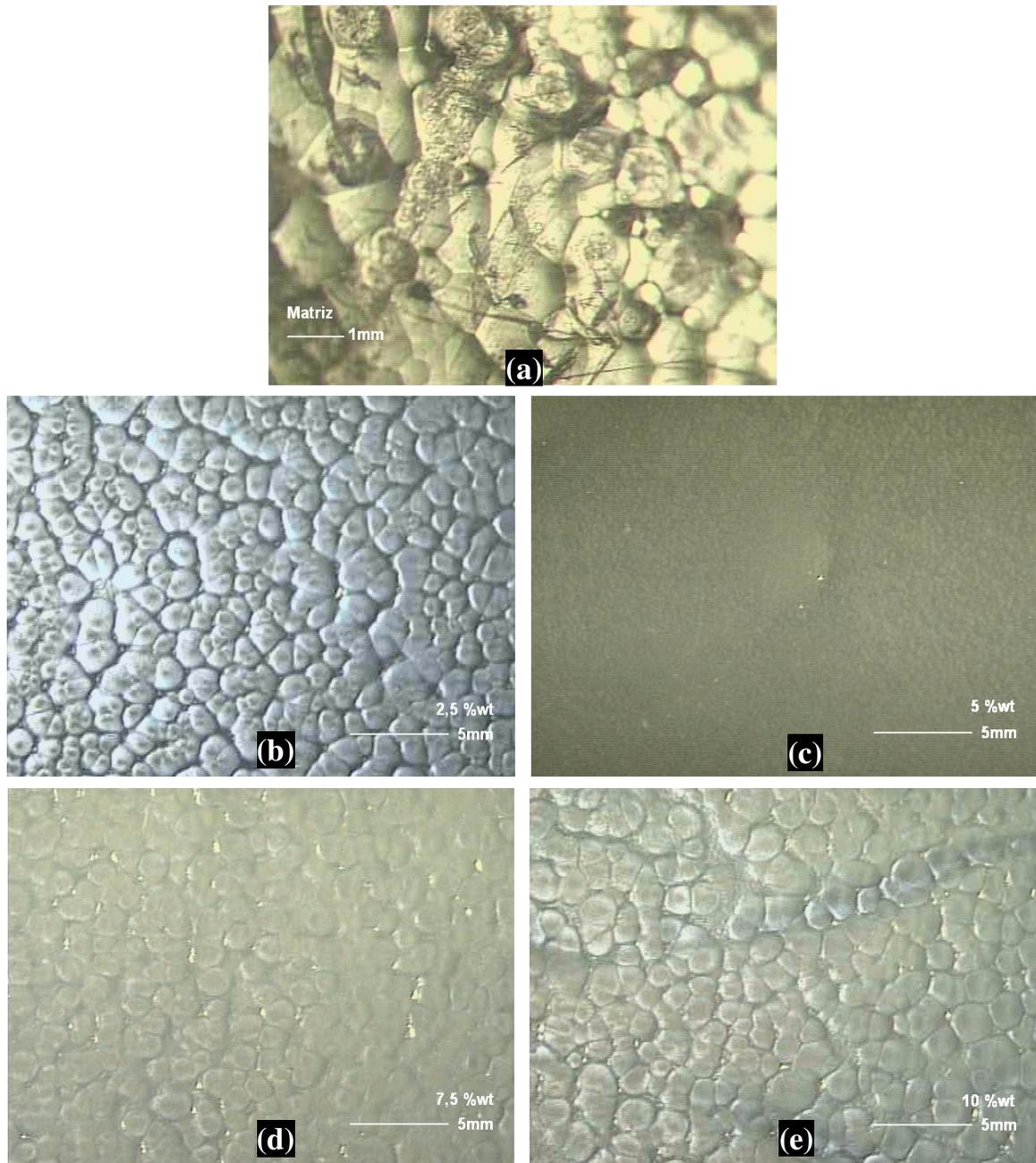


Figura 35. Microscopía óptica mostrando el efecto del porcentaje en peso de arcilla sobre la morfología de la superficie de evaporación de films obtenidos en condiciones óptimas de preparación por *EA* (15 min. ultrasonido, diclorometano-dimetilformamida al 50% v/v): (a) matriz; (b) 2,5C30B; (c) 5C30B; (d) 7,5C30B; (e) 10C30B.

Se puede ver que la morfología de la superficie para el caso de los nanocompuestos 7,5C30B y 10C30B fue similar a la de la matriz mostrando granos de polímero bien unidos sin defectos alrededor de ellos. No sucedió así para el caso de los

nanocompuestos 2,5C30B ya que se distinguió una superficie más irregular, una unión más pobre entre granos y la presencia de defectos en forma de huecos alrededor de ellos. Estos defectos fueron los responsables de la disminución en el módulo de Young de los nanocompuestos 2,5C30B respecto a la matriz.

En los nanocompuestos 5C30B se observaron granos más pequeños y una superficie menos irregular que en los demás casos. Esta morfología libre de defectos, acompañado del estudio del grado de exfoliación de la arcilla, pudo ser la causa de la obtención del mayor valor de módulo.

En la Fig. 36 se muestran las curvas de flujo de calor de films con diferentes porcentajes en peso de arcilla en las condiciones óptimas de preparación por EA.

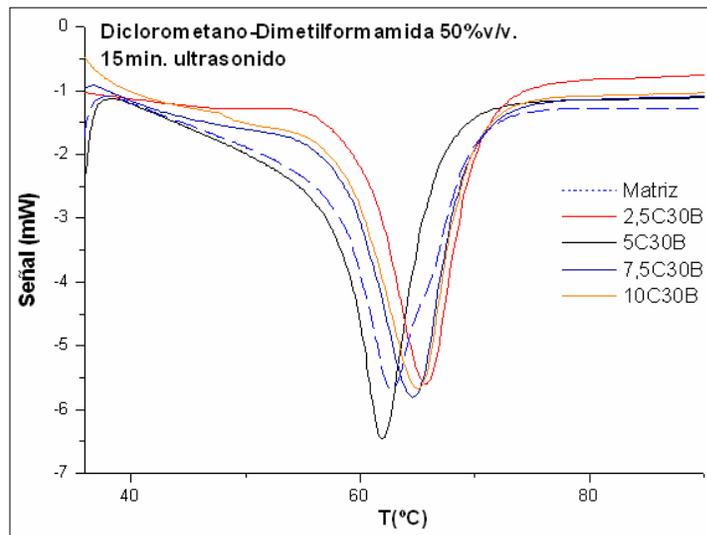


Figura 36. Curvas de flujo de calor de films obtenidos por EA a 15 min. en ultrasonido con diclorometano-dimetilformamida al 50% v/v.

Se puede observar un corrimiento del pico de fusión desde 62.7°C en el caso de la matriz a 65.7, 64.7 y 65°C para los nanocompuestos 2,5C30B; 7,5C30B y 10C30B respectivamente. Para los nanocompuestos 5C30B el pico de fusión se corrió hacia menores temperaturas, de 62.7°C para la matriz a 61.7°C.

La Tabla 17 muestra la variación del calor de fusión y del porcentaje de cristalinidad con el contenido de arcilla.

Tabla 17. Efecto del porcentaje en peso de arcilla en la cristalinidad, calculada a partir de DSC, de films obtenidos por EA a 15 min. en ultrasonido con diclorometano-dimetilformamida al 50% v/v.

Material	ΔH_f (J/gr.)	X_{cr} (%)*
Matriz	81,85	58
2,5C30B	77,06	56
5C30B	84,86	63
7,5C30B	79,28	60
10C30B	79,67	62

* $\Delta H_{fusión}$ PCL 100% cristalino =142 J/gr. [52].

Se observa, de la Tabla 17, un aumento de la cristalinidad para los nanocompuestos 5C30B; 7,5C30B y 10C30B respecto a la matriz. Este es uno de los fenómenos que llevan a mayores valores de módulo y resistencia respecto a los nanocompuestos 2,5C30B cuya cristalinidad, módulo y resistencia resultaron ser menores que los de la matriz. Igualmente la poca diferencia hace que este no sea un parámetro determinante de las propiedades mecánicas frente a los defectos observados.

En la Fig. 37 se muestra el espectro de difracción de Rayos X de la arcilla y de los nanocompuestos con diferentes porcentajes en peso de arcilla obtenidos por EA en las condiciones óptimas de preparación.

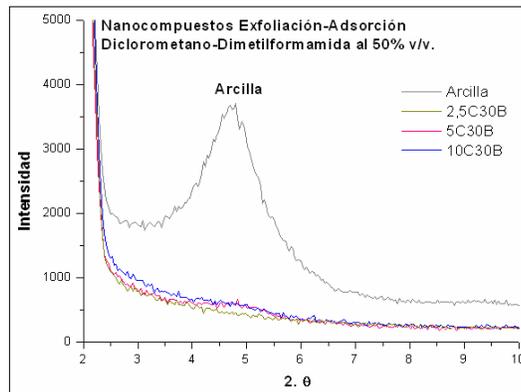


Figura 37. Patrón de difracción para nanocompuestos de diferentes porcentajes en peso de arcilla obtenidos por EA en las condiciones óptimas de preparación.

Se observa un ensanchamiento y un corrimiento hacia menores ángulos (2θ) del pico de difracción 001. Se deduce por lo tanto que, nuevamente, se obtuvieron nanocompuestos de estructura mixta: intercalada y exfoliada, para todos los porcentajes en peso de arcilla estudiados

En las Fig. 38 (a-f) se muestran las micrografías de *SEM* correspondientes a films de diferentes porcentajes en peso de arcilla preparados en las condiciones óptimas de la técnica de *EA*.

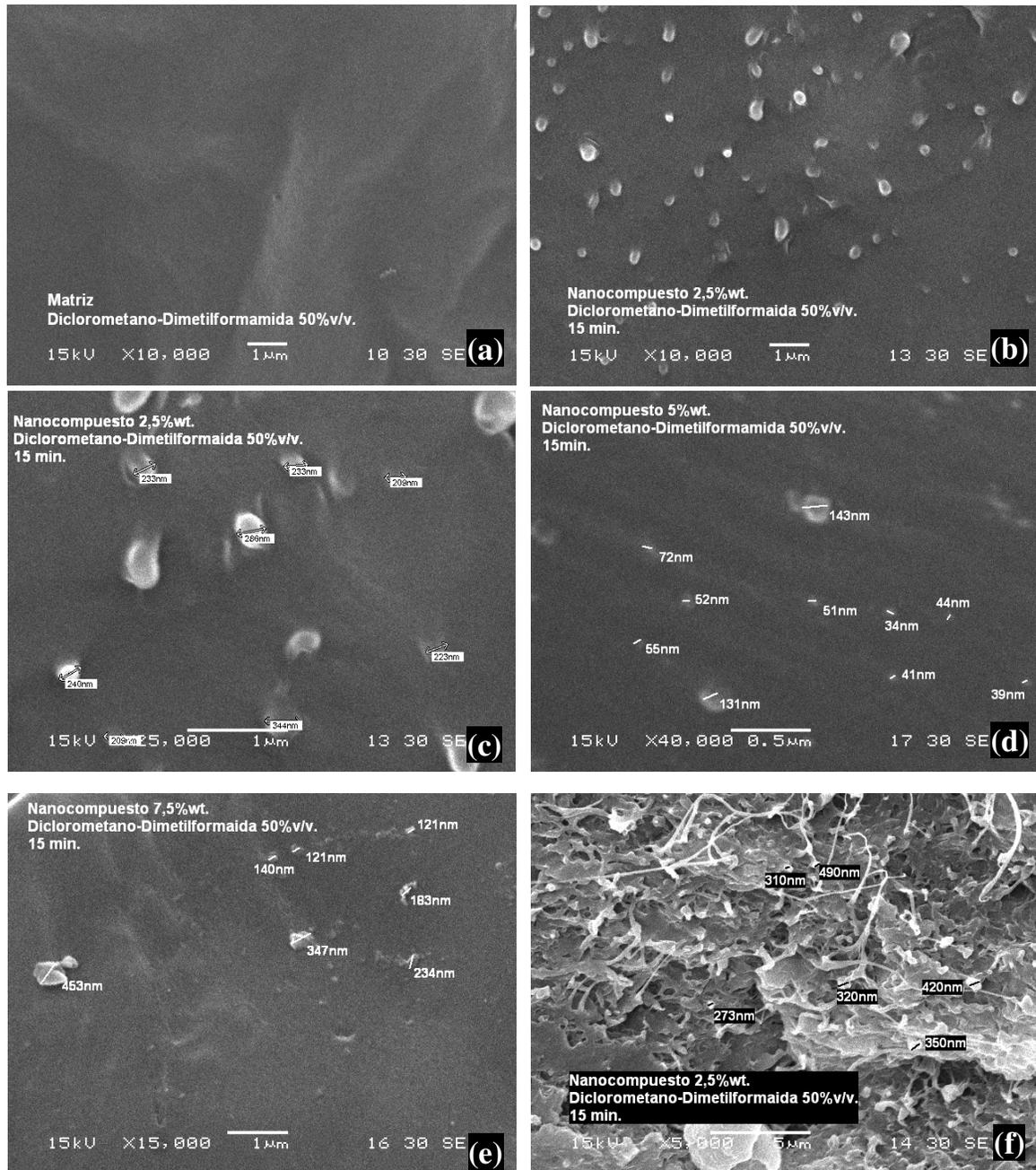


Figura 38. Micrografías *SEM* de films obtenidos por *EA* a 15 min. en ultrasonido con diclorometano-dimetilformamida al 50% v/v: (a) matriz; (b) 2,5C30B; (c) 2,5C30B; (d) 5C30B; (e) 7,5C30B; (f) 10C30B.

En estas micrografías de SEM se observaron partículas de arcilla en todos los nanocompuestos pero de diferente tamaño. Los mismos pueden verse en la Tabla 18.

Tabla 18. Efecto de la cantidad de carga en el tamaño de partículas de arcilla de films obtenidos por EA con la mezcla de solventes a 15 min. en ultrasonido.

Material	T. P.Esp. (nm)
Matriz	0
2,5C30B	252
5C30B	89
7,5C30B	229
10C30B	389

donde;

T. P. Esp. = Tamaño Medio de Partículas “Stacks” de Arcilla en el Espesor

El menor tamaño de partículas de arcilla se obtuvo para los nanocompuestos 5C30B. Si bien esta técnica no demuestra el grado de exfoliación, el hecho de estar en presencia de aglomerados de menor tamaño es un parámetro adicional, junto con la superficie libre de defectos y el mayor porcentaje de cristalinidad, para obtener las mejores propiedades mecánicas. Los nanocompuestos 2,5C30B y 10C30B son los que presentaron los mayores tamaños de partículas de arcilla. Este fenómeno correspondió con la obtención de las propiedades mecánicas más pobres. Aún así todos los tamaños de partícula quedaron por debajo de los correspondientes a los obtenidos utilizando diclorometano como solvente. En el caso de los nanocompuestos 2,5C30B también se sumó la contribución de los defectos observados en la superficie (Fig. 35) y este fue el caso en el que el módulo resultó menor al de la matriz. Cabe aclarar que aunque se formen aglomerados de arcilla no debería obtenerse un valor menor de módulo en el material compuesto respecto al de la matriz sin la presencia de defectos o degradación ya que las partículas de refuerzo son más rígidas que ésta y simplemente por la regla de las mezclas se supone un valor de módulo mayor.

2.2 Caracterización de nanocompuestos obtenidos por intercalación en fundido seguido de moldeo por compresión (IFMC)

En la Fig. 39 se muestran las curvas de tensión nominal deformación nominal de la matriz y los nanocompuestos obtenidos por medio de IFMC.

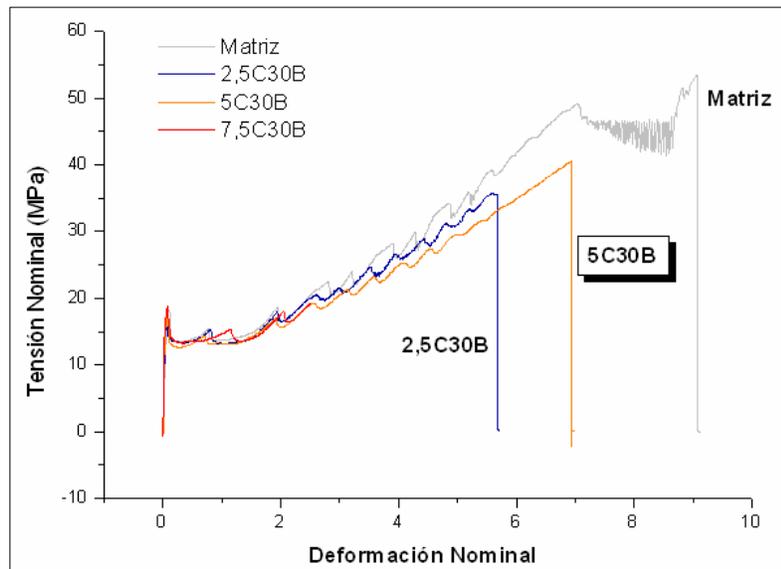


Figura 39. Curvas tensión deformación de la matriz y los nanocompuestos PCL/Cloisite 30B obtenidos por IFMC.

Nuevamente todos los valores de resistencia y elongación a la rotura de los nanocompuestos fueron menores que los correspondientes a la matriz.

En las Fig. 40 (a-c) se resumen las propiedades mecánicas de los films obtenidos mediante IFMC en función del porcentaje en peso de arcilla. En el anexo se encuentra la tabla con estas propiedades.

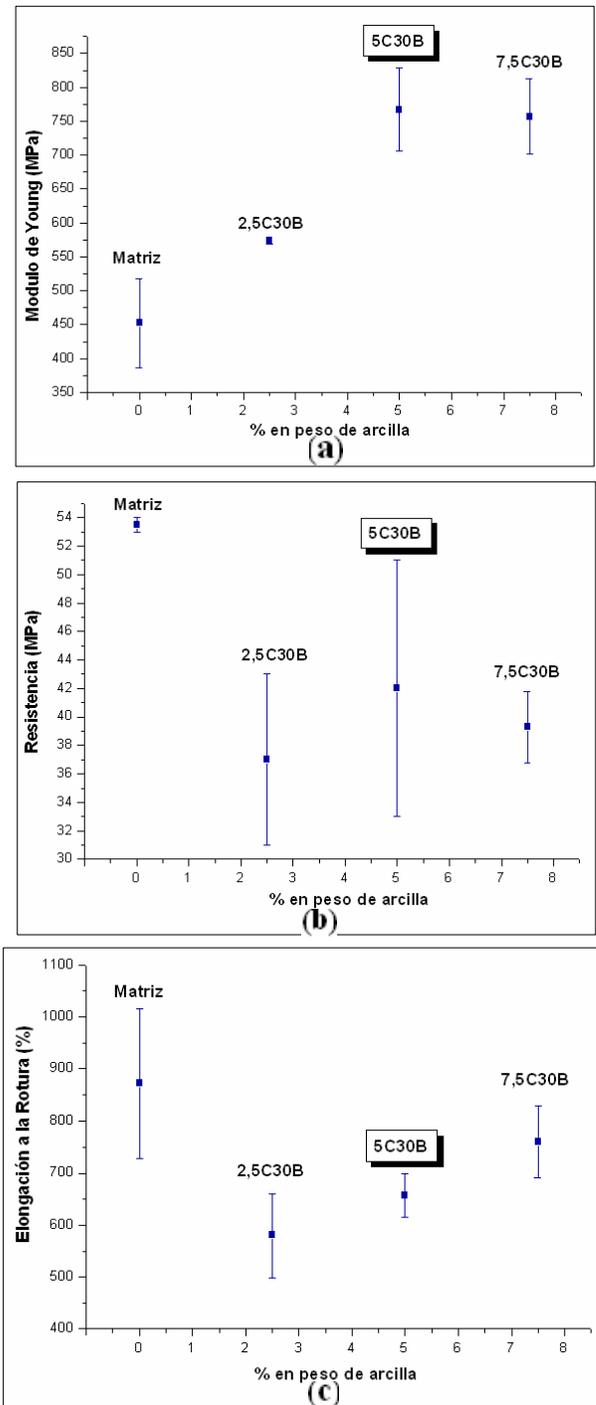


Figura 40. Propiedades mecánicas en función del contenido de arcilla para films obtenidos por IFMC: (a) Módulo de Young; (b) Resistencia; (c) Elongación a la Rotura.

De la Fig. 40 a. se ve que el mayor valor de módulo se alcanzó con los nanocompuestos 5C30B, el cuál resultó ser un 70% mayor al de la matriz. Por otro lado, la resistencia fue un 21% menor y la elongación a la rotura un 24% menor. Este fue el mejor conjunto de propiedades mecánicas obtenido por esta técnica combinando buena rigidez con resistencia y ductilidad. Los nanocompuestos 7,5C30B también presentaron un gran aumento en el módulo de Young (67%) manteniendo buena resistencia (27% menor) y ductilidad (12% menor) respecto a los de la matriz.

Cabe destacar que con este procesamiento en todos los casos se logró mejorar el módulo respecto al valor de la matriz. Como se explicó anteriormente, no sucedió lo mismo con *EA*.

Siguiendo los análisis anteriores, se estudió la densidad picnométrica y el porcentaje de huecos (ec. 3, $\rho_f = 1.98 \text{ gr/cm}^3$ [42]) en función de la cantidad de arcilla de los films obtenidos por *IFMC*. Los resultados se muestran en la Tabla 19 y en la Fig. 41.

Tabla 19. Densidad picnométrica de films obtenidos por *IFMC* para diferentes porcentajes en peso de arcilla.

Material	Densidad Picnométrica (gr/cm^3)
Matriz	0,999
2,5C30B	0,999
5C30B	0,999
7,5C30B	0,999
10C30B	0,999

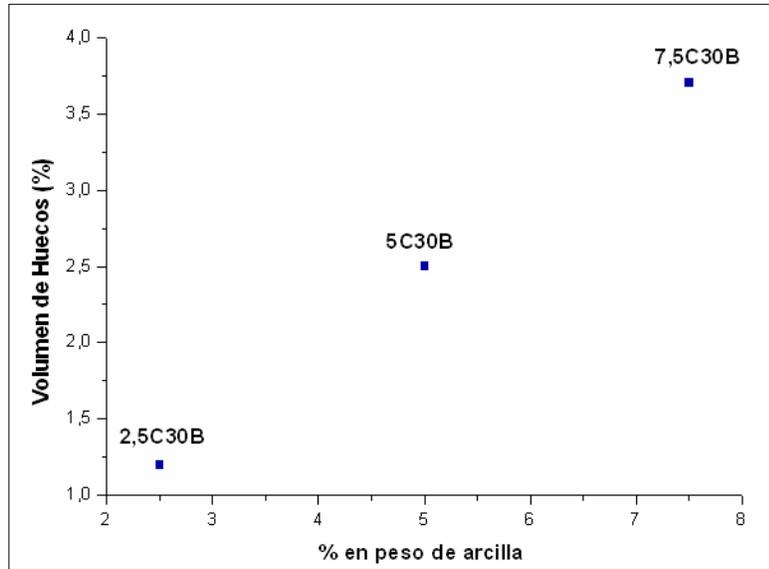


Figura 41. Efecto del porcentaje en peso de arcilla de nanocompuestos obtenidos por *IFMC* en el volumen de huecos obtenido por picnometría.

Se observó de la figura anterior un aumento lineal del volumen de huecos con el porcentaje en peso de arcilla que puede ajustarse según la ecuación 5:

$$V_h = 0.5 * \%_{arcilla} \quad (5)$$

Nuevamente se obtuvo el menor valor de volumen de huecos para el caso en el que las propiedades mecánicas fueron más pobres (Fig. 41). De esto se dedujo que la influencia de los huecos determinados por picnometría no es relevante en las propiedades mecánicas de estos nanocompuestos y que otras técnicas de caracterización tales como *DRX*, *MO*, *SEM*, *TEM* y *AFM* son más importantes en la determinación de la morfología de este tipo de materiales la cual se encuentra estrechamente relacionada con las propiedades mecánicas.

Luego, se estudió la superficie de los films obtenidos por *IFMC* utilizando microscopía óptica. Las micrografías obtenidas se muestran en las Fig. 42 (a-d).

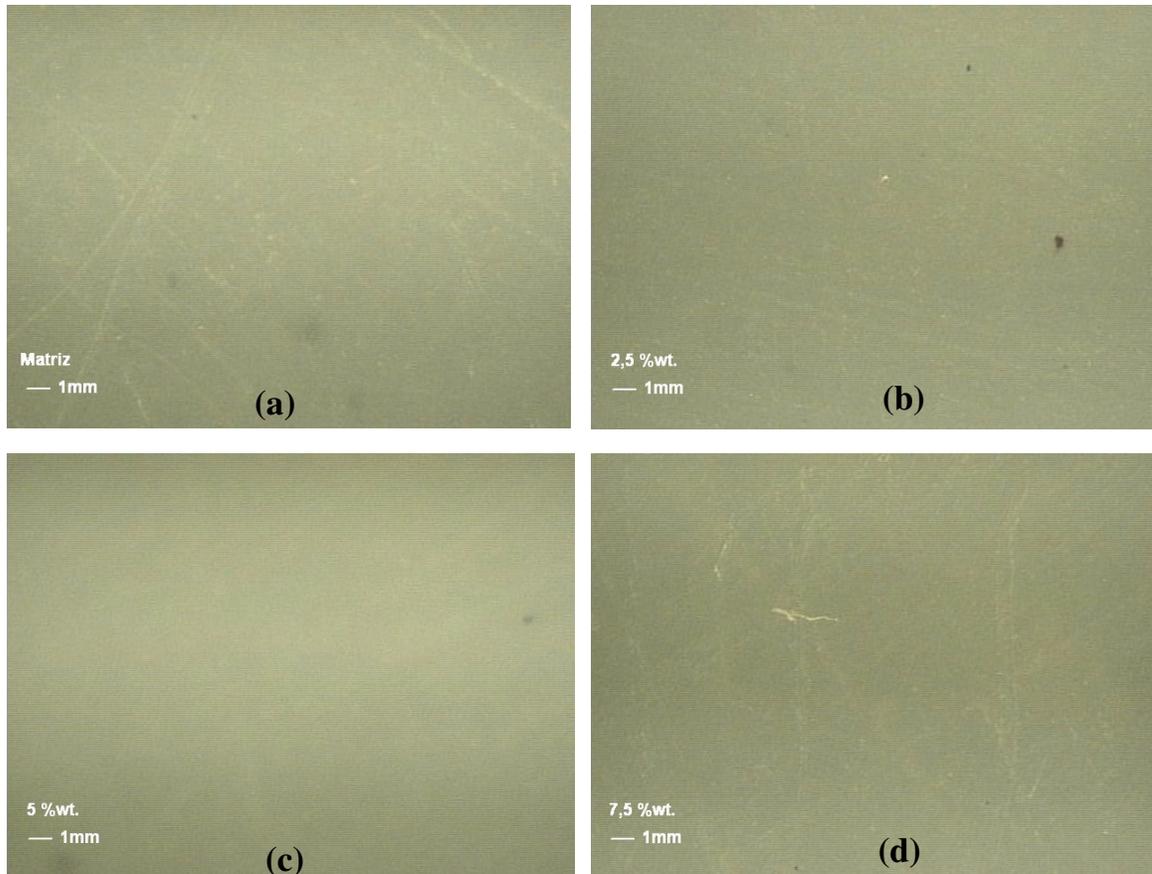


Figura 42. Microscopía óptica de los films obtenidos por *IFMC* con diferentes porcentajes en peso de arcilla: (a) matriz; (b) 2,5C30B; (c) 5C30B; (d) 7,5C30B.

Se puede observar, para los films obtenidos por *IFMC*, la ausencia de defectos en la superficie de los films mediante microscopía óptica. Este resultado era esperable ya que durante este tipo de procesamiento no hay evolución de gases en la superficie, como sucede con *EA*, por no utilizarse solventes.

El porcentaje de cristalinidad de la matriz y de los nanocompuestos fue obtenido a partir de ensayos por DSC (Fig. 43). Los valores se resumen en la Tabla 20.

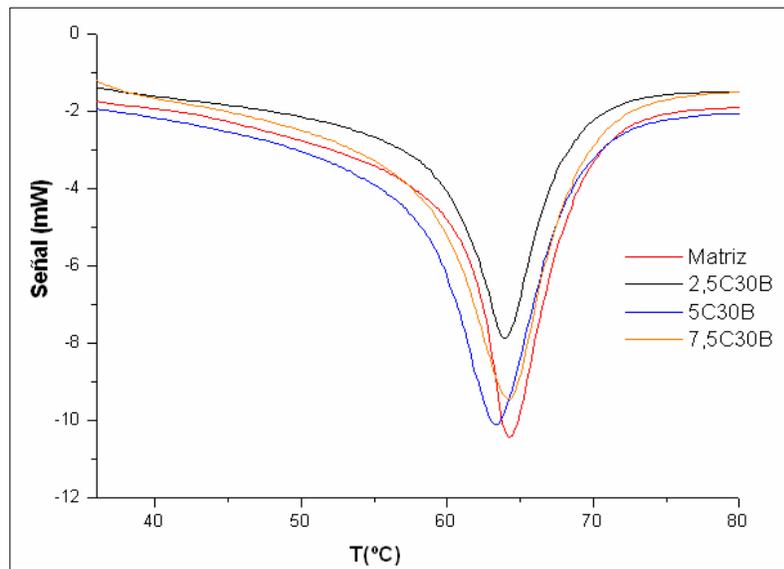


Figura 43. Curvas de flujo de calor de films obtenidos por *IFMC* para diferentes porcentajes en peso de refuerzo.

Tabla 20. Efecto del porcentaje en peso de arcilla en la cristalinidad de films obtenidos por *IFMC*.

Material	ΔH_f (J/gr.)	X_{cr} (%)*
Matriz	81,11	57
2,5C30B	89,20	64
5C30B	74,34	55
7,5C30B	71,59	55

* $\Delta H_{fusión}$ PCL 100% cristalino =142 J/gr. [52].

El mayor porcentaje de cristalinidad se alcanzó con los nanocompuestos 2,5C30B, mientras que con los nanocompuestos 5C30B y 7,5C30B los valores fueron menores a los de la matriz correspondiente. Esto no fue acorde con los valores de módulo y resistencia obtenidos (Fig. 40) ya que estos fueron mayores para los nanocompuestos 5C30B y 7,5C30B respecto a los 2,5C30B. Igualmente las diferencias son muy pequeñas como para extraer conclusiones.

Debido a que no se observaron defectos en la superficie, se deduce que en este caso el grado de dispersión de la arcilla entre las cadenas de polímero es el factor determinante en las propiedades mecánicas finales. Por esto se realizó el *DRX* de estos materiales que se muestra en la Fig. 44.

Con respecto a la posición del pico de fusión (Fig. 43), sólo se observó un pequeño corrimiento hacia menores temperaturas para los nanocompuestos 5C30B respecto a la matriz: 64,4°C para la matriz; 63,2°C para 5C30B.

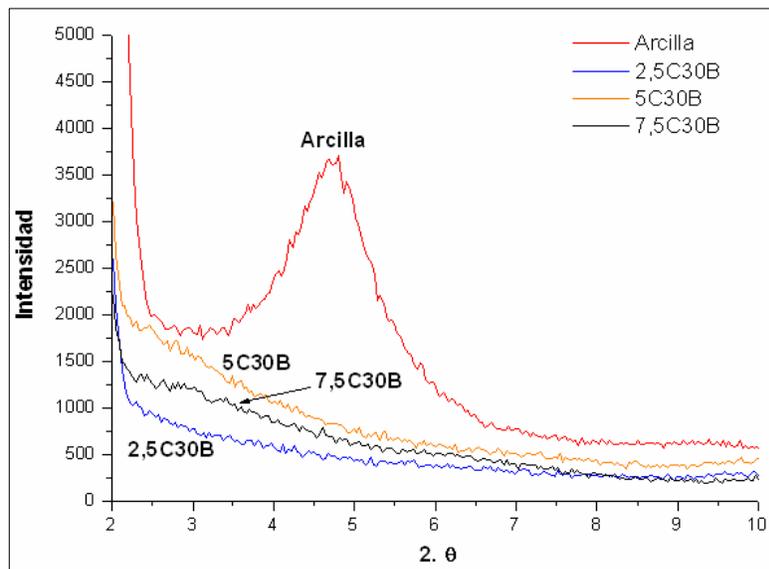


Figura 44. Patrones de difracción de films obtenidos por *IFMC* con diferentes porcentajes en peso de arcilla.

La figura anterior demuestra que estamos en presencia de una estructura exfoliada e intercalada a la vez debido a que el pico de difracción correspondiente al plano 001 se ensancha pero no desaparece completamente. Por lo tanto, como sucedió con la técnica de *EA*, se obtuvieron nanocompuestos pero con una estructura mixta: exfoliada/intercalada.

Para completar estos estudios, se tomaron micrográficas *SEM* del espesor de las probetas las cuales se muestran en las Fig. 45 (a-d).

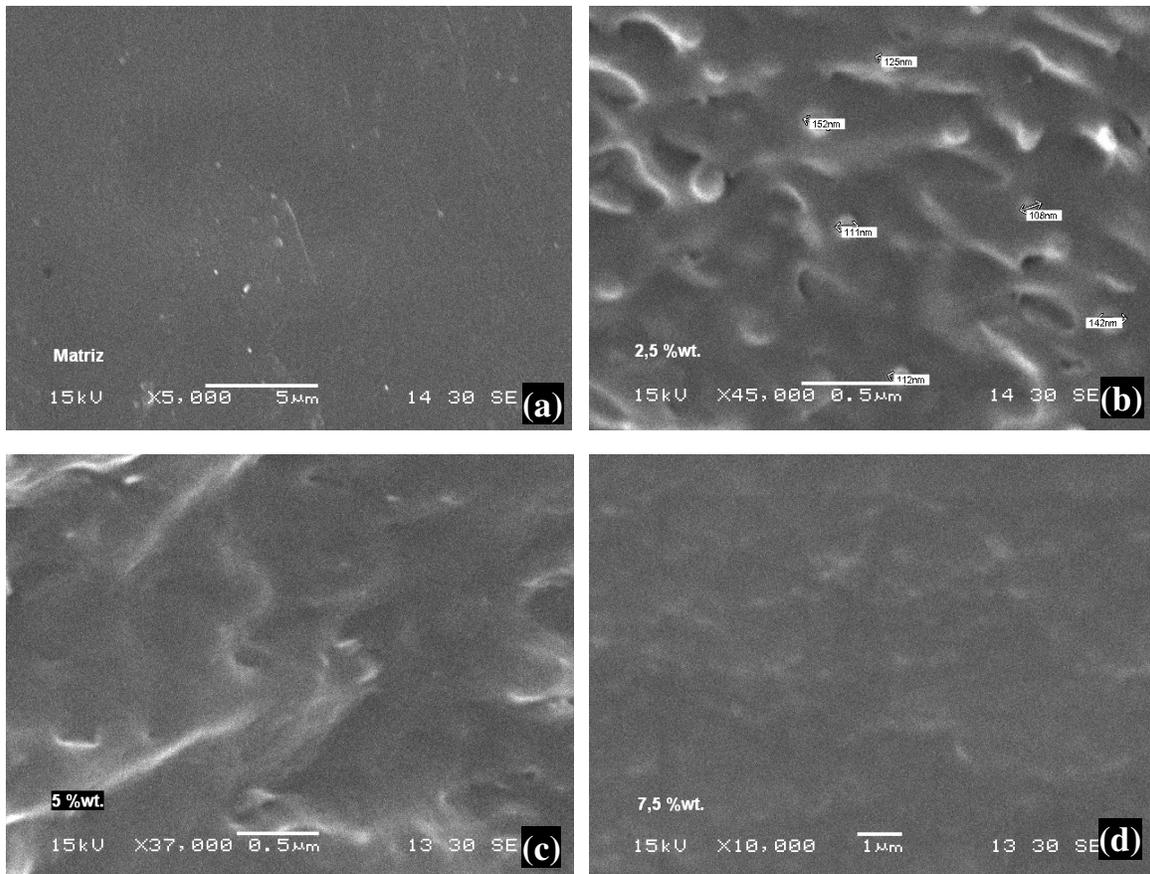


Figura 45. Micrografías SEM de films obtenidos por IFMC con diferentes porcentajes en peso de arcilla: (a) matriz; (b) 2,5C30B; (c) 5C30B; (d) 7,5C30B.

Del análisis de estas micrografías se obtuvo el tamaño medio de partículas de arcilla (Tabla 21).

Tabla 18. Efecto del porcentaje en peso de carga en el tamaño de partículas de arcilla de films obtenidos por IFMC.

Material	T. P.Esp. (nm)
Matriz	0
2,5C30B	143
5C30B	0
7,5C30B	0

donde;

T. P. Esp. = Tamaño Medio de Partículas “Stacks” de Arcilla en el Espesor

Mediante el análisis de *SEM* (Fig. 45) no se observaron partículas de arcilla para los nanocompuestos 5C30B y 7,5C30B. Sí se vieron aglomerados de arcilla para el caso de los nanocompuestos 2,5C30B. No se hubiese esperado este comportamiento ya que se supone que la tendencia a la aglomeración, debido a la interacción entre las partículas, es mayor a mayor porcentaje en peso de carga.

Este fenómeno se vio reflejado en los valores de las propiedades mecánicas, ya que con los nanocompuestos 5C30B y 7,5C30B se obtuvieron las mejores propiedades. Igualmente se notaron diferencias entre las micrografías de *SEM* de los nanocompuestos 5 y 7,5C30B y la matriz pero no se logró visualizar si realmente eran aglomerados de arcilla como se observó claramente en el caso de los nanocompuestos 2,5C30B, y si lo fueron el tamaño fue menor al que puede ser analizado por esta técnica.

Hasta este punto, con los dos métodos de obtención de nanocompuestos estudiados, se obtuvieron menores valores de resistencia y elongación a la rotura para los nanocompuestos respecto a las matrices correspondientes. Dejando de lado los casos donde la aparición de defectos causó el detrimento de estas propiedades, y en algunos casos también en el módulo de Young, hay otros fenómenos que pueden ser los responsables de este comportamiento.

En ningún caso se lograron obtener nanocompuestos totalmente exfoliados y por lo tanto, como se analizó por *SEM*, se observaron aglomerados de partículas de arcilla. Estas partículas pueden estar inmovilizando las cadenas poliméricas disminuyendo la ductilidad del polímero y por lo tanto disminuyendo los valores de elongación a la rotura respecto a la matriz correspondiente [53].

La causa de la disminución de la resistencia a la tracción en todos los nanocompuestos se puede adjudicar a una mala interacción polímero-superficie. Debido a que se obtuvieron nanocompuestos de estructura intercalada/exfoliada, se supone que las interacciones surfactante-polímero y superficie-surfactante fueron buenas, pero la presencia de aglomerados en las micrografías de *SEM* evidencian la mala interacción polímero-superficie. Este comportamiento es esperado debido a que la *PCL* es hidrofóbica y la arcilla utilizada tiene cierto carácter polar. El mezclado producido con el sonicado, en el caso de *EA*, y las tensiones de corte inducidas con el mezclador, en el caso de intercalación en fundido, lograron superar la mala interacción polímero-superficie llevando a la formación de nanocompuestos con un buen grado de dispersión.

Aún así, otros efectos fueron responsables de empeorar las propiedades mecánicas. La evaporación de los solventes en *EA* introdujo defectos importantes por lo que no se puede, mediante esta técnica, aprovechar al máximo el tipo de estructura obtenida. Por otro lado, luego de procesar los nanocompuestos mediante intercalación en fundido, se formaron films mediante moldeo por compresión elevando la temperatura por encima de la de fusión del polímero. Por otro lado, como se explicó en la introducción, cuando las interacciones surfactante-polímero y superficie-surfactante son buenas pero la interacción polímero-superficie es mala, se puede obtener una buena dispersión de las partículas con tensiones de corte durante el procesamiento, pero la mezcla permanece inestable. De esta manera, aumentando la temperatura por encima de la de fusión del polímero, se produce una reaglomeración parcial de las partículas de arcilla.

2.3 Comparación entre las técnicas de exfoliación adsorción (EA) e intercalación en fundido seguido de moldeo por compresión moldeo por compresión (IFMC)

Esta sección tiene como fin establecer comparaciones entre los nanocompuestos que presentaron las mejores propiedades mecánicas para cada técnica estudiada. En la Fig. 46 se puede ver la comparación de las propiedades mecánicas de los mejores nanocompuestos obtenidos por cada método de obtención de nanocompuestos. En el anexo se encuentra la tabla con los valores de estas propiedades.

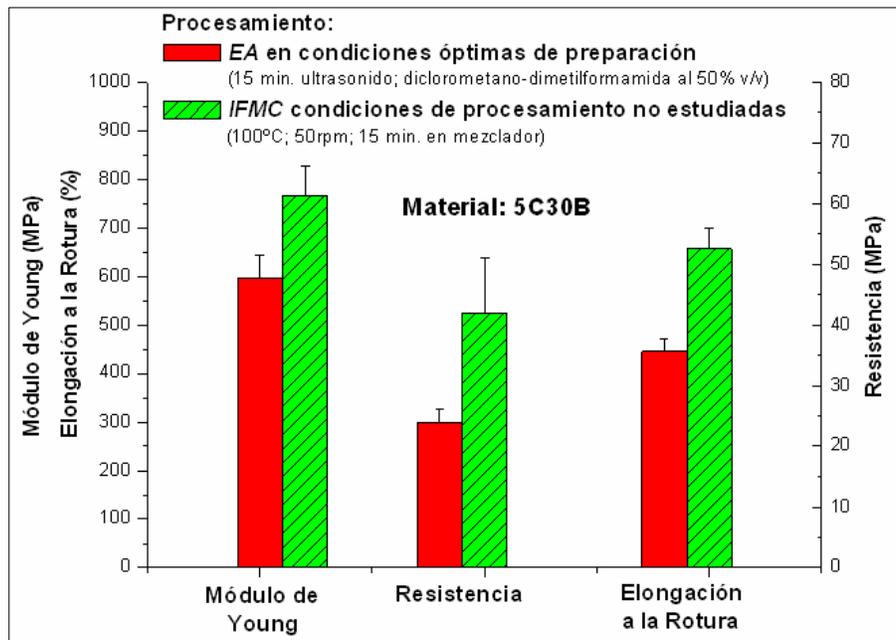


Figura 46. Comparación de las mejores propiedades mecánicas de nanocompuestos obtenidos por EA e IFMC.

Como se dijo en la sección 3.2, no se buscaron las condiciones óptimas de procesamiento por IF. Esto se debe a que el propósito de este trabajo fue tratar de igualar o superar las propiedades obtenidas por EA, ya que se supone que el grado de exfoliación de la arcilla debería ser mayor en este caso por la presencia del solvente encargado de aumentar la distancia entre estratos y de disolver al polímero. De esta manera se espera que el polímero pueda intercalarse más fácilmente entre los estratos logrando un mayor grado de exfoliación y por lo tanto mejores propiedades mecánicas. El problema de esta técnica es que no es reproducible a escala industrial, por lo que el objetivo de este trabajo fue obtener propiedades mecánicas similares utilizando un

procesamiento aplicable industrialmente. En nuestro caso no fue necesario buscar las propiedades óptimas por *IF* ya que con el primer set de parámetros, modificando sólo la cantidad de carga, se lograron mejorar las propiedades mecánicas respecto a las mejores obtenidas por *EA*. En un trabajo futuro se podría estudiar el efecto del tiempo y velocidad de mezclado y la temperatura del fundido sobre la morfología y las propiedades mecánicas finales de los nanocompuestos obtenidos por *IFMC*.

Como se dijo anteriormente, el objetivo del trabajo fue obtener iguales o mejores propiedades mecánicas por *IFMC* respecto a *EA*, pero no se habló del grado de aumento de estas propiedades respecto a las matrices correspondientes. Esto es importante ya que el hecho de que el valor de módulo del mejor nanocompuesto obtenido por *IFMC* sea mayor al del mejor por *EA*, no quiere decir que la efectividad de este procesamiento en la obtención de nanocompuestos sea mejor. Es importante aclarar que el módulo de la matriz por *EA* puede ser menor por la aparición de defectos durante la evaporación del solvente. Por lo tanto, es importante analizar el porcentaje de aumento del módulo respecto a la matriz.

En la Fig. 47 se comparan los valores de módulo de Young de las matrices y de los mejores nanocompuestos obtenidos por cada técnica.

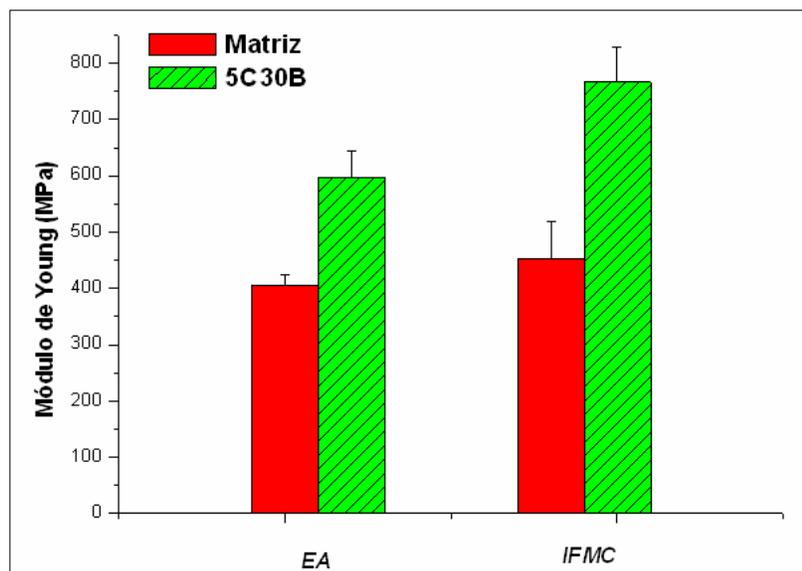


Figura 47. Módulo de Young de las matrices y de los mejores nanocompuestos obtenidos por cada técnica.

Se observa en la figura anterior que los valores de módulo de Young de las matrices fueron similares para ambas técnicas pero el mejor nanocompuesto obtenido por *IFMC* presentó un valor de módulo de Young considerablemente mayor que el correspondiente a *EA*. Con estos valores se construyó la Tabla 19 en la cuál se presentan los porcentajes de aumento o disminución de las propiedades mecánicas de los mejores nanocompuestos respecto a las matrices correspondientes.

Tabla 19. Porcentaje de aumento o disminución de las propiedades mecánicas de los mejores nanocompuestos respecto a las matrices correspondientes a cada técnica de preparación.

Técnica	Módulo de Young	Resistencia	Elongación a la Ruptura
	$\frac{E - E_m}{E_m} \cdot 100$ (%)	$\frac{\sigma - \sigma_m}{\sigma_m} \cdot 100$ (%)	$\frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon_m} \cdot 100$ (%)
<i>EA</i>	+47 %	- 40 %	- 33 %
<i>IFMC</i>	+70 %	-21 %	- 24 %

m está referido a las propiedades de la matriz

El aumento de las propiedades mecánicas en el caso de nanocompuestos está relacionado con la dispersión de las plateletas de arcilla en el polímero, que depende fundamentalmente de la interacción entre los dos componentes y la técnica de procesamiento [54]. Ha sido probado que la intercalación en fundido es una técnica excelente para la obtención de nanocompuestos con altas propiedades mecánicas comparadas con las del polímero puro [55]. Cuando la arcilla se mezcla con el polímero fundido, las plateletas de arcilla se separan unas de otras por el efecto de corte en el mezclador y esto conduce a un alto grado de dispersión, siempre dependiendo de interacciones favorables entre los componentes [56].

No sólo los valores de las propiedades mecánicas para *IFMC* fueron mejores sino que también se obtuvo un mayor porcentaje de aumento del módulo y un menor porcentaje de disminución de la resistencia y de la elongación a la ruptura respecto los de la matriz (Tabla 19). De esta manera y considerando que en el mejor nanocompuesto obtenido por *EA* no se observaron defectos en la superficie de evaporación ni en la matriz correspondiente, se deduce que la técnica *IFMC* fue más eficaz en la dispersión de las partículas de arcilla, ya que las fuerzas de corte inducidas en el mezclador actuaron más efectivamente en la separación de las plateletas de arcilla que el mejor

solvente y el sonicado utilizado en *EA*. Igualmente, esto debe ser comprobado mediante técnicas de caracterización como *DRX* y *TEM*.

Las Fig. 48 (a,b) muestran las micrografías de microscopía óptica de los mejores nanocompuestos obtenidos por cada técnica de preparación.

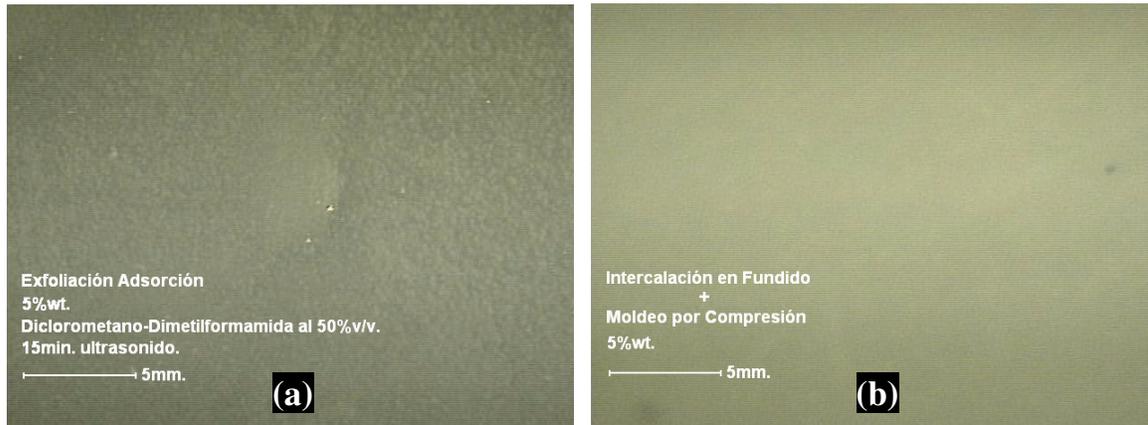


Figura 48. Microscopía óptica de los mejores nanocompuestos obtenidos por cada técnica de preparación: (a) *EA*, 5C30B, 15 min. ultrasonido, diclorometano-dimetilformamida 50% v/v; (b) *IFMC*, 5C30B, 100°C, 50 rpm.

De estas micrografías no se observaron defectos en la superficie para ninguno de los materiales. Igualmente se vieron algunas irregularidades para el film obtenido por *EA* que el correspondiente a *IFMC* no presenta.

La Fig. 49 muestra los espectros de *DRX* para la arcilla y los mejores nanocompuestos obtenidos por cada técnica de preparación. De este análisis, ya realizado anteriormente, se pudo verificar la presencia de nanocompuestos con estructura mixta: intercalada y exfoliada, para ambas técnicas.

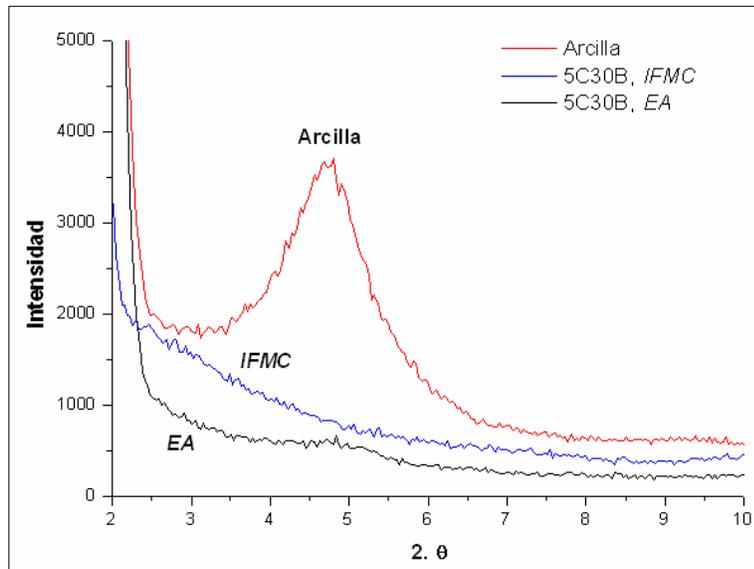


Figura 49. DRX de los mejores nanocompuestos obtenidos mediante EA e IFMC.

Las Fig. 50 (a,b) muestran las micrografías de SEM de los nanocompuestos de mejores propiedades mecánicas obtenidos por EA e IFMC.

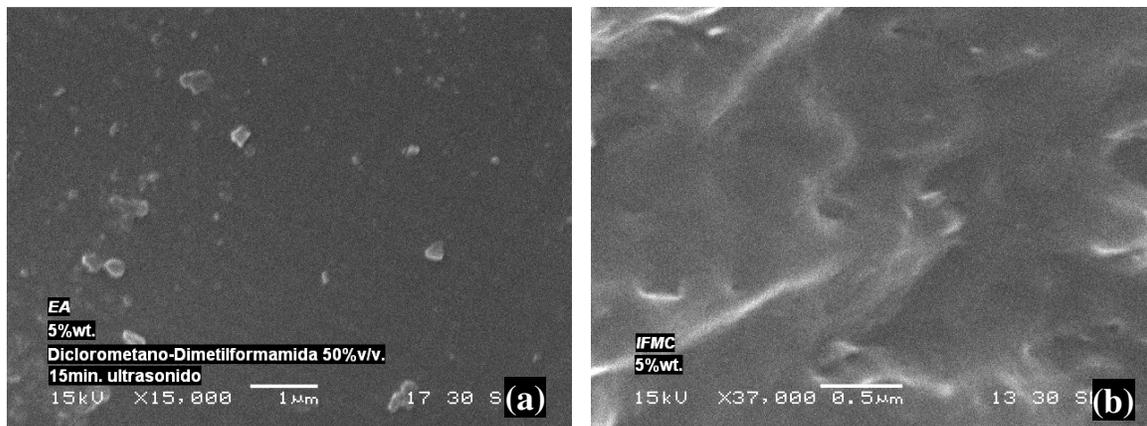


Figura 50. Micrografías de SEM de los mejores nanocompuestos obtenidos por EA e IFMC: (a) EA, 5C30B, 15 min. ultrasonido, diclorometano-dimetilformamida 50% v/v; (b) IFMC, 5C30B, 100°C, 50 r.p.m.

De la figura anterior se observó la formación de aglomerados de arcilla por la técnica *EA* mientras que para el caso de *IFMC* no se observaron estas partículas.

Como se dijo anteriormente, el hecho de haber obtenido menores valores de resistencia para todos los casos respecto a las matrices correspondientes, conduce a la idea de una interacción polímero-superficie de arcilla es mala. También se dijo que es posible obtener una buena dispersión con la ayuda de fuerzas de corte durante el procesamiento. Por lo tanto, se dedujo que en este caso las fuerzas de corte intensas introducidas por el mezclador en *IF*, el cuál es el procesamiento aplicable industrialmente, fueron predominantes en la obtención de mejores propiedades mecánicas frente al ultrasonido y al aumento de la distancia entre estratos llevada a cabo por el solvente utilizado en *EA* sumando la desventaja de que esta técnica está limitada a ser utilizada solo a escala de laboratorio. De esta manera se hace evidente la necesidad de fuerzas de corte intensas para vencer la mala interacción polímero-superficie y destruir los aglomerados formados.

Por otro lado, también se dijo que si se elevaba la temperatura por encima de la temperatura de fusión del polímero en este tipo de sistemas con mala interacción polímero-superficie, se produciría instantáneamente la reaglomeración parcial de las plateletas de arcilla. Este fue el caso de la utilización de moldeo por compresión luego de la intercalación en fundido, pero comparando los aumentos obtenidos en el módulo y la disminución en la demás propiedades para los diferentes métodos (Fig. 46 y 47), se consideró que la formación de defectos durante la evaporación de los solventes mediante *EA* tuvo un efecto más crítico sobre las propiedades mecánicas que la reaglomeración parcial en intercalación en fundido.

Resumiendo, mediante un procesamiento de aplicación industrial, *IFMC*, se obtuvieron valores de módulo, resistencia y elongación a la rotura un 27%, 75% y 48% mayores que por la técnica de utilización en laboratorio, *EA*. Además, en el caso de *IFMC*, se observaron por *SEM* partículas de arcilla de menor tamaño y por microscopía óptica una superficie totalmente libre de defectos en todos los nanocompuestos estudiados.

2.5 Modelado de propiedades mecánicas. Modelo micromecánico Halpin-Tsai.
Parámetros estructurales efectivos

Se utilizaron modelos micromecánicos en compuestos para examinar la forma en que los parámetros estructurales del nanorefuerzo (por ejemplo: forma, relación de aspecto y orientación) afectan las propiedades mecánicas. Si bien estos modelos micromecánicos no se pueden utilizar para predecir el comportamiento mecánico exacto, por lo general dan buenas correlaciones. En los modelos micromecánicos convencionales los factores importantes para describir las propiedades macroscópicas del compuesto son la fracción volumétrica de refuerzo (ϕ_f), la relación de aspecto ($\alpha=l/t$, longitud /espesor del refuerzo), la orientación del refuerzo (S) y el módulo del refuerzo (E_f). Tucker et. Al. [57] aplicaron varios modelos mecánicos para compuestos reforzados con fibras. Demostraron que la teoría de Halpin-Tsai [58-59] ofrece predicciones razonables para el módulo de compuestos. El módulo longitudinal ingenieril de Halpin Tsai se expresa en la ecuación [6]:

$$\frac{E_{11}}{E_m} = \frac{1 + 2\left(\frac{l}{t_p}\right)\eta\phi_f}{1 - \eta^* \phi_f} \quad (6)$$

donde;

$$\eta = \frac{\frac{E_f}{E_m} - 1}{\frac{E_f}{E_m} + 2\left(\frac{l}{t_p}\right)} \quad (7)$$

donde E_m es el módulo de la matriz, ϕ_f la fracción volumétrica de refuerzo, l la longitud del refuerzo y t_p el espesor del refuerzo.

Parámetros estructurales efectivos

Los modelos micromecánicos convencionales no consideran las características estructurales de la arcilla en la predicción del módulo de nanocompuestos. Estas características incluyen el grado de exfoliación, donde estratos aislados de arcilla están uniformemente dispersos en la matriz polimérica, y sistemas intercalados donde cadenas

poliméricas penetran en la distancia entre estratos que luego se apilan con una distancia entre estratos de 1-4nm. J. I. Weon y H. J. Sue. [60] definieron parámetros estructurales típicos del refuerzo por medio del número de plateletas por partícula de arcilla (n) y la distancia entre estratos (d_{001}). Estos parámetros se pueden usar para el modelado de nanocompuestos intercalados y exfoliados. El modelo mecánico para la estructura efectiva se establece mediante la relación de los parámetros estructurales efectivos (n, d_{001}) con los parámetros estructurales convencionales (α , ϕ_f y E_f).

El espesor efectivo del refuerzo se puede expresar en términos de n y d_{001} mediante la ecuación 8 [61]:

$$t_{eff} = (n-1)d_{001} + t_p \quad (8)$$

La relación de aspecto (α_{eff}), la fracción volumétrica de refuerzo (ϕ_{eff}) y el módulo (E_{eff}) efectivos del refuerzo se pueden describir según las ecuaciones 9, 10 y 11 [32]:

$$\alpha_{eff} = \frac{l}{t_{eff}} = \frac{l}{(n-1)d_{001} + t_p} \quad (9)$$

$$\phi_{eff} = \frac{\psi_{eff} [(n-1)d_{001} + t_p] \rho_m}{nt_p \rho_f} \quad (10)$$

$$E_f^{eff} = \frac{nt_p E_f}{[(n-1)d_{001} + t_p]} \quad (11)$$

donde ψ_{eff} es la fracción en peso efectiva y ρ_f y ρ_m son las densidades del refuerzo y la matriz respectivamente.

En este trabajo se utilizó este modelo para estimar el grado de dispersión de los diferentes nanocompuestos a partir del valor experimental del módulo de Young. Para realizar este cálculo se utilizó un valor constante para el largo de las plateletas (l)

extraído de otros trabajos [60] y corroborando, mediante las partículas de arcilla observadas en las micrografías de *SEM*, que este es un valor razonable. Para utilizar el valor exacto se necesita otra técnica de caracterización como *TEM*. Igualmente, como se dijo antes, el objetivo de la aplicación del modelo fue determinar el número de plateletas por partícula de arcilla, en forma relativa al material que presenta mayor dispersión, a partir del valor experimental del módulo de los nanocompuestos manteniendo los demás parámetros constantes. Por lo tanto, elegir un valor de l con criterio y mantenerlo constante no debería tener influencia sobre el cálculo a realizar.

Se mencionó el valor de $n_{relativo}$ (n_r) ya que el valor de n obtenido no es el real por la falta de técnicas de caracterización (*TEM*) que permitan obtener en forma precisa todos los parámetros necesarios. De esta forma, con un n_r se puede comparar el grado de exfoliación de los diferentes nanocompuestos.

Con las ecuaciones 6 a 11 se estableció la dependencia del módulo relativo (E_{11}/E_m) con la fracción en peso de la arcilla (ψ_{eff}) (ecuación 12).

$$\frac{E_{11}}{E_m} = \frac{n \cdot t_p + 2 \cdot l \cdot \frac{\rho_m}{\rho_f} \cdot \psi_{eff} \cdot \left[\frac{n \cdot t_p \cdot \frac{E_f}{E_m} - [(n-1) \cdot d_{001} + t_p]}{\frac{n \cdot t_p \cdot E_f}{E_m} + 2 \cdot l} \right]}{n \cdot t_p - \frac{\rho_m}{\rho_f} \cdot \psi_{eff} \cdot [(n-1) \cdot d_{001} + t_p] \cdot \left[\frac{n \cdot t_p \cdot \frac{E_f}{E_m} - [(n-1) \cdot d_{001} + t_p]}{n \cdot t_p \cdot \frac{E_f}{E_m} + 2 \cdot l} \right]} \quad (12)$$

donde;

E_{11} = módulo de Young longitudinal del material analizado.

ψ_{eff} = fracción en peso del refuerzo.

n = número de plateletas por estrato apilado de arcilla.

t_p = espesor de una plateleta.

l = longitud de una plateleta.

d_{001} = distancia entre dos estratos de la arcilla.

ρ_f y ρ_m = densidades del refuerzo y la matriz respectivamente.

E_f y E_m = módulo de Young del refuerzo y la matriz respectivamente.

Luego del reemplazo de todos los parámetros conocidos para cada técnica (Tabla 25) quedó el valor de n como única incógnita.

Tabla 20. Valores de los parámetros utilizados en el modelado.

Técnica	E_m (MPa)	E_f (GPa)*	t_p (nm)*	l (nm)*	ρ_m (gr/cm ³)**	ρ_f (gr/cm ³ ***)
EA	405	180	1	110	1.2	1.98
IFMC	452	180	1	110	1.2	1.98

* [60] ** [62] *** [42]

De esta manera con la herramienta *Microcal Origin* se ajustó la curva de E_{11}/E_m vs. ψ_{eff} , e iterando, se estimó el valor de n . Se utilizaron sólo dos puntos para el ajuste (Fig. 51) correspondientes a la matriz ($E_{11}/E_m = 1$, $\psi_{eff} = 0$) y a cada material analizado por separado (E_i/E_m , ψ_i). Se realizó de esta manera porque se observó que la serie entera de E_{11}/E_m y ψ_{eff} no ajustaba a una recta para ninguno de los métodos de preparación (Fig. 52) debido a la aglomeración de la arcilla al aumentar el porcentaje en peso de la misma.

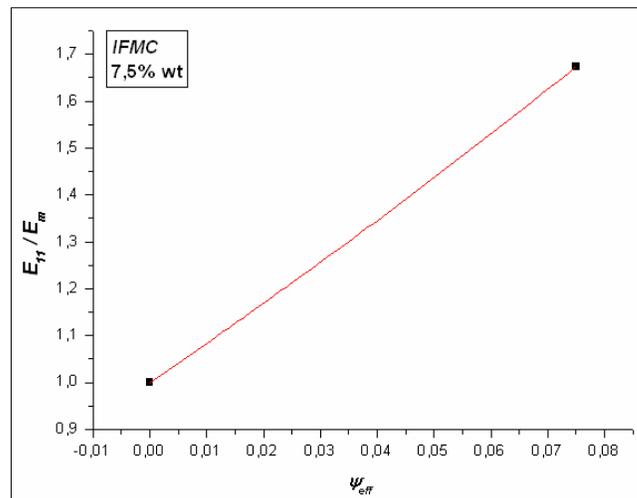


Figura 51. Curva típica del ajuste del modelado a los datos experimentales.

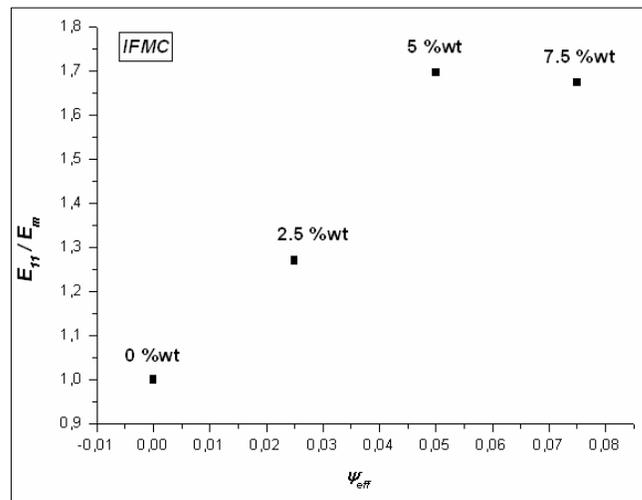


Figura 52. Relación de E_{11}/E_m en función de ψ_{eff} para la serie obtenida por IFMC. La no linealidad se debe a la aglomeración de la arcilla para altos porcentajes en peso.

El valor de n_r se estableció según el siguiente cociente:

$$n_r = \frac{n_i}{n_{min}} \quad (13)$$

donde n_{min} fue el menor valor de n obtenido sin importar el método de preparación. Cabe aclarar que según esta definición, el material que presente el menor valor de n_r será el de mayor dispersión.

Así se pudo construir la Tabla 21 con los valores de n_r según el modelo de Halpin- Tsai.

Tabla 21. Resultados modelado del grado de dispersión de la arcilla según el modelo de Halpin Tsai y las correcciones y propiedades efectivas del refuerzo.

Material	n_r	
	EA	IFMC
2,5C30B	-----	1,3
5C30B	1,6	1,0
7,5C30B	10,0	1,7
10C30B	47,0	-----

En la Tabla 21 no se presentó el nanocompuesto 2,5C30B obtenido por *EA* ya que en este caso los defectos introducidos durante la evaporación del solvente tuvieron mayor influencia en el valor del módulo que el grado de dispersión de las partículas dando como resultado un menor valor de módulo que la matriz. De esta manera el valor de n_r sería altísimo pero por la influencia de un factor diferente a la dispersión del refuerzo.

Se observó que la dispersión para el caso de *IFMC* fue mayor que para *EA*. De esta forma se concluye que *IFMC* fue más efectivo en la preparación de nanocompuestos ya que no sólo no introdujo defectos como *EA*, sino que también las partículas de arcilla observadas por SEM fueron de menor tamaño y además, como se demostró recientemente, el grado de dispersión de la arcilla fue mayor. Esto dió como resultado la obtención de mejores propiedades mecánicas.

En el caso de *EA* se observó también un efecto esperado el cuál consistió en que a mayor porcentaje en peso de arcilla la dispersión fue menor, o sea, hay un mayor número de plateletas apiladas por aglomerado de arcilla.

En el caso de *IFMC* las fuerzas de corte en el mezclado intensivo parecen ser suficientes para obtener un alto grado de dispersión en todos los casos.

Conclusiones

Se analizaron los materiales de partida y las condiciones de preparación óptimas para la obtención de nanocompuestos de matriz biodegradable con arcilla comercial modificada mediante la técnica de *EA* (sólo aplicable en laboratorio) para obtener las mejores propiedades mecánicas. Para ello se buscaron en primera instancia todos los solventes capaces de disolver a la matriz utilizada (*PCL* $M_n = 80000$). El solvente más efectivo para la disolución de la misma (diclorometano) no resultó ser útil para el hinchamiento micro y macroscópico de la arcilla. Igualmente permitió obtener nanocompuestos con estructura mixta: intercalada y exfoliada, pero los defectos introducidos durante la evaporación del solvente dieron como resultado nanocompuestos con malas propiedades mecánicas.

Se encontró en trabajos publicados [51] que la dimetilformamida posee una excelente interacción con la arcilla mostrando los mayores valores de factor de hinchamiento macroscópico (*S*) y distancia entre estratos (d_{001}). Se procedió a utilizar una mezcla al 50% v/v de estos dos solventes (diclorometano-dimetilformamida). De esta forma también se obtuvieron nanocompuestos con estructura mixta: intercalada y exfoliada, que pudo determinarse por *SEM* y *DRX*. En este caso, no se observaron defectos en la superficie de evaporación de los films, el grado de dispersión fue mayor, se observaron aglomerados de arcilla de menor tamaño y las propiedades mecánicas fueron mejores.

Mediante el estudio de las propiedades mecánicas, se demostró que el tiempo óptimo de ultrasonido fue de 15 minutos.

Se estudió el efecto del porcentaje de arcilla, en las condiciones óptimas de preparación. Las mejores propiedades mecánicas se obtuvieron al agregar un 5% en peso de arcilla. Para estos nanocompuestos, se obtuvieron un 47% de aumento en el módulo y con una disminución de un 40% en la resistencia y un 33% en la elongación a la rotura respecto a los valores obtenidos en el caso de la matriz.

Utilizando la técnica de *DSC* se estudió la cristalinidad de los films. Se encontraron variaciones de hasta un 8%. Sin embargo, no pudo establecerse una tendencia ordenada con los diferentes solventes, con el tiempo en ultrasonido ni con el

porcentaje de arcilla, por lo tanto, el valor de cristalinidad se consideró aproximadamente constante.

Una vez maximizadas las propiedades mecánicas de los nanocompuestos obtenidos mediante *EA*, se intentó reproducir las mismas utilizando un procesamiento aplicable a nivel industrial para lo cual se utilizó la técnica de *IFMC*. Una vez más se obtuvieron nanocompuestos con estructura mixta: intercalada y exfoliada. En este caso, no fue necesario el estudio de las condiciones de procesamiento ya que con el primer set de parámetros (tiempo de mezclado, temperatura y velocidad de rotación), sólo modificando el porcentaje en peso de arcilla, se alcanzó el objetivo superando las propiedades mecánicas del mejor nanocompuesto obtenido por *EA*.

En los nanocompuestos procesados por *IFMC* las superficies aparecieron totalmente libres de defectos (*MO*), y en algunos casos, se observaron partículas de arcilla en el espesor (*SEM*) pero de menor tamaño que por *EA*.

En este caso, el porcentaje en peso de arcilla óptimo también fue de 5% en peso. Para estos nanocompuestos se obtuvo un módulo 70% mayor al de la matriz con valores de resistencia y elongación a la rotura 21 y 24% menores, respectivamente.

Al analizar la cristalinidad de los materiales obtenidos por esta se encontraron variaciones de hasta un 5% pero sin una tendencia clara al aumentar el porcentaje de arcilla.

Se utilizó el modelo micromecánico de Halpin-Tsai [58-59], con las modificaciones propuestas por J. I. Weon y H. J. Sue [60] para materiales nanocompuestos con estructuras que no son completamente exfoliadas, para predecir el grado de exfoliación relativo de la arcilla a partir del valor experimental de módulo y la fracción en peso de refuerzo correspondiente. Se obtuvieron, de esta manera, menor número de estratos apilados por partícula de arcilla, o sea, un mayor grado de dispersión, para la técnica de *IFMC*.

De esta forma podemos concluir que *IFMC* (fácilmente aplicable a nivel industrial) es una técnica más efectiva en la preparación de nanocompuestos *PCL/Cloisite 30B* que *EA* (sólo útil a escala de laboratorio) ya que se obtuvieron nanocompuestos de estructura mixta (intercalada y exfoliada) de mejores propiedades mecánicas debido al mayor grado de dispersión de la arcilla y a una morfología libre de

defectos. Si bien en algunos casos se presentaron partículas de arcilla, igualmente éstas fueron de menor tamaño.

Es importante tener en cuenta el significado de estos resultados en el sentido ecológico, ya que con maquinarias de uso común industrialmente utilizadas para procesar materiales termoplásticos tradicionales, se puede producir un material de alta calidad “amigable” con el medio ambiente.

Trabajos futuros

En un trabajo posterior se propone el estudio de las condiciones de procesamiento por intercalación en fundido modificando la temperatura del fundido, la velocidad de rotación y el tiempo de mezclado. Una vez encontradas las condiciones óptimas, se debe estudiar el efecto de los diferentes tipos de arcilla para tratar de mejorar la interacción polímero-superficie. Convendría utilizar una arcilla hidrofóbica debido a las características de la matriz de *PCL*, por ej: Cloisite 15A.

Se pueden acompañar estas modificaciones no sólo con el efecto sobre las propiedades mecánicas sino también sobre el comportamiento reológico, el estudio de la cristalización y la degradación de los nanocompuestos obtenidos.

Debido a la posible utilización de estos materiales, resulta importante estudiar las propiedades de barrera.

Agradecimientos

Se agradece a las Dras. Analía Vazquez y Vera Alvarez por haber encontrado plena disposición en la atención a dudas y por facilitar el acceso a los equipos necesarios para la investigación en esta nueva rama de materiales compuestos y el desarrollo de este proyecto final.

Se agradece también a los investigadores del INTEMA por haber brindado un trato cordial durante la realización del proyecto.

De más está nombrar el apoyo de la familia, novia y amigos en hacer menos difícil el fin de la carrera.

Referencias

- [1] Biodegradable Inks for packaging Printings. www.era.eu.org/02/downloads/ERA_pc04bio.pdf.
- [2] Hung, S.J.; Edelman, P.G.; Degradable polymers: principles and applications. London: Chapman & Hall [Capítulo 2] (1995).
- [3] Dubois, P.; Jacobs, C.; Jerome, R.; Teyssie, P. *Macromolecules* 24:2266 (1991).
- [4] Kesel, C.D.; Wauven, C.V.; David, C. *Polymers Degradation and Stabilization* 55:107 (1997).
- [5] Ratto, J.A.; Steeves, D.M.; Welsh, E.A.; Powell, B.E. A study of polymer/clay nanocomposites for biodegradable applications, *Antec* 99.
- [6] Usuki, A.; Kojima, Y.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Fukushima, Y.; Kurauchi, T. *Materials Researching* 8: 1179 (1993).
- [7] Messersmith, P.B.; Giannelis, E.P. *Chemistry of Materials* 5: 1064 (1993).
- [8] Nadege, P.; Alexandre, M.; Degee, P.; Calberg, C.; Jerome, R.; Cloots, R. *Polymers* 9 (2001).
- [9] Hartmut F. Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications. *Materials Science and Engineering C* 23: 763–772 (2003).
- [10] Okada, A. US Patent 4,739,007 (1998).
- [11] Kawasumi, M. US Patent 4,810,734 (1989).
- [12] Kojima, Y. *Applied Polymer Science* 49: 1259 (1993).
- [13] Mark, J.E. Ceramic reinforced polymers and polymer-modified ceramics. *Polymer Engineering and Science* 36: 2905±2920 (1996).
- [14] Reynaud, E.; Gauthier, C.; Perez, J. Nanophases in polymers, *Metall./Cah. Inf. Tech.*: 96 169±176 (1999).
- [15] von Werne, T.; Patten, T.E. Preparation of structurally well defined polymer nanoparticle hybrids with controlled/living radical polymerization, *American Chemical Society*: 121 7409±7410 (1999).
- [16] Calvert, P. Potential applications of nanotubes, in: T.W. Ebbesen (Ed.), *Carbon Nanotubes*, CRC Press, Boca Raton, FL, 277±292 (1997).
- [17] Favier, V.; Canova, G.R.; Shrivastava, S.C.; Cavaille, J.Y. Mechanical percolation in cellulose whiskers nanocomposites. *Polymer Engineering and Science*: 37 1732±1739 (1997).
- [18] Chazeau, L.; Cavaille, J.Y.; Canova, G.; Dendievel, R.; Bouthier, B. Viscoelastic properties of plasticized PVC reinforced with cellulose whiskers. *Applied Polymer Science* 71: 1797±1808 (1999).
- [19] 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).
- [20] Giannelis, E.P.; Krishnamoorti, R.; Manias, E. Polymer silica nanocomposites: model systems for confined polymers and polymer brushes. *Advanced Polymer Science* 118: 108±147 (1999).
- [21] Theng, B.K.G. *The Chemistry of Clay-Organic Reactions*, Wiley, New York, (1974).
- [22] Lagaly, G. Interaction of alkylamines with different types of layered compounds, *Solid State Ionics* 22 43±51 (1986).
- [23] Vaia, R.; Teukolsky, R.K.; Giannelis, E.P. Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates. *Chemical of Materials* 6: 1017±1022 (1994).
- [24] Vaia, R.; Giannelis, E. *Macromolecules* 30: 7990 (1997).
- [25] Vaia RA, Jandt KD, Kramer EJ, Giannelis EP. *Chemical of Materials* 8: 2628–35 (1996).
- [26] Vaia RA, Jandt KD, Kramer EJ, Giannelis EP. *Macromolecules* 28:8080–5 (1995).
- [27] Vaia RA, Giannelis EP. *Macromolecules* 30: 7990–9 (1997).
- [28] Oriakhi, C. Nano sandwiches. *Chemical Br.* 34: 59±62 (1998).
- [29] Lerner, M.; Oriakhi, C. *Handbook of Nanophase Materials*, Marcel Dekker, New York p. 199 (1997).
- [30] Lagaly, G. Introduction: from clay mineral-polymer interactions to clay mineral-polymer nanocomposites. *Applied Clay Science* 15: 1±9 (1999).
- [31] Greenland, D.J. Adsorption of polyvinylalcohols by montmorillonite. *Colloid Science* 18: 647±664 (1963).
- [32] Ogata, N.; Kawakage, S.; Oghara, T. Poly(vinyl alcohol)/clay and poly(ethylene oxide)/clay blend prepared using water as solvent. *Applied Polymer Science* 66: 573±581 (1997).
- [33] Parfitt, R.L.; Greenland, D.J. Adsorption of poly(ethylene glycols) on montmorillonites. *Clay mineral* 8: 305±323 (1970).
- [34] Zhao, X.; Urano, K.; Ogasawara, S. Adsorption of polyethylene glycol from aqueous solutions on montmorillonite clays. *Colloid Polymer Science* 267: 899±906 (1989=).

- [35] Ruiz-Hitzky, E.; Aranda, P.; Casal, B.; Galvañ, J.C. Nanocomposite materials with controlled ion mobility. *Advanced Materials* 7 (1995).
- [36] Billingham, C.; Breen, J.; Yarwood. Adsorption of polyamine, polyacrylic acid and polyethylene glycol on montmorillonite: an in situ study using ATR-FTIR, *Vibrational Spectroscopy* 14: 19±34 (1997).
- [37] Fukushima, Y.; Okada, A.; Kawasumi, M.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O. Swelling behavior of montmorillonite by poly-6-amide. *Clay Mineral* 23: 27±34 (1998).
- [38] Usuki, A.; Kojima, Y.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Fukushima, Y.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O. Synthesis of nylon-6/clay hybrid. *Materials Researching*. 8: 1179±1183 (1993).
- [39] Vaia, R.; Giannelis, E.P. Polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates: model predictions and experiment. *Macromolecules* 30: 8000±8009 (1997).
- [40] Kawasumi, M.; Hasegawa, N.; Kato, M.; Usuki, A.; Okada, A. Preparation and mechanical properties of polypropylene/clay hybrids. *Macromolecules* 30: 6333±6338 (1997).
- [41] Hasegawa, N.; Kawasumi, M.; Kato, M.; Usuki, A.; Okada, A. Preparation and mechanical properties of polypropylene/clay hybrids using a maleic anhydride-modified polypropylene oligomer. *Applied Polymer Science* 67 87±92 (1998).
- [42] www.nanoclay.com/data/30B.htm
- [43] Burgentzlé, D.; Duchet, J.; Gérard, J.F.; Jupin, A.; Fillon, B. Solvent-based nanocomposite coatings I. Dispersion of organophilic montmorillonite in organic solvents. *Colloid and Interface Science* 278: 26–39 (2004).
- [44] Kiersnowski, A.; Piglowski, J. Polymer-layered silicate nanocomposites based on poly(ϵ -caprolactone). *European Polymer Journal* 40: 1199-1207 (2004).
- [45] Norma ASTM D792-91, Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement.
- [46] Gustavo Abraham, Universidad Nacional de Mar del Plata, INTEMA, División Polímeros, TE:(054223) 486-6600.
- [47] Lepoittevin, B.; Devalckenaere, M.; Pantoustier, N.; Alexandre, M.; Kubies, D.; Calberg, C.; Jerome, R.; Dubois, P. Poly(ϵ -caprolactone)/clay nanocomposites prepared by melt intercalation: mechanical, thermal and rheological properties. *Polymer* 43: 4017-4023 (2002).
- [48] Van Olphen, H.J. *Colloid Interface Science* 19: 313 (1964).
- [49] Moraru, V.N. *Applied Clay Science* 19: 11 (2001).
- [50] Ghérardi, B. Organisation multiéchelle et stabilité colloïdale de sus-pensions d'argiles organophiles en milieu organique. Thesis Chemical Physic, Orléans p. 160 (1998).
- [51] Burgentzlé, D.; Duchet, J.; Gérard, J.F.; Jupin, A.; Fillon, B. Solvent-based nanocomposite coatings I. Dispersion of organophilic montmorillonite in organic solvents. *Colloid and Interface Science* 278: 26–39 (2004).
- [52] Wunderlich B *Macromolecular Physics*, vol. 3. New York: Academic Press: p 54 (1980).
- [53] Lepoittevin, B.; Pantoustier, N.; Devalckenaere, M.; Alexandre, M.; Calberg, C.; Jérôme, R.; Henrist, R.; Rulmont, A.; Dubois, P. Polymer/layered silicate nanocomposites by combined intercalative polymerization and melt intercalation: a masterbatch process. *Polymer* 44: 2033-2040 (2003).
- [54] Xu, J.; Li, R.K.Y.; Meng, Y.Z.; Mai, Y.W. Biodegradable poly(propylene carbonate)/montmorillonite nanocomposites prepared by direct melt intercalation. *Materials Research Bulletin* (2005)
- [55] Ray, S.S.; Okamoto, M. Polymer/layered silicate nanocomposites : a review from preparation to processing. *Progress in polymer science* 28 : 1539-1641 (2003).
- [56] Modesti, M.; Lorenzetti, D.; Bon, D.; Besco, S. Effect of processing conditions on morphology and mechanical properties of compatibilized polypropylene nanocomposites. *Polymer* 46 : 10237-10245 (2006)
- [57] Tucker, C.L. ; Liang, E. *Composite Science and Technology* 59:655 (1999).
- [58] Ashton, J.E.; Halpin, J.C.; Petit, P.H. *Primer on composite materials: analysis*. Westport, CT, USA: Technomic (1969).
- [59] Halpin, J.C.; Kardos, J.L. *Polymer Engineering Science* 16:344 (1976).
- [60] Weon, J.I.; Sue, H.J. Effects of clay orientation and aspect ratio on mechanical behavior of nylon-6 nanocomposite. *Polymer* 46: 6325–6334 (2005).
- [61] Fornes, T.D.; Paul, D.R. *Polymer*: 44:4993 (2003).
- [62] Ficha técnica fabricante, Aldrich.

Anexo

Efecto del tiempo en ultrasonido en las propiedades mecánicas de los films obtenidos por EA

Material	$t_{\text{ultrasonido}}$ (min.)	Módulo Young (MPa)		Resistencia Tracción (MPa)		Elongación a la Rotura (%)	
		SV _A *	SV _B *	SV _A *	SV _B *	SV _A *	SV _B *
Matriz	0	434 ± 28	405 ± 18	28,5 ± 7,5	40,0 ± 8,0	540 ± 142	668 ± 90
5C30B	5	364 ± 15	537 ± 51	12,0 ± 1,5	22,0 ± 8,0	156 ± 140	440 ± 135
5C30B	10	372 ± 60	520 ± 11	10,0 ± 0,5	25,0 ± 1,0	72 ± 18	507 ± 48,5
5C30B	15	407 ± 26	596 ± 47	18,0 ± 2,5	24,0 ± 2,0	389 ± 51	445 ± 26
5C30B	20	367 ± 44	563 ± 21	13,0 ± 2,0	29,5 ± 6,5	234 ± 105	545 ± 105

*SV_A=diclorometano, SV_B=diclorometano-dimetilformamida al 50%v/v.

Efecto del porcentaje en peso de arcilla en las propiedades mecánicas de films obtenidos por EA en las condiciones óptimas de preparación (15 min. ultrasonido, diclorometano-dimetilformamida 50% v/v)

Material	Módulo Young (MPa)	Resistencia Tracción (MPa)	Elongación a la Rotura (%)
Matriz	405 ± 18	40 ± 8	668 ± 90
2,5C30B	296 ± 68	11 ± 1	239 ± 135
5C30B	596 ± 47	24 ± 2	445 ± 26
7,5C30B	484 ± 21	19 ± 2	441 ± 118
10C30B	468 ± 56	12 ± 1	225 ± 12

**Efecto del porcentaje en peso de arcilla en las propiedades mecánicas de films
obtenidos por IFMC**

Material	Módulo Young (MPa)	Resistencia Tracción (MPa)	Elongación a la Rotura (%)
Matriz	452 ± 66	53,5 ± 0,5	872 ± 144
2,5C30B	574 ± 5	37 ± 6,0	580 ± 81
5C30B	767 ± 61	42 ± 9,0	657 ± 42
7,5C30B	757 ± 56	39,3 ± 2,5	760 ± 70

**Comparación de las propiedades mecánicas del mejor nanocompuesto obtenido
por EA y el mejor obtenido por IFMC**

Técnica de Preparación	Material	Condiciones de Preparación	Módulo de Young (MPa)	Resistencia a la Tracción (MPa)	Elongación a la Rotura (%)
<i>EA</i>	5C30B	Óptimas (15min. ult.;50%v/v)	596 ± 47	24 ± 2	445 ± 26
<i>IFMC</i>	5C30B	No estudiadas (100°C;50rpm;15min)	767 ± 61	42 ± 9	657 ± 42