

OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPUESTOS BASADOS EN MEZCLAS DE POLICAPROLACTONA/ALMIDÓN TERMOPLÁSTICO



Proyecto Final para optar al grado de Ingeniera en Materiales

Autora: María P. Guarás
Directora: Dra. Vera A. Alvarez
Co-director: Dr. Leandro N. Ludueña

mpg_95@hotmail.com

Noviembre 2013



RINFI se desarrolla en forma conjunta entre el INTEMA y la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-
NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

Resumen

En los últimos tiempos, se ha evidenciado un creciente interés en la utilización de polímeros biodegradables. Entre los polímeros naturales, el almidón es considerado como uno de los candidatos más prometedores debido a la atractiva combinación de disponibilidad, precio y desempeño en servicio. Aún así, este polímero presenta poca estabilidad en condiciones de humedad y su naturaleza es frágil, ayudado con la eventual migración de plastificante al ambiente. Por este motivo, se lo mezcla con poliésteres alifáticos biodegradables tales como la policaprolactona (PCL). Debido a la naturaleza polar del almidón y la hidrofobicidad de la PCL, es necesario incorporar un compatibilizante. Para ello, se introduce un grupo funcional reactivo en la fase de PCL para mejorar la adhesión entre los componentes del sistema. Con el objetivo de aumentar la competitividad de este producto en cuanto a propiedades mecánicas y de barrera y aumentar así la relación eficiencia/costo una estrategia es incorporar nano-refuerzos a las mezclas. Las nanoarcillas fueron ampliamente estudiadas debido a su disponibilidad y su bajo costo, lo que las hace competitivas en comparación con otros nano-refuerzos. Además, las mismas pueden modificarse químicamente para aumentar la compatibilidad con la matriz.

En el presente trabajo, se prepararon nanocompuestos biodegradables de polímero/nanoarcilla. La matriz polimérica utilizada fue una mezcla basada en PCL y almidón termoplástico (TPS) compatibilizados mediante la incorporación de una cierta cantidad de PCL funcionalizada con anhídrido maleico (PCL-g-AM).

En primer lugar se caracterizó el TPS, buscando el porcentaje de plastificante que optimice sus propiedades mecánicas y absorción de humedad. Se encontró que el TPS con las mejores propiedades fue el TPS25, el cuál contiene 25 % de etilenglicol (plastificante).

Luego se estudió el efecto del contenido del PCL-g-AM (compatibilizante) en la morfología final y las propiedades mecánicas de las mezclas PCL/PCL-g-AM/TPS. Del total de las muestras realizadas, se seleccionaron dos matrices, las cuales presentaron las mejores propiedades mecánicas y de absorción de humedad. Las mezclas seleccionadas fueron: 75/0/25 (75 % PCL, 25 % TPS sin compatibilizar) y 70/5/25 (70 % PCL, 5 % PCL-gAM, 25 % TPS).

Los films de PCL/PCL-g-AM/TPS seleccionados fueron reforzados mediante la incorporación de montmorillonita natural y modificada orgánicamente en dos porcentajes (1 % y 3 % en peso). La caracterización contempla aspectos morfológicos y térmicos, absorción de humedad, propiedades mecánicas y biodegradabilidad; las cuales son propiedades relevantes para el uso del material en aplicaciones tales como envases. Se mejoraron las propiedades mecánicas de las matrices, por lo que podemos decir que la arcilla cumplió correctamente con la función de refuerzo. Por otro lado, se analizó la morfología, mediante la cual se encontró que las arcillas modificadas (C20A y C30B) tuvieron buena compatibilidad con la matriz y, consecuentemente, se obtuvo alto grado de intercalación de las cadenas poliméricas entre los estratos de arcilla, mientras que en el caso de la arcilla sin modificar (CNa⁺) el grado de intercalación fue menor.

Índice

Resumen.....	2
Capítulo 1	4
Introducción	4
Capítulo 2	13
Materiales y Métodos	13
Capítulo 3	21
Resultados y Discusión:	21
Efecto del contenido de plastificante sobre la propiedades finales del TPS.....	21
Capítulo 4	28
Resultados y Discusión:	28
Efecto del contenido de compatibilizante en la preparación de mezclas TPS/PCL	28
Capítulo 5	45
Resultados y Discusión:	45
Nanocompuestos	45
Conclusiones	57
Dificultades encontradas durante el desarrollo del proyecto	59
Trabajos futuros	60
Agradecimientos	61
Referencias.....	62

Capítulo 1

Introducción

1.1. Impacto ambiental de los polímeros convencionales

Los materiales poliméricos tienen una amplia gama de propiedades distintivas: son maleables, flexibles y capaces de ser moldeados para adoptar prácticamente cualquier forma. Son livianos, lo que implica facilidad en su manipulación y optimización de costos. Además de ser aislantes térmicos y eléctricos, resisten a la corrosión y otros factores químicos.

Son materiales de estructura macromolecular compuestos por cadenas de átomos de carbono e hidrógeno (polímeros). El 99 % de la totalidad de los polímeros se produce a partir de combustibles fósiles, lo que provoca una excesiva presión sobre las limitadas fuentes de energía no renovables[1].

En el año 1909 se fabricó el primer polímero totalmente sintético, el cual recibió el nombre de bakelita en honor a quien fue su inventor Leo Baekeland. Con este descubrimiento se avecinaba una nueva era ya que se podían obtener nuevos plásticos a partir de la química y que eran capaces de imitar y superar a todo material natural, los cuales quedarían obsoletos. A partir de allí la creciente demanda por parte de una sociedad cada vez más consumista siguió estimulando la producción masiva de objetos de plástico. Otro momento clave en la historia de los plásticos tuvo lugar en 1915 cuando se descubre la formación de polímeros por el encadenamiento molecular de dos o más monómeros de diferente naturaleza, lo que recibió el nombre de copolimerización. Llegados a 1930, durante esa década se consigue el desarrollo industrial de los polímeros más importantes de nuestra actualidad como el poli(cloruro de vinilo), el poliestireno, las poliolefinas y el poli(metacrilato de metilo)[2].

El uso cada vez más creciente de estos materiales se debe a sus favorables características, pero las ventajas del plástico son también algunos de sus problemas. Su durabilidad, por ejemplo, y su lenta degradación en el medio ha creado un grave problema de desechos, sobre todo debido a su carácter recalcitrante, ya que al quemarse liberan emanaciones que pueden ser tóxicas.

Los polímeros representan casi el 25 % del flujo de residuos sólidos urbanos en Europa (2010), lo cual evidencia un aumento dramático desde 1960, donde los polímeros solo representaban un 1 % de los desechos. La tasa de reciclaje de diferentes tipos de plástico varía en gran medida, lo que resulta en una tasa de reciclado de plásticos en general de sólo el 8 %, o 2.7 millones de toneladas en 2010 (Fig.1)[3].

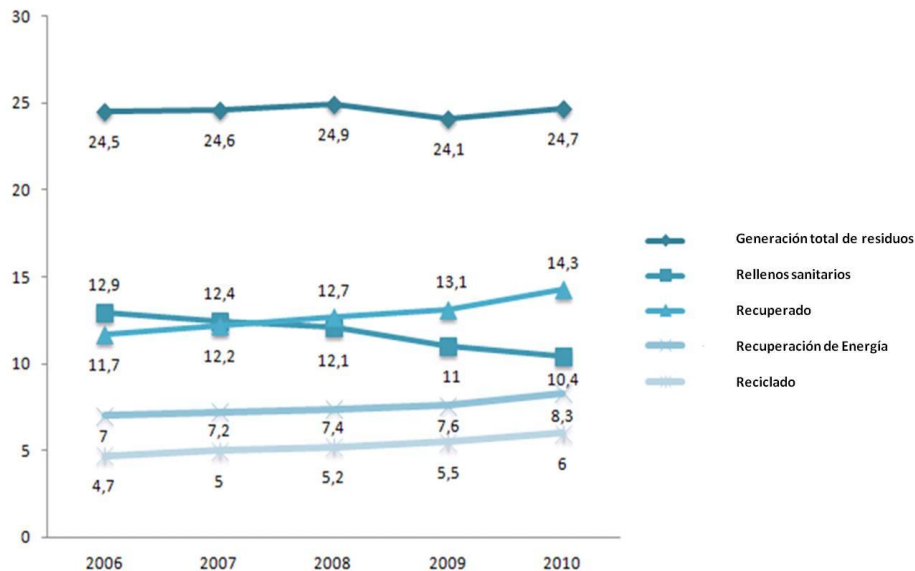


Fig. 1 Porcentaje de plásticos desechados, reciclados y recuperados en Europa entre 2006 y 2010 [3].

El caso de los polímeros utilizados para envases de alimentos presenta uno de los mayores problemas en cuanto a residuos, debido a que se utilizan por cortos periodos de tiempo y en grandes cantidades. Esta última aplicación concentra cerca del 40 % de la demanda mundial de plásticos (Fig. 2), seguida por la industria de la construcción (21 %), automotriz (7 %), electrónica y electrónica (6 %), otros (28 %) [3].

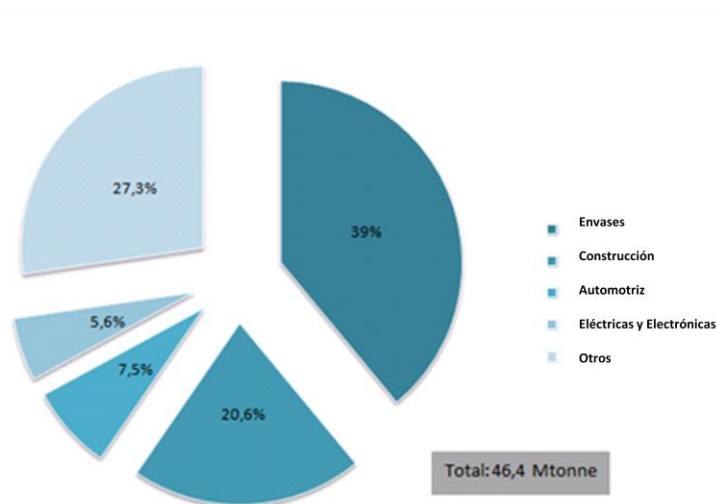


Fig. 2 Porcentaje de demanda de los distintos tipos de plástico en Europa en 2010 [3].

Se han planteado numerosas alternativas para abordar el problema de la acumulación de residuos plásticos. Actualmente se acepta la estrategia de las 4R (reducción, reutilización,

reciclado y recuperación). Las políticas gubernamentales están orientadas a educar a la población en las dos primeras estrategias (reducción y reutilización) y procesar los residuos ya generados mediante el reciclado y la recuperación. Sin embargo, los elevados costos asociados al proceso de reciclado (recolección, clasificación, limpieza, molienda, etc.) dificultan la adopción universal de este mecanismo.

Es por ello que con el fin de reducir la contaminación ambiental ha aumentado el interés por el desarrollo y uso de polímeros biodegradables.

1.2. Polímeros Biodegradables

La norma ASTM D 6400-99 [4], define a los polímeros biodegradables, como polímeros degradables donde la biodegradación resulta por la acción natural de microorganismos como bacterias, hongos y algas. Esta degradación consiste en una cadena de reacciones en que las moléculas orgánicas pierden átomos de carbono y donde las moléculas más complejas se convierten en moléculas más simples. A su vez esta degradación es causada usualmente por acción biológica, que actúa en forma simultánea con la degradación no biológica que puede ser causada por fotodegradación o por la acción de moléculas de agua (hidrólisis).

A partir de la definición de biodegradación aparece el concepto de compostaje, que se refiere al proceso de control de la descomposición biológica (biooxidación-biodegradación) de los materiales biodegradables para convertirse en humus, la cual se conoce como "compost". En este proceso se generan los siguientes productos: dióxido de carbono, agua, minerales y materia orgánica.

Los polímeros biodegradables se pueden clasificar de la siguiente manera:

- Polímeros extraídos o removidos directamente de la biomasa: polisacáridos como almidón y celulosa. Proteínas como caseína, queratina, y colágeno.
- Polímeros producidos por síntesis química clásica utilizando monómeros biológicos de fuentes renovables.
- Polímeros producidos por microorganismos, bacterias productoras nativas o modificadas genéticamente.
- Polímeros de origen petroquímico.

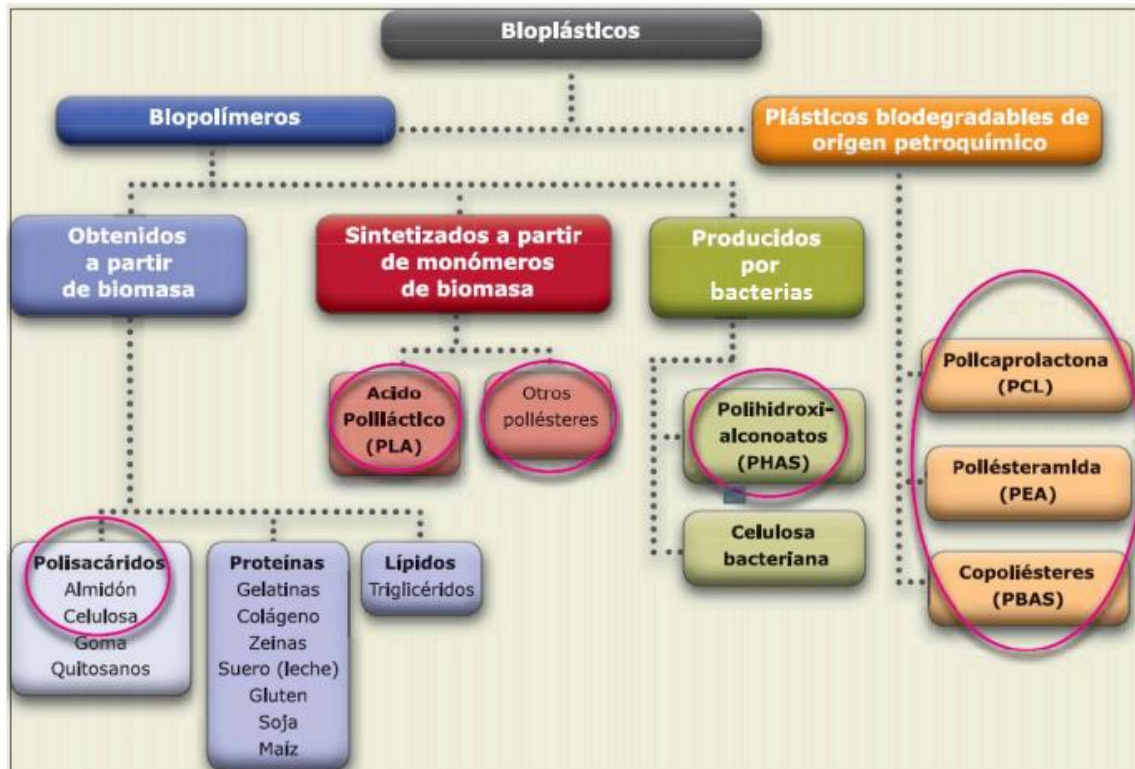


Fig. 3 Clasificación de polímeros biodegradables según el origen de su materia prima [5].

La fabricación de plásticos biodegradables a partir de fuentes naturales se realiza aproximadamente hace veinte años a cargo de empresas multinacionales en países desarrollados [5]. Las primeras investigaciones se orientaron hacia la búsqueda de sustitutos de los plásticos procedentes del petróleo que tuvieran propiedades similares. Sin embargo, en la actualidad y con el empleo de técnicas biotecnológicas avanzadas, se vienen obteniendo bioplásticos mucho más sofisticados que incluso están siendo aplicados en sectores tan avanzados como el biomédico y la nanotecnología [6].

La fabricación de bioplásticos es aún limitada, representa menos del 1 % de la producción mundial de plásticos y su precio es de dos a tres veces superior al correspondiente a los polímeros convencionales, por esta razón, los artículos fabricados con estos polímeros biodegradables pueden llegar a costar hasta diez veces más que los plásticos convencionales. (Instituto Nacional de Tecnología Industrial Argentina, 2008) [5].

No obstante, la European Bioplastics sostiene que el mercado global de los bioplásticos (biodegradables y no biodegradables) alcanzó las 725 mil toneladas métricas en el año 2010 y se espera que alcance 1.7 millones de toneladas métricas en el año 2015, con lo cual se estima que la producción mundial de bioplásticos se incremente más del 20 % anual para el año 2015 [5].

1.3. Mezclas de almidón y policaprolactona

Las mezclas poliméricas que contienen almidón fueron estudiadas como posibles reemplazos de los polímeros convencionales especialmente en el área de envases.

El almidón es un recurso natural abundante, barato, renovable y totalmente biodegradable. Posee una estructura macromolecular adecuada para la producción de biopolímeros. Los gránulos de almidón están formados por macromoléculas organizadas en capas. Dos estructuras poliméricas diferentes componen los almidones: la amilosa y la amilopectina (**Fig. 4** y **Fig. 5**).

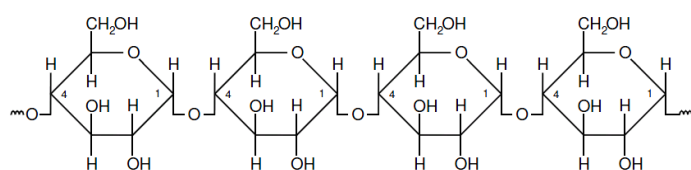


Fig. 4 Estructura química de la unidad repetitiva de amilosa.

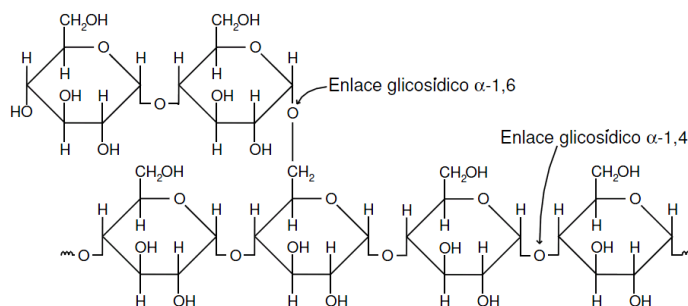


Fig. 5 Estructura química de la unidad repetitiva de amilopectina.

Las moléculas de amilopectina son significativamente más grandes que las moléculas de amilosa. Una de las propiedades más importantes del almidón natural es su semicristalinidad donde la amilopectina es el componente dominante para la cristalización y la parte amorfa está formada por regiones ramificadas de amilopectina y amilosa [6].

La degradación térmica del almidón en su estado natural comienza a una temperatura inferior a su temperatura de fusión y por lo tanto no puede ser procesado por técnicas industriales convencionales de procesamiento de polímeros, tales como la extrusión. Sin embargo, el almidón natural puede adquirir carácter termoplástico (TPS), mediante su desestructuración que se da dentro del gránulo de almidón cuando este es procesado en presencia de una cantidad específica de plastificante a una temperatura determinada. El proceso de desestructuración, consiste en la transformación de los gránulos semicristalinos en una matriz homogénea de polímero amorfo.

El almidón termoplástico por si solo es inadecuado debido a que posee algunas desventajas, tales como:

- Fragilidad en ausencia de plastificantes adecuados.
- Posee naturaleza hidrofílica y significativa dependencia de sus propiedades con la humedad ambiente.
- Migración eventual de plastificante al ambiente.

Por este motivo, el almidón necesita ser mezclado con polímeros sintéticos, de modo de eliminar estas desventajas [7].

La policaprolactona (PCL), es un polímero sintético biodegradable. (**Fig. 6**):

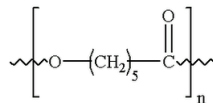


Fig. 6 Estructura química de la unidad repetitiva de PCL.

La PCL es un poliéster parcialmente cristalino, lineal e hidrofóbico que puede ser consumido por microorganismos. Sus propiedades físicas, su procesabilidad y su disponibilidad lo hace un candidato atractivo como reemplazo de polímeros no-biodegradables. Su temperatura de fusión T_f es de 60 °C y su temperatura de transición vítrea de -60 °C [8]. Su elevado costo y baja rigidez constituyen una desventaja frente a los polímeros que se utilizan normalmente para envases alimenticios, como lo son el polietileno (PE) y el polipropileno (PP).

La mezcla directa de PCL y almidón se dificulta, debido a que la PCL es hidrofóbica y termodinámicamente inmiscibles con el almidón hidrofílico. Esto resulta en incompatibilidad entre las fases y propiedades mecánicas pobres. Idealmente, el almidón y el segundo polímero deberían unirse convenientemente mediante grupos funcionales existentes o mediante la introducción de nuevos grupos funcionales. La simple mezcla, no resulta en una separación de fases si el almidón presente se encuentra por debajo de ciertos niveles en el compuesto. Por debajo de este nivel crítico, el deterioro de las propiedades es insignificante [9].

El anhídrido maleico (MA) es injertado (grafted) en diferentes polímeros hidrofóbicos. En la industria plástica los polímeros injertados con MA son generalmente utilizados como compatibilizantes entre polímeros no injertados y otros polímeros polares. Se encontró que el uso de estos compatibilizantes funcionales mejora la resistencia, el módulo y la elongación a la rotura, ayudando a formar una fase co-continua en la mezcla [10]. La reacción de grafitado que se produce en la PCL se muestra en la **Fig. 7**.

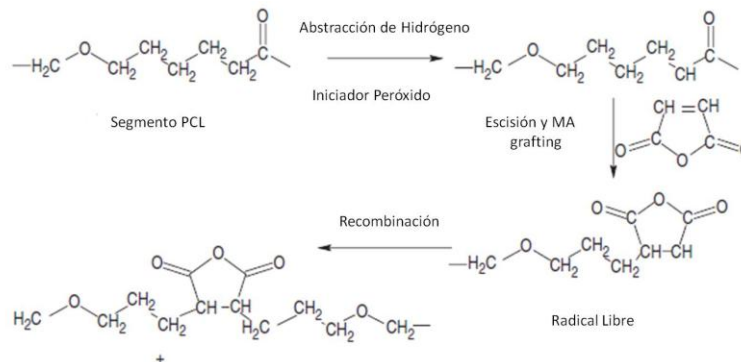


Fig.7 Reacción de grafting de PCL con anhídrido maleico [10].

La introducción del grupo funcional reactivo (anhídrido maleico) en la fase de PCL aumenta la naturaleza polar de este polímero y en consecuencia, mejorar la adhesión entre los componentes del sistema (PCL y TPS). Esta ruta de procesamiento ofrece el mejor equilibrio entre buenas propiedades mecánicas y bajo costo.

1.4 Nanoarcillas en materiales compuestos

La mejora en las propiedades que proporciona el uso del compatibilizante no es suficiente para que las mezclas sean competitivas con muchos plásticos tradicionales. Se ha demostrado que el agregado de nano-refuerzos a los polímeros es una forma eficaz de mejorar las propiedades mecánicas y de barrera de los mismos [11].

Los elementos de refuerzo macroscópicos por lo general contienen imperfecciones. La perfección estructural se alcanza a medida que estos elementos se vuelven de menor tamaño y este parece ser la clave del comportamiento sinérgico de los compuestos con nano-refuerzos inorgánicos. La nanotecnología se define como el estudio, diseño, creación, síntesis y manipulación de materiales creando sistemas funcionales a través del control de la materia a nanoescala, generando buenas propiedades mecánicas y térmicas con respecto a los polímeros puros y materiales compuestos [11].

Las nanoarcillas, por su parte, fueron ampliamente estudiadas, ya que son una alternativa fácilmente disponible y de bajo costo en comparación con otros nano-refuerzos. La dispersión de minerales estratificados, como son las nanoarcillas, en una matriz polimérica se ve seriamente limitada por la fuerte tendencia a aglomerarse que tienen los materiales en capas debido a sus grandes superficies de contacto. La montmorillonita es un silicato estratificado, perteneciente a la familia de los filosilicatos 2:1 (**Fig. 8**), que se utiliza comúnmente como nano-refuerzo de materiales poliméricos debido a sus pequeños tamaños de partícula y a sus propiedades de intercalación. A estas propiedades se le adicionan los factores ambientales y económicos, su abundancia natural y su alta resistencia mecánica y química [11].

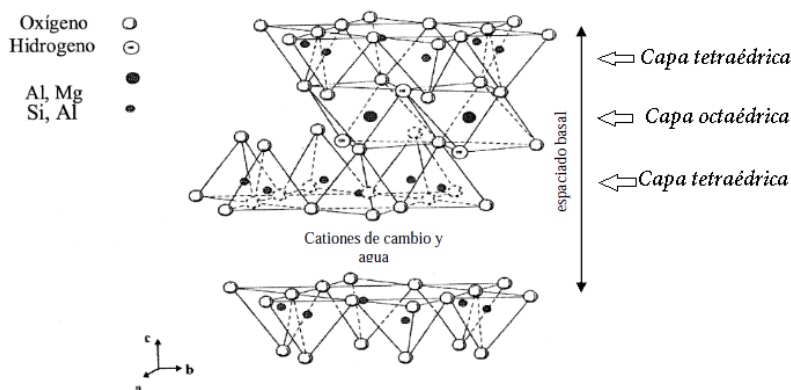


Fig.8 Estructura de los filosilicatos 2:1

Los nanocompuestos polímero/arcilla tienen varias ventajas adicionales las cuales incluyen: a) son más ligeros en peso comparado con los polímeros con rellenos convencionales (fibra de vidrio, negro de jumo, carbonato de calcio), b) sus propiedades mecánicas son potencialmente superiores que las de los polímeros reforzados con fibra, y c) exhiben sobresalientes propiedades de barrera difusional.

Debemos tener en cuenta, sin embargo, que 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 que sean más compatibles. El método más popular para llevar a cabo dicho objetivo es convertir los filosilicatos hidrofílicos en organofílicos. Los cationes hidratados entre los estratos pueden ser intercambiados con surfactantes catiónicos. La arcilla modificada posee menor energía superficial y es más compatible con los polímeros hidrofóbicos.

Dependiendo de las interacciones entre el polímero y el silicato laminar (modificado o no), y también del método empleado para la preparación de los nanocompuestos, se puede diferenciar tres tipos de estructuras o nanocompuestos [12]:

- **Morfología agregada:** Cuando las cadenas poliméricas no son capaces de romper la estructura laminar de las nanocargas se obtiene un compuesto con separación de fases. Este tipo de morfología se da cuando la arcilla y el polímero son incompatibles. En estos casos se produce una dispersión incompleta y no uniforme de arcilla, y por lo tanto, habrá regiones puras de polímero sin carga, lo cual repercutirá en un empobrecimiento de las propiedades.
- **Morfología intercalada:** Una o varias cadenas poliméricas están insertadas entre las capas de la nanoarcilla, manteniéndose la ordenación paralela de la estructura laminar. La intercalación de cadenas poliméricas incrementa el espaciado basal de las laminillas de arcilla.
- **Morfología exfoliada:** Se da cuando el polímero consigue dispersar completamente las láminas de arcilla de tal forma que no existe interacción entre las capas de silicato individuales. El estado exfoliado ideal es aquel en el que las laminillas de silicatos están homogéneamente dispersas en el seno de la matriz polimérica. Este tipo de morfología es posible cuando las cadenas poliméricas pueden insertarse en la galería interlaminar de la arcilla gracias a las interacciones favorables que se producen entre los grupos polares de la arcilla y del polímero, consiguiendo separar las laminillas de arcilla.

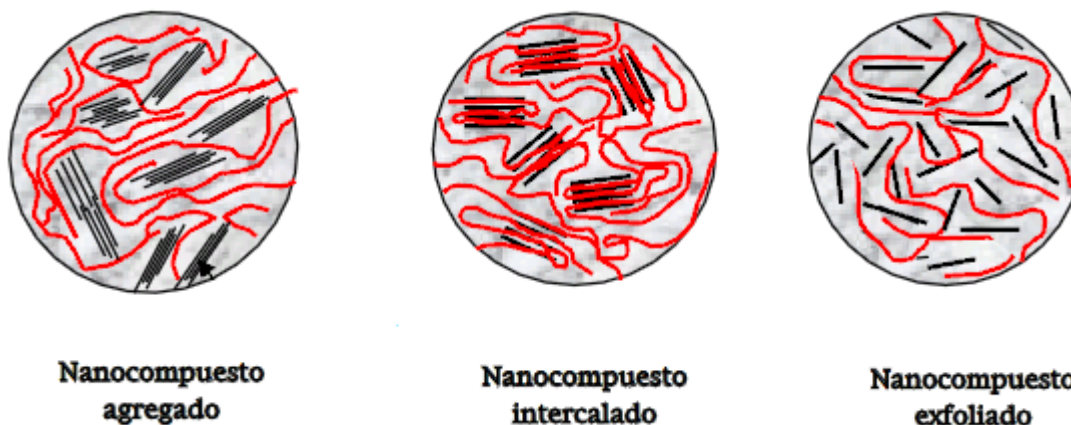


Fig.9 Posibles morfologías de un nanocompuesto.

1.5 Objetivos

El objetivo principal de este proyecto es el desarrollo de conocimientos científicos y tecnológicos en el área de polímeros biodegradables y nanocompuestos. Estos materiales contribuyen a minimizar el impacto ambiental causado por la acumulación de residuos plásticos domiciliarios de corta vida útil transformándolos en materiales aptos para aplicaciones masivas.

Mezclas de almidón con nanoarcillas y PCL con nanoarcillas fueron preparadas y analizadas en diversas publicaciones, obteniendo en todos los casos buenas propiedades mecánicas y de barrera, pero el estudio de TPS/PCL/Nanoarcillas no ha sido ampliamente desarrollado en la literatura.

Capítulo 2

Materiales y Métodos

2.1 Materiales

Para la preparación del almidón termoplástico (TPS) se utilizaron almidón de mandioca en forma de polvo; etilenglicol (EG, J.T. Baker) como plastificante y ácido esteárico (AE, Merck Shuchardt OHG) como lubricante para el procesamiento.

Luego para la obtención del material final (mezcla TPS/PCL) se utilizó policaprolactona (PCL) de Mn = 80000 suministrada por Aldrich Chemistry, Milwaukee, USA.

Para compatibilizar las mezclas PCL (hidrofóbica) / TPS (hidrofílico) se utilizó anhídrido maleico de grado analítico (compatibilizante), suministrado por Carlo Erba, y peróxido de benzoilo provisto por Aldrich Chemistry (iniciador de reacción).

Las matrices que mostraron una mejor performance en cuanto a propiedades mecánicas, 75PCL/25TPS y 70PCL/5PCL-gAM/25TPS, fueron reforzadas con arcillas. Para ello, se utilizaron tres arcillas comerciales Cloisite®, provistas por Southern Clay Products Inc., USA. Cloisite Na⁺ es una montmorillonita natural, Cloisite 20A y Cloisite 30B son dos montmorillonitas naturales modificadas con sales de amonio cuaternario. Todas ellas fueron utilizadas sin tratamientos previos. Las características de las arcillas utilizadas se resumen en la **Tabla 1**.

Tabla 1. Características de las arcillas utilizadas

Arcilla	Modificador Orgánico	d ₀₀₁ (Å)
Montmorillonita (CNa ⁺)	Ninguno	11.7
Cloisite 30B (C30B)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}^+-\text{T} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	18.5
Cloisite 20A (C20A)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}^+-\text{HT} \\ \\ \text{HT} \end{array}$	24.2

2.2 Preparación de films de almidón termoplástico

Para la obtención del almidón termoplástico (TPS) se prepararon tres mezclas de 36 g de almidón de mandioca, etilenglicol y ácido esteárico, en las cuales se varió el %p/p de TPS y EG, mientras que la cantidad de AE utilizada se mantuvo constante, en un mezclador intensivo tipo Brabender (**Fig. 10**). Las mismas se mezclaron durante 6 minutos a una temperatura de 120 °C y una velocidad de mezclado de 60 rpm.

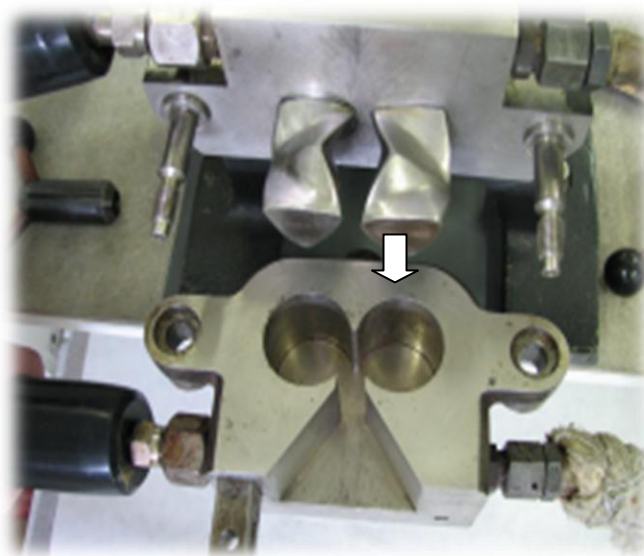


Fig. 10 Mezclador tipo Brabender.

Las muestras a partir de aquí serán nombradas como TPSXX donde XX corresponde al %p/p de EG que contiene la muestra (**Tabla 2**).

Tabla 2. Composición de las mezclas de almidón termoplástico.

Muestra	TPS (%p/p)	EG (%p/p)	AE (%p/p)	Relación EG/TPS
TPS25	74.5	25	0.5	0.3
TPS30	69.5	30	0.5	0.4
TPS35	64.5	35	0.5	0.5

Luego se obtuvieron films de 0.07 cm de espesor, 15 cm de ancho y 20 cm de largo, mediante moldeo por compresión en una prensa hidráulica (**Fig. 11**), durante 10 minutos a 120 °C de temperatura sin presión, luego 10 minutos a 120 °C y una presión de 50 kg/cm², y por último los

moldes de la prensa se enfriaron con agua hasta 30 °C y los films obtenidos fueron retirados de la misma.



Fig. 11 Prensa hidráulica

2.3 Preparación de mezclas de TPS/PCL

Debido a que el carácter hidrofílico del TPS conduce a una pobre adhesión con polímeros hidrofóbicos, para preparar las mezclas de almidón termoplástico con policaprolactona, fue necesario utilizar un compatibilizante. La función del mismo es introducir un grupo reactivo en la PCL para aumentar la adhesión y la dispersión de las dos fases inmiscibles.

El compatibilizante se preparó a partir de la PCL ($M_n = 80.000$ g/mol) realizando una mezcla con anhídrido maleico y peróxido de benzoílo según las cantidades indicadas en la **Tabla 3**.

Tabla 3. Composición del compatibilizante

Componente	Masa utilizada (g)
Policaprolactona	28
Peróxido de Benzoílo	1.26
Anhídrido Maleico	0.14

Se procesó mediante una mezcladora intensiva tipo Brabender a una temperatura de 110 °C, a una velocidad de 60 rpm durante 10 minutos.

Una vez obtenidos el almidón termoplástico y el compatibilizante se prepararon mezclas con diferentes contenidos de almidón termoplástico y compatibilizante. Las muestras preparadas se especifican en la **Tabla 4**. Para ello se utilizó el TPS25 debido a que posee las mejores propiedades mecánicas de absorción de humedad, y además el menor contenido de plastificante. Las mezclas fueron llamadas de la siguiente manera: XX/YY/ZZ, donde el primer número XX corresponde al %p/p de PCL, el segundo YY al %p/p de PCL-gAM y el tercero ZZ al %p/p de TPS.

Tabla 4. Mezclas de PCL/PCL-gAM/PCL.

Muestra	PCL (%)	PCL-gAM (%)	TPS (%)	m _{PCL} (g)	m _{PCL-gAM} (g)	m _{TPS} (g)
100/0/0	100	0	0	28	0	0
95/5/0	95	5	0	26.6	1.4	0
90/10/0	90	10	0	25.2	2.8	0
85/15/0	85	15	0	23.8	4.2	0
75/0/25	75	0	25	21	0	7
50/0/50	50	0	50	14	0	14
25/0/75	25	0	75	7	0	21
70/5/25	70	5	25	19.6	1.4	7
45/5/50	45	5	50	12.6	1.4	14
20/5/75	20	5	75	5.6	1.4	21
65/10/25	65	10	25	18.2	2.8	7
40/10/50	40	10	50	11.2	2.8	14
15/10/75	15	10	75	4.2	2.8	21
60/15/25	60	15	25	16.8	4.2	7
35/15/50	35	15	50	9.8	4.2	14
10/15/75	10	15	75	2.8	4.2	21

Nuevamente se utilizó una mezcladora intensiva tipo Brabender para realizar las mezclas en las mismas condiciones en las que se preparó el compatibilizante. Por último se obtuvieron films de 0.1 cm de espesor, 15 cm de ancho y 20 cm de largo mediante moldeo por compresión.

2.4 Preparación de mezclas de TPS/PCL/nanoarcillas

Como se explicó previamente las mezclas 75/0/25 y 70/5/25, que fueron las que mejores propiedades mecánicas mostraron, fueron reforzadas con nanoarcillas. Las nanoarcillas utilizadas fueron Cloisite Na⁺, Cloisite 30B y Cloisite 20A en dos porcentajes distintos, 1 % y 3 %.

Se procesaron nuevamente mediante mezclado intensivo en un mezclador tipo Brabender a 110 °C a una velocidad de 60 rpm durante 7 minutos. Luego, se obtuvieron films de 0.07 cm x 15 cm x 20 cm mediante moldeo por compresión. El procesamiento se realizó de la siguiente manera: 10 minutos a 120 °C y 0 kg/cm² sin presión, 10 minutos a 120 °C y 50 kg/cm², y finalmente se enfrió el molde con agua hasta 30 °C. Los film fueron identificados mediante cuatro números indicando su composición de la siguiente manera: 70/5/25/1C20A, donde el primer número corresponde al %p/p de PCL, el segundo al %p/p de PCL-gAM, el tercero al %p/p de TPS y el último al %p/p y tipo de nanoarcilla.

2.5 Caracterización

- **Propiedades Mecánicas**

Se realizaron ensayos de tracción uniaxial en una máquina de ensayos universales INSTRON 4467 a temperatura ambiente (22 °C) y humedad ambiente 45 %HR según las norma ASTM D882-02. Las dimensiones de las probetas utilizadas en este ensayo se muestran en la **Fig. 12**.

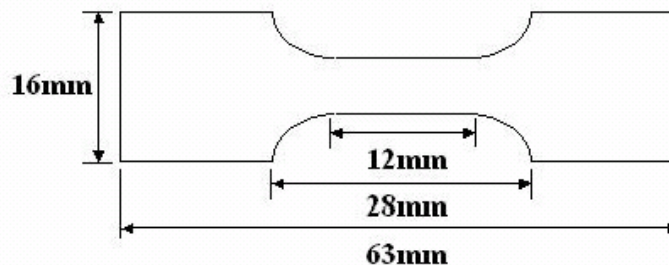


Fig. 12 Dimensiones de las probetas de tracción.

Se utilizó una celda de carga de 100 N; la velocidad de travesa utilizada para cada tipo de muestra se resumen en la **Tabla 5** se detallan las mismas:

Tabla 5. Velocidad de travesa utilizada en los ensayos de tracción de cada tipo de mezcla.

Tipo de mezcla	Velocidad de travesa (mm/min)
TPS	1
PCL – PCL/PCL-gAM	10
TPS/PCL-gAM/PCL	1
TPS/PCL-gAM/PCL/nanoarcilla	1

Todas las muestras fueron secadas en estufa de vacío a 30-35 °C durante 24 h y luego se pre-acondicionaron en un recipiente a 65% HR y a temperatura ambiente durante 48 h. La humedad relativa de 65% HR se generó mediante una solución de 73 %p/p de glicerina.

A partir de estos ensayos se determinaron el módulo de Young, la tensión máxima y la elongación a la rotura de un promedio de 5 probetas por muestra.

- **Análisis Termogravimétrico (TGA)**

Se realizaron ensayos de termogravimetría utilizando un equipo TA Instruments TGA HI-Res™500. Las muestras se calentaron a 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta 700 °C, en atmósfera de nitrógeno.

- **Análisis Calorimétrico (DSC)**

La caracterización térmica se llevó a cabo mediante el uso de un calorímetro diferencial de barrido (DSC) TA Instrument Q2000. Se pesaron aproximadamente 8 mg de cada muestra y se colocaron en cápsulas de aluminio cerradas de forma hermética. Se utilizó una cápsula de aluminio vacía como referencia. Las muestras se enfriaron a -80 °C, y luego se calentaron desde dicha temperatura hasta 250 °C a una velocidad de barrido de 10 °C / min. Finalmente, se enfriaron hasta temperatura ambiente a velocidad controlada.

La temperatura de transición vítrea fue calculada según la Norma ASTM E1356-03, mientras que la temperatura de fusión fue obtenida según la Norma ASTM E794-01.

Se calculó el porcentaje de cristalinidad (X_c) de todas las muestras utilizando la siguiente ecuación:

$$X_{cr}(\%) = \frac{\Delta H_f}{w_{PCL} \times \Delta H_{100}} \times 100 \quad \text{Ec.1}$$

Donde: ΔH_f es el valor medido de calor de fusión;

w_{PCL} es el porcentaje en peso de PCL y

ΔH_{100} es el calor de fusión de PCL 100% cristalino

El calor de fusión $\Delta H_{100} = 136$ J/g se refiere a un hipotético cristal perfecto de PCL [8].

- **Absorción de humedad**

Se utilizaron muestras de 10 mm x 10 mm de superficie para llevar a cabo el ensayo de absorción de humedad. Previo a las mediciones, las muestras se secaron en una estufa de vacío a 30-35 °C durante 48 h. Las mismas se acondicionaron en recipientes herméticos a temperatura ambiente con 90 % de humedad relativa para las muestras TPS/PCL-gAM/PCL y TS/PCL-gAM/PCL/Nanoarcilla y; 90 % y 65 % de humedad relativa para las muestras de TPS, usando una solución de glicerina y agua (solución 73 %p/p de glicerina para 65 % HR y 35 %p/p de glicerina para 90 %HR). La cantidad de agua absorbida por las muestras fue determinada pesando periódicamente, hasta alcanzar un peso constante. La absorción de agua (W) fue dada por la siguiente ecuación:

$$W(\%) = \frac{M_t - M_0}{M_0} \times 100 \quad \text{Ec. 2}$$

Donde: M_t es la masa de la muestra a un tiempo t y

M_0 es la masa inicial.

- **Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR)**

Los espectros de FTIR fueron registrados mediante un Mattson Genesis II Instrument para un rango de frecuencias entre 4000 y 600 cm^{-1} . Se realizó un promedio de 32 barridos con una resolución de 4 cm^{-1} a temperatura ambiente.

- **Difracción de Rayos-X (DRX)**

Los patrones de DRX fueron obtenidos en un equipo Expert Instrument ($K_{\infty}\text{Cu} = 1.54 \text{ \AA}$) desde $2\theta = 3^\circ$ hasta 60° (2 °/min) a temperatura ambiente. El generador de voltaje fue de 40 kV y la corriente fue de 40 mA. Luego fue calculado el espacio interlamilar de las arcillas antes y

después de ser mezcladas con la matriz, mediante la Ley de Bragg (**Ec. 3**). Los valores fueron llamados d_{001} .

$$n \cdot \lambda = d \cdot \text{sen}2\theta$$

Ec. 3

Donde: n : número entero que representa el orden la difracción.
 λ : longitud de onda del haz de rayos X.
 d : distancia entre planos de la red cristalina.
 θ : ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

- **Análisis Morfológico (Microscopías Electrónicas)**

El análisis morfológico fue realizado por medio de Microscopía Electrónicas de Barrido (SEM).

Las micrografías SEM de la superficie de fractura de los especímenes TPS/PCL-gAM/PCL fueron tomadas mediante un JSM 6460 LV Instrument JEOL. Las muestras se prepararon cortando los film en rectángulos de 10 mm x 20 mm, estas fueron sumergidas en aire líquido y cortadas rápidamente para evitar la deformación de la superficie observada. Por último fueron sumergidas en HCl (1M) y luego secadas a 30 °C en estufa, con el objeto de disolver el almidón termoplástico y dejar al descubierto las cavidades para poder diferenciar una fase de otra.

- **Biodegradación**

La biodegradabilidad de las muestras se estudió mediante la evaluación de la pérdida de peso en función del tiempo. Se cortaron diez cuadrados de cada muestra de 15 mm x 15 mm x 0.7 mm, las cuales fueron secadas en estufa de vacío a 30-35 °C durante 48 h. Luego se pesaron y se registró el peso inicial de cada una de ellas. Por último fueron enterradas en macetas con tierra. El medio de biodegradación fue en presencia de microflora natural en tierra (tipo Pinocha). La tierra fue mantenida a aproximadamente 50 % de humedad relativa en peso y las muestras fueron enterradas a 15 cm de profundidad. Las muestras fueron pesadas una vez retiradas de la tierra con el objetivo de evaluar la absorción de agua de las mismas y luego se las seco en estufa de vacío durante 24 h para evaluar la pérdida de peso con respecto al peso inicial.

Capítulo 3

Resultados y Discusión:

Efecto del contenido de plastificante sobre la propiedades finales del TPS

3.1 Absorción de agua

Una de las mayores dificultades en el uso del almidón termoplástico es su gran afinidad con el agua y su poca estabilidad frente a cambios de humedad. Es por ello que se realizaron ensayos de absorción de humedad. El contenido de humedad fue calculado mediante diferentes técnicas, las cuales se describen a continuación.

En primer lugar, de modo de calcular el porcentaje de agua que absorben las mezclas de almidón termoplástico preparadas a humedad ambiente, se calculo el porcentaje de agua luego del procesamiento (CA). Para esto, se secaron fragmentos de 2 cm x 2 cm de cada una de las muestras, en estufa de vacío a 35 °C durante 24 h. Las muestras se pesaron antes y después de colocarlas en la estufa y por diferencia de peso se calculo el porcentaje de agua.

Las muestras secas fueron utilizadas para realizar ensayos de absorción de humedad a 65 %HR y 90 %HR (CA65 y CA90). Los resultados obtenidos se muestran en la **Fig. 13**:

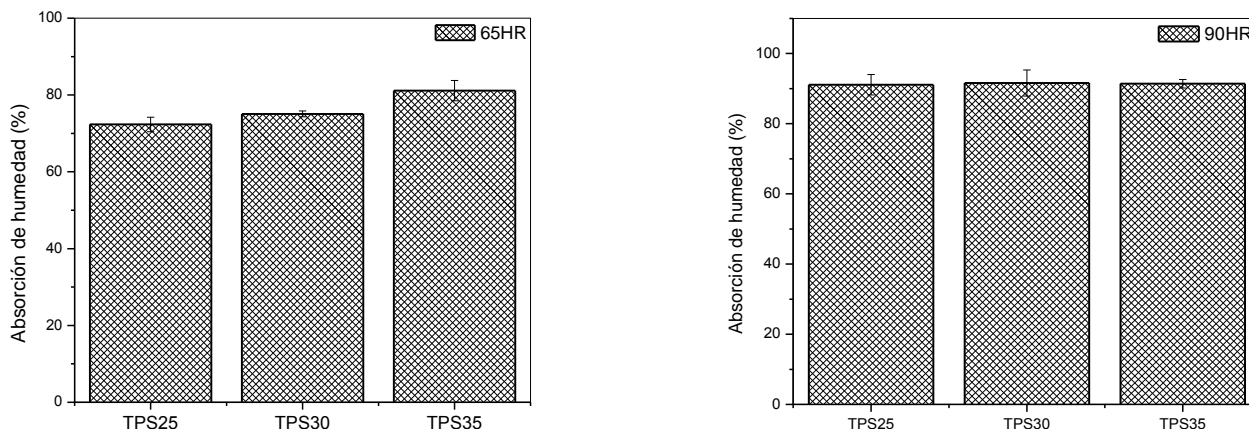


Fig.13 Efecto del contenido de plastificante sobre el porcentaje de absorción de humedad de las muestras de TPS

En primer lugar, como era de esperarse, se puede observar que el porcentaje de humedad aumenta en las muestras con el aumento del contenido de humedad de la atmósfera a la cual son expuestas. Claramente, se puede observar que el contenido de humedad aumenta con el aumento del contenido de plastificante para 65 %HR. La gran afinidad del etilenglicol con el agua podría ser la causante de este resultado, debido a que se crean enlaces de hidrogeno entre el plastificante y el agua [13]. Para 90 %HR, la absorción de agua del TPS es muy alta debido a que la gran cantidad de moléculas de agua pueden difundir fácilmente a enlaces de H con los grupos OH de las unidades de glucosil a lo largo de las cadenas del polímero [14]. Para las tres muestras de TPS, la cantidad de agua absorbida a 90 %HR se mantuvo constante.

3.2 Termogravimetría (TGA)

Los resultados obtenidos mediante el ensayo de TGA, se muestran en la **Fig. 14**. En todos los casos la descomposición térmica del TPS siguió una reacción de tres pasos. La primera etapa corresponde a la pérdida de agua, la segunda a la descomposición del almidón y glicerol, y la tercera a la oxidación del almidón parcialmente descompuesto [14]. Esto puede corroborarse mediante el termograma del almidón nativo, el cual exhibe un pequeño escalón correspondiente al agua que poseía, el segundo a su descomposición y el tercero a la oxidación del mismo.

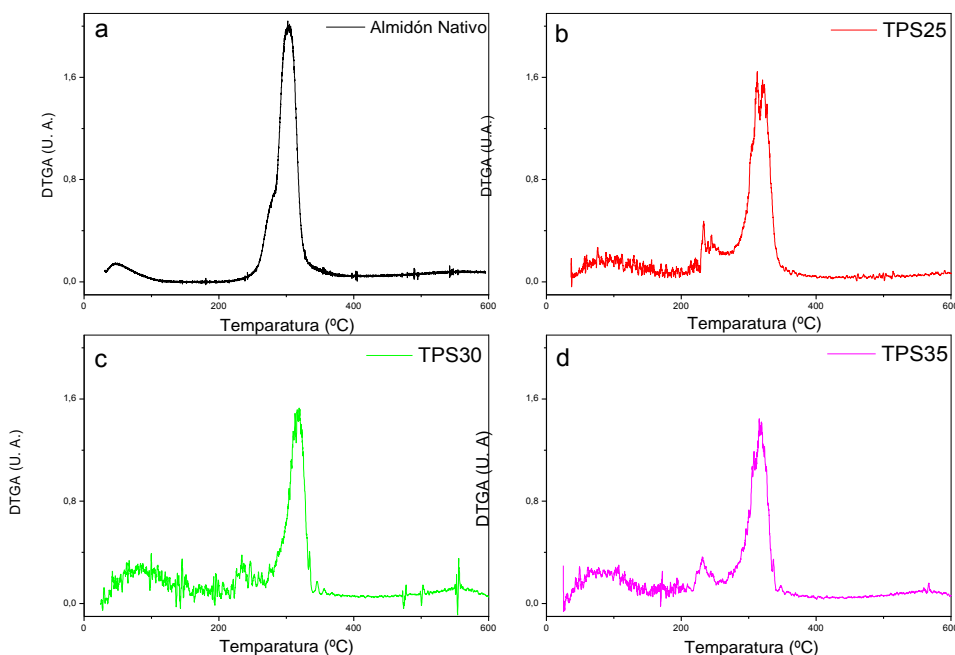


Fig. 14 Gráfico de la derivada del peso en función de la temperatura obtenido mediante el ensayo de TGA: a) Almidón nativo; b) TPS25; c) TPS30; d) TPS35

Las mezclas presentan un hombro en el termograma entre 275 y 278 °C esto podría deberse a la diferente velocidad de degradación de la amilosa y la amilopectina causada por su diferente grado de interacción con el etilenglicol. La amilosa se degrada a una temperatura menor por ser una estructura más lineal. Entre las moléculas de almidón y de etilenglicol hay una interacción física debido a que ambos son alcoholes que no reaccionan entre si, a menos que estén en un medio ácido, el cual no existe en este caso. Entre 560 y 610 °C ocurre la descomposición de una estructura entrecruzada del almidón [7].

A partir de los termogramas se calculó el contenido de agua presente en cada una de las muestras, extrayendo el valor de pérdida de masa a 120 °C. El contenido de agua calculado por esta técnica fue llamado CATGA. Las muestras fueron ensayadas luego del procesamiento sin acondicionamiento previo. En la **Tabla 6** se comparan los resultados obtenidos por esta técnica con los calculados pesando luego del procesamiento (CA) y por absorción de humedad (CA65 y CA90).

Tabla 6. Porcentajes de agua presente en las muestras calculadas mediante diferentes técnicas.

Muestra	CA (%)	CATGA (%)	CA65 (%)	CA90 (%)
TPS25	15.5 ± 0.3	14.1	78.6 ± 3.8	91.1 ± 2.9
TPS30	24.2 ± 0.3	21.3	84.1 ± 4.4	91.6 ± 3.7
TPS35	24.0 ± 2.7	20.4	91.3 ± 2.4	91.4 ± 1.2

Se puede observar que el contenido de agua calculado por todas las técnicas aumentó en función del contenido de plastificante de 25 %p/p a 30 %p/p mientras que el aumento de plastificante de 30 %p/p a 35 %p/p mantuvo constante este parámetro para la mayoría de los casos.

Cabe destacar, la similitud entre los valores obtenidos de CA y CATGA, los cuales fueron calculados mediante diferentes técnicas sobre muestras que poseían el mismo estado inicial.

3.3 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Se realizaron ensayos de DSC con el objetivo de calcular la temperatura de transición vítrea de las muestras. Las curvas de flujo de calor obtenidas por DSC (**Fig. 15**) presentan un cambio de capacidad calorífica para todas las composiciones de TPS. La posición del mismo depende del contenido de etilenglicol: cuanto mayor es este, menor es la temperatura de la transición. Este descenso en temperatura asociado al cambio de capacidad calorífica, se atribuye a

la transición vítrea del material. Autores tales como A.L.Da Róz y col. [15] han reportado valores de T_g similares a los obtenidos para las mismas formulaciones de TPS de este trabajo. En la **Tabla 7** puede observarse que efectivamente la T_g disminuye con el contenido de EG, aunque para 30 %p/p y 35 %p/p de EG el cambio es despreciable. Por otra parte, los valores experimentales coinciden con las temperaturas de transición vítrea reportada en la literatura [13].

Tabla 7. Efecto del contenido de plastificante sobre la temperatura de transición vítrea del TPS.

Muestra	T_g (°C)
25TPS	23.1
30TPS	20.4
35TPS	21.2

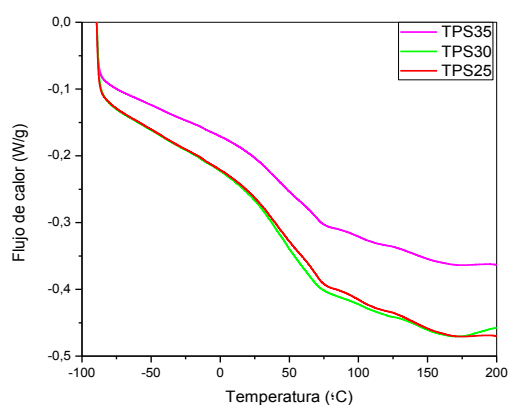


Fig. 15 Efecto del contenido de plastificante en las propiedades térmicas del TPS.

3.4 Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR)

En la **Fig.16** se presentan los espectros de FTIR del almidón nativo y del TPS preparado con diferentes contenidos de plastificante:

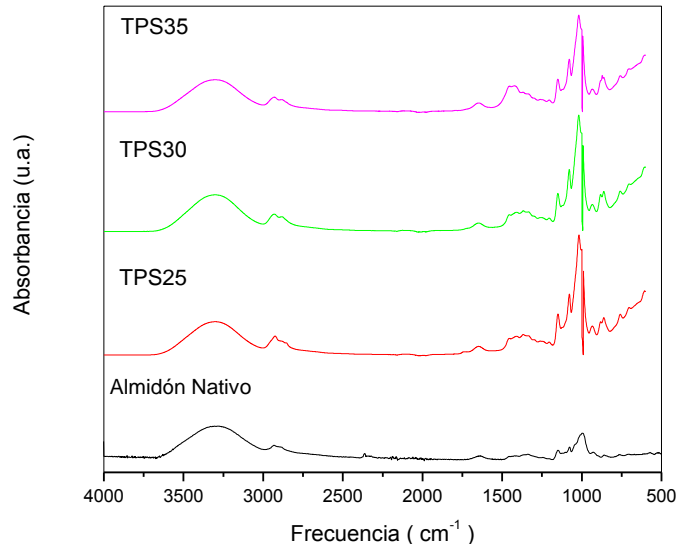


Fig. 16 Efecto del contenido de plastificante en los espectros de FTIR de las diferentes muestras de TPS.

Los espectros de FTIR muestran una banda ancha y fuerte con absorbancias entre 3300 y 3400 cm^{-1} que corresponden a los estiramientos de los grupos OH. La amplitud de la banda indica la presencia de puentes de hidrógeno intermoleculares. Las absorbancias entre 2920 y 2930 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de extensión C-H. A 1645 cm^{-1} se encuentra una banda de flexión del OH del agua, lo que indica que el polímero es higroscópico. Entre 1450 y 1350 cm^{-1} ocurren las vibraciones de flexión C-H. A 1018 y 1150 cm^{-1} se observa una fuerte banda con tres picos, la cual es característica de los polisacáridos y es atribuida a las deformaciones de tensión del C-O-C y a la flexión del OH [7].

Todas las mezclas presentan bandas de absorción a longitudes de onda similares, las cuales están presentes en la estructura de la amilosa y la amilopectina. Esta similitud en los espectros permite concluir que la interacción entre el almidón y el plastificante no es de tipo químico sino físico.

3.5 Propiedades Mecánicas

Los valores de módulo de Young (E), tensión máxima (σ) y elongación a la rotura (ϵ) de las muestras de TPS en función del contenido de plastificante se muestran en la **Tabla 8**.

Tabla 8. *Propiedades mecánicas de las distintas mezclas de TPS.*

Muestra	E (MPa)	σ (MPa)	ϵ (%)
TPS25	27 ± 20	1.0 ± 0.1	23 ± 1
TPS30	5 ± 1	0.4 ± 0.1	26 ± 1
TPS35	2 ± 1	0.2 ± 0.1	28 ± 1

Los valores de elongación a la rotura disminuyeron en función del contenido de plastificante. Se obtuvo la tendencia opuesta para el caso del módulo de Young y la resistencia a la tracción. Esto puede deberse a que el etilenglicol reduce las atracciones intramoleculares entre las cadenas de almidón, formando enlaces de hidrógeno entre el plastificante y las moléculas de almidón lo cual permite una mayor flexibilidad y, consecuentemente, disminuye la resistencia a la tracción y rigidez del material [16]. La disminución de la temperatura de transición vítrea del material con el contenido de plastificante también aumenta la movilidad de las cadenas poliméricas a una misma temperatura contribuyendo al aumento de la elongación a la rotura y disminución de la resistencia a la tracción y rigidez [17].

3.6 Difracción de Rayos X (DRX)

Los gránulos de almidón nativo exhiben diferentes tipos de espectros de difracción de rayo-X. El tipo A es característico de los almidones provenientes de cereales [18]. El almidón de mandioca utilizado presenta un espectro de cristalinidad tipo A, el cual se convierte en uno tipo B en el TPS [19]. La cristalinidad tipo B en TPS es considerada como la suma de la cristalinidad residual de la amilopectina y la recristalización de ambas, amilosa y amilopectina.

En la **Fig. 17** pueden verse los espectros de difracción de rayos X del almidón nativo y de las distintas mezclas de almidón termoplástico. El almidón nativo muestra un patrón de difracción con picos en 2θ 15.03 °, 17.03 °, 17.91 ° y 23.05 °. Cuando se procesa almidón con etilenglicol, se observa una reducción significativa de la cristalinidad y el material comienza a verse más transparente. La cristalinidad decrece con el aumento de los tratamientos realizados [15]. La formación de una nueva estructura puede ser también deducida mediante la aparición de nuevos picos, los más evidentes se encuentran en 2θ aproximadamente igual a 12.8 ° y 19.8 °. La presencia de estos picos indica que el material mantiene una estructura semi-cristalina.

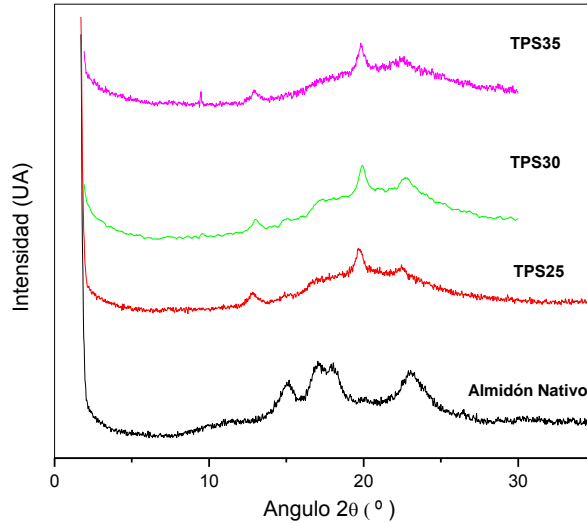


Fig. 17 Espectros de DRX del almidón nativo y de las mezclas de almidón termoplástico.

3.7 Selección de la formulación óptima de TPS para la preparación de mezclas con PCL

A partir de los resultados obtenidos mediante las respectivas técnicas de caracterización reportadas anteriormente se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- En cuanto al ensayo de absorción de agua, observamos que el aumento del contenido de plastificante de 25 %p/p a 30 %p/p aumentó el contenido de agua absorbido calculado por todas las técnicas mientras que el aumento de plastificante de 30 %p/p a 35 %p/p mantuvo constante este parámetro. Como se explicó anteriormente, si bien el TPS es de carácter hidrofílico, la gran afinidad del EG con el agua podría ser la causante de este resultado.
- El aumento del contenido de plastificante también disminuyó la rigidez (E) del TPS y aumentó la elongación a la rotura (ϵ) debido a que actúa disminuyendo la temperatura de transición vítrea del material aumentando la movilidad de las cadenas poliméricas a una misma temperatura.

A partir de las conclusiones expuestas se resolvió que la formulación de TPS que presenta las mejores propiedades mecánicas y de barrera fue el TPS25, el cual fue seleccionado para realizar las mezclas con PCL posteriormente.

Capítulo 4

Resultados y Discusión:

Efecto del contenido de compatibilizante en la preparación de mezclas TPS/PCL

Se prepararon las mezclas descritas anteriormente en la sección de materiales y métodos, compuestas de TPS, PCL-gAM y PCL, las cuales fueron caracterizadas con el objetivo de observar el efecto del contenido de compatibilizante tanto en la PCL como en las mezclas TPS/PCL. Para ello se estudió la absorción de humedad, la estructura química (FTIR), la estabilidad térmica (TGA), las propiedades térmicas (DSC), la morfología (SEM), las propiedades mecánicas y la biodegradación de los distintos sistemas.

4.1 Absorción de humedad

Una de las mayores desventajas en el uso de sistemas basados en almidón es su tendencia a absorber agua, cualquier mejora en cuanto a este aspecto es de importancia. En la **Fig. 18** se muestra la absorción de agua para cada uno de los compuestos en función del contenido de compatibilizante, a 90 % de humedad relativa.

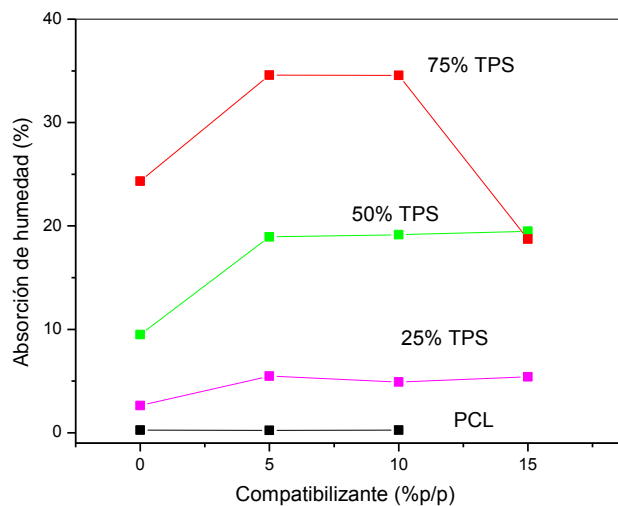


Fig. 18 Absorción de humedad en función del contenido de compatibilizante

En la sección “*Elección y caracterización de almidón termoplástico*” se observó que el almidón elegido para preparar los compuestos alcanzó aproximadamente un 85 % en peso de absorción de humedad a 90 %HR y temperatura ambiente luego de 33 h. Claramente se ve que dicho porcentaje baja en forma considerable con el agregado de PCL.

En cuanto al efecto del contenido de almidón, como era de esperarse, la absorción de humedad aumenta con el contenido del mismo.

En casi todos los casos, para un contenido constante de almidón, el agregado de compatibilizante no aumento la resistencia a la absorción de las mezclas. Por el contrario, en el caso de la mezcla con 75 % de TPS y 15 % de PCL-gAM se redujo la absorción de forma apreciable. Estos resultados demostraron que no hay una tendencia clara entre el contenido de compatibilizante y la absorción de las muestras. En la literatura se han encontrado explicaciones diversas sobre el efecto del contenido del compatibilizante utilizado en las mezclas de PCL/TPS. Por un lado, Bikiaris y col. [20] encontraron en su trabajo que este comportamiento puede atribuirse a la producción de grupos carboxílicos los cuales son hidrofílicos por naturaleza y es por ellos que las mezclas compatibilizadas se comportaron de manera más hidrofílica que las sin compatibilizar. De hecho, cuanto mayor es la producción de grupos carboxílicos, mayor es la cantidad de agua absorbida por las mezclas. Chin-San y col [21] encontraron en algunos estudios el resultado opuesto a lo explicado anteriormente. Se descubrió que la comparativa disminución en la absorción de agua con la presencia de PCL-gAM es causada por el grupo funcional carbonil ester en dicha mezcla. Esto es lo que puede estar ocurriendo en la muestra que presenta una menor absorción con el aumento de compatibilizante. Esto conlleva a pensar que existe un balance entre los grupos carbonilos disponibles y la cantidad de PCL y TPS en cada muestra que determinan el grado de absorción de humedad de la muestra final.

4.2 Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR)

En primer lugar se analizaron los espectros de la PCL y de la mezcla PCL/PCL-gAM de modo de identificar la presencia del compatibilizante en la PCL. Para cada uno de los contenidos de compatibilizante no fue posible encontrar diferencias apreciables entre los diferentes espectros. Las bandas típicas del anhídrido a aproximadamente 1860 y 1780 cm^{-1} , no pueden ser detectadas debido a que se superponen con la intensa banda ester de la PCL a 1736 cm^{-1} [8]. En trabajos a futuro se realizará este ensayo a la muestra PCL-gAM pura de forma tal de poder aumentar la intensidad relativa de las bandas típicas del AM frente a la banda a 1736 cm^{-1} del grupo funcional ester de la PCL.

Los espectros FTIR de las mezclas de PCL / TPS y PCL / PCL-gAM / TPS mostraron picos más intensos en 3200-3700 cm^{-1} que los espectros de PCL pura, los cuales fueron asignados a la

vibración de los enlaces O-H. Esto se debe a que los grupos O-H de la TPS contribuyen a dicha vibración aumentando así su intensidad.

Los picos característicos de PCL en 3000-2800, 1721, 850-1480 y 730 cm^{-1} se evidenciaron en todas las muestras [21].

Mediante la **Fig.19** se realiza una comparación de los espectros de las matrices puras y de las mezclas con y sin compatibilizante de modo de observar cómo se modifican dichos espectros al mezclar los componentes:

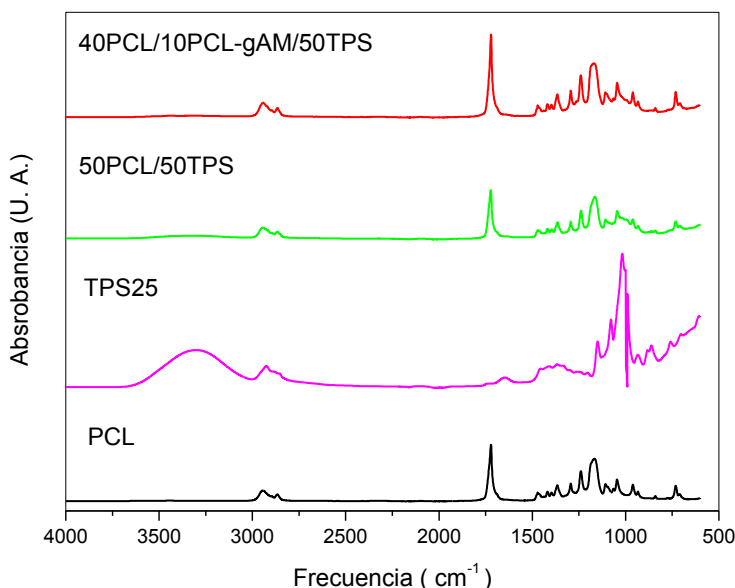


Fig. 19 Espectros de FTIR de las mezclas PCL, TPS, 50PCL/50TPS, 40PCL/10PCL-gAM/50TPS

En primer lugar se puede ver que el pico de intensidad en 3400 cm^{-1} de los grupos O-H del almidón se ve reducido en los espectros de las mezclas. Esto revela la clara evidencia de que los componentes de las mezclas han reaccionado. Es probable que se haya producido la formación de puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilos del TPS y los grupos carbonilo de la PCL. Luego los espectros de las mezclas se ven muy parecidos a los de la PCL pura [22].

4.3 Termogravimetría (TGA)

Se realizó el análisis termogravimétrico de las muestras con el objetivo de evaluar la estabilidad térmica y la temperatura de degradación de las mismas. La **Fig. 20** muestra los termogramas de TGA correspondientes a la derivada de la masa residual (DTGA) en función de la temperatura de los polímeros puros y de las mezclas con 25 % en peso de TPS con y sin

compatibilizante. Las muestras con mayores contenidos de TPS presentaron el mismo comportamiento.

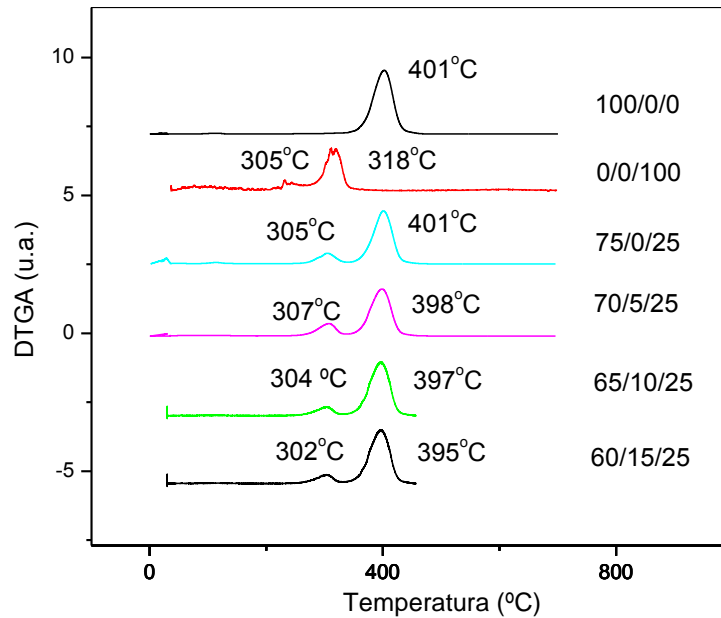


Fig. 20 Gráfico de derivada de masa residual (DTGA) en función de la temperatura obtenido por TGA.

La primer curva corresponde a la PCL pura, en donde la etapa de degradación comienza a aproximadamente 390 °C. La segunda curva corresponde al TPS puro y muestra que la etapa de degradación comienza a aproximadamente 318 °C. En el caso de las mezclas, se puede observar la presencia de dos procesos de degradación. El primero se produce entre 270 °C y 350 °C que corresponde a la fase de TPS, mientras que el segundo se produce por encima de 370 °C correspondiente a la pirolisis de la fracción de PCL presente en las mezclas. Los resultados presentados establecen que la mezcla de los componentes produce que el material reduzca su estabilidad térmica, ya que cada componente de la mezcla se empieza a degradar a una temperatura inferior [23]. En todas las mezclas es posible observar un corrimiento de los picos frente al de cada uno de los polímeros individuales, lo que indicaría una posible interacción entre ellos.

4.4 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Las temperaturas de fusión y transición vítrea, así como el calor de fusión y el porcentaje de cristalinidad de la PCL, el TPS y de las mezclas, fueron determinados mediante calorimetría diferencial de barrido (**Tabla 9**).

Tabla 9. Propiedades térmicas obtenidas mediante DSC para las muestras realizadas.

Muestra	T _g (°C)	T _f (°C)	ΔH _{fus} (J/g)	X _c (%)
100/0/0	-61	61	74	54
95/5/0	-60	60	87	67
90/10/0	-60	61	87	71
85/15/0	-59	60	92	80
75/0/25	-58	59	63	62
50/0/50	-62	59	47	69
25/0/75	-57	58	22	65
70/5/25	-59	60	65	---
45/5/50	-61	59	50	---
20/5/75	-61	59	22	---
65/10/25	-60	60	66	---
40/10/50	-59	59	48	---
15/10/75	-63	58	26	---
60/15/25	-60	60	70	---
35/15/50	-62	59	49	---
10/15/75	-62	58	35	---
0/0/100	23	---	---	---

Donde: T_g = Temperatura de transición vítrea, T_f = Temperatura de fusión, ΔH_{fus} = Calor de fusión y X_c = Porcentaje de cristalinidad.

El termograma de la PCL presentó dos eventos térmicos diferentes: un incremento en la capacidad calorífica a bajas temperaturas ($-61\text{ }^{\circ}\text{C}$) y un pico endotérmico a $61\text{ }^{\circ}\text{C}$. El evento a bajas temperaturas se atribuye a la temperatura de transición vítrea del polímero, mientras que el segundo está asociado a la fusión de los dominios cristalinos del polímero [24].

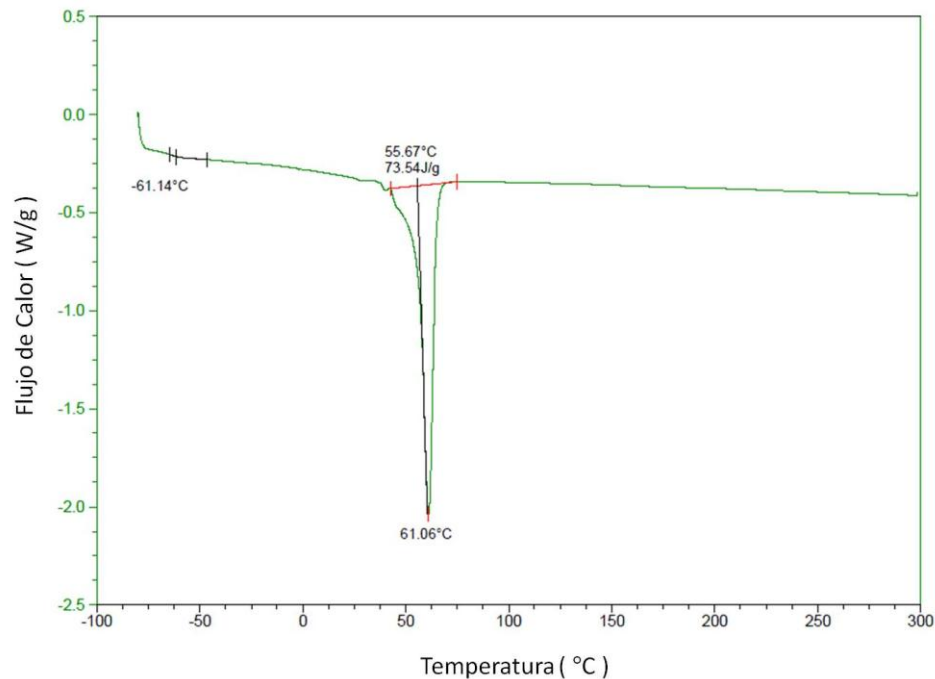


Fig. 21 Resultados de DSC para PCL pura.

La PCL compatibilizada mostró aproximadamente el mismo punto de fusión que la PCL virgen. Sin embargo se observó un ligero aumento de la temperatura de transición vítrea (T_g) de $-61\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $-59\text{ }^{\circ}\text{C}$ lo cual puede atribuirse a la reducción del movimiento de las cadenas en las regiones amorfas y a una disminución del volumen libre debido a la presencia de moléculas de anhídrido maleico al final de las cadenas. Avella y col. [8] encontraron el mismo resultado para muestras de PCL/TPS compatibilizadas preparadas mediante un procedimiento comparable al del presente estudio.

En todas las mezclas, además, pudo observarse un pico endotérmico en torno a los $56\text{-}60\text{ }^{\circ}\text{C}$ el cual corresponde al proceso de fusión de la PCL. La entalpía del mismo depende de su contenido y disminuye con la disminución del contenido de PCL. Se observó que la temperatura de fusión de PCL en la mezcla disminuyó ligeramente por la presencia de TPS. La formación de enlaces de hidrógeno entre los grupos hidroxilos del almidón y los grupos carbonilo de la PCL en la interface, tanto como la presencia de TPS por sí mismo pueden explicar la leve depresión en la temperatura de fusión. Similares resultados fueron encontrados por Averous y col. [25] en mezclas

de TPS/PCL. Se realizaron gráficos comparativos con el objetivo de representar lo anteriormente dicho (Fig. 22 y 23) [24].

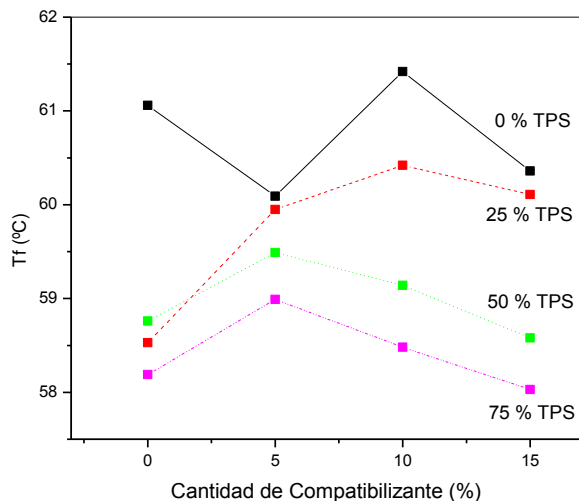


Fig. 22 Temperatura de fusión en función del contenido de compatibilizante para las mezclas con distinto porcentaje de TPS.

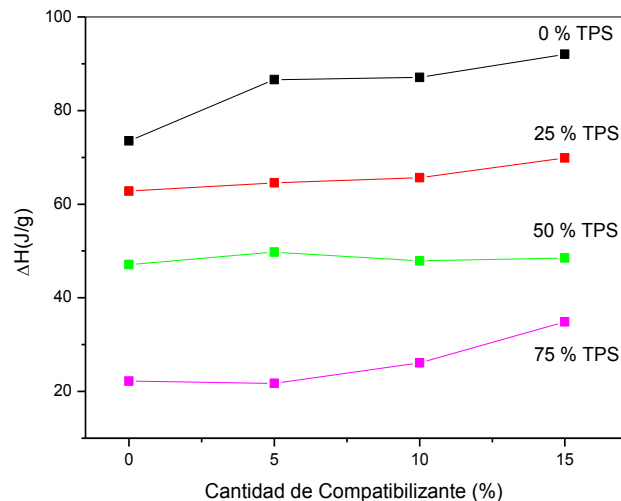


Fig. 23 Entalpía de fusión en función del contenido de compatibilizante para las mezclas con distinto porcentaje de TPS.

En cuanto al porcentaje de cristalinidad, para las mezclas con TPS sin compatibilizante se corrigió el valor de w_{PCL} de la Ec. 1 por la cantidad porcentual de PCL que contiene cada muestra. Se observa un leve incremento del porcentaje de cristalinidad de la PCL en función del contenido de TPS. En el caso de las muestras con TPS y con compatibilizante el porcentaje de cristalinidad no fue calculado, debido a que no fue posible establecer un valor para ΔH_{100} de PCL en mezclas con PCL-gAM y TPS.

4.5 Análisis Morfológico (SEM)

En las mezclas de polímeros, es esencial el estudio de la morfología del producto final ya que la mayoría de sus propiedades especialmente las propiedades mecánicas dependen de ella [20]. En la mayoría de los casos, el componente mayoritario de la mezcla forma la fase continua, mientras el componente minoritario forma la fase dispersa. La morfología de la mezcla es controlada por parámetros como la naturaleza de los polímeros (energía interfacial y relación de viscosidad), la composición de la mezcla tanto como las condiciones de procesamiento. Debe tenerse en cuenta también el fenómeno de coalescencia de la fase dispersa. De hecho, la morfología final generada es un balance entre la deformación, los fenómenos de desintegración y

la coalescencia de la fase dispersa [24]. Debemos tener una idea clara de la dispersión y de la distribución de la fase minoritaria en la matriz. Para ello se debe tener un conocimiento de la diferencia que existe entre ambos conceptos. En la **Fig. 24** puede verse claramente la diferencia entre ambos conceptos:

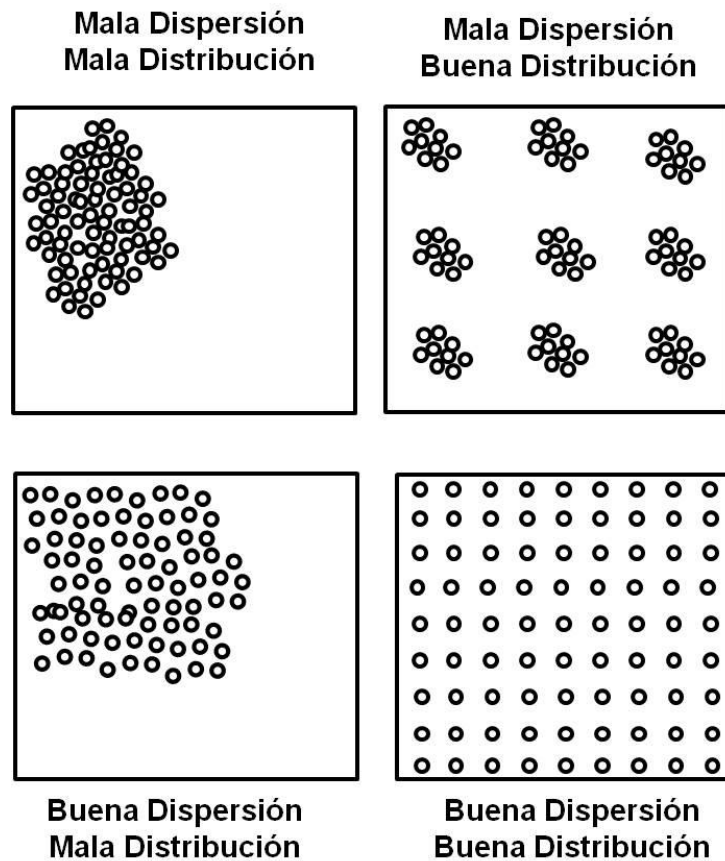


Fig. 24 Representación esquemática de mezclas dispersas y distribuidas.

Es de gran importancia obtener una estructura con alto grado de distribución y dispersión, en el sentido de que cualquier porción que se tome de la mezcla, será representativa del material, tendrá la misma composición, morfología y en consecuencia las mismas propiedades [12].

En las **Fig. 25** se muestran las imágenes de SEM de las mezclas TPS/PCL con y sin compatibilizante. El componente TPS fue removido mediante un tratamiento con HCl dejando al descubierto cavidades en la matriz y haciendo posible así el análisis de las muestras en el microscopio.

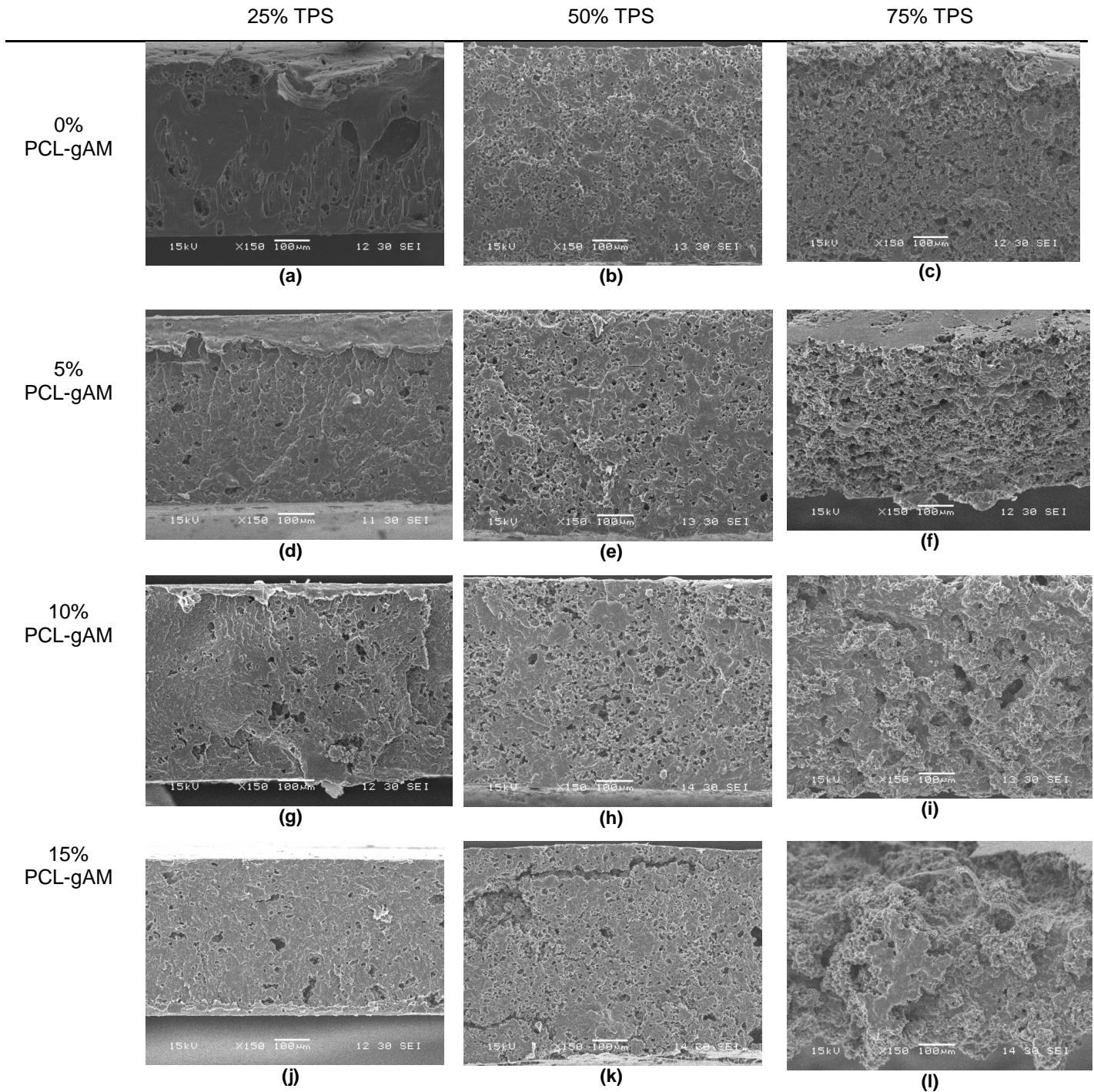


Fig. 25 SEM de las muestras PCL/TPS con y sin compatibilizante.

En la Fig. 25(a) puede observarse que las cavidades que dejó el TPS al ser removido son alargadas, esto es una evidencia de que la mezcla se ha homogeneizado en cierta parte. Al aumentar el contenido de TPS (Fig. 25(b) y Fig. 25(c)) aumenta la cantidad de fase dispersa manteniendo un buen grado de distribución dentro de la matriz. Esto puede deberse al hecho de

que por debajo de cierto porcentaje de TPS, la matriz PCL y el TPS son miscibles. Para el caso de las muestras con 50 y 75%p/p de TPS, se puede observar que la fase dispersa de TPS permanece mejor dispersa y distribuida en las muestras sin compatibilizante (0% PCL-gAM). Sólo en el caso de las muestras con 25%p/p de TPS, la dispersión y distribución de la fase dispersa mejora con el aumento del contenido de compatibilizante. Este resultado se cuantificó utilizando el software Image Pro-Plus calculando el tamaño promedio de la fase dispersa de TPS en la matriz de PCL (**Fig. 26**) en función del contenido de compatibilizante.

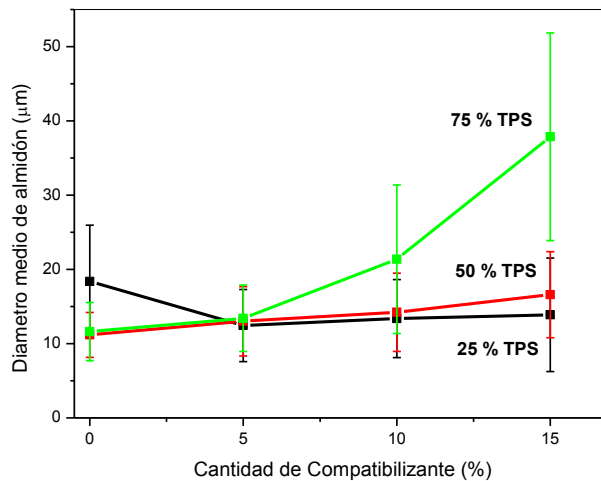


Fig. 26 Distribución de tamaños de la fase dispersa TPS en función del contenido de compatibilizante.

Tal como se anticipó anteriormente, se observa que para los materiales con 50 % y 75 % de TPS el tamaño medio de la fase dispersa de TPS aumenta en función del contenido de compatibilizante y del contenido de TPS. Por el contrario para el caso de la muestra con 25 % de TPS el tamaño de la fase dispersa disminuye con el contenido de PCL-gAM. Esto nos permite concluir que el grado de compatibilización alcanzado no fue suficiente para lograr la compatibilización para contenidos de TPS mayores al 50 %.

4.6 Propiedades Mecánicas

Las propiedades mecánicas en tracción, tales como módulo de Young (E), tensión máxima (σ_{max}) y elongación a la rotura (ϵ) se evaluaron a partir de las curvas tensión-deformación, resultantes del ensayo de tracción uniaxial. Algunas de ellas se muestran en la **Fig. 27** a modo de diferenciar el cambio en la forma de las curvas obtenidas, y en consecuencia en los valores de las propiedades antes mencionadas, para un porcentaje fijo de TPS

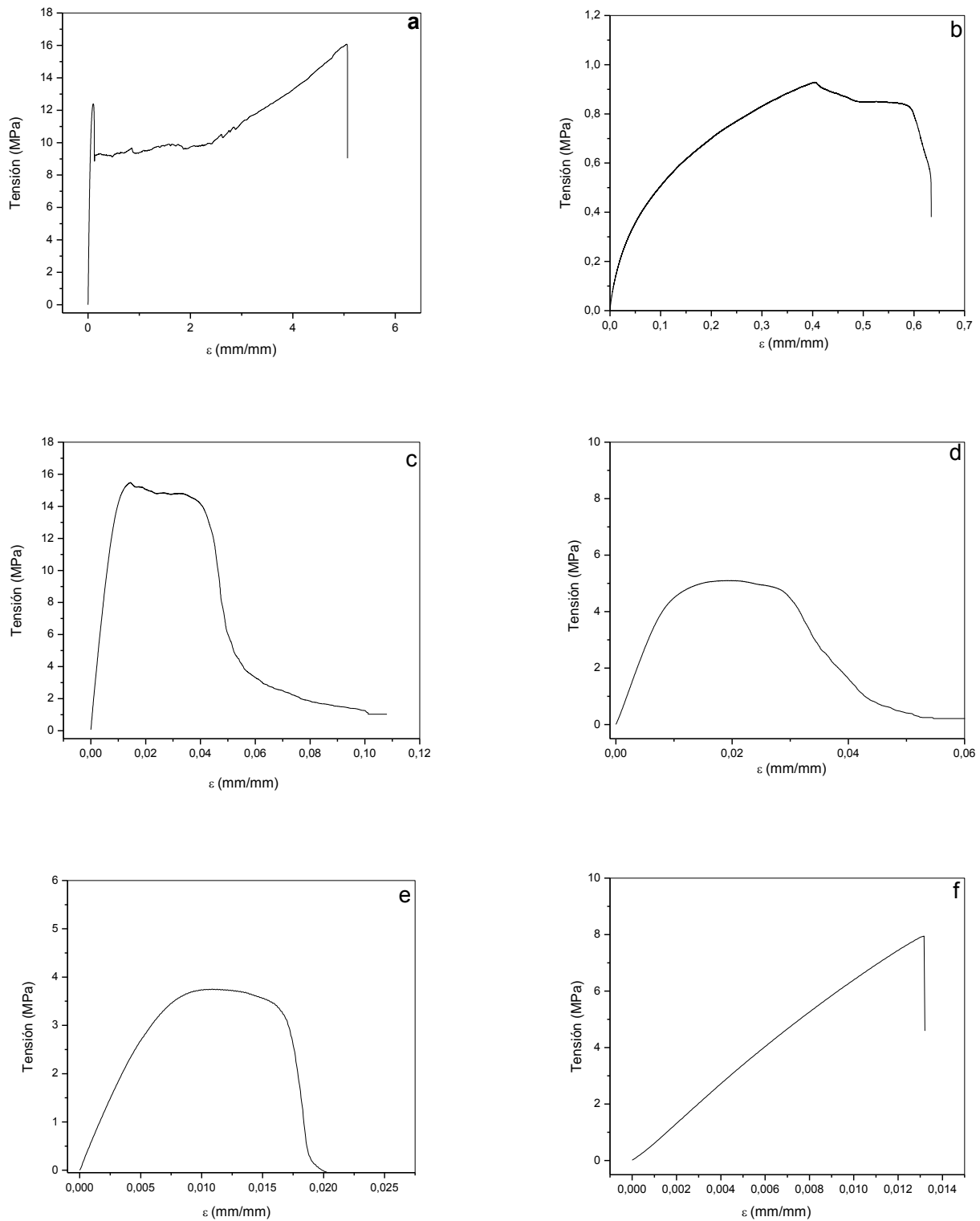


Fig. 27 Curvas de tracción de la PCL pura, del TPS puro y de las muestras con 50%p/p de TPS: a)100/0/0, b)0/0/100, c)50/0/50, d) 45/5/50, e)40/10/50, f)35/15/50

Los valores de las propiedades mecánicas para todas las mezclas realizadas pueden verse en la **Tabla 10**.

Tabla 10. *Propiedades mecánicas de las muestras estudiadas.*

PCL/PCL-gAM/TPS (% p/p)	E (MPa)	σ (MPa)	ϵ (%)
100/0/0	425±4	17.4±2.1	477.4±41.5
75/0/25	178±2	9.4±0.3	52.0±8.0
70/5/25	188±7	11.6±0.5	48.6±4.1
65/10/25	349±23	6.0±0.2	2.0±0.3
60/15/25	539±16	4.6±0.5	1.2±0.2
50/0/50	1422±18	16.0±1.3	6.0±0.4
45/5/50	681±9	5.7±0.4	4.0±1.0
40/10/50	588±11	5.0±0.6	2.6±0.5
35/15/50	692±11	7.5±0.2	1.2±0.0
25/0/75	243±2	2.6±0,2	3.6±0.3
20/5/75	1020±9	4.5±0.3	1.4±0.2
15/10/75	990±17	5.2±1.1	0.7±0.1
10/15/75	--	--	--
0/0/100	13±2	0.9±0.1	33±0.3

Mezclar PCL con TPS causó tres cambios principales comparado con los polímeros puros: un descenso en la resistencia a la tracción, un descenso en el porcentaje de elongación a la rotura, y un aumento en el módulo [24].

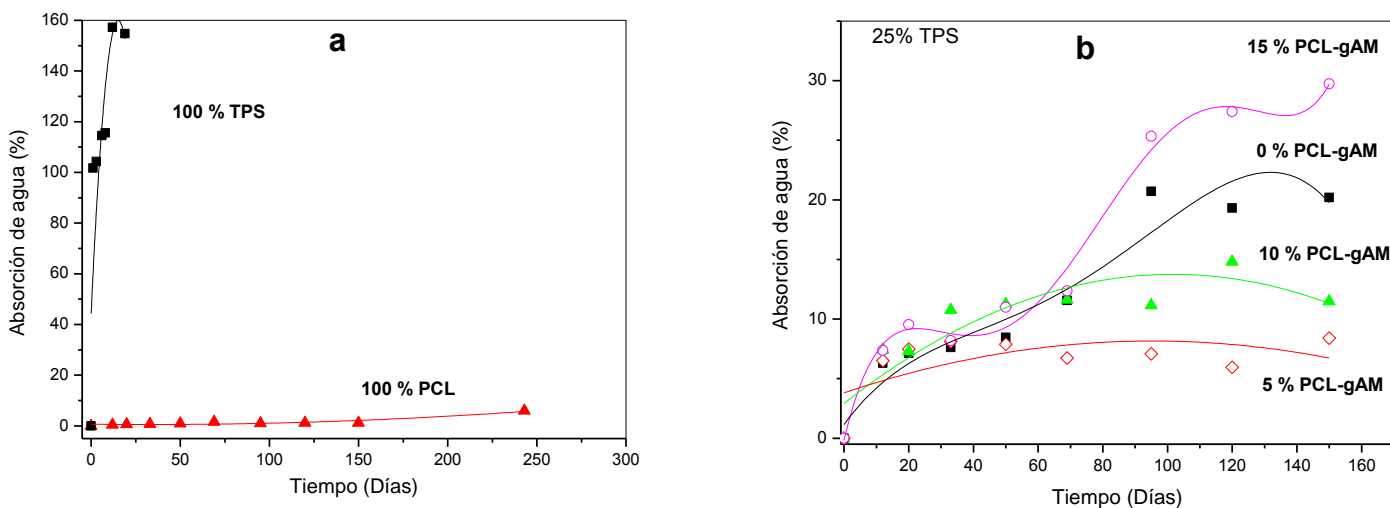
PCL es un polímero dúctil con una importante elongación a la rotura y de módulo relativamente bajo en comparación con los polímeros tradicionales limitando su aplicación para ciertas aplicaciones [25]. El comportamiento del TPS puro, reportado en la sección de "Efecto del contenido de plastificante sobre la propiedades finales del TPS", presentó que el módulo y la tensión máxima disminuyeron con el contenido de plastificante mientras la elongación a la rotura aumentó con el mismo. Las mezclas de PCL/TPS con y son compatibilizante mostraron que las propiedades obtenidas dependen del contenidos de PCL.

La presencia de TPS en las mezclas no debería contribuir en gran medida en la rigidez de las películas, debido a que el módulo calculado para el TPS puro es bastante menor que el módulo de PCL. Sin embargo, en los ensayos realizados se encontró que con el aumento del porcentaje de TPS, produjo un aumento en la rigidez de las muestras tanto en las compatibilizadas como en las sin compatibilizar. Este comportamiento, se podría atribuir a la ya mencionada pérdida de plastificante al ambiente que sufre el TPS. Este evento es lo que hace que con el tiempo el módulo del TPS aumente. Es por ello que se debe tener mucho cuidado a la hora de controlar el tiempo que transcurre entre que se realiza la muestra y se la ensaya, ya que se encontró que los parámetros de tracción ensayados cambian de forma considerable. En trabajos futuros se trabajará en observar cómo cambian las propiedades del TPS con el tiempo. Es claro que al aumentar el contenido de compatibilizante en cada una de las mezclas, las mismas se fragilizaron. Este comportamiento lo vemos en la elongación a la rotura obtenida para cada una de las mezclas, la cual va disminuyendo al aumentar el contenido de compatibilizante. Este comportamiento se evidencia además en los gráficos de la **Fig. 27**.

4.7 Biodegradación

El ensayo tal vez de mayor importancia en el presente trabajo, es el de biodegradación de los materiales utilizados.

En el ensayo de biodegradación se evaluaron dos aspectos, en primer lugar la absorción de agua a 50% de humedad relativa y en segundo lugar, la biodegradación de las muestras en función del tiempo de enterrado. En la **Fig. 28** se muestran los resultados de absorción de agua para las diferentes muestras.



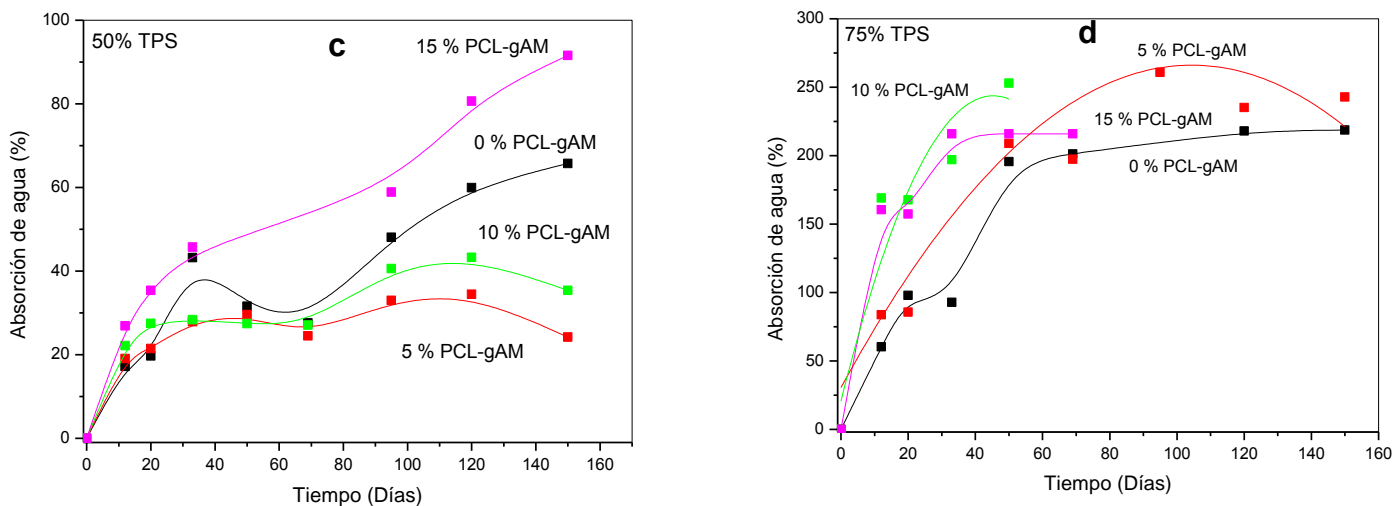


Fig. 28 Porcentaje de absorción en función del tiempo de las mezclas enterradas para el ensayo de degradación: a) 100% PCL y 100% TPS, b) 25% TPS, c) 50% TPS, d) 75% TPS

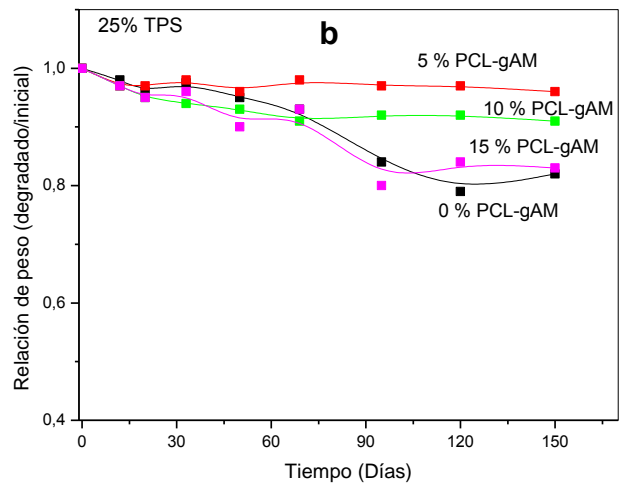
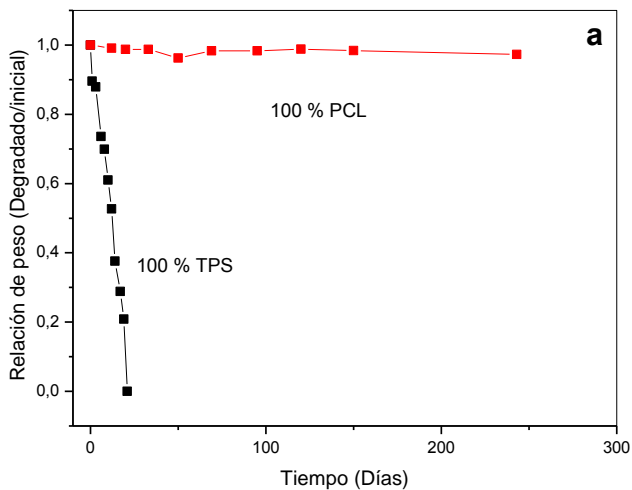
Puede observarse que, la absorción de agua de las muestras enterradas en función del tiempo aumenta con el aumento del contenido de TPS en las muestras, como ya se había analizado en la sección de absorción de humedad. Por otro lado, el compatibilizante solo mejoró las propiedades de absorción de agua, en las mezclas con 25 % y 50 % p/p de TPS, cuando se encontraba en un porcentaje menor o igual a 10 % p/p, mientras que para 15 % p/p en todos los casos las muestras absorbieron más que sin compatibilizar. Para las mezclas con 75 % p/p de TPS, las compatibilizadas absorbieron más agua que las sin compatibilizar.

En la **Fig. 29** se muestran las fotografías del proceso de biodegradación de las muestras con 50 % de TPS en función del contenido de compatibilizante.



Fig. 29 Apariencia de las muestras luego de cada extracción realizada, siendo M6=50/50, M9=45/5/50, M12=40/10/50, M15=35/15/50.

En la Fig. 30 se muestran gráficos comparativos en los cuales se represento la relación de peso de las muestras, calculada como el peso de la muestra degradada a un cierto tiempo sobre el peso inicial de la misma, en función del tiempo de biodegradación.



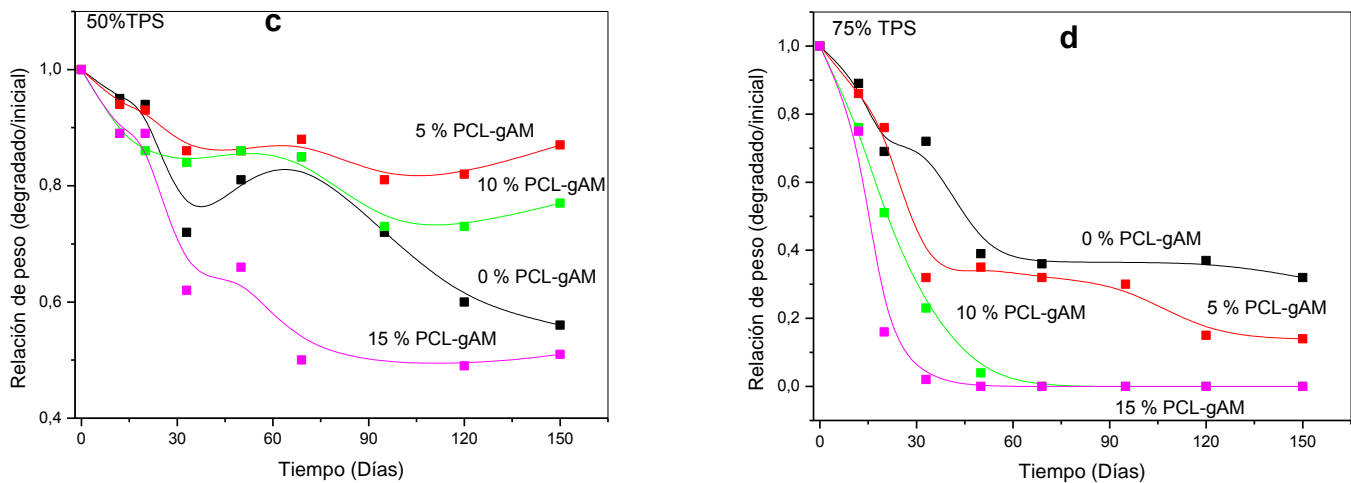


Fig. 30 Relación de peso en función del tiempo de las mezclas expuestas al medio de degradación: a) 100%PCL y 100%TPS, b) 25% TPS, c) 50% TPS, d) 75% TPS

En primer lugar, puede verse claramente que las muestras que poseen un mayor contenido de almidón (75 % TPS) se degradaron con mayor rapidez, llegando a degradarse por completo en los primeros 65 días. Este comportamiento se observa en las muestras que poseen compatibilizante como en las no compatibilizadas [21].

Por otro lado, es claro que para un porcentaje de 25 % y 50 % de TPS las mezclas que contiene 5 % y 10 % de compatibilizante presentan mayor relación de peso que la mezcla no compatibilizada, y para un 15 % de compatibilizante todas las mezclas presentan mayor porcentaje de degradación. Este comportamiento no se evidenció para las mezclas con 75 % de TPS.

Mediante análisis termogravimétrico, se evaluó que componente de las mezclas se degradaba en función del tiempo. A partir del siguiente gráfico, es posible apreciar cómo evolucionan las señales atribuidas al TPS y a la PCL en función del tiempo de degradación.

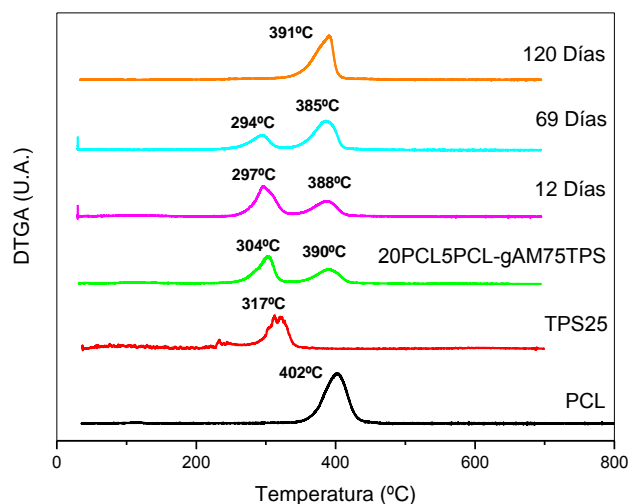


Fig. 31 Análisis termogravimétrico de la mezcla 20/5/75 en comparación con los termogramas de los componentes puros y de la mezcla sometida a distintos tiempos de degradación.

. En la **Fig. 31** puede observarse claramente a que temperaturas se produce la degradación del TPS25 y de la PCL, tanto en los componentes puros como en las mezclas. Además puede observarse que componente se degrada antes con el tiempo. Se puede ver como el pico correspondiente a la degradación del TPS (~300 °C) va desapareciendo a medida que aumenta el tiempo de degradación, lo que permite concluir que el almidón es extraído selectivamente durante el proceso de degradación. Luego de 120 días, la PCL es el único componente que persiste en las mezclas.

Capítulo 5

Resultados y Discusión:

Nanocompuestos

5.1 Selección de matrices para ser reforzadas con nanoarcillas

Las aplicaciones de biopolímeros como materiales para envasado de alimentos, fueron ampliamente estudiadas [26]. Entre los biomateriales presentes hoy en día en el mercado, aquellos derivados de recursos renovables como los productos basados en almidón son los biomateriales más ampliamente difundidos y económicos como es el caso de Biopar de Biop, Alemania. El TPS, como ya se dijo, es normalmente mezclado con poliésteres alifáticos biodegradables, como es el caso de Ecoflex de BASF, Alemania, Materbi de Novamont, Italia, o Bionolle de Showa Highpolymers, Japón. Sin embargo, debido a los problemas ya señalados que presenta el almidón, en especial la dependencia de sus propiedades con la humedad ambiente y sus pobres propiedades mecánicas, lo cual limita su aplicación como envase de alimentos, hace que los plásticos convencionales no-biodegradables sigan siendo los más utilizados para las aplicaciones mencionadas [26]. En la **Tabla 11** se comparan datos sobre propiedades mecánicas de polímeros convencionales con las propiedades de las mejores mezclas obtenidas en el presente trabajo.

Tabla 11. Comparación de propiedades mecánicas de polímeros convencionales y muestras estudiadas. [27]

Muestra	E (MPa)	σ (MPa)	ϵ (%)
HDPE	500 - 1500	20 - 60	10 - 1000
LDPE	150 - 300	10 - 20	200 - 600
PP	1200 - 2400	30 - 40	50 - 300
PS	2800 - 3500	40	5
PLA	1200 - 3000	30 - 60	5 - 10
75/0/25	170	9	52
70/5/25	187	12	49

Claramente es posible observar que las propiedades mecánicas de los materiales analizados en este proyecto (50/0/50 y 45/5/50) están sobre el límite inferior de las propiedades de los polímeros convencionales más utilizados. Por lo que si bien en cuanto al costo y al impacto ambiental son muy competitivos, no lo son en cuanto a las propiedades mecánicas. Es por ello que se espera que el agregado de nano-refuerzos, contribuya a una mejora en este aspecto. Por esta razón, se decidió reforzar las matrices analizadas en la sección "Efecto del contenido de compatibilizante en mezclas TPS/PCL", con nanoarcillas, de modo de mejorar las propiedades obtenidas en dicho capítulo. Para ello se realizó una selección de los materiales que mejor comportamiento mostraron principalmente en cuanto a propiedades mecánicas y de absorción de humedad.

Se obtuvieron películas de nanocompuestos TPS/PCL reforzadas con arcillas modificadas y sin modificar mediante la técnica de procesamiento de intercalación en fundido y moldeo por compresión. Los detalles de la preparación de los materiales se pueden observar en la sección 2.4. Las películas se prepararon seleccionando dos matrices estudiadas anteriormente, las cuales estaban compuestas por una mezcla de 25 %p/p TPS y 75 % p/p PCL sin compatibilizar, y otra que consistió en 25 %p/p TPS, 5 %p/p PCL-gAM y 70 %p/p PCL. Se estudió la morfología y las propiedades mecánicas de los nanocompuestos.

5.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Mediante el ensayo de difracción de rayos X, se estudió la intercalación de las cadenas poliméricas entre las capas de arcilla mediante el cálculo del espacio interlaminar, el cual es llamado d_{001} . Este parámetro es importante debido a que se espera que si d_{001} aumenta, las cadenas de polímero tienen mayor espacio para intercalarse, obteniendo un nanocompuesto mayormente disperso.

La técnica tradicional es DRX y sirve para identificar estructuras intercaladas o exfoliadas. En los nanocompuestos intercalados la estructura de multiestrato repetitiva está bien preservada, permitiendo la determinación del espaciado interlaminar. La intercalación del polímero produce un incremento de este parámetro con respecto al de la arcilla llevando a un corrimiento del pico d_{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 basal es demasiado grande (por ejemplo, superando 8 nm en el caso de estructura exfoliada ordenada) o porque ya no existe más orden en el nanocompuesto. También es posible obtener una estructura intermedia o mixta en los nanocompuestos presentando exfoliación e intercalación a la vez. En este caso se observa un corrimiento hacia menores ángulos y un ensanchamiento del pico de difracción y se debe definir la estructura final mediante técnicas de microscopía tales como microscopía electrónica de transmisión (TEM). Por esta razón, cabe destacar que la desaparición del pico de difracción no asegura la exfoliación completa de las partículas.

En las Fig. 32, 33 y 34 puede observarse el corrimiento de los picos de las arcillas una vez que son mezcladas en la matriz. Las que mayor corrimiento presentan son la C30B y C20A, las cuales presentarían mayor grado de dispersión dentro de la matriz. No se observaron diferencias apreciables en la dispersión de la arcilla entre la matriz sin modificar y la modificada.

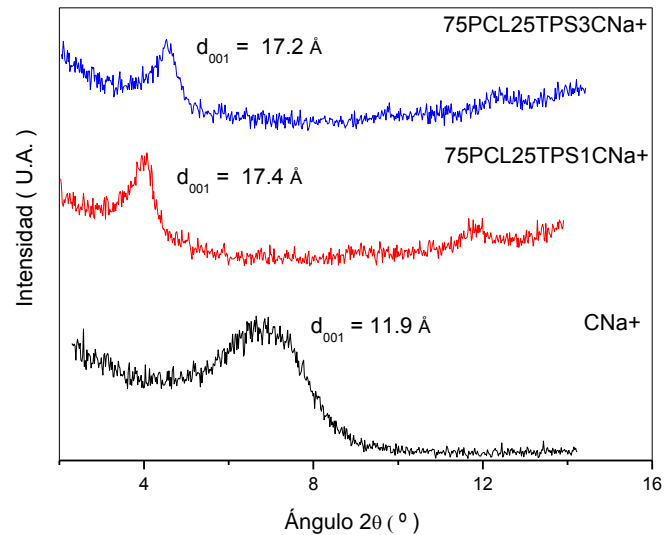


Fig. 32 Espectros de DRX de la arcilla CNa⁺ pura y de los nanocompuestos con CNa⁺.

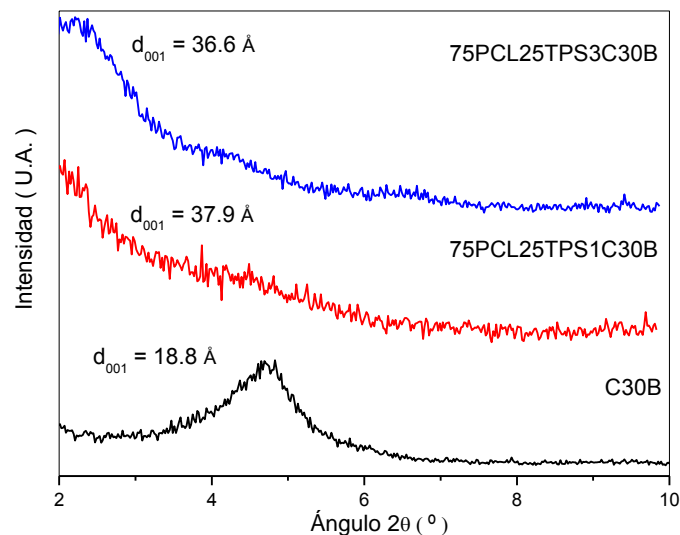


Fig. 33 Espectros de DRX de la arcilla C30B y de los nanocompuestos con C30B.

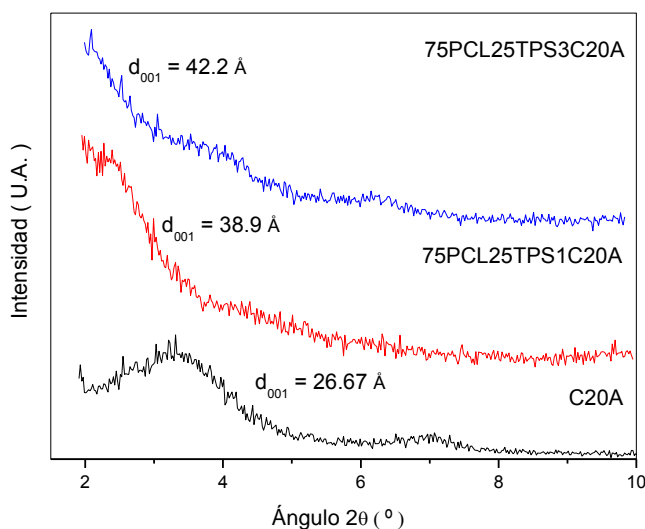


Fig. 34 Espectros de DRX de la arcilla C20A y de los nanocompuestos con C20A.

En primer lugar, a partir de la posición 2θ de los picos obtenidos en los difractogramas y utilizando la Ley de Bragg, se calculó el espaciado interlamilar de las arcillas introducidas en las mezclas. En la **Tabla 12** se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 12. Espacio interlamilar de las arcillas utilizadas solas y en las muestras realizadas.

Muestra	Espacio Interlamilar (Å)	$d_{001}^{inicial}$ (Å)
25TPS75PCL1CNa+	17.4	11.7
25TPS5PCL-gAM70PCL1CNa+	17.0	
25TPS75PCL3CNa+	17.2	
25TPS5PCL-gAM70PCL3CNa+	17.0	
25TPS75PCL1C20A	34.9	24.2
25TPS5PCL-gAM70PCL1C20A	35.2	
25TPS75PCL3C20A	34.9	
25TPS5PCL-gAM70PCL3C20A	37.6	
25TPS75PCL1C30B	39.6	18.5
25TPS5PCL-gAM70PCL1C30B	40.3	
25TPS75PCL3C30B	39.9	
25TPS5PCL-gAM70PCL3C30B	40.7	

Otro factor importante es la polaridad de las arcillas, debido al hecho de que uno de los componentes es hidrofílico (TPS) y el otro es hidrofóbico (PCL) [28]. La arcilla más hidrofílica es la CNa^+ . Debido a esto, la CNa^+ es la mejor candidata a interactuar con el TPS. Las otras dos, C20A y C30B, son menos hidrofílicas, por lo que se espera que interactúen con la PCL.

Como era de esperarse, todos los nanocompuestos preparados con arcillas modificadas mostraron mayores valores de espaciado interlamina d_{001} que los que contenían CNa^+ como refuerzo. Este resultado se da debido a que el componente mayoritario de la matriz es PCL y por ello se ven más favorecidas las arcillas mayormente hidrofóbicas. Esto es un indicador del mayor dispersión del refuerzo en la matriz, lo cual es una consecuencia directa de la mayor compatibilidad polímero/arcilla.

5.3 Absorción de humedad

En las Fig. 35, 36 y 37 pueden observarse los porcentajes de humedad absorbida para los distintos nanocompuestos. El ensayo se realizó a temperatura ambiente y a 90 %HR.

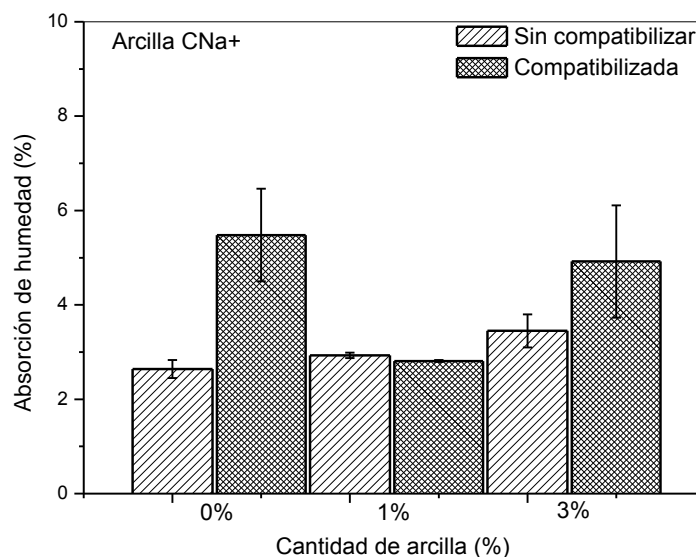


Fig. 35 Gráfico de absorción de humedad para las mezclas compatibilizadas y sin compatibilizar reforzadas con CNa^+

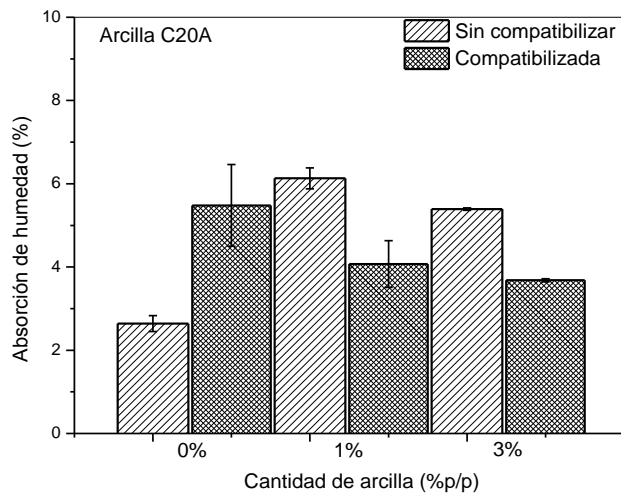


Fig. 36 Gráfico de absorción de humedad para las mezclas compatibilizadas y sin compatibilizar reforzadas con C20A

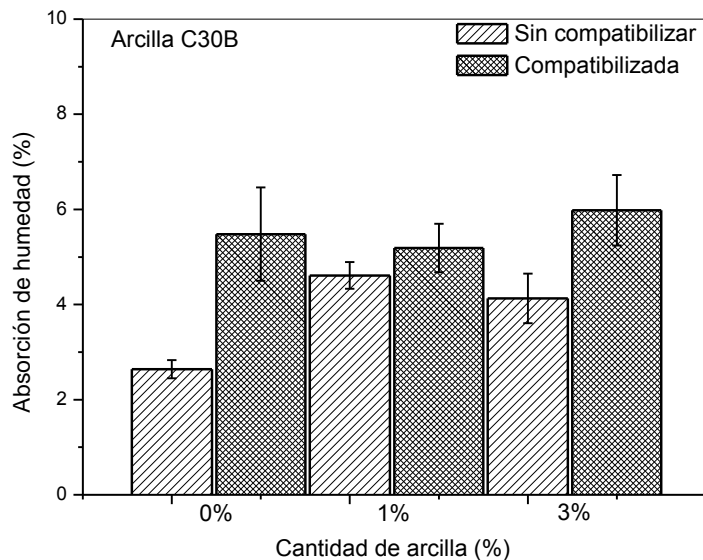


Fig. 37 Gráfico de absorción de humedad para las mezclas compatibilizadas y sin compatibilizar reforzadas con C30B.

Se encontró que la adición de arcilla, aumenta la absorción para 1 %p/p de CNa^+ , mientras que para 3 %p/p la absorción se iguala a la de la matriz. En el caso de C20A la absorción disminuye en función del contenido de arcilla y la C30B se mantiene constante. No se observa una tendencia clara, entre las matrices compatibilizadas y sin compatibilizar

5.4 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

El porcentaje de cristalinidad (X_c) y la temperatura de transición vítrea (T_g) de la matriz son propiedades que influyen las propiedades mecánicas del material. Se realizó el análisis de DSC con el fin de estudiar el efecto del nano-refuerzo en las propiedades térmicas (T_f , T_g y X_c) en la matriz PCL/TPS.

Tabla 13. Propiedades térmicas de las mezclas reforzadas con arcilla.

Muestra	T_g (°C)	T_f (°C)	X_c (%)
75/0/25/0	-58	59	62
75/0/25/1CNa+	-58	60	63
75/0/25/3CNa+	-55	61	64
75/0/25/1C30B	-58	62	63
75/0/25/3C30B	-58	60	47
75/0/25/1C20A	-57	60	61
75/0/25/3C20A	-57	60	57
70/5/25/0	-59	60	68
70/5/25/1CNa+	-56	61	73
70/5/25/3CNa+	-53	61	67
70/5/25/1C30B	-54	60	72
70/5/25/3C30B	-58	60	69
70/5/25/1C20A	-57	61	73
70/5/25/3C20A	-54	60	71

Para las matrices PCL/TPS y PCL/PCL-gAM/TPS, la T_g se localiza en -58 °C y -59 °C respectivamente. La incorporación de arcilla no produjo cambios significativos en la T_g de las matrices. El mismo comportamiento se observó para la T_f y X_c . B. Lepoittevin y col encontraron resultados similares en su trabajo sobre PCL reforzada con nanoarcillas [29].

5.5 Termogravimetría (TGA)

Con el objetivo de comparar los resultados obtenidos, en primer lugar se analizó el termograma de las arcillas utilizadas tal como fueron recibidas por el proveedor, el cual se muestra en las **Fig. 38 y 39**.

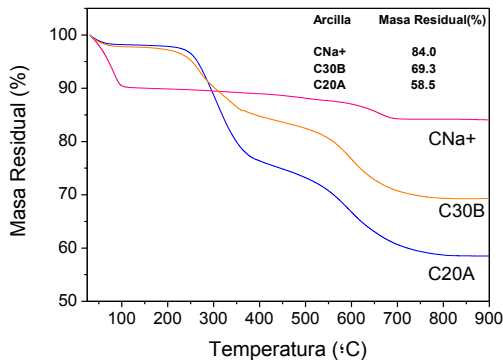


Fig. 38 Gráfico de la derivada del peso en función de la temperatura de cada una de las arcillas utilizadas.

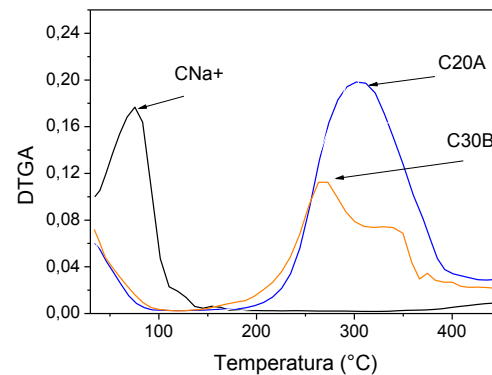


Fig. 39 Gráfico de masa residual en función de la temperatura para cada una de las arcillas utilizadas.

En la **Fig. 40** se pueden observar los picos correspondientes a la derivada de la masa residual con respecto a la temperatura, lo cual nos indica la temperatura a la cual se produce la degradación de los diferentes componentes de las arcillas. Para CNa+ vemos un pico cercano a los 100°C el cual corresponde a la pérdida de agua de la arcilla. No es posible observar ningún otro pico debido a que dicha arcilla no posee modificador. Los picos que se observan para C20A y C30B corresponden a la degradación del modificador utilizado en cada una de ellas. Se puede observar en la **Fig. 39** que la arcilla CNa+ es la que presenta la caída de masa residual más abrupta en el rango de 50°C-120°C correspondiente al pico observado en el gráfico de derivada de la masa residual, debido a la evaporación del agua de la muestra, demostrando que este refuerzo es el que presenta mayor carácter hidrofílico (como fue demostrado también en la sección de absorción de humedad).

En la **Tabla 14** se muestran los valores de: contenido de agua (calculados como la pérdida de masa a 120°C), contenido de modificador orgánico dentro de cada arcilla (calculado como la pérdida de masa a 900°C restando el contenido de agua correspondiente) y temperatura de máxima velocidad de degradación de los modificadores de las arcillas, T_{pico} .

Tabla 14. Propiedades de las arcillas utilizadas obtenidas mediante termogravimetría.

Arcilla	Cont. de Agua (%)	Cont. de Modificador (% en peso)	T_{pico} (°C)
CNa ⁺	9.9	---	---
C30B	2.2	28	268
C20A	1.8	40	304

Se puede observar que la cantidad de catión modificador respecto a la masa total de arcilla es elevada (entre 28 % y 40 % en peso), por lo tanto, es de interés tener en cuenta la posibilidad de degradación de los mismos durante el procesamiento, ya que si ocurre, este va a ser uno de los parámetros que determine las propiedades mecánicas finales del nanocompuesto. La temperatura de procesamiento fue de 110 °C, pero la temperatura del fundido es mayor debido a la disipación viscosa generada por los esfuerzos de corte inducidos por el giro de los tonillos del mezclador. Aún así, las temperaturas de degradación del modificador son lo suficientemente altas como para asegurar que en las mezclas éste no se degrade.

Luego, se realizaron ensayos termogravimétricos a los nanocompuestos, mediante los cuales se obtuvieron los resultados que se exponen en la **Tabla 15**.

Tabla 15. Temperatura de degradación y contenido de arcilla de las mezclas realizadas.

Muestra	Temperatura 1er Pico (°C)	Temperatura 2do Pico (°C)	Arcilla (%)
75/0/25	298	393	-----
70/5/25	302	393	-----
75/25/1C20A	303	391	0.69
70/5/25/1C20A	302	391	0.63
75/25/3C20A	301	370	2.16
70/5/25/3C20A	301	385	1.93
75/25/1C30B	302	394	0.76
70/5/25/1C30B	300	390	0.77
75/25/3C30B	297	392	2.05
70/5/25/3C30B	300	391	1.88
75/25/1CNa+	296	391	0.87
70/5/25/1CNa+	299	391	0.88
75/25/3CNa+	302	391	2.34
70/5/25/3CNa+	295	392	2.44

En la **Fig. 40** puede observarse uno de los resultados obtenidos mediante el ensayo de TGA, para la muestra 25TPS75PCL3C30B.

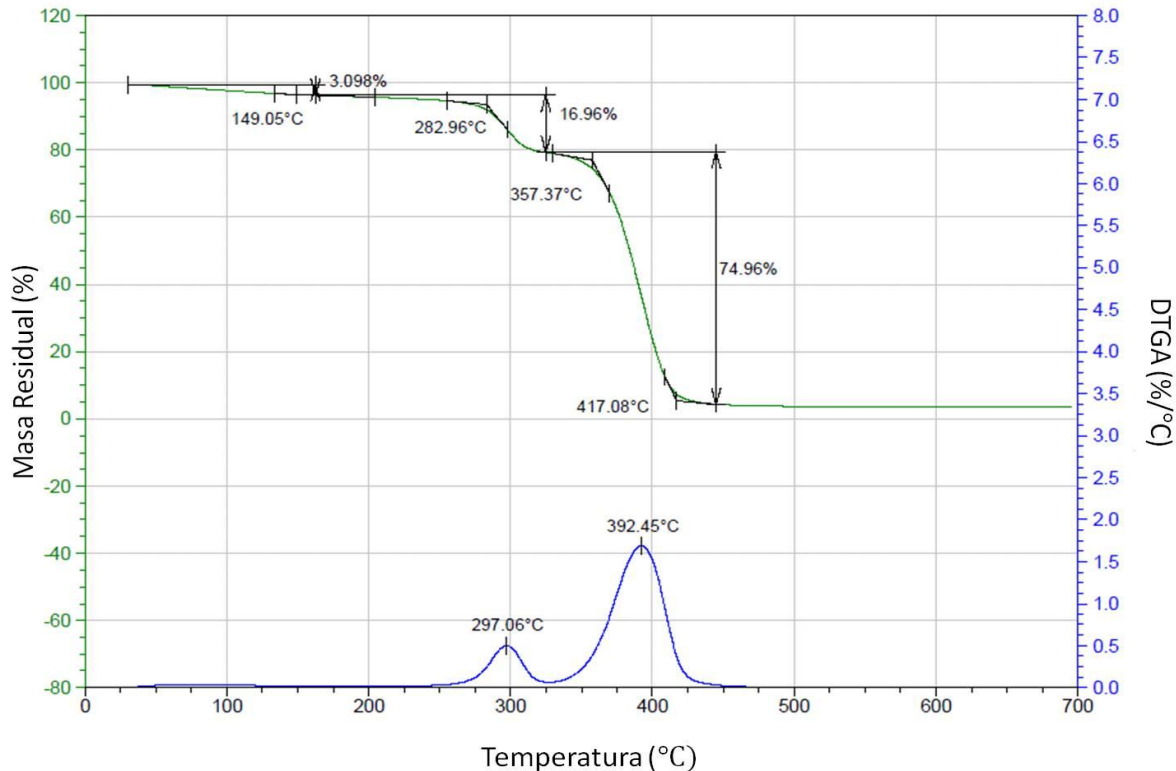


Fig. 40 Resultados obtenidos mediante el ensayo de TGA para la muestra 25TPS75PCL3C30B

A partir de la figura anterior es posible observar que el primer pico obtenido corresponde a la degradación del almidón termoplástico y coincide con la degradación del modificador de las arcillas utilizadas. El segundo pico corresponde a la degradación de la PCL. Se puede observar que el agregado de arcilla, no modificó las temperaturas a las cuales se degradan los componentes de las mezclas.

Mediante calcinación de las muestras, se calculo por diferencia de peso el porcentaje de arcilla real, el cual se reporto en la **Tabla 15**. El ensayo se realizó siguiendo el siguiente ciclo de calentamiento:

- 60 min a T = 350 °C
- 15 min a T = 550 °C
- 60 min a T = 800 °C

La velocidad de calentamiento en todas las etapas del ciclo fue de 8 °C/min. Por último se dejo enfriar hasta temperatura ambiente.

Estos valores representan el contenido de arcilla sin modificadores orgánicos, por este motivo el porcentaje calculado es menor que la cantidad de refuerzo que se introdujo en el compuesto para las arcillas modificadas, mientras que para la sin modificar el valor es más cercano al que se agrego en el compuesto.

5.6 Propiedades Mecánicas

Se evaluaron las propiedades mecánicas de los nanocompuestos mediante el ensayo de tracción uniaxial. Los resultados obtenidos se expresan en la **Tabla 16**.

Tabla 16. Propiedades mecánicas de los nanocompuestos.

Muestra	E (MPa)	σ (MPa)	ϵ (%)
25TPS75PCL	178 ± 2	9.35 ± 0.33	52 ± 8
25TPS70PCL5PCL-gAM	187 ± 7	11.6 ± 0.5	49 ± 4
25TPS75PCL1C20A	314 ± 6	9.1 ± 0.5	30 ± 7
25TPS5PCL-gAM70PCL1C20A	241 ± 6	10.5 ± 0.1	33 ± 9
25TPS75PCL3C20A	237 ± 1	8.5 ± 0.4	13 ± 1
25TPS5PCL-gAM70PCL3C20A	324 ± 5	9.5 ± 0.3	15 ± 2
25TPS75PCL1C30B	327 ± 7	10.2 ± 0.8	18 ± 2
25TPS5PCL-gAM70PCL1C30B	276 ± 8	9.8 ± 0.7	15 ± 2
25TPS75PCL3C30B	318 ± 9	9.6 ± 0.8	14 ± 2
25TPS5PCL-gAM70PCL3C30B	323 ± 2	9.7 ± 0.5	16 ± 1
25TPS75PCL1CNa+	376 ± 7	8.9 ± 0.3	24 ± 2
25TPS5PCL-gAM70PCL1CNa+	349 ± 9	10.7 ± 0.5	22 ± 3
25TPS75PCL3CNa+	311 ± 4	9.4 ± 0.5	34 ± 5
25TPS5PCL-gAM70PCL3CNa+	297 ± 8	9.8 ± 0.3	17 ± 3

Como ya se explicó anteriormente, la PCL es un material dúctil capaz de soportar grandes deformaciones. La adición de TPS, disminuyó la elongación a la rotura y rigidizó el material, aumentando su módulo de Young y su tensión de fluencia debido a lo explicado en la sección “Efecto del contenido de compatibilizante en la preparación de mezclas TPS/PCL”. Como un resultado general, se puede observar que el agregado de nano-refuerzos aumentó el módulo de Young de las mezclas, mientras la tensión de fluencia se mantuvo aproximadamente constante y la elongación a la rotura disminuyó.

5.7 Biodegradabilidad

Se evaluó el tiempo de biodegradación de los nanocompuestos enterrados en suelo en comparación con el tiempo de degradación de las matrices puras. Los resultados obtenidos pueden observarse en la **Fig. 41**.

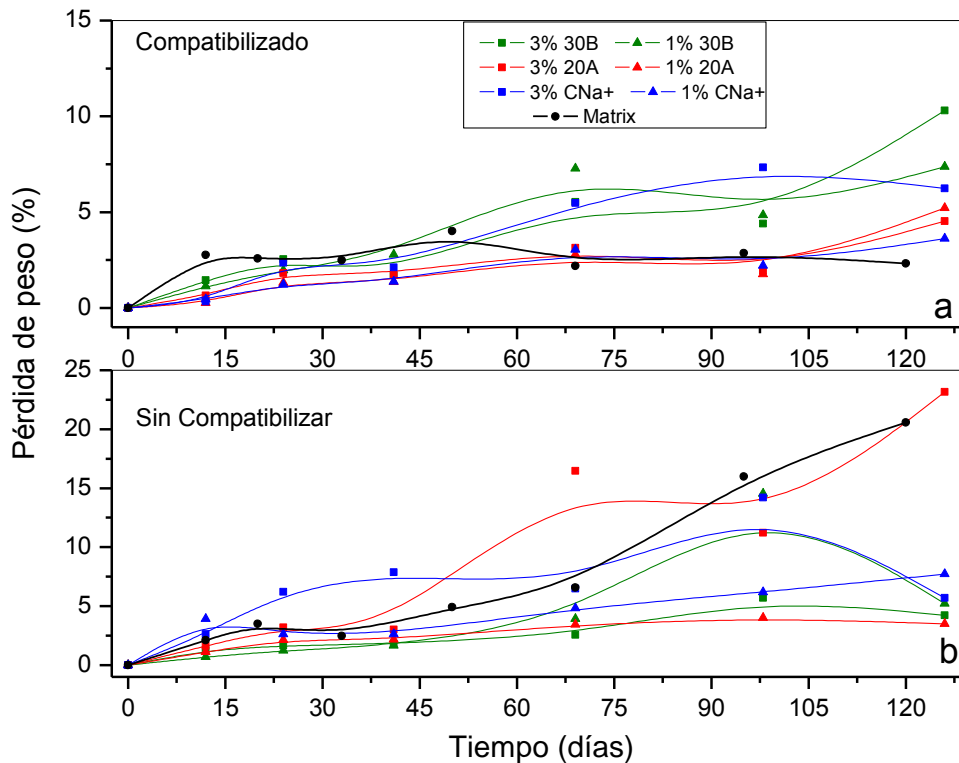


Fig. 41 Pérdida de peso calculada mediante el ensayo de biodegradabilidad, a) mezclas compatibilizadas, b) mezclas sin compatibilizar.

En los primeros periodos de degradación, se observó un leve descenso en la degradación de las mezclas con la adición de nanoarcillas. Luego en las mezclas compatibilizadas, las mezclas con refuerzo mostraron una tendencia mayor a degradarse que la matrices sin reforzar. Por otro lado, las mezclas que contiene 3%p/p de nanoarcilla mostraron una mayor tendencia a degradarse en comparación con las que contiene 1%p/p. También cabe destacar, que en correlación con lo visto en la sección anterior, las mezclas que contienen compatibilizante se degradan en mayor medida que las sin compatibilizante.

Conclusiones

Se analizó en primer lugar, el efecto del contenido de plastificante sobre las propiedades finales del almidón termoplástico (TPS), de modo de obtener la mejor combinación entre propiedades mecánicas y absorción de humedad. Se encontró que la cantidad de humedad absorbida se relaciona directamente con el contenido de plastificante, por lo que se buscó disminuirlo de forma tal de que las propiedades del TPS sean menos sensibles a cambios en la humedad ambiental. En cuanto a las propiedades mecánicas, se consiguió aumentar el módulo de Young, la tensión de fluencia y mantener constante la elongación a la rotura, con la disminución del contenido de plastificante hasta un 25 % en peso. Teniendo en cuenta estos resultados, se seleccionó el material con un 25 % de etilenglicol (plastificante) para los estudios posteriores.

Como las propiedades mecánicas, la procesabilidad y la absorción de humedad del TPS no son lo suficientemente buenas como para ser competitivo con los polímeros convencionales, se lo mezcló con un poliéster sintético biodegradable (policaprolactona, PCL) de modo de optimizar las propiedades estudiadas. Se preparó un compatibilizante de PCL con anhídrido maleico para mejorar la miscibilidad entre las dos fases y se estudió el efecto del contenido del mismo sobre las propiedades finales de las mezclas. En cuanto al ensayo de absorción de humedad, se encontró que no hay una tendencia clara en cuanto al comportamiento frente al porcentaje de compatibilizante, lo que conlleva a pensar que se produce un balance entre los grupos carbonilo del compatibilizante y el contenido de PCL y TPS que determinan el porcentaje de absorción de cada muestra. Mediante el ensayo de TGA, los resultados establecieron que la mezcla de los componentes produce que el material reduzca su estabilidad térmica, ya que cada componente de la mezcla comienza a degradarse a una temperatura inferior que cada uno de los componentes por si solos. Mediante el análisis morfológico de las mezclas, puedo observarse que en las muestras con menor cantidad de TPS y sin compatibilizante, las cavidades que dejó el TPS al ser removido con HCl son alargadas, esto es una evidencia de que la mezcla se ha homogeneizado en cierta parte. Al aumentar el contenido de TPS, se observa más cantidad de una fase bien distribuida de TPS pero de mayor tamaño. Esto puede deberse al hecho de que por debajo de cierto porcentaje de TPS, la matriz de PCL y el TPS son miscibles. En cuanto a las mezclas compatibilizadas, se observó que si bien la distribución de la fase dispersa es buena en todos los casos, es posible observar que para las mezclas con 25 % TPS la cantidad presente de la misma disminuyó con el aumento del contenido de compatibilizante. Esto nos permite concluir que el grado de compatibilización alcanzado no fue suficiente para lograr la compatibilización para contenidos de TPS mayores al 50 %. Se realizaron ensayos de tracción en los que se encontró que el módulo de Young aumentó con el aumento del porcentaje de TPS y de compatibilizante, mientras las demás propiedades mecánicas disminuyeron. Además, claramente se encontró que al

aumentar el contenido de compatibilizante en cada una de las mezclas, las mismas se fragilizaron. Este comportamiento lo vemos en la elongación a la rotura obtenida para cada una de las mezclas, la cual va disminuyendo al aumentar el contenido de compatibilizante. Por último, en el ensayo de biodegradabilidad, se observó que las mezclas con mayor contenido de TPS fueron las que se degradaron con mayor rapidez, incluso las mezclas compatibilizadas. Por otro lado, teniendo en cuenta el porcentaje de compatibilizante, fue posible observar que las mezclas con mayor contenido del mismo (15 %) fueron las más susceptibles a la biodegradación.

Por último, las propiedades mecánicas de las mezclas compatibilizadas debían mejorarse para ser más competitivas con respecto a las de los polímeros convencionales. Es por ello, que se reforzó las mejores matrices obtenidas (25 %TPS + 70 %PCL + 5 %compatibilizante y 25 %TPS + 75 %PCL, porcentajes expresados en p/p) con nanoarcillas, de modo de optimizar principalmente las propiedades mecánicas de las mismas. En primer lugar, se analizó la morfología de las mezclas mediante DRX. Todos los nanocompuestos preparados con arcillas modificadas mostraron mayores valores de espaciado interlaminar d_{001} que los que contenían arcillas sin modificar como refuerzo. Este comportamiento fue debido a que el componente mayoritario de la matriz es PCL y por ello se ven más favorecidas las arcillas mayormente hidrófobas (C20A y C30B). Este resultado indicó una mayor dispersión del refuerzo en la matriz, lo cual es una consecuencia directa de la compatibilidad del polímero/arcilla. En cuanto a la absorción de humedad, se encontró que, en el caso de la arcilla C20A, la absorción disminuyó en función del contenido de arcilla y en el caso de la C30B se mantuvo constante cualquiera sea el porcentaje de arcilla adicionado. Esto pudo deberse a la interacción entre la nanoarcilla y la matriz. Por otro lado, la arcilla sin modificar mantuvo el porcentaje de absorción constante tanto en la matriz compatibilizada como en la sin compatibilizar. A su vez, la arcilla sin modificar es la que menor grado de dispersión presentó en ambas matrices, lo que explica que la absorción no se modifique en gran medida entre una matriz y otra. En cuanto a las propiedades mecánicas, el agregado de nano-refuerzos aumentó el módulo de Young en forma apreciable, pero aún así, los valores aún caen en el límite inferior de propiedades de los polímeros convencionales. Por otro lado, la tensión máxima se mantuvo constante y la elongación a la rotura disminuyó.

Es importante remarcar que si bien las propiedades mecánicas obtenidas deben aún ser mejoradas para que el material estudiado sea competitivo frente a los polímeros convencionales, se mejoró en gran medida la absorción de humedad de las mezclas. Este punto es de gran importancia debido a que, al contener TPS, las mezclas son muy susceptibles a la absorción de humedad, parámetro que se logró optimizar debido a la incorporación del compatibilizante. La biodegradabilidad, es otro parámetro a tener en cuenta, debido a que se pudo observar que el TPS, se degrada fácilmente, mientras que la PCL retarda el tiempo de degradación de las mezclas. El uso de compatibilizante, aceleró el proceso de biodegradación de las mismas, mientras que las nanoarcillas no mostraron una fuerte influencia en dicho parámetro.

Dificultades encontradas durante el desarrollo del proyecto

En primer lugar, fue necesario optimizar el método de obtención de TPS. En una primera instancia, se intentó realizar films de TPS mediante casting. Los materiales obtenidos fueron caracterizados mediante DSC. Los resultados mostraron que el almidón no se encontraba desestructurado como se esperaba. Las muestras que contenían 75% PCL y 25% PCL-gAM se mostraron muy frágiles, por lo cual no se pudieron realizar los ensayos mecánicos de las mismas, ya que fue imposible obtener probetas de tracción.

Por otro lado, se debieron realizar nuevamente las mezclas de las matrices seleccionadas para reforzar con nanoarcillas, debido a que los ensayos mecánicos no arrojaban el resultado esperado. A partir de dichos resultados, se pudo observar la dependencia de las propiedades de las mezclas que contenían TPS con el tiempo.

Trabajos futuros

Se propone en trabajos posteriores, analizar la pérdida de plastificante al ambiente del TPS, de modo de poder estudiar el cambio de sus propiedades con el tiempo. Por otro lado, también debería ser estudiado el porcentaje óptimo de compatibilizante que se debe colocar en las mezclas, de modo que el mismo cumpla con el efecto esperado. Otra posibilidad, es realizar la compatibilización in situ.

Por otro lado, debería estudiarse las propiedades de barrera de las muestras, ya que resulta un parámetro importante para la aplicación para la que se requiere el material estudiado.

También otro ensayo que debería realizarse en las muestras que contienen nano-refuerzos, es Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), de modo de respaldar los resultados obtenidos mediante DRX. Las muestras han sido enviadas al Centro de Microscopía de UNS, y aún estamos a la espera de recibir las micrografías.

Una vez optimizados estos trabajos, se debe analizar la factibilidad de producción de estos materiales a escala de planta piloto.

Cabe destacarse que se planea llevar a cabo todos estos estudios como parte del plan de trabajo de una beca a la que me postularé para llevar a cabo estudios de Maestría en Ciencias de Materiales en la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Agradecimientos

Se agradece en primer lugar a la Dra. Vera Álvarez y el Dr. Leandro Ludueña, por su disponibilidad y apoyo a lo largo de la realización de mi proyecto final.

Se agradece a todo el equipo de trabajo de CoMP, por la disponibilidad de equipos y la ayuda que me brindaron.

Por último, a mi familia y amigos que siempre me acompañaron en todo momento.

Referencias

1. Hernández, M.L. *El impacto de los plásticos en el ambiente*. Hypatia, Revista de divulgación científico.
2. García, S., *Referencias históricas y evolución de los plásticos*. Revista iberoamericana de polímeros, 2009. **10**.
3. *Plastic Industry: Market Research Reports, Statistics and Analysis*. ReportLinker.
4. ASTM, *Standard Specification for Compostable Plastics* 2002.
5. Mora, H.E., *Bioplásticos, plásticos compostables y oxodegradables: La realidad sobre la biodegradabilidad de los envases plásticos*. 2012, Departamento de investigación y documentación parlamentaria.
6. Samuel F. Diaz Cajiao, A.R.H.H., *Plan de negocios diseño, fabricación y comercialización de bolsas biodegradables* 2012, Universidad EAN Facultad de Posgrados especialización en gerencia de proyectos Bogotá.
7. Avilés, G.R., *Obtención y caracterización de un polímero biodegradable a partir del almidón de yuca*. Ingeniería y Ciencia, 2006. **2**(4): p. 5-28.
8. Avella, M., et al., *Preparation and characterisation of compatibilised polycaprolactone/starch composites*. Polymer, 2000. **41**(10): p. 3875-3881.
9. Rizvi, S.K.a.S.S.H., *An overview of starch-based plastic blends from reactive extrusion*. Journal of plastic film and sheeting, 2006: p. 22-39.
10. Kalambur, S. and S.S.H. Rizvi, *Biodegradable and functionally superior starch-polyester nanocomposites from reactive extrusion*. Journal of Applied Polymer Science, 2005. **96**(4): p. 1072-1082.
11. Reddy, M.M., et al., *Biobased plastics and bionanocomposites: Current status and future opportunities*. Progress in Polymer Science, 2013. **38**(10-11): p. 1653-1689.
12. Yescas, A., *Estudio de la dispersión de Nanoarcillas organomodificadas y de dióxido de titanio (TiO₂) en hule natural*. 2012, Universidad del Papaloapan.
13. Lourdin, D., et al., *Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials*. Polymer, 1997. **38**(21): p. 5401-5406.
14. Wilhelm, H.M., et al., *Starch films reinforced with mineral clay*. Carbohydrate Polymers, 2003. **52**(2): p. 101-110.
15. Róz, A.L.D., et al., *The effect of plasticizers on thermoplastic starch compositions obtained by melt processing*. Carbohydrate Polymers, 2006. **63**(3): p. 417-424.
16. Heydari, A., I. Alemzadeh, and M. Vossoughi, *Functional properties of biodegradable corn starch nanocomposites for food packaging applications*. Materials & Design, 2013. **50**(0): p. 954-961.
17. Talja, R.A., et al., *Effect of various polyols and polyol contents on physical and mechanical properties of potato starch-based films*. Carbohydrate Polymers, 2007. **67**(3): p. 288-295.
18. Buléon, A., et al., *Starch granules: structure and biosynthesis*. International Journal of Biological Macromolecules, 1998. **23**(2): p. 85-112.
19. van Soest, J.J.G., et al., *Changes in the mechanical properties of thermoplastic potato starch in relation with changes in B-type crystallinity*. Carbohydrate Polymers, 1996. **29**(3): p. 225-232.
20. Bikiaris, D., et al., *LDPE/plasticized starch blends containing PE-g-MA copolymer as compatibilizer*. Polymer Degradation and Stability, 1998. **59**(1-3): p. 287-291.

21. Wu, C.-S., *Physical properties and biodegradability of maleated-polycaprolactone/starch composite*. *Polymer Degradation and Stability*, 2003. **80**(1): p. 127-134.
22. Chen, L., et al., *A novel approach to grafting polymerization of ϵ -caprolactone onto starch granules*. *Carbohydrate Polymers*, 2005. **60**(1): p. 103-109.
23. Beltrán, A.M.L., Müller A. J., *Desarrollo de mezclas biodegradables y compostables utilizando policaprolactona y almidón de yuca*. *Rev. LatinAm. Metal. Mat.*
24. Matzinos, P., et al., *Processing and characterization of starch/polycaprolactone products*. *Polymer Degradation and Stability*, 2002. **77**(1): p. 17-24.
25. Averous, L., et al., *Properties of thermoplastic blends: starch-polycaprolactone*. *Polymer*, 2000. **41**(11): p. 4157-4167.
26. Peelman, N., et al., *Application of bioplastics for food packaging*. *Trends in Food Science & Technology*, 2013. **32**(2): p. 128-141.
27. Telmo Ojeda, D.F.Y., *Polymers and the Environment*. *Polymer Science*, 2013.
28. Ludueña, L.N., et al., *Effect of clay organic modifier on the final performance of PCL/clay nanocomposites*. *Materials Science and Engineering: A*, 2011. **529**(0): p. 215-223.
29. Lepoittevin, B., et al., *Poly(ϵ -caprolactone)/clay nanocomposites prepared by melt intercalation: mechanical, thermal and rheological properties*. *Polymer*, 2002. **43**(14): p. 4017-4023.